

C. K. Chang, C. Sotiriou, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4989; d) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1228. Diese Arbeit enthält eine vollständige Literaturliste über entsprechende Modellsynthesen aus den Laboratorien von Eschenmoser und Battersby.

- [4] a) C. J. Dutton, C. J. R. Fookes, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1237; b) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Angew. Chem. 97* (1985) 767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 775; c) S. P. D. Turner, M. H. Block, Z. C. Sheng, S. C. Zimmermann, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 583; d) M. H. Block, S. C. Zimmermann, G. B. Henderson, S. P. D. Turner, S. W. Westwood, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *ibid.* 1985, 1061.
[5] a) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641 (1961) 1; b) D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1030; c) A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *ibid.* 47 (1964) 2425.
[6] a) H. Brockmann jr., K. M. Bliesner, H. H. Inhoffen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 148; b) K. M. Smith, E. M. Fujimari, K. C. Langry, D. W. Parish, H. D. Tabba, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6638; c) P. S. Clezy, V. Diakiw, N. W. Webb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 413.
[7] R. K. DiNello, C. K. Chang in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 294.
[8] R. K. Hill in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Part B, Academic Press, New York 1984, S. 503. Bei Verwendung von enantiomerenreinem 5 sollte dessen Chiralität auf das geminal dialkylierte Zentrum in 7 übertragen werden.

Synthese cyclischer, vicinaler Tetraketone**

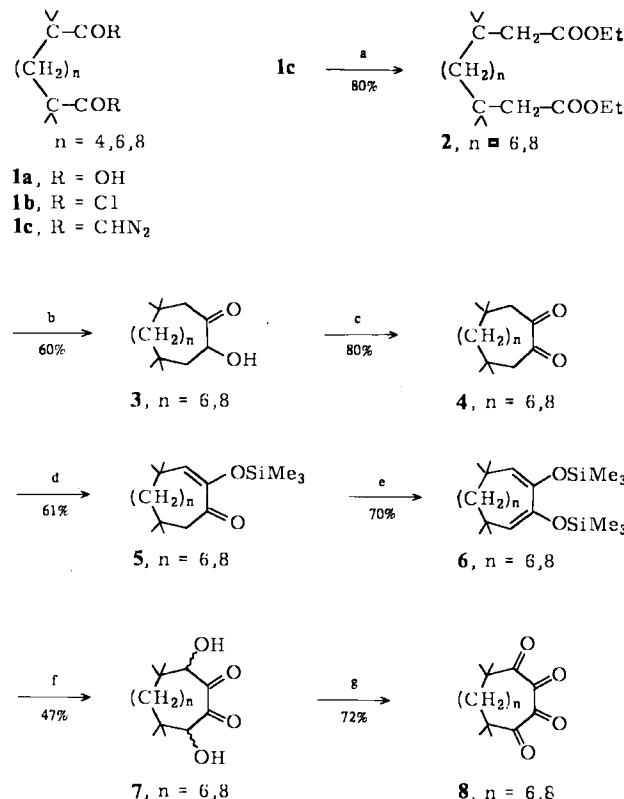
Von Rolf Gleiter* und Gerhard Krennrich

Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

Während offenkettige, vicinale Tetraketone schon lange bekannt^[1] und gut untersucht sind^[2,3], kennt man cyclische, vicinale Tetraketone nur mit starken Elektronen-Donorsubstituenten (z. B. Rhodizonsäure^[4]). Sie interessieren sowohl wegen der zu erwartenden Photochemie^[5] als auch wegen ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften (Acceptorverhalten, Farbe)^[2,3]. Unser Syntheseziel waren zunächst Cyclen mit 12 und 14 C-Atomen, da vermutlich die bei kleineren Ringen vorhandene syn-coplanare Anordnung von vier CO-Gruppen wesentlich zur Instabilität derartiger Tetraketone beiträgt. Wir berichten nun über die Synthese einfacher cyclischer, vicinaler Tetraketone und Bistetraketone.

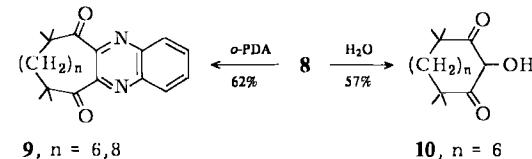
Aus den aliphatischen α,α' -Tetramethyldicarbonsäuren **1a**^[6] erhält man über die Säurechloride **1b** durch Umsetzen mit Diazomethan und anschließende Bestrahlung der Bis(diazo)ketone **1c** in Ethanol die β,β' -Tetramethyldiester **2**^[7] (Schema 1). Anschließende Acyloinkondensation führt zu den Acyloinen **3**^[7], die mit Cu^{II} zu den gelben Diketonen **4**^[7] oxidiert werden. Die Umsetzung von **4** mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und anschließend mit Chlortrimethylsilan^[8] ergibt die Monosilylenoether **5**^[7], die mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Chlortrimethylsilan glatt zu den 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dienen **6**^[7] reagieren. Oxidation von **6** mit *m*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA) führt zu den Diolen **7**^[7] (*cis*- und *trans*-Isomere), die mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in CCl₄ in Gegenwart von Pyridin bei 77 °C zu **8** (violett-rotes Öl) oxidiert werden.

Die Tetraketone **8** reagieren mit *o*-Phenyldiamin (*o*-PDA) zu den Chinoxalin-Derivaten **9** (Schema 2). Spuren von Wasser führen bei **8** (*n*=6) unter Ringverengung zu **10**^[3,4,7], dagegen erhält man bei **8** (*n*=8) mit Wasser bei Raumtemperatur nur das Hydrat. Die wichtigsten spektro-



Schema 1. a) EtOH, $h\nu$; b) Na, Xylool; c) Cu(OAc)₂, HOAc/H₂O (1:1), 100°C; d) NaN(SiMe₃)₂, Tetrahydrofuran (THF), -70°C, Me₂SiCl; e) LDA, Me₂SiCl, THF, -78°C; f) *m*-CPBA, CH₂Cl₂; g) NBS, 2 h, 77°C.

skopischen Daten von **8** und **9** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



Schema 2.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **8** (*n*=6, 8), **9** (*n*=6, 8) und **15** (*n*=4, 6). ¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; ¹³C-NMR: 75.46 MHz, CDCl₃; UV: CH₂Cl₂. Von **9** (*n*=6, 8) und den Hydraten von **15** (*n*=4, 6) wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

8 (*n*=6): IR (Film): $\bar{\nu}$ =1710 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =1.65–1.59 (m; 4 H), 1.52–1.07 (m) 1.28 (s) (20 H); ¹³C-NMR: δ =206.5 (s), 188.1 (s), 47.2 (s), 35.9 (t), 25.1 (t), 24.4 (q), 21.6 (t); UV: $\lambda_{max}(\epsilon)$ =507 (43), 368 nm (97).

8 (*n*=8): IR (Film): $\bar{\nu}$ =1735, 1685 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =1.60–1.55 (m; 4 H), 1.41–1.06 (m) 1.28 (s) (24 H); ¹³C-NMR: δ =207.3 (s), 185.2 (s), 46.1 (s), 37.8 (t), 27.3 (t), 26.0 (t), 24.4 (q), 23.7 (t); UV: $\lambda_{max}(\epsilon)$ =533 (87), 385 nm (94).

9 (*n*=6): IR (KBr): $\bar{\nu}$ =1700, 1680 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =8.14 (q, *J*=6 Hz, 3 Hz; 2 H), 7.88 (q, *J*=6 Hz, 3 Hz; 2 H), 1.64–1.58 (m; 4 H), 1.53 (s; 12 H), 1.26–1.22 (m; 4 H), 0.9 (m; 4 H); MS: *m/z* 352 (*M*⁰, 100%), 307, 227.

9 (*n*=8): IR (KBr): $\bar{\nu}$ =1680 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =8.07 (q, *J*=6 Hz, 3 Hz; 2 H), 7.84 (q, *J*=6 Hz, 3 Hz; 2 H), 1.77–1.72 (m; 4 H), 1.56 (s; 12 H), 1.42–1.26 (m; 12 H); MS: *m/z* 380 (*M*⁰), 335 (100%), 227.

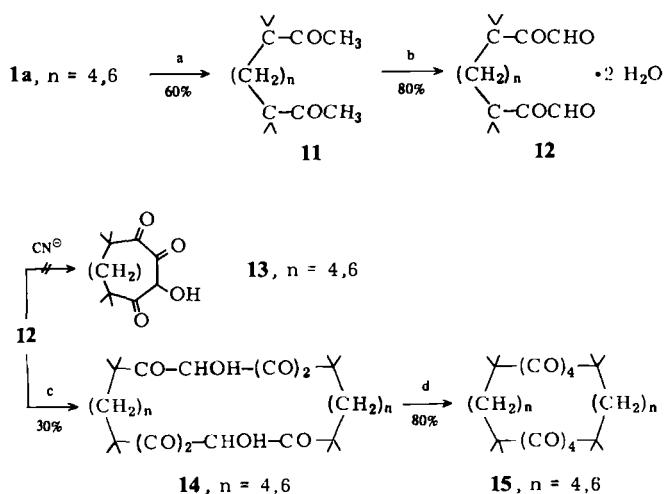
15 (*n*=4): IR (KBr): $\bar{\nu}$ =1730, 1685 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =1.69–1.64 (m; 4 H), 1.30 (s) 1.39–1.16 (m) (16 H); ¹³C-NMR: δ =204.9 (s), 187.8 (s), 46.1 (s), 38.4 (t), 29.0 (t), 23.6 (q); MS (FD): *m/z* 506, 505 (*M*⁰), 504; UV: $\lambda_{max}(\epsilon)$ =525 (165), 385 nm (149).

15 (*n*=6): IR (KBr): $\bar{\nu}$ =1725, 1685 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =1.73–1.68 (m; 4 H), 1.28 (s) 1.38–1.19 (m) (20 H); ¹³C-NMR: δ =204.4 (s), 188.1 (s), 46.1 (s), 39.1 (t), 29.6 (t), 24.1 (t), 23.8 (q); MS (FD): *m/z* 562, 561 (*M*⁰); UV: $\lambda_{max}(\epsilon)$ =522 (100), 380 nm (96).

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. G. Krennrich
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Priv.-Doz. Dr. D. Spitzner danken wir für die Aufnahme der Felddesorptions-Massenspektren und Frau G. Rissmann für die der NMR-Spektren.

Dagegen führt die zweite Reaktionssequenz nicht zu **8**, sondern zu vicinalen Bistetraketonen. **1a** ($n=4,6$) reagiert mit MeLi (Schema 3) zu den Ketonen **11**^[7], die sich mit SeO_2 glatt in die Glyoxal-Derivate **12**^[7] überführen lassen.



Schema 3. a) MeLi in THF, 0°C; b) I. SeO_2 , Dioxan, 2. H_2O ; c) KCN , EtOH/ H_2O (1:1); d) $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{HNO}_3$.

Die Benzoinkondensation ergibt nicht die erwarteten 2-Hydroxy-1,3,4-triketone (Formoine) **13**, sondern die Dimeren **14**^[7,9], die mit HNO_3 zu den gelben Dihydraten von **15**^[7] oxidiert werden. Durch Erhitzen können die wasserfreien, roten Bistetraketone **15** freigesetzt werden (Daten von **15** siehe Tabelle 1). Für die Struktur **15** spricht das über Felddesorptions(FD)-Massenspektrometrie ermittelte Molekulargewicht.

Eingegangen am 30. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 22. Januar 1986 [Z 1601]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] P. W. Abenius, H. G. Soderbaum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 24 (1891) 3033.
- [2] a) L. Horner, F. Maurer, *Chem. Ber.* 101 (1968) 1783; b) R. Gleiter, W. Dobler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1917, zit. Lit.
- [3] M. B. Rubin, *Chem. Rev.* 75 (1975) 177.
- [4] R. West (Hrsg.): *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.
- [5] M. B. Rubin, E. C. Krochmal, Jr., M. Kaftory, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 98 (1979) 85.
- [6] G. R. Newkome, *Synthesis* 1975, 517.
- [7] Alle neuen Produkte ergaben korrekte analytische Daten.
- [8] M. T. Reetz, G. Neumeier, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2209.
- [9] Für die Formoine **14** legen die spektroskopischen Daten eine cyclische Struktur der Formoinfragmente [2a] nahe.

Ungewöhnliches Verhalten des stabilen paramagnetischen Dihydridoiridium(IV)-Komplexes $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{Cl})_2(i\text{Pr}_3\text{P})_2]$ in Lösung**

Von Pasquale Mura* und Annalaura Segre

Die kürzlich hergestellte und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisierte Titelverbindung **1**^[1] ergibt weder im festen Zustand noch in Lösung EPR-Signale, auch nicht beim Abkühlen auf 110 bzw. 193 K.

[*] Dr. P. Mura, Dr. A. Segre
Istituto di Strutturistica Chimica „G. Giacomello“,
Area della Ricerca di Roma
C. P. 10, I-00016 Monterotondo Stazione (RM) (Italien)

[**] Wir danken Prof. L. M. Venanzi für wertvolle Vorschläge und dem NMR-Service des Forschungsbereichs Rom für Unterstützung.

trans-[Ir(H)₂(Cl)₂(iPr₃P)₂] 1

Während für Systeme mit Elektronenspinrelaxationszeiten $T_{1e} \approx T_{2c} \lesssim 10^{-10}$ s so breite EPR-Linien erwartet werden, daß sie nur schwierig zu erkennen sind, sollten die Linienbreiten der entsprechenden NMR-Signale durch das ungepaarte Elektron nur wenig beeinflußt werden^[2]. Da wir keine EPR-Linien von **1** fanden, untersuchten wir seine ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

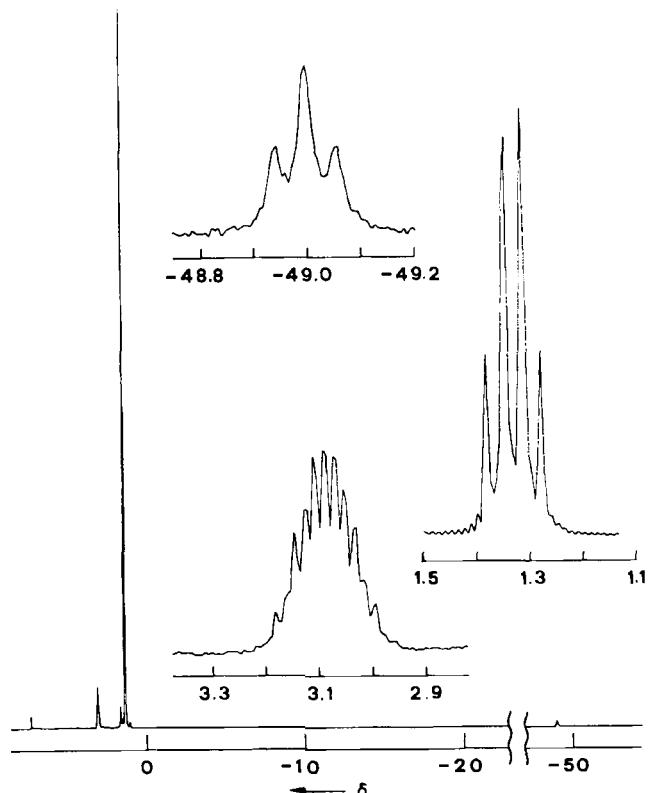


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **1** in CDCl_3 bei Raumtemperatur; einige Ausschnitte sind vergrößert.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , Raumtemperatur, TMS) von **1** (Abb. 1) enthält drei scharfe, gut aufgelöste Multipletts (Intensitätsverhältnis 6:36:1); $\delta(\text{PCH})=3.11$ (m), $\delta(\text{PCH}_2)=1.33$ (d, vt) und $\delta(\text{IrH})=-49.0$ (t); $J(\text{HH})=7.3$, $J(\text{PH}_{\text{Hydrid}})=11.1$ Hz. Das breitbandentkoppelte ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum (80proz. H_3PO_4 ext.) zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta=33.3$. Bei selektiver Einstrahlung der Frequenz der CH- und CH_2 -Protonen im Bereich $\delta=1-3$ wird anstatt des Singulets ein Dublett erhalten. Aus diesen Befunden folgt, daß in der Lösung von **1** bei Raumtemperatur ein Monohydrid mit einer Stereochemie wie von Verbindung **B** vorliegt [Reaktion (1)].

