

## Synthese, spektroskopische Eigenschaften und transannulare Wechselwirkungen tricyclischer 1,2-Cyclobutandione<sup>1)</sup>

Hans-Dieter Martin\* und Hans-Joachim Schiwiek

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Jens Spanget-Larsen und Rolf Gleiter

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 27. Oktober 1977

Die vier konformativ unbeweglichen und in ihrer Konfiguration bekannten tricyclischen Cyclobutandione **4–7** sind mit dem Ziel synthetisiert worden, tieferen Einblick in die Ursachen der spektroskopischen Veränderungen zu erhalten, die verwandte, jedoch konformativ bewegliche  $\alpha$ -Diketone mit zunehmendem Hydrierungsgrad erfahren. Aufgrund der UV-VIS- und PES-Analyse ist es möglich, transannulare elektronische Wechselwirkungen (Größenordnung 20 nm) von konformativen Effekten (Größenordnung 70 nm) zu separieren.

### Synthesis, Spectroscopic Properties, and Transannular Interactions of Tricyclic 1,2-Cyclobutanediones<sup>1)</sup>

Four conformationally rigid and configurationally known tricyclic cyclobutanediones (**4–7**) have been synthesized to get deeper insight into the origin of those spectral changes which are observed after hydrogenating related conformationally mobile unsaturated  $\alpha$ -diketones. It is possible to separate by UV-VIS and PES analysis transannular electronic interactions (order of 20 nm) from conformational effects (order of 70 nm).

Die ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften der Propellandione **1**, **2** und **3**<sup>2)</sup>, die mit zunehmendem Hydrierungsgrad eine beträchtliche hypsochrome Verschiebung ihres langwelligeren, im Sichtbaren gelegenen  $n_+ \rightarrow \pi(\text{CO})^*$ -Übergangs erfahren, haben zu zwei Deutungsversuchen Anlaß gegeben.

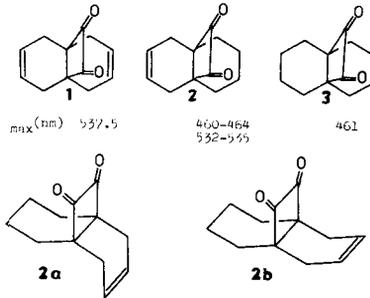
Einmal wurde eine through-bond-Wechselwirkung der  $\pi$ -,  $\sigma$ - und  $n_+$ -Orbitale für dieses Verhalten verantwortlich gemacht<sup>3)</sup>, zum anderen hat man sowohl die konformative Beweglichkeit des Sechsrings (**2a** und **2b**) als auch Änderungen des CO/CO-Interplanarwinkels bei der Anregung zur Erklärung herangezogen<sup>2,4)</sup>. Die Untersuchung starrer, konformativ unbeweglicher Molekeln, die den jeweiligen Konformationen **2a** und **2b** entsprechen, bietet sich an, um eine Unterscheidung zwischen diesen Alternativen zu ermöglichen.

<sup>1)</sup> 24. Mitteil. in der Reihe: Kleine Ringe; 23. Mitteil.: H.-D. Martin, M. Hekman, G. Rist, H. Sauter und D. Belluš, *Angew. Chem.* **89**, 420 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 406 (1977).

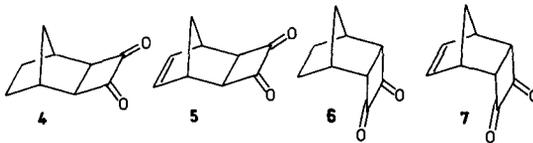
<sup>2)</sup> J. J. Bloomfield und R. E. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5625 (1968).

<sup>3)</sup> S. C. Neely, R. Fink, D. v. d. Helm und J. J. Bloomfield, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4903 (1971).

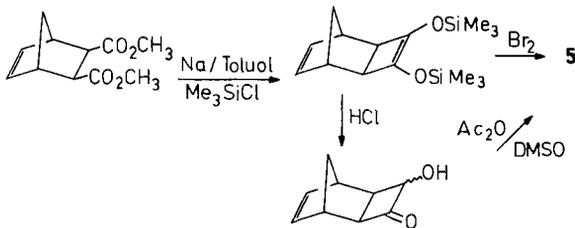
<sup>4)</sup> D. Dougherty, J. J. Bloomfield, G. R. Newkome, J. F. Arnett und S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **80**, 2212 (1976).



Wir berichten hier über die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften der vier Diketone 4–7, von denen 5 und 7 als Modell für 2a bzw. 2b dienen, und zeigen, daß eine through-bond- oder through-space-Wechselwirkung die beträchtliche hypsochrome Verschiebung (70 nm) des langwelligen  $n_+ \rightarrow \pi(\text{CO})_+^*$ -Übergangs *nicht* erklären kann.



Die Synthese dieser Diketone kann auf den beiden am Beispiel von 5 angegebenen Wegen erfolgen, wobei jedoch der Bromierung der Vorzug zu geben ist, da dann die Produkte in höherer Reinheit und Ausbeute anfallen.



Die wesentlichen spektroskopischen Daten sind in der Tabelle angegeben, in Abb. 1 ist eine Interpretation der ersten zwei bzw. drei Banden der Photoelektronenspektren zu finden (EHT-Modell).

Die UV-VIS-Daten lassen sich folgendermaßen interpretieren. Die Absorption im Sichtbaren ist zweifellos einem  $n_+ \rightarrow \pi(\text{CO})_+^*$ -Übergang zuzuschreiben<sup>5)</sup>. CNDO/S-CI-Rechnungen<sup>6)</sup> ergeben Übergangsenergien, die mit den beobachteten befriedigend

<sup>5)</sup> J. F. Arnett, G. Newkome, W. L. Mattice und S. P. McGlynn, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4385 (1974); W. Hug, J. Kuhn, K. J. Seibold, H. Labhart und G. Wagnière, Helv. Chim. Acta **54**, 1451 (1971); D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Angew. Chem. **83**, 405 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 401 (1971); J. R. Swenson und R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta **53**, 2331 (1970).

<sup>6)</sup> H. H. Jaffé, Acc. Chem. Res. **2**, 136 (1969), und dort angegebene Zitate.

Tab.: UV-,  $^1\text{H-NMR}$ - und PES-Daten der  $\alpha$ -Diketone 4–7

Verb.	UV-VIS (nm, $\epsilon$ )		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , TMS, 60 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	PES ( $\text{IP}_{i,v}$ eV) <sup>a)</sup>
	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{CH}_3\text{CN}$		
4	526 (41) $\epsilon_{271} 40$	505 (38) $\epsilon_{271} 105$	1.0–2.0 (m, 6H), 299 (m, 2H), 3.08 (s, 2H)	8.85, 10.65
5	546 (153) 271 (2200)	533 (168) 278 (2130)	1.50 (m, 2H), 3.40 (s, 2H), 3.65 (m, 2H), 6.50 („t“, 2H)	8.65, 9.75, 10.80
6	533 (91) $\epsilon_{271} 37$	525 (63) $\epsilon_{271} 60$	1.45 (m, 4H), 1.70 (m, 2H) 2.80 (m, 2H), 3.65 (m, 2H)	8.85, 10.90
7	526 (63) 271 (156)	521 (53) 289 (138)	1.65 (m, 2H), 3.45 (m, 2H), 3.85 (m, 2H), 5.95 („t“, 2H)	8.90, 9.85, 11.00

<sup>a)</sup> Alle Werte auf die nächsten 0.05 oder 0.1 eV gerundet.

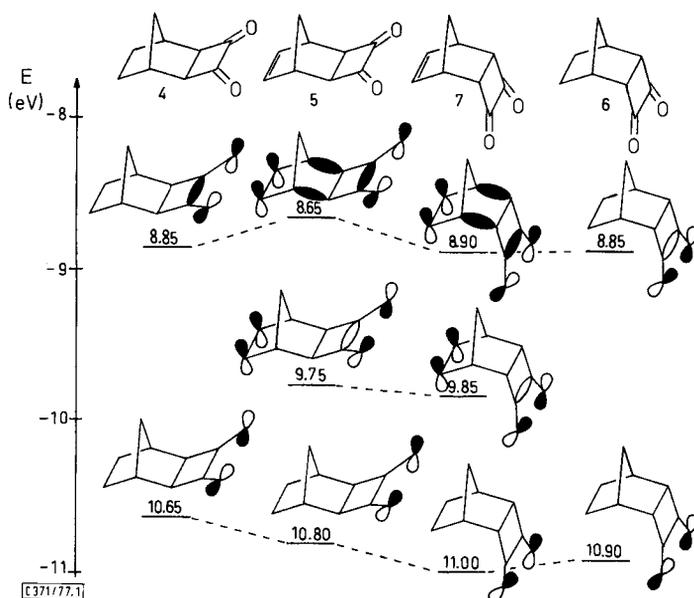


Abb. 1. Gemessene vertikale Ionisationspotentiale (in eV) von 4–7 (Zahlen über den Niveaustriechen). Die Energieskala gibt Orbitalenergien gemäß  $E_i = -\text{IP}_{i,v}$  an. Die Molekülorbitale entsprechen annähernd EH-Wellenfunktionen

übereinstimmen: 4 476 nm, 5 464 nm, 6 496 nm und 7 484 nm. Bei den ungesättigten Dienen 5 und 7 wird eine zweite Bande bei 271 nm beobachtet, deren Intensität im Fall des *exo*-Dions 5 etwa 14 mal so groß ist wie die des *endo*-Dions 7. Da aus den PE-Spektren eine Aufspaltung  $\Delta n_{\pm}$  von etwa 2 eV zu entnehmen ist, liegt es nahe, diese zweite Bande einem  $n_{\mp} \rightarrow \pi(\text{CO})_{\pm}^*$ -Übergang zuzuordnen. Das CNDO/S-CI-Modell sagt für 5 einen  $n_{\mp} \rightarrow \pi(\text{CO})_{\pm}^*$ -Übergang bei 338 nm und einen  $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow \pi(\text{CO})_{\pm}^*$ -Übergang bei 249 nm voraus. Die entsprechenden Werte für 7 sind:  $n_{\mp} \rightarrow \pi(\text{CO})_{\pm}^*$  313 nm und  $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow \pi(\text{CO})_{\pm}^*$  254 nm. Die wahrscheinlichste Zuordnung für die zweite Bande bei 271 nm ist demnach  $n_{\mp} \rightarrow \pi(\text{CO})_{\pm}^*$  oder  $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow \pi(\text{CO})_{\pm}^*$ , wobei letztere als intramolekularer

Charge-Transfer-Übergang aufzufassen ist. Für die zweite Möglichkeit spricht die relativ große Intensität dieser Bande bei **5** ( $\epsilon = 2200$ ). Ferner sind die berechneten Oszillatorstärken für den  $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow \pi(\text{CO})^*_+$ -Übergang (0.043 und 0.007) für **5** bzw. **7** in guter Übereinstimmung mit den gemessenen relativen Intensitäten (s. Tab.). Die Lagekonstanz der längstwelligsten Bande in **4**, **5**, **6** und **7** ist bemerkenswert (526–546 nm).

Ein through-bond-Effekt der transannularen Doppelbindung auf den  $n_+ \rightarrow \pi(\text{CO})^*_+$ -Übergang von der Größenordnung (70 nm), wie er in **1** und **2** diskutiert wurde, ist also in den Endionen definierter Geometrie, **5** und **7**, nicht nachweisbar und somit auch für **1** bzw. **2** auszuschließen. Die Ursache für die hypsochrome Verschiebung **1**  $\rightarrow$  **2**  $\rightarrow$  **3** ist deshalb wahrscheinlich in der unterschiedlichen Veränderung des CO/CO-Interplanarwinkels bei der Anregung zu suchen<sup>4)</sup>. Hingegen sind die im Vergleich zu **1**–**3** geringfügigen Unterschiede in den Übergangsenergien der langwelligsten Bande von **4**–**7** (maximal 20 nm) zum großen Teil auf die unterschiedliche Energie des  $n_+$ -HOMO's zurückzuführen, wie ein Blick in die Tabelle und auf die Abb. 2 lehrt. Hierbei ist bemerkenswert, daß sich das *endo*-Olefin **7** völlig anders verhält als das *exo*-Isomere **5**.

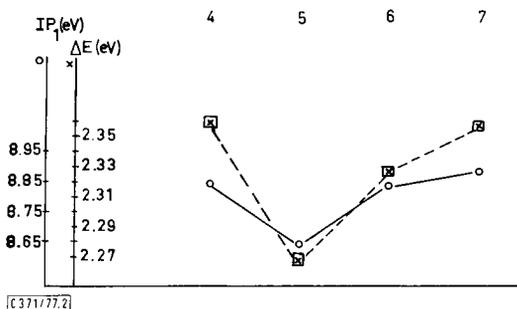


Abb. 2. Vergleich der  $n_+ \rightarrow \pi(\text{CO})^*_+$ -Anregungsenergien von **4**–**7** (in eV, -----) mit den ersten Ionisationspotentialen  $IP_{1,v}$  (in eV, ———)

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

1. Eine Bandenverschiebung von der Größenordnung 70 nm durch transannulare Einflußnahme der Doppelbindung, sei sie through-bond- oder through-space-kontrolliert, auf den langwelligsten  $n_+ - \pi^*_+$ -Übergang der Propellane **1**–**3** existiert sicher nicht. Die hypsochrome Verschiebung in der Reihe **1**–**3** hat andere Gründe<sup>4)</sup>.

2. Eine transannulare Wechselwirkung geringeren Ausmaßes ( $\Delta\lambda$  etwa 20 nm) ist nachweisbar und spiegelt sich sowohl im ersten Ionisationspotential als auch in den Übergangsenergien des  $n_+ - \pi^*_+$ -Übergangs von **5** wider. Diese Anregungsenergien werden wesentlich von der Lage des HOMO's bestimmt<sup>7)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für finanzielle Unterstützung, den Rechenzentren Darmstadt und Würzburg für Rechenzeit gedankt.

<sup>7)</sup> Daß dieses Einelektronenmodell zur Deutung der Übergangsenergie des  $n_+ - \pi^*_+$ -Übergangs herangezogen werden darf und eine gute Näherung darstellt, zeigen detaillierte CNDO/S-Berechnungen mit und ohne Konfigurationswechselwirkung<sup>5)</sup>. Im synperiplanaren Dicarboxylchromophor hat die Konfigurationswechselwirkung relativ geringen Einfluß auf die Lage des  $n_+ - \pi^*_+$ -Übergangs (81%  $n_+ \pi^*_+$ -Konfiguration), während sie beim  $n_- - \pi^*_+$ -Übergang ein intensives Mischen anzeigt (49%  $n_- \pi^*_+$ , 46%  $n_+ \pi^*_+$ )<sup>5)</sup>.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. — UV-Spektren: Beckman DB-GT. — NMR-Spektren: Varian EM-360. — PE-Spektren: PS-18 Photoelektronenspektrometer (Perkin-Elmer).

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Diketone 4–7<sup>8)</sup>*: Mit Hilfe eines Hochfrequenz-dispergators wird eine Suspension von Natrium (3.15 g, 137 mmol) in siedendem Toluol (100 ml) bereitet. Nach Abkühlen auf 50 °C werden rasch Chlortrimethylsilan (16.3 g, 151 mmol) und anschließend der Dicarbonsäureester (7.20 g, 34 mmol), gelöst in wenig Toluol, zugegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzt man noch 12 h unter Rühren zum Sieden. Nach Abkühlen wird vom ausgeschiedenen NaCl abfiltriert, das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 0.8 Torr destilliert, Siedebereich 97–124 °C.

Das auf diese Weise gewonnene farblose Öl (14.7 g, 50 mmol) wird in wasser- und olefinfreiem Pentan (100 ml) bei –60 °C unter N<sub>2</sub> langsam mit einer Lösung von Brom (8.0 g, 50 mmol) in Pentan (50 ml) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 12 h unter N<sub>2</sub> gerührt. Die intensiv rote Lösung wird i. Vak. eingengt, mit absol. CCl<sub>4</sub> versetzt und wieder eingengt. Das verbleibende rote Öl wird durch Säulenchromatographie von Verunreinigungen getrennt (Kieselgel, Laufmittel Benzol/Essigester 10:1). Es wird ein rotes Öl erhalten, das in der Kälte zu weichen, am Licht und an der Luft rasch zerfließenden Kristallen erstarrt. Durch zweimalige Sublimation kann das Diketon weiter gereinigt werden (0.001 Torr, 50 °C).

Die Diketone zersetzen sich rasch und sind nur in der Kälte unter Ausschluß von Licht und Feuchtigkeit einige Zeit haltbar. Insbesondere gilt dies für die hydrierten Verbindungen.

*exo-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonan-3,4-dion (4)*: Ausb. nach Chromatographie 9.99 g (68%), nach Sublimation 2.49 g (17%).

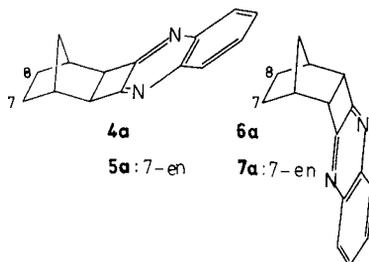
*exo-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-3,4-dion (5)*: Ausb. nach Chromatographie 12.7 g (87%), nach Sublimation 3.38 g (23%).

*endo-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonan-3,4-dion (6)*: Ausb. nach Chromatographie 14.4 g (98%), nach Sublimation 10.8 g (74%).

*endo-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-3,4-dion (7)*: Ausb. nach Chromatographie 12.4 g (85%), nach Sublimation 4.55 g (31%).

Spektroskopische Daten sind in der Tabelle angeführt.

Zur weiteren Charakterisierung der labilen Diketone wurden die Chinoxaline **4a–7a** hergestellt.



<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> R. D. Miller, D. L. Dolce und V. Y. Merritt, J. Org. Chem. **41**, 1221 (1976). — <sup>8b)</sup> R. D. Miller, J. Koc and J. Michl, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8510 (1976). — <sup>8c)</sup> K. Rühlmann, Synthesis **1971**, 236.

*Vorschrift zur Herstellung der Chinoxaline:* Die chromatographierte  $\alpha$ -Dicarbonylverbindung (6.0 g, 40 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (50 ml) und *o*-Phenylendiamin (4.4 g, 40 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (50 ml) werden unter  $N_2$  gleichzeitig zu siedendem Tetrahydrofuran (50 ml) getropft. Die Lösung färbt sich dunkelrot, und ein feiner Niederschlag fällt aus. Nach 3 stdg. Erhitzen zum Sieden unter Rühren läßt man abkühlen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelbraunes Öl (ca. 10.7 g), das plötzlich erstarren kann. Chromatographie an Kieselgel (300 g) mit Benzol/Essigester (10:1) liefert schwach bräunlich gefärbtes Chinoxalin. Ausb. 3.4 g (38%). Fünfmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan (ggf. unter Zusatz von Aktivkohle) ergibt analysenreines Produkt.

*Chinoxalino[2',3':3,4]exo-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-3-en (4a):* Schmp. 102–104°C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3/TMS$ ):  $\delta$  = 0.67–1.98 (m, 6H,  $CH_2CH_2$ ,  $CH_2$ ), 2.75 (m, 2H, CH), 3.59 (breites s, 2H, CH), 7.81 (AA'BB'-m, 4H, aromatisch).

$C_{15}H_{14}N_2$  (222.3) Ber. C 81.05 H 6.34 N 12.60  
Gef. C 80.94 H 6.56 N 12.54 Molmasse 222 (MS)

*Chinoxalino[2',3':3,4]exo-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien (5a):* Schmp. 101–102°C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3/TMS$ ):  $\delta$  = 1.23 (AB-q, 2H,  $CH_2$ ), 3.33 (m, 2H, CH), 3.70 (breites s, 2H, CH), 6.37 („t“, 2H, olefinisch), 7.85 (AA'BB'-m, 4H, aromatisch).

$C_{15}H_{12}N_2$  (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.71  
Gef. C 81.49 H 5.60 N 12.86 Molmasse 220 (MS)

*Chinoxalino[2',3':3,4]endo-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-3-en (6a)*<sup>9)</sup>: Schmp. 106–108°C (Lit.<sup>8b, 9)</sup> 104–106°C). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3/TMS$ ):  $\delta$  = 0.75–1.75 (m, 4H,  $CH_2CH_2$ ), 1.87 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.77 (m, 2H, CH), 4.13 (m, 2H, CH), 7.84 (AA'BB'-m, 4H, aromatisch).

$C_{15}H_{14}N_2$  (222.3) Ber. C 81.05 H 6.34 N 12.60  
Gef. C 80.99 H 6.35 N 12.51 Molmasse 222 (MS)

*Chinoxalino[2',3':3,4]endo-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien (7a):* Schmp. 126.5–128°C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3/TMS$ ):  $\delta$  = 1.93 (AB-q, 2H,  $CH_2$ ), 3.32 (m, 2H, CH), 4.17 (m, 2H, CH), 5.67 („t“, 2H, olefinisch), 7.70 (AA'BB'-m, 4H, aromatisch).

$C_{15}H_{12}N_2$  (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.71  
Gef. C 81.32 H 6.01 N 12.37 Molmasse 220 (MS)

<sup>9)</sup> Das in Lit.<sup>8b)</sup> angegebene NMR-Spektrum für **6a** stimmt mit dem in dieser Arbeit gemessenen nicht überein. Ferner ist die in Lit.<sup>8b)</sup> angegebene Bruttoformel nicht richtig.