

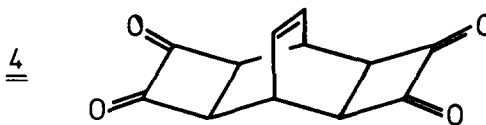
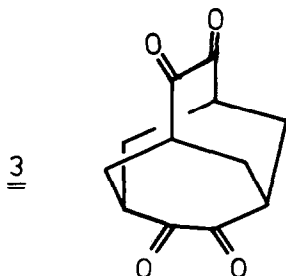
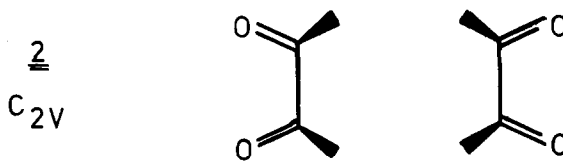
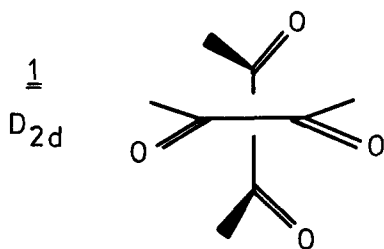
BIS- α -DIKETONE. TRANSANULARE n,n-WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN ZWEI α -DICARBONYLCHROMOPHOREN ¹⁾.

Hans-Dieter Martin*, Bernhard Albert und Hans-Joachim Schiwiek.

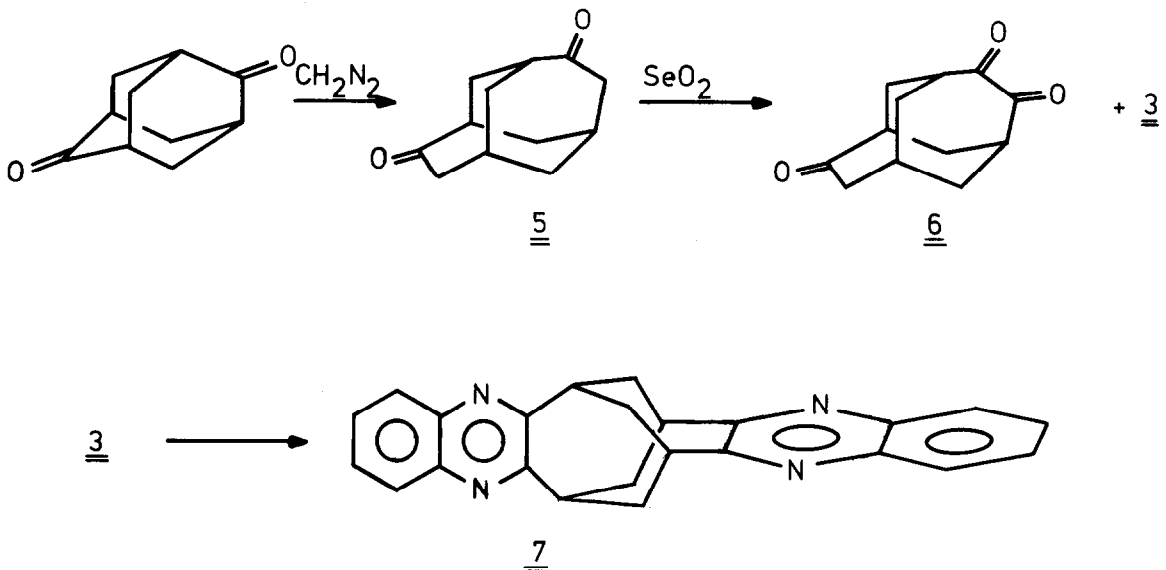
Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

Die Bis- α -diketone 3 und 4 wurden synthetisiert und die Fernwechselwirkung zwischen den Chromophoren untersucht.

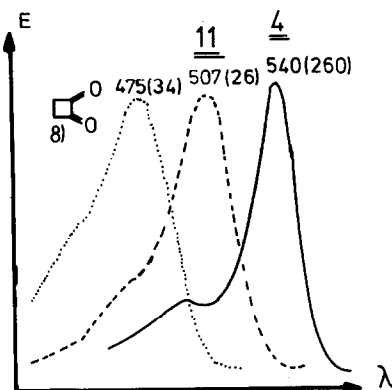
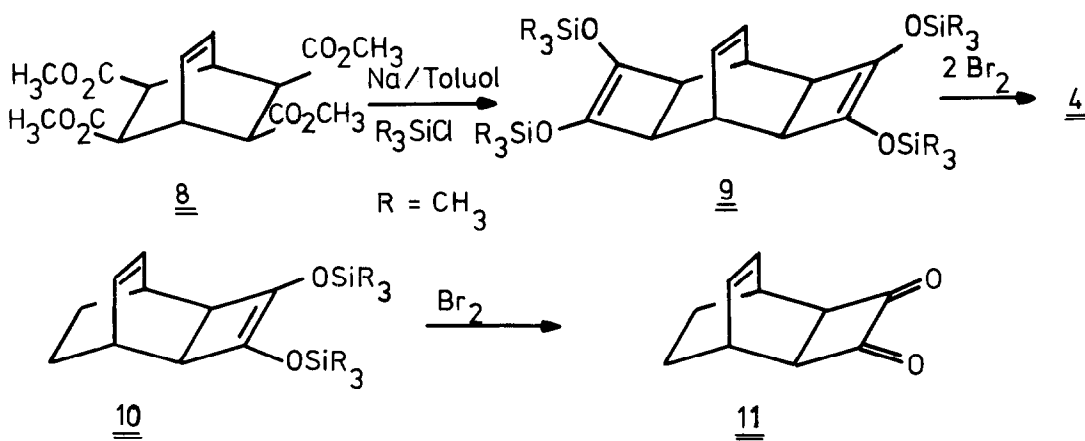
α -Dicarbonylchromophore ²⁾ sind vereinzelt, ebenso wie andere Polycarbonylverbindungen ³⁾, zur Untersuchung transanularer Wechselwirkungen eingesetzt worden. Studiert wurde die Homo- bzw. Hyperkonjugation mit CC-Doppelbindungen, Dreiring-Walsh-Orbitalen und einsamen Elektronenpaaren. Die durch Ionisierungsenergie, n- π^* -Anregung oder auch Reduktion zum Semidion ⁴⁾ vergleichsweise bequem beobachtbare Dicarbonylgruppe sollte auch in der Lage sein, Wechselwirkungen 1. Ordnung mit symmetrieäquivalenten COCO-Gruppen einzugehen. Zwei Extremfälle sind vorstellbar: Die orthogonale (1) und parallele (2) Anordnung zweier COCO-Chromophore bezüglich der CO-CO-Einfachbindung. Wir berichten hier über die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften der zwei Tetrone 3 und 4, an denen relevante Details dieser beiden Geometrien studiert werden können.



Durch Homologisierung ⁵⁾, vorzugsweise mit einem Überschuß von Diazomethan, läßt sich aus 2,6-Adamantandion das Diketon 5 erhalten, das als direkte Vorstufe für 3 dienen kann. Selendioxid-oxidation ⁶⁾ mit einer äquimolaren Menge Selendioxid ergibt in geringer Ausbeute das Triketon 6 [λ_{\max} (CHCl₃) = 418 nm, ϵ = 23; MS: m/e = 206 (M⁺), 192 (M⁺-CH₂), 178 (M⁺-CO), 150 (M⁺-2CO), 122 (M⁺-3CO), 31 (H₂COH⁺, 100 %)]. Bei Verwendung eines Überschusses Selendioxid kann in guter Ausbeute Tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecan-4,5,9,10-tetron 3 isoliert werden [Schmp. 287-289 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 2.25 (mc, 4H), 2.85 (mc, 8H); λ_{\max} (CHCl₃) = 408 nm, ϵ = 61; MS: m/e = 220 (M⁺), 220-n·28 (n = 1,2,3,4); IP_{V,1} = 9.23 eV (zum Vergl.: Monohomoadamantandion ⁶⁾ IP_{V,1} = 8.82 eV); E_{1/2} = -1.1 V, -1.7 V (Monohomoadamantandion ⁶⁾ E_{1/2} = -1.3 V). Bis-Chinoxalin 7: Schmp. 335-340 °C; λ_{\max} (CHCl₃) = 317 nm, ϵ = 20300, 240 nm, ϵ = 74200]. Aus den UV-Daten kann der Schluß gezogen werden, daß eine nennenswerte wechselseitige Beeinflussung der entarteten Dicarbonylchromophore mit entsprechenden O-Orbitalen nicht vorliegt, daß aber ein induktiver Effekt über vier O-Bindungen von ca. 0.4 eV, der auch die geringfügige hypsochrome Verschiebung 6 → 3 verursachen könnte, charakteristisch für die (CO)₂-Gruppe ist. Auch das Bis-Chinoxalin 7 weicht in seinem Elektronenspektrum praktisch nicht vom Monochinoxalin ab, lediglich die Intensitäten sind etwa verdoppelt.



Setzt man den Bicyclotetraester 8 unter Acyloinkondensationsbedingungen um ⁷⁾, so kann in brauchbaren Ausbeuten das Silylderivat 9 erhalten werden. Analog ist auch das tricyclische Bis-[trimethylsilyloxy]-alken 10 zugänglich. Bromierung von 9 und 10 in Pentan bei tiefen Temperaturen ⁸⁾ führt zu schön kristallisierenden Diketonen 4 und 11.



Die spektroskopischen Daten, insbesondere die Elektronenspektren, sind mit den angegebenen Strukturen voll in Einklang und aufschlußreich im Hinblick auf mögliche Proximitätseffekte [4; Schmp. 245 °C (Zers.); ¹H-NMR (90 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.53 (m, 4H), 3.82 (m, 2H), 5.95 (m, 2H); λ_{max} = 540 nm (260), 494 (65), 250 (2100) CH₃CN; IP_{V,1} = 9.08 eV, IP_{V,2} = 9.80 eV, IP_{V,3} = 10.32 eV; E_{1/2} = -0.83 V; $\underline{11}$: Schmp. 105-108 °C; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (m, 4H), 3.32 (m, 4H), 6.09 (dd, 2H); λ_{max} = 507 nm (26), 275 (178) CH₃CN; IP_{V,1} = 9.02 eV, IP_{V,2} = 9.77 eV; E_{1/2} = -1.01 V]. Zwei dieser Beobachtungen zeigen eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden (CO)₂-Chromophoren in $\underline{4}$ an: Zum einen das n₊-π*_{CO}-Absorptionsmaximum bei 540 nm, das gegenüber der Referenzverbindung $\underline{11}$ in CH₃CN um 33 nm bathochrom verschoben ist, und zum anderen das erste Ionisationspotential, das trotz des induktiven Effektes der zweiten (CO)₂-Gruppe (siehe oben bei $\underline{3}$) gegenüber der Referenzverbindung $\underline{11}$ praktisch unverändert ist. Ob die transanulare Konjugation, die zur relativen Destabilisierung des n₊-Orbitals von $\underline{4}$ und damit vermutlich zur bathochromen Verschiebung führt, die π-Bindung mit einbezieht, also vom n₊-π-n₊-Typ ist, oder über ein hochliegendes σ-Orbital des Cyclohexanrings zu erklären ist (n₊-σ-n₊), können die vor-

liegenden Daten allein noch nicht beantworten. Jedenfalls stellt die Wechselwirkung zwischen den beiden $(CO)_2$ -Chromophoren in 4, formal ein δ -Dicarbonyl-Effekt ⁹⁾, ein weiteres Beispiel für eine über sechs Bindungen reichende n,n-Konjugation dar ¹⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG danken wir für finanzielle und materielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. Gleiter für die Aufnahme der PE-Spektren.

- 1) Kleine Ringe, 30. Mitteil., 29. Mitteil.: H.-D.Martin, P.Pföhler, Angew.Chem. 90, 901 (1978); Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 17, 847 (1978).
- 2) H.-D.Martin, H.J.Schiwek, J.Spanget-Larsen, R.Gleiter, Chem.Ber. 111, 2557 (1978); D.Dougherty, J.J.Bloomfield, G.R.Newkome, J.F.Arnett, S.P.McGlynn, J.Phys.Chem. 80, 2212 (1976); R.Gleiter, R.Bartetzko, P.Hofmann, H.-D. Scharf, Angew.Chem. 89, 414 (1977); Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 16, 400 (1977); R.Bartetzko, R.Gleiter, J.L.Muthard, L.A.Paquette, J. Am. Chem.Soc. 100, 5589 (1978).
- 3) H.Irngartinger, R.-D.Acker, W.Rebafka, H.A.Staab, Angew.Chem. 86, 705 (1974); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 13, 674 (1974); H.A.Staab, U.Zapf, ebenda 90, 807 (1978), Int.Ed.Engl. 17, 757 (1978); E.Spafford, J.Baiardo, J.Wrobel, M.Vala, J. Am. Chem. Soc. 98, 5217, 5225 (1976).
- 4) P.Schang, R.Gleiter, A.Rieker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 629 (1978); J.F.Arnett, G.Newkome, W.L.Mattice, S.P.McGlynn, J. Am. Chem. Soc. 96, 4385 (1974); R.L.Blankespoor, D.Gollehon, J. Org. Chem. 42, 63 (1977).
- 5) H.Gerlach, Helv. Chim. Acta 55, 2962 (1972); D.Skare, Z.Majerske, Tetrahedron Lett. 1972, 4887
- 6) J.L.Schlatmann, J.G.Korslot, J.Schut, Tetrahedron 26, 949 (1970).
- 7) K.Rühlmann, Synthesis 1971, 237; R.D.Miller, D.L.Dolce, V.Y.Merritt, J. Org. Chem. 41, 1221 (1976).
- 8) H.-G.Heine, Chem. Ber. 104, 2869 (1971).
- 9) D.Dougherty, P.Brint, S.P.McGlynn, J. Am. Chem. Soc. 100, 5597 (1978).
- 10) Ein anderes Beispiel ist durch das Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion gegeben ⁹⁾. Vgl. auch die n, π -Wechselwirkung über fünf O-Bindungen in einem Thiadecalinderivat ¹¹⁾; sowie eine π,π -Wechselwirkung über vier O-Bindungen ¹²⁾.
- 11) P.Pasman, J.W.Verhoeven, Th.J.deBoer, Tetrahedron Lett. 1977, 207.
- 12) H.-D.Martin, R.Schwesinger, Chem. Ber. 107, 3143 (1974).

(Received in Germany 26 March 1979)