

Ein weiterer erfolgloser Versuch, Tetra-*tert*-butylethylen herzustellen

Jörg Dannheim, Walter Grahn*, Henning Hopf* und Cecilia Parrodi

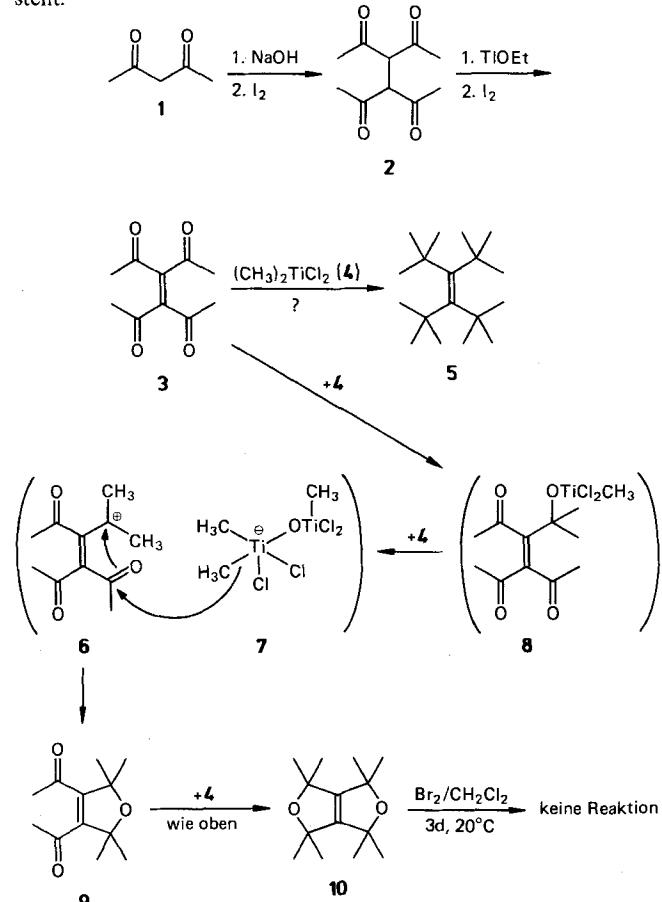
Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 12. Dezember 1986

A Further Unsuccessful Effort to Prepare Tetra-*tert*-butylethene

Rather than providing the title compound **5** the reaction of tetraacetylene (3) with excess dimethyltitanium dichloride (4) leads to 2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-ene (**10**). The mechanism of formation of this tetramethylated product is discussed.

Tetra-*tert*-butylethen (**5**), für das aufgrund von Kraftfeldberechnungen höchst ungewöhnliche geometrische und energetische Eigenschaften zu erwarten sind, ist in den vergangenen Jahren Gegenstand zahlreicher Herstellungsversuche in mehreren Arbeitsgruppen gewesen¹⁻¹⁴. Da alle diese Experimente scheiterten, sorgt das vermutlich hochgespannte **5** weiterhin für Spannung. Auch der hier beschrittene Weg schlug fehl. Wir berichten dennoch über ihn, da er nicht nur zu einem hochsubstituierten Olefinsystem führte, sondern auch die u. W. erstmalige Anwendung der Reetzschen *tert*-Butylierungsmethode^{15a,b)} auf konjugierte Endione darstellt.



Als Ausgangsmaterial des projektierten Weges zu **5** wurde Tetraacetylene (**3**) gewählt, das bereits die im Zielmolekül ge-

wünschte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist und bequem in Grammengen aus Acetylaceton (**1**) über die gesättigte Vorstufe **2**¹⁶ zugänglich ist¹⁷. Nach Scotton und Mitarbeitern¹⁸ spricht das Elektronenspektrum von **3** dafür, daß die vier Acetylsubstituenten aus der Doppelbindungsebene herausgedreht sind, was seine Umwandlung in **5** erleichtern könnte.

Die Reaktion von **3** mit einem Überschuß an Dimethyltitanidchlorid (**4**) in Methylenchlorid liefert ein öliges, aus zahlreichen Komponenten bestehendes Produktgemisch. Dieses läßt sich durch präparative Schichtchromatographie fraktionieren, und wenngleich im Massenspektrum einer (unsauberen) Fraktion der für **5** erwartete Molekülpeak registriert wurde ($C_{18}H_{36}$, $m/z = 252$), konnte der Kohlenwasserstoff nicht weiter angereichert, geschweige denn charakterisiert werden.

Isoliert wurde hingegen 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (**10**), d. h. ein Tetramethylierungsprodukt von **3**. Die sehr flüchtige Verbindung (Reinigung durch Hochvakuumsublimation bei 10^{-3} Torr und 35°C) weist im ^1H -Kernresonanzspektrum ein Singulett bei $\delta = 1.38$ und im ^{13}C -Spektrum drei Resonanzlinien bei $\delta = 150.56$ (s; C-1,5), 81.08 (s; C-2,4,6,8) und 29.47 (q; CH_3) auf, deren Multiplizitäten sowohl mittels Off-resonance-Entkopplung als auch mit Hilfe eines DEPT(135°)-Experiments bestimmt wurden. Die weiteren spektroskopischen Daten von **10** findet man im Experimentellen Teil.

Die Bildung des Bicyclus **10** wird vermutlich durch eine Schrittfolge eingeleitet, wie sie auch für die geminale Dimethylierung einfacher Ketone vorgeschlagen worden ist¹⁵. Danach reagiert das Tetraketon **3** zunächst mit **4** zu dem Intermediat **8**, das mit weiterem **4** in das Ionenpaar **6/7** übergeht. Im Normalfall¹⁵ wäre durch Methylgruppentransfer von **7** zur Isopropylgruppierung in **6** ein *tert*-Butylsubstituent entstanden. Hier läuft der intramolekulare Angriff eines nachbarständigen Carbonylsauerstoffatoms dem intermolekularen Prozeß den Rang ab, und es kommt zur Cyclisierung. Die zweite Methylgruppe wird anschließend dem späteren Kohlenstoffatom C-4 übertragen. Das resultierende **9** durchläuft diese Sequenz unter Bildung von **10** ein zweites Mal. Möglicherweise können auf diesem Wege auch andere Endione in 2,5-Dihydrofurane umgewandelt werden.

Laut MM2-Berechnungen ist **10** ein planares Molekül mit nicht von der Norm abweichenden Bindungslängen und -winkeln¹⁹. Daß die Doppelbindung allerdings keineswegs normal reagiert, zeigte die versuchte Bromaddition: Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur in Gegenwart eines vierfachen Überschusses an Brom in Methylenchlorid wurde **10** quantitativ zurückhalten. Ob die acht aus der Olefinebene herausragenden Methylsubstituenten in der Lage sind, auch den Angriff anderer Reagenzien abzuwehren, sollen weitere Versuche zeigen.

Herrn Prof. Dr. L. Ernst (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim) sowie Herrn Dr. H. M. Schiebel und Frau D. Döring danken wir für Kernresonanz- bzw. Massenspektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Tetraacetylethan (**2**)¹⁶⁾ und *Tetraacetylethen* (**3**)¹⁷⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (**10**): Zu 25 ml absol. Methylenechlorid wird unter N_2 bei $-12^\circ C$ durch ein Septum eine gekühlte Lösung ($-12^\circ C$) von 7.6 g (80 mmol) Dimethylzink in ca. 30 ml Methylenchlorid gespritzt. Nach 30 min werden unter Röhren 15.2 g (80 mmol) Titan(IV)-chlorid so langsam zugegeben, daß die Innentemperatur $-12^\circ C$ nicht überschreitet. Nach weiteren 30 min wird eine Lösung von 0.49 g (2.5 mmol) **3** in 20 ml Methylenchlorid zugetropft und nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. die Reaktion durch Hydrolyse mit 300 ml Eiswasser beendet. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Hydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein öliger Rückstand, aus dem durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Methylenchlorid) und Hochvakuumsublimation (s. o.) 100 mg **10** (18%) in Form stark lichtbrechender Kuben isoliert wird, Schmp. $165-167^\circ C$ (unkorr., zugeschmolzenes Rohr). — IR (Perkin-Elmer 157G, CCl_4): 2980 cm^{-1} (vs), 2930 (m), 2870 (w), 1363 (s), 1251 (m-s), 929 (s). — UV (Beckman UV 5230, CH_3CN): Endabsorption. — 1H - und ^{13}C -NMR (Bruker AM-300, 300.1 bzw. 75.5 MHz; $CDCl_3/TMS$): siehe Hauptteil. — MS (Finnigan 8430): m/z (relat. Int. %) = 224 ($M^+, 1$), 209 (100), 167 (30), 166 (30), 151 (98), 125 (30), 43 (74).

$C_{14}H_{24}O_2$ (224.3) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 75.10 H 10.68

CAS-Registry-Nummern

3: 27871-55-2 / **10**: 106543-70-8 / *Tetra-tert-butylethylen*: 75245-23-7

- ¹⁾ D. H. R. Barton, F. S. Guziec, I. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 1794.
- ²⁾ T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 2079.
- ³⁾ G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 580.
- ⁴⁾ D. Lenoir, H. Burghard, *J. Chem. Res. (S)*, **1980**, 396, (M) 4715.
- ⁵⁾ D. Lenoir, H. Dauner, R. M. Frank, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2636.
- ⁶⁾ E. R. Cullen, F. S. Guziec, C. J. Murphy, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3563.
- ⁷⁾ J. E. Gano, R. H. Wettach, M. S. Platz, V. R. Senthilnathan, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2326.
- ⁸⁾ A. Krebs, W. Born, B. Kaletta, W.-U. Nickel, W. Rüger, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4821.
- ⁹⁾ G. Maier, E. Röcker, H. O. Kalinowski, *Org. Magn. Reson.* **21** (1983) 64.
- ¹⁰⁾ T. Loerzer, R. Gerke, W. Lüttke, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5861.
- ¹¹⁾ A. Krebs, W. Rieger, B. Ziegenhagen, M. Hebold, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz, M. Wietzke, M. Wilke, *Chem. Ber.* **117** (1984) 277.
- ¹²⁾ J. Deuter, H. Rodewald, H. Irngartinger, T. Loerzer, W. Lüttke, *Tetrahedron Lett.* **26** (1984) 1031.
- ¹³⁾ A. Krebs, B. Kaletta, W.-U. Nickel, W. Rüger, L. Tikwe, *Tetrahedron* **42** (1986) 1693.
- ¹⁴⁾ E. R. Cullen, F. S. Guziec, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1212.
- ¹⁵⁾ M. T. Reetz, J. Westermann, S. H. Kyung, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1050; vgl. M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 237. — ^{15b)} M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, S. 210ff., Springer Verlag, Heidelberg 1986.
- ¹⁶⁾ R. G. Charles in *Org. Synth.*, Coll. Vol. **4** (1963) 869.
- ¹⁷⁾ A. M. Celli, L. R. Lampariello, S. Chimichi, R. Nesi, M. Scotton, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 1327.
- ¹⁸⁾ G. Adembri, F. Desio, R. Nesi, M. Scotton, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 1536.
- ¹⁹⁾ Wir danken Prof. Dr. Marit Traetteberg, Universität Trondheim, für die Durchführung dieser Rechnungen.

[325/86]

Dieses Heft wurde am 8. Mai 1987 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1987 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Robert Temme, München.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünwald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee Lists of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hembsbach/Bergstraße.