

## Über die $\sigma$ -Homologen des *o*-Benzochinons

Martin Engelhard und Wolfgang Lüttke\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

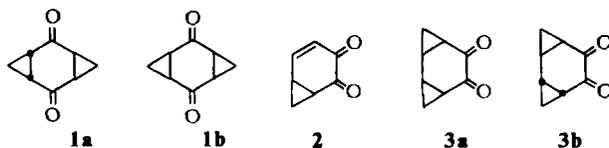
Eingegangen am 31. Mai 1976

Es wird die Darstellung und die Strukturbestimmung der beiden Isomeren des Bis- $\sigma$ -homo-*o*-benzochinons **3a** und **b** und des um einen Cyclopropanring ärmeren Produkts **2** beschrieben; ihre Stereochemie wird erörtert. Die Thermolyse von **3b** ergibt als einziges Produkt Benzol. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß **3a** und **b** keine, **2** nur in geringem Maße chinoiden Eigenschaften besitzen; **3a** und **b** sind cycloaliphatische Diketone.

### The $\sigma$ -Homologues of *o*-Benzoquinone

The preparation and the determination of the structure of the two isomers of bis- $\sigma$ -homo-*o*-benzoquinone **3a** and **b** and their mono-homo analogue **2** is described and their stereochemistry is discussed. The thermolysis of **3b** yields benzene as single product. The spectroscopic data indicate that **3a** and **b** have no quinonoid properties while they are found to a small extent in **2**. **3a** and **b** are best described as cycloaliphatic diketones.

Die Benzochinone verhalten sich in ihren chemischen Eigenschaften wie ungesättigte Diketone; ihre spektroskopischen und ihre Redox-Eigenschaften können jedoch auf das Vorliegen des charakteristischen chinoiden Bindungssystems zurückgeführt werden, das zu den „chromophoren“ Systemen gezählt wird. Wegen der vielfach nachgewiesenen<sup>1)</sup> Wechselwirkung zwischen dem Dreiring und einer benachbarten Carbonylgruppe stellte sich die Frage, ob und in welchem Ausmaß durch Ersatz der Doppelbindungen durch die quasi-olefinischen Dreiringe in den isomeren Bishomochinonen **1** und **3** die besonderen Eigenschaften des chinoiden Chromophors erhalten bleiben.



Bisherige Untersuchungen<sup>2)</sup> an **1** lassen hierzu einen geringen Beitrag der Cyclopropylketon-Teilchromophore erkennen; die Synthese des Bishomo-*o*-chinons **3** gewinnt zusätzliches Interesse dadurch, daß die Untersuchung der chinoiden Eigenschaften

<sup>1)</sup> M. Charton in *The Chemistry of Alkenes* (Herausgeber J. Zabicky), Vol. 2, S. 511–610, Interscience Publ., London 1970.

<sup>2)</sup> J. Heller, A. Yoger und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1003 (1972); A. Yoger, J. Heller und A. S. Dreiding, *Chimia* **23**, 411 (1969).

von 3 Auskunft über das Ausmaß der quasikonjugativen Wechselwirkung zwischen Dreiringen geben kann<sup>3)</sup>.

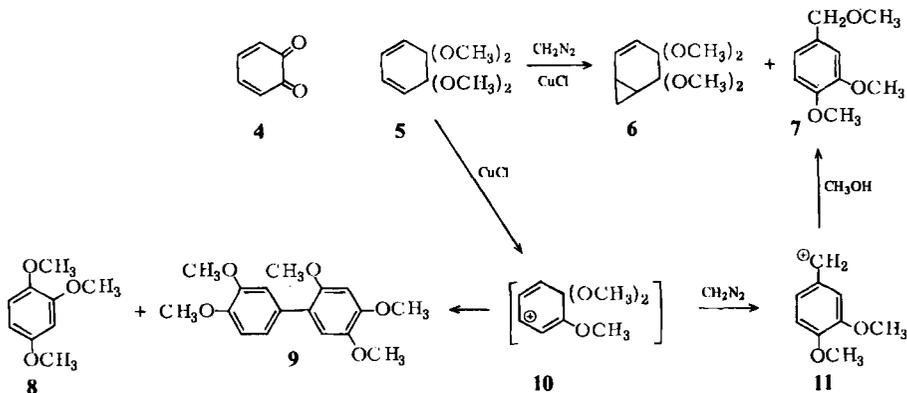
Formal sollte sich 3 aus *o*-Benzochinon (4) dadurch ableiten lassen, daß dessen Doppelbindungen schrittweise durch Dreiringe ersetzt werden (4 → 2 → 3). Bei der Anellierung des zweiten Dreiringes sind die beiden Seiten des Sechsrings nicht mehr äquivalent, so daß nun zwei Isomere zu unterscheiden sind: *cis*-Bis- $\sigma$ -homo-*o*-benzochinon (3a) und *trans*-Bis- $\sigma$ -homo-*o*-benzochinon (3b). Man erhält so eine Folge homologer Verbindungen, über deren Darstellung hier berichtet wird.

### Synthese der $\sigma$ -Homologen des *o*-Benzochinons

Da zu erwarten war, daß sich *o*-Benzochinon (4) auf Grund seiner außerordentlichen Reaktivität nicht direkt zum gewünschten Produkt cyclopropanieren ließe, wurde das nach Belleau und Weinberg<sup>4)</sup> durch elektrolytische Methoxylierung von Veratrol zugängliche 5 als Ausgangsmaterial für 3a und b gewählt.

#### Umsetzung von 5 mit Diazomethan bzw. nach der Methode von Simmons-Smith

Bei der Umsetzung von 5 mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid wurde nicht 12, sondern ein Gemisch aus 6 und 7 erhalten<sup>5)</sup>.



Dagegen lieferte die Reaktion von 5 mit einem Überschuß an Simmons-Smith-Reagenz<sup>6)</sup> (Modifikation nach Conia<sup>7)</sup>) ein Gemisch des Ausgangsproduktes 5 mit 4,4,5,5-Tetramethoxybicyclo[4.1.0]hept-2-en (6) und den beiden Isomeren *cis*- und *trans*-5,5,6,6-Tetra-

<sup>3)</sup> A. de Meijere, W. Lüttke und F. Heinrich, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 306; H. Braun und W. Lüttke, J. Mol. Struct. **28**, 97, 391 (1975); S. Braun und W. Lüttke, Chem. Ber. **109**, 320 (1976); F. Heinrich und W. Lüttke, Chem. Ber. **110**, 1246 (1977).

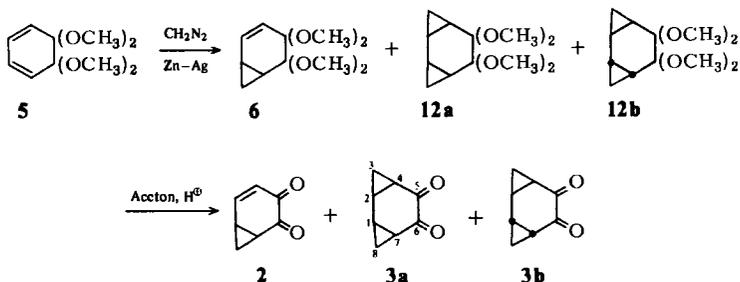
<sup>4)</sup> B. Belleau und N. L. Weinberg, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2525 (1963); N. L. Weinberg und B. Belleau, Tetrahedron **29**, 279 (1973). Durch Variation der Elektrolysebedingungen konnten wir die Ausbeute auf 54% steigern.

<sup>5)</sup> Das Auftreten von 7 erklärt sich durch  $\text{CuCl}$ -katalysierte Bildung des Kations 10, das mit Diazomethan eine Methyleneinschiebung erfährt und durch Methanol in 7 übergeführt wird. Dieser Reaktionsweg über 10 wird dadurch belegt, daß 5 bei der Einwirkung von  $\text{CuCl}$  allein den Ether 8 und das Dimere 9 liefert.

<sup>6)</sup> H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5323 (1958); **81**, 4256 (1959).

<sup>7)</sup> J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, Synthesis **1972**, 549.

methoxytricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan (**12a**, **b**). Durch gaschromatographische Trennung konnten **6**, **12a** und **12b** rein erhalten werden.



Die Entacetalisierung von **6**, **12a** und **b** mit der zwanzigfachen Menge Aceton an einem sauren Ionenaustauscher (Amberlite) ergab Bicyclo[4.1.0]hept-4-en-2,3-dion (**2**) sowie die beiden Isomeren des Bis- $\sigma$ -homo-*o*-benzochinons, das *cis*- und *trans*-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-dion (**3a** und **b**).

#### Charakterisierung von **2**, **3a** und **b**

**2**, eine leuchtend gelbe kristalline Substanz, zeigt das charakteristische NMR-Spektrum eines Vinylcyclopropan<sup>8)</sup>, wenn auch die Lage der Protonensignale von **2** durch die magnetischen und elektronischen Effekte der Carbonylgruppen von denen des Vinylcyclopropan<sup>8a)</sup> abweicht. Man kann so die Linien im Olefinbereich nach erster Ordnung deuten ( $J_{1,2}/\Delta\nu = 0.09$ ) und die vier Kopplungskonstanten daraus direkt entnehmen. Wie eine Berechnung<sup>9)</sup> des Sechs-Spin-Systems (Bezifferung der H-Atome siehe Tab. 1) bestätigt, erhält man  $J_{1,2} = 10.12$ ,  $J_{1,3} = 0.72$ ,  $J_{2,3} = 5.12$  und  $J_{2,4} = 1.36$  Hz. Die Kopplungskonstante  $^3J_{2,3}$  verspricht Aufschluß über den Torsionswinkel zwischen C-H<sup>2</sup> und C-H<sup>3</sup> und damit über die Konformation dieses Moleküls (siehe unten). Kopplungskonstanten zwischen den *cis*-ständigen Cyclopropylprotonen H<sup>3</sup> und H<sup>5</sup> bzw. H<sup>4</sup> sind erwartungsgemäß größer als die Kopplungskonstanten zwischen den *trans*-ständigen Protonen H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup> bzw. H<sup>4</sup> und H<sup>6</sup><sup>10)</sup>. Die geminale Kopplung  $J_{5,6}$  mit einem Wert von  $-4.51$  Hz ist typisch für Cyclopropanringe<sup>11)</sup>.

Das IR-Spektrum von **2** (Tab. 2a) zeigt zwei Banden bei 3040 und 3010  $\text{cm}^{-1}$ , die den olefinischen und den Cyclopropyl-CH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, wobei offenbleibt, welche dieser Frequenzen auf den Dreiring zurückzuführen ist. Die beiden C=O-Valenzschwingungen des  $\alpha$ -Dicarbonylsystems ( $\nu_s$  und  $\nu_{as}$ ) liegen bei 1675 und 1710, die Valenzschwingungen der CC-Doppelbindung bei 1605  $\text{cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum von **2** (Tab. 2b) erstreckt sich die intensive  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande über einen recht großen Bereich mit Maximum bei 217 nm (in Cyclohexan). Die für die gelbe Farbe verantwortliche schwache  $n$ - $\pi^*$ -Bande bei 452 nm zeigt Schwingungsstruktur.

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> G. Schrupf, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2571. — <sup>8b)</sup> H. Günther und H. Klose, *Chem. Ber.* **104**, 3898 (1971). — <sup>8c)</sup> W. Auf der Heyde, Dissertation, Univ. Göttingen 1975.

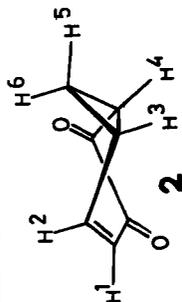
<sup>9)</sup> Die Berechnung wurde freundlicherweise von Dr. W. Auf der Heyde durchgeführt.

<sup>10)</sup> A. A. Bothner-By, *Adv. Magn. Reson.* **1**, 195 (1965).

<sup>11)</sup> H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.* **95**, 2280 (1962); D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3218 (1963).

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **6**, **12a**, **b**, **2**, **3a** und **b** (CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte relativ zu TMS; Kopplungskonstanten *J* in Hz)

	<b>6</b>	<b>12a</b>	<b>12b</b>	<b>2</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	
OCH <sub>3</sub>	3.26 (3H/s)	3.06 (6H/s)	3.42 (6H/s)				
	3.36 (3H/s)	3.26 (6H/s)	3.44 (6H/s)				
	3.38 (3H/s)						
	3.45 (3H/s)						
H <sup>1</sup> H <sup>2</sup> H <sup>3</sup> H <sup>4</sup> H <sup>5</sup> H <sup>6</sup>	5.42 (1H/d)			6.16 (1H/q)			
	6.03 (1H/d)			7.53 (1H/o)			
	1.4 (2H/d)	1.1 (4H/m)	0.9 (6H/m)	2.50 (1H/m)	2.05 (4H/m)	2.04 (4H/m)	
	0.95 (1H/m)	0.7 (2H/t)		2.70 (1H/m)	1.16 (2H/q)	1.42 (2H/q)	
	1.1 (1H/m)	0.2 (2H/q)	0.54 (2H/m)	1.87 (1H/o)	1.36 (2H/q)	1.16 (2H/q)	
	<i>J</i> <sub>1,2</sub> = 11 <i>J</i> <sub>1,3</sub> = 4				1.47 (1H/o)		
				<i>J</i> <sub>1,2</sub> = 10.12 <i>J</i> <sub>3,5</sub> = 8.08 <i>J</i> <sub>1,3</sub> = 0.72 <i>J</i> <sub>3,6</sub> = 4.96 <i>J</i> <sub>2,3</sub> = 5.12 <i>J</i> <sub>4,5</sub> = 9.58 <i>J</i> <sub>2,4</sub> = 1.36 <i>J</i> <sub>4,6</sub> = 5.47 <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 6.15 <i>J</i> <sub>5,6</sub> = -4.51			



Tab. 2a. IR-Daten ( $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ])

Substanz	Lösungsmittel	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu=\text{CH}$	$\nu\text{CH}$ (Dreiring)
<b>4</b>		1680, 1669 <sup>a)</sup>			
<b>2</b>	KBr	1710, 1675	1605	3040	3010
	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	1720, 1685	1615		
<b>3a</b>	KBr	1695			3080, 3050
	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	1715			3090, 3055, 3015
<b>3b</b>	KBr	1685			3100, 3080
	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	1715			3090, 3055, 3015, 3005
TMC <sup>b)</sup>		1709 <sup>c)</sup>			

Tab. 2b. UV/S-Daten ( $\lambda$  [nm],  $\epsilon$ )

Lösungsmittel					
4 <sup>d)</sup>	Ether	587 (22)	368 (1900)		254 (1000)
	$\text{CHCl}_3$	590 (30)	375 (1700)		260 (1300)
2	Ethanol	445 (35) 475 (28)	402 (110)	263 (4000)	230 (6000)
	Cyclohexan	461 (33) 452 (40)	373 (130)	267 (4000)	217 (4500)
3a	Ethanol	360 (90)	317 (300)		214 (6000)
	Cyclohexan	366 (60)			200 (5500)
3b	Ethanol	373 (27)			214 (5000)
	Cyclohexan	379 (11)			204 (4500)
TMC <sup>b)</sup>	Ethanol	380 (11)			

<sup>a)</sup> W. Orting und G. Staiger, Chem. Ber. **88**, 828 (1955).

<sup>b)</sup> 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-cyclohexandion.

<sup>c)</sup> M. L. Josien und B. Deschamps, J. Chim. Phys. **52**, 213 (1955).

<sup>d)</sup> R. A. Morton, Biochemistry of Quinones, Acad. Press, London 1965.

Die analytischen und spektroskopischen Daten der beiden schwach gelben Isomeren des Bis- $\sigma$ -homo-*o*-benzochinons (**3a** und **b**) entsprachen den Erwartungswerten. Im Bereich der Cyclopropyl-CH-Valenzschwingung fanden sich für **3a** drei IR-Banden bei 3090, 3055 und 3015  $\text{cm}^{-1}$ , für **3b** vier Banden bei 3090, 3055, 3015 und 3005  $\text{cm}^{-1}$ . Beide Verbindungen lassen entgegen der Erwartung als KBr-Preßlinge, aber auch im Lösungsspektrum ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) (vgl. Tab. 2a) nur eine intensive CO-Bande erkennen, möglicherweise infolge einer besonders schwachen Kopplung zwischen den beiden CO-Oszillatoren. Der recht starke Lösungsmittleinfluß auf die CO-Bande von **3b** könnte darauf zurückgehen, daß im Kristall eine energieärmere Konformation vorliegt als in Lösung. Das UV-Spektrum (Ethanol) von **3a** (vgl. Tab. 2b) weist Maxima bei 360, 317 und 214 nm ( $\epsilon = 90, 300$  bzw. 6000) auf. Die beiden langwelligen Banden entsprechen den  $n-\pi^*$ -Übergängen des  $\alpha$ -Dicarbonylsystems<sup>1,2)</sup>, während bei 214 nm eine inner-

<sup>1,2)</sup> A. Gillam, E. S. Stern und C. J. Timmons, Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, 3. Aufl., S. 93, E. Arnold Ltd., London 1970.

molekulare Charge-Transfer-Bande liegt<sup>13)</sup>. In **3b** dagegen ist die kurzwellige  $n-\pi^*$ -Bande nur als Schulter auf der Charge-Transfer-Bande (214 nm,  $\epsilon = 5000$ ) angedeutet. Die langwellige  $n-\pi^*$ -Bande von **3b** liegt bei 373 nm ( $\epsilon = 27$ ). Zwischen 250 und 330 nm findet man für **3a** und **b**, wie bei vielen anderen  $\alpha$ -Diketonen, schwach ausgeprägte Absorptionsmaxima. Die entsprechende Bande im Campherchinon wird einem zweiten  $n-\pi^*$ -Übergang zugeordnet<sup>14)</sup>, obwohl sie, wie auch die von **3a** und **b**, entgegen der Blauverschiebungsregel von *McConell*<sup>15)</sup> beim Wechsel zu polaren Lösungsmitteln bathochrom verschoben wird. Dies kann auf die Überlappung mit der benachbarten starken Charge-Transfer-Bande, die in polaren Solventien langwelliger absorbiert, zurückgehen<sup>14)</sup>.

Die Konfiguration von **3a** und **b** wird hauptsächlich aus dem Vergleich der NMR-Spektren der Ausgangsacetale **12a** und **b** (Tab. 1) abgeleitet. Sowohl **12a** als auch **12b** sollten für die zwölf Methoxylprotonen jeweils zwei Signale aufweisen; allerdings muß man in **12a** einen größeren Abstand  $\Delta\nu$  dieser Signale voneinander erwarten als in **12b**, weil in **12a** der Anisotropie-Einfluß der Dreiringe auf ihrer Seite des Sechsrings stärker sein sollte als auf der von den Dreiringen abgekehrten Seite. So wird  $\Delta\nu$  für **12a** zu 20 Hz, aber für **12b** zu 2 Hz beobachtet. Weiterhin findet man in **12a**, bedingt durch die Anisotropie des unmittelbar benachbarten Dreiringes, das Signal der *endo*-Protonen ( $H^6$ ) bei höherem Feld als bei **12b**.

In den Spektren der  $\alpha$ -Diketone **3a** und **b** sollte für die Signale von  $H^6$  ähnliches gelten. Das  $H^6$ -Signal erfährt jedoch in **3a** durch die Carbonylgruppen eine so starke Entschirmung, daß es sogar bei niedrigerem Feld auftritt als das Signal des *exo*-Protons  $H^5$ . Die entsprechenden Kerne von Bis- $\alpha$ -homo-*p*-benzochinon (**1**) verhalten sich analog<sup>2)</sup>.

Die Zuordnung der Signale der Cyclopropylprotonen von **3b** wird mit Hilfe des Verschiebungsreagenz  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ <sup>16)</sup> bestätigt. Danach werden die Signale der  $H^3$ -Protonen neben dem  $\alpha$ -Dicarbonylsystem am stärksten entschirmt, während das  $H^5$ -Signal am wenigsten verändert wird. Leider wurde die Qualität des Spektrums bei Zugabe größerer Mengen Verschiebungsreagenz so schlecht, daß eine Auswertung nach erster Ordnung nicht möglich war.

### Thermische Stabilität von **3b**

Bei der Pyrolyse von **3b** in einem Strömungsreaktor bei 200°C und 0.05 Torr konnte neben unverändertem Ausgangsmaterial als einziges Produkt Benzol nachgewiesen werden. Es ist bisher ungeklärt, welche Zwischenstufen dabei durchlaufen werden. Da die Zersetzung von **3b** bereits bei Temperaturen erfolgte, bei denen eine Dehydrierung von 1,3-Cyclohexadien (**15**) noch nicht beobachtet wird<sup>17,18)</sup>, ist der denkbare Weg über das Diradikal **16** unwahrscheinlich. Vielmehr dürfte die nach Verlust von zwei Molekülen CO aus **3b** entstehende Spezies **13** zu Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan (**14**) oder zum

<sup>13)</sup> A. Y. Meyer, B. Muel und M. Kasha, J. Mol. Spectrosc. **43**, 262 (1972).

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> E. Charney und L. Tsai, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7123 (1971). – <sup>14b)</sup> R. A. Ford und F. Parry, Spectrochim. Acta **12**, 78 (1958).

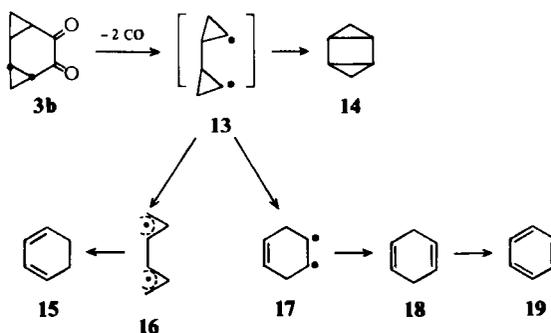
<sup>15)</sup> H. McConell, J. Chem. Phys. **20**, 700 (1952).

<sup>16)</sup> R. von Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. **84**, 737 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 675 (1972).

<sup>17)</sup> S. W. Benson und R. Shaw, Trans. Faraday Soc. **63**, 985 (1967); J. Am. Chem. Soc. **89**, 5351 (1967).

<sup>18)</sup> R. J. Ellis und H. M. Frey, J. Chem. Soc. **1966**, 553.

1,2-Diradikal **17** ringschließen, wobei das resultierende Molekül in jedem Fall chemisch aktiviert<sup>19)</sup> wäre. Die Weiterreaktion über das aus **14** oder **17** resultierende chemisch aktivierte 1,4-Cyclohexadien unter den angewendeten Bedingungen entspräche vollauf der Erwartung<sup>20)</sup>.



## Diskussion

Aussagen über die Konjugationsfähigkeit organischer Moleküle setzen eine Kenntnis der Konformation dieser Spezies voraus. Im folgenden soll die Konformation von Mono- $\sigma$ -homo-*o*-benzochinon (**2**) und den beiden Isomeren des Bis- $\sigma$ -homo-*o*-benzochinons (**3a** bzw. **b**) an Hand von Molekülmodellen sowie der UV- und NMR-spektroskopischen Daten näher untersucht werden.

In den Verbindungen **2**, **3a** und **b** ist die für die Ausbildung der Konjugation zwischen Dreiringen und  $\alpha$ -Dicarbonylsystem günstige Coplanarität der beiden CO-Gruppen und die Parallelität zwischen der Ebene der Dreiringe mit der Achse des p-Orbitals des Nachbaratoms nicht verwirklicht. Schon *o*-Benzochinon (**4**) ist nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse<sup>21)</sup> nicht völlig eben; es hat eine, allerdings sehr stark abgeflachte, Wannenförmigkeit. Dem zentralen Sechsring von **2**, **3a** und **b** kommt nach dem Dreiringmodell eine ähnliche, aber doch wesentlich stärker von der Ebene abweichende Gestalt zu. Wie die Molekülmodelle weiter zeigen, sollte **3a** in zwei energiegleichen, zueinander spiegelbildlichen Konformationen (**3a'** und **3a''**) auftreten; dagegen sollten die beiden möglichen chiralen Halbwannenformen **3b'** und **3b''** unterschiedliche Energien aufweisen, weil in der einen von ihnen (**3b''**) eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Dreiringen und den p-Orbitalen der Carbonylgruppen anzunehmen ist.

Der Interplanarwinkel zwischen den beiden Carbonylgruppen beträgt in den beiden Konfigurationen **3a** und **b** etwa 60°, was durch die Lage der langwelligen n- $\pi$ -Bande von **3a** und **b** bestätigt wird, die nach *Leonard* und *Mader*<sup>22)</sup> vom Interplanarwinkel zwischen den Carbonylgruppen abhängt. Die Daten von **3a** und **b** (366 bzw. 379 nm) lassen auf einen Winkel jeweils zwischen 30 und 60° schließen.

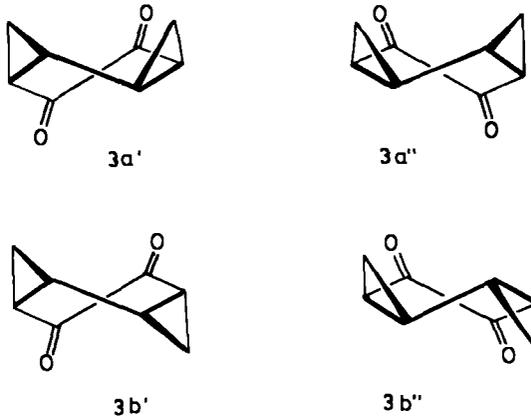
Für **2** finden sich ähnliche Verhältnisse (Tab. 3). Die beiden möglichen Konformeren **2'** und **2''** unterscheiden sich nur in den für konjugative Wechselwirkungen zwischen

<sup>19)</sup> Siehe z. B. *B. S. Rabinovitch* und *M. C. Flowers*, *Rev. Chem. Soc.* **18**, 122 (1964).

<sup>20)</sup> *J. B. Baldwin* und *J. Ollerenshaw*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3757, s. auch *J. H. Davis*, *K. J. Shea* und *R. G. Bergman*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1499 (1977).

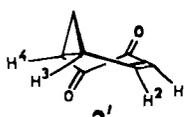
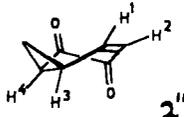
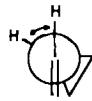
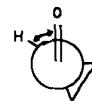
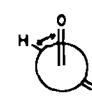
<sup>21)</sup> *A. L. Macdonald* und *J. Trotter*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 476.

<sup>22)</sup> *N. J. Leonard* und *P. M. Mader*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5388 (1950).



Dreiring und ungesättigtem System wichtigen Interplanarwinkeln  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ , während der Winkel  $\alpha_1$  zwischen beiden Carbonylgruppen sowie derjenige zwischen der Carbonylgruppe und der Doppelbindung ( $\alpha_4$ ) in beiden Konformeren gleich ist. Von  $2'$  und  $2''$  hat danach  $2'$  die günstigeren Voraussetzungen für eine Wechselwirkung zwischen dem Dreiring und seinen ungesättigten Nachbaratomen.

Tab. 3. Konformationen und Interplanarwinkel von  $2'$  und  $2''$  nach dem Dreiding-Modell

	 $2'$	 $2''$
 $\alpha_1$	$40^\circ$	$40^\circ$
 $\alpha_2$	$20^\circ$	$50^\circ$
 $\alpha_3$	$0^\circ$	$60^\circ$
 $\alpha_4$	$30^\circ$	$30^\circ$

Deshalb ist zu erwarten, daß für **2** das Konformeren-Gleichgewicht zu Gunsten von **2'** verschoben ist, wenn nicht noch destabilisierende Faktoren zu berücksichtigen wären: Die Analyse der Potentialkurve des Vinylcyclopropan<sup>23)</sup> zeigt nämlich, daß die ungünstigen Faktoren, die die *s-cis*-Form destabilisieren, so stark überwiegen, daß nur ein dreizähliger Potentialverlauf gefunden wurde, der die *s-cis*-Konformation nicht beinhaltet. Bei **2** sind ebenfalls sowohl stabilisierende als auch destabilisierende Faktoren wirksam, so daß keine gesicherte Aussage über die Lage des Gleichgewichts gemacht werden kann.

Ein Anhalt über das konformative Gleichgewicht läßt sich mit Hilfe der *Karplus*-Gleichung<sup>24)</sup>, d. h. aus der Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante vom Torsionswinkel, gewinnen. So kann die Kopplungskonstante zwischen H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> in **2'** und **2''** aus den bestimmten Torsionswinkeln getrennt berechnet werden. Benutzt man die von *Günther, Klose* und *Cremer*<sup>23b)</sup> für das Vinylcyclopropan modifizierte *Karplus*-Gleichung, so folgt mit den aus den Dreiding-Modellen entnommenen Torsionswinkeln die vicinale Kopplungskonstante für **2'** zu 6.6 Hz und für **2''** zu 3.1 Hz. Mit diesen Werten und mit der beobachteten Kopplungskonstante von 5.12 Hz ergibt sich der Molenbruch des Konformeren **2'** zu  $x' = 0.58$ . Berücksichtigt man die bei dieser Näherung erhebliche Unsicherheit in der Bestimmung der Winkel, so liegen **2'** und **2''** in etwa gleichen Konzentrationen vor, wobei **2'** als energetisch günstiger (s. o.) etwas überwiegen dürfte. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Verhältnissen bei **3b**, das im Gegensatz zu **3a** auch in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegen sollte, so ist bei **3b'** ein noch größerer Unterschied in den Konzentrationen der beiden Konformeren zu erwarten, weil hier wesentlich bessere Vorbedingungen für eine konjugative Wechselwirkung mit einem Torsionswinkel von  $\Theta_2 = 50^\circ$  zwischen den beiden  $\alpha$ -ständigen Cyclopropylprotonen gegeben sind als bei **3b''** ( $\Theta_2 = 85^\circ$ ). Demnach läßt sich hier die destabilisierende Wirkung ekliptischer Konformationen in erster Näherung vernachlässigen.

Es ist nun zu diskutieren, ob und wie weit die charakteristischen Eigenschaften des *o*-Benzochinons, wie z. B. leichte Reduzierbarkeit, langwellige Absorption im Elektronenspektrum und die Verstärkung der CO-Bindung bei der Anellierung von Dreiringen, aufrecht erhalten bleiben. Die Abnahme der chinoiden Eigenschaften in der Reihe **4**, **2**, **3a** bzw. **3b** und 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-cyclohexandion (TMC) läßt sich durch einen Vergleich ihrer CO-Valenzschwingungen und der kurzwelligen UV-Absorptionsmaxima untereinander und mit verwandten Verbindungen<sup>2, 25)</sup> grob erfassen (Tab. 2a und 2b). Danach verschieben sich die Carbonylfrequenzen der  $\alpha$ -Diketone mit abnehmendem CC-Doppelbindungscharakter im allgemeinen nach höheren Wellenzahlen. Einen ähnlichen Gang weisen die kurzwelligen UV-Absorptionsmaxima auf. Gegenüber **3b** ist die Charge-Transfer-Bande von **3a** nach kürzeren Wellenlängen verschoben,

23) 23a) *W. Lüttke* und *A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **78**, 544 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 512 (1966). — 23b) *H. Günther, H. Klose* und *D. Cremer*, *Chem. Ber.* **104**, 3884 (1971). — 23c) *H. Braun* und *W. Lüttke*, *J. Mol. Struct.* **31**, 97 (1976).

24) *M. Karplus*, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959); *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).

25) 25a) *J. L. Pierre, P. Guillard, R. Barlet* und *P. Arnaud*, *Ann. Chim. (Paris)* **1971**, 331. — 25b) *J. L. Pierre, R. Barlet* und *P. Arnaud*, *Spectrochim. Acta, Part A* **23**, 2297 (1967). — 25c) *J. Kelder* und *H. Cerfontein*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 738. — 25d) *E. Proksch* und *A. de Meijere*, ebenda **1976**, 4851. — 25e) *L. Horner* und *F. Maurer*, *Liebigs Ann. Chem.* **736**, 145 (1970).

offenbar weil in **3b** die Geometrie für eine bessere konjugative Wechselwirkung zwischen den Dreiringen und den beiden Carbonylgruppen sorgt.

Auch die Halbwellenpotentiale der Verbindungen **4**, **2** und **3b** zeigen die erwartete Abhängigkeit von der Anzahl der Doppelbindungen (**4**:  $-355$  mV; **2**:  $-770$  mV; **3b**:  $-800$  mV für die erste Reduktionsstufe; **4**:  $-840$  mV; **2**:  $1040$  mV; **3b**:  $1490$  mV für die zweite Reduktionsstufe<sup>26)</sup>).

Alle spektroskopischen Daten machen deutlich, daß in der Verbindungsreihe **4**, **2** und **3** bzw. TMC mit abnehmendem Doppelbindungscharakter im Sechsring die chinoiden Eigenschaften schwächer werden, bis sie bei **3** praktisch verschwunden sind. So zeigt **2** noch annähernd das UV-Spektrum des *o*-Benzochinons (**4**), während die kurzwellige Charge-Transfer-Bande von **3** schon in den für gesättigte  $\alpha$ -Cyclopropyl- $\alpha$ -diketone üblichen Bereich fällt. Das Bis- $\alpha$ -homo-*o*-benzochinon **3a** bzw. **b** hat somit keinen Chinon-Charakter; es ist als cycloaliphatisches  $\alpha$ -Diketon anzusprechen.

Den Herren Prof. Dr. A. de Meijere und Dr. L. Fitjer sind wir für ihre Diskussionsbemerkungen zu Dank verpflichtet. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, und der BASF AG, Ludwigshafen, für die gewährte Unterstützung.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian HA 100 ( $\delta = 0$  für Tetramethylsilan); Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, h = Heptett, o = Oktett und m = Multipllett. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitter-Spektrometer, Modell 225. – UV-Spektren: Cary 14 (Varian). – Massenspektren: Spektrometer CH-4, SM-1B (Hochauflösung) und CH-7 (für die GC-Kombination) (Varian-MAT). – Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop (Reichert). Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Göttingen. – Analytische gaschromatographische Trennungen: Gaschromatograph Typ 1740, präparative Aufarbeitung mit einem Gaschromatographen Typ 90 p (Varian Aerograph). Es wurden folgende Trennsäulen benutzt:

1. analytische 2 m SE 30 Metall-Säule; Chromosorb P (80/100 mesh) mit 3% SE 30; Innendurchmesser 1/8 Zoll,
2. präparative 1 m SE Metall-Säule; Chromosorb P (60/80 mesh) mit 15% SE 30; Innendurchmesser 3/8 Zoll.

Zur Heizung des Quarz-Rohres in der Thermolyse-Strömungsapparatur wurde ein Mantelofen mit einer maximalen Leistung von 1100 Watt verwendet. Die Heizregelung erfolgte mit Hilfe eines Platin-Thermoelements und des elektronischen Steuergeräts Typ 22 (Haake). Bei der Elektrolyse waren die beiden Elektroden, zwei Platinbleche mit jeweils einer Oberfläche von  $12 \text{ cm}^2$ , in einem Abstand von 0.5 cm parallel angeordnet. Das Elektrolysegefäß bestand aus zwei unterschiedlich großen kommunizierenden Röhren, die im oberen Teil durch eine Brücke miteinander verbunden waren. In der zylindrischen Röhre mit dem größeren Innendurchmesser befanden sich die Elektroden, während in der kleineren ein KPG-Rührer für eine gute Durchmischung des Elektrolyten sorgte. Die Stromstärke mußte von Hand am Potentiometer nachgeregelt werden. Die Stromrichtung wurde mit einem zwischen Gleichrichter und Elektroden geschalteten Umpoler etwa alle zwei Minuten umgekehrt.

<sup>26)</sup> Die Polarogramme wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. P. Rodehüser gemessen.

5,5,6,6-Tetramethoxy-1,3-cyclohexadien (**5**): Eine Lösung von 38 g (0.275 mol) Veratrol, 180 g Methanol und 1.8 g Kaliumhydroxid wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  und 0.6 A 45 h elektrolysiert. Das Methanol wurde anschließend im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert. Ausb. 29 g (54%), Sdp.  $41^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr.

*Cyclopropanierung von 5 nach der modifizierten Methode von Simmons-Smith*: Zu einer Suspension von 6.5 g (0.1 mol) ZnAg-Katalysator in 30 ml Ether wurden unter Stickstoff 13.4 g (0.05 mol) Diiodmethan so getropft, daß der Ether nur mäßig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h gerührt und anschließend 1 g **5** (0.005 mol) in 10 ml Ether langsam eingetropf. Es wurde noch 2 h zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach *Conia*<sup>7)</sup>, wobei jeweils drei Ansätze zusammengefaßt wurden. Der ölige Rückstand wurde grob i. Ölpumpenvak. destilliert. Die gaschromatographische Trennung lieferte als farblose Öle (Säulentemp.  $140^{\circ}\text{C}$ ):

4,4,5,5-Tetramethoxybicyclo[4.1.0]hept-2-en (**6**) mit der relativen Retentionszeit 1, Ausb. 20%.  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (214.3) Ber. C 61.66 H 8.46 Gef. C 61.86 H 8.43

*cis- und trans-5,5,6,6-Tetramethoxytricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan* (**12a** und **b**): Relative Retentionszeiten 1.28 bzw. 1.6, Ausbeuten 2 bzw. 70%. Die Ausbeuten wurden an Hand der analytischen Gaschromatogramme bestimmt. NMR-Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (228.3) (**12b**) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.20 H 8.88

*Entacetalisierung von 6, 12a und b*: Zu einer 1proz. Lösung von **6**, **12a** oder **12b** in Aceton wurden 0.3 g mit Aceton gewaschener Katalysator (Amberlite, Amberlist 15 der Firma Serva, Heidelberg) gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es wurde vom Katalysator dekantiert, das Aceton i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus  $\text{CCl}_4$  oder Cyclohexan umkristallisiert, Ausb. 90–100%.

Bicyclo[4.1.0]hept-4-en-2,3-dion (**2**): Schmp.  $58^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  (122.1) Ber. C 68.8 H 4.9 Gef. C 68.37 H 5.07

*cis-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-dion* (**3a**): Schmp.  $89^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  Hochoflösungsmassenspektrum: Ber. 136.15176 Gef. 136.15166

*trans-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-dion* (**3b**): Schmp.  $91^{\circ}\text{C}$ .

Hochoflösungsmassenspektrum: Gef. 136.15169

NMR-, IR- und UV-Daten sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

*Thermolyse von 3b*: In einem Vakuum-Strömungssystem, bestehend aus 50-ml-Vorratskolben, 40-cm-Quarzrohr mit Wendeln, Schutzmantel für Thermoelemente und Verbindungsstück zwischen Quarzrohr und Falle, wurden 100 mg **3b** bei 0.05 Torr und  $200^{\circ}\text{C}$  thermolysiert. Das Produktgemisch bestand nach dem Gaschromatogramm aus 80% unumgesetztem **3b** und 15% Benzol. Letzteres wurde durch sein Massen- bzw. NMR-Spektrum sowie durch Koinjektion mit authent. Benzol im Gaschromatographen nachgewiesen. Die Anwesenheit von 1,3- bzw. 1,4-Cyclohexadien wurde durch Koinjektionsversuche ausgeschlossen.