

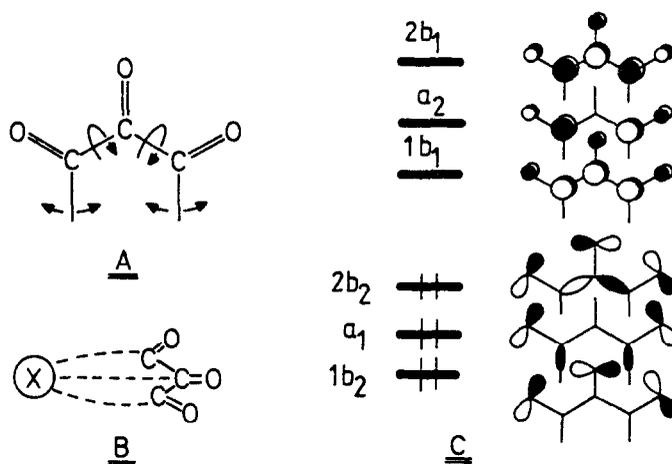
ZUR ELEKTRONENSTRUKTUR VICINALER TRIKETONE : BICYCLO[3.1.0]HEXAN-2,3,4-TRIONE

Erich Beck, Peter Hofmann* und Alexander Sieber

Institut für Organische Chemie d. Universität Erlangen, Henkestr.42, D-8520 Erlangen,
 (W.-Germany)

SUMMARY : Bicyclo[3.1.0]hexane-2,3,4-trione and its 1,5-dimethyl derivative have been synthesized and investigated by means of photoelectron spectroscopy.

Vicinale, nichtaromatische Triketone sind hinsichtlich ihrer Elektronenstruktur bisher nur wenig untersucht worden¹, obwohl der Chromophor A dieser Molekülklasse bei Auswahl geeigneter, nicht enolisierender Modellsubstanzen mit fixierter Stereochemie in idealer Weise das Studium insbesondere zweier Problemkreise gestattet. Dies sind : 1. Die genaue Untersuchung der elektronischen Struktur des Tricarbonylchromophors selbst, als Funktion seiner Konformation (Verdrillungsgrad und Bindungswinkelvariation, vgl. A) sowie 2. die Untersuchung der (CO)₃-Einheit als Sonde für Wechselwirkungen mit anderen funktionellen Gruppen X (π-Systeme, Walsh-Orbitale, nichtbindende Elektronenpaare etc., vgl. B) durch den Raum oder über Bindungen.

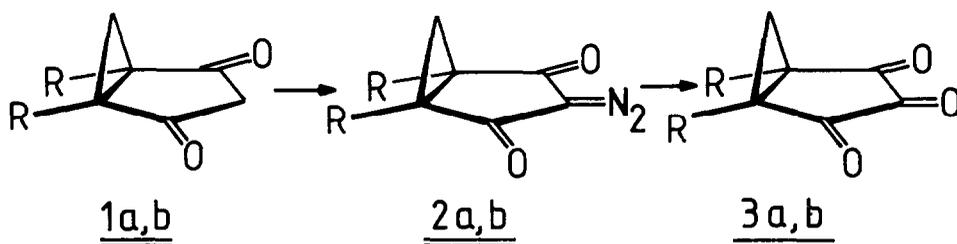


Die in C schematisch gezeigte, durch Through-Bond-Wechselwirkung bedingte Energieaufspaltung der höchsten besetzten MOs^{1b,c} (Sauerstoff-Lonepairs) und die Existenz stark konformationsabhängiger, niedrig liegender Akzeptororbitale (π_{CO}-Linearkombinationen) machen den (CO)₃-Chromophor besonders geeignet für Untersuchungen mit PE-spektroskopischen, elektronenspektroskopischen und elektrochemischen Methoden. Ionisierungspotentiale, Redoxpotentiale und Elektronenübergänge sollten im Verein mit MO-Berechnungen eine detaillierte Analyse der unter 1. und 2. genannten Thematik erlauben.

Wir untersuchen seit einiger Zeit vicinale Triketone mit mono-, bi- und tricyclischen Gerüsten,

in denen die Konformation des Tricarbonylsystems und seine geometrische Relation zu anderen funktionellen Gruppen festgelegt sind. Hier berichten wir über Synthese und He(I)-Photoelektronenspektren der Bicyclo[3.1.0]hexantrione 3, (a:R = H; b:R = CH₃), mit dem Cyclopropanring in direkter Nachbarschaft zur (CO)₃-Funktion.

Ihre Synthese geht aus von den literaturbekannten 1.3-Diketonen 1a² und 1b³, die sich durch Diazogruppen-Übertragung⁴ (Formamid/DABCO/p-Nitrobenzolsulfonsäureazid/Raumtemperatur) in die relativ stabilen Diazodiketone 2a,b überführen lassen⁵.



Die Ausbeuten liegen nach Sublimation bei 60 - 70%. 2a: blaßgelbe Kristalle, Fp. (Zers.) 57-58°; ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.38-1.90, m, 2H, CH₂-Gruppe des Dreirings, δ = 2.30-2.50, m, 2H, Brücken-H-Atome; IR(KBr): 2140, 1680, 1335 cm⁻¹; MS: m/e = 136(100%, M⁺). 2b: blaßgelbe Kristalle, Fp. 74°; ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.37, s, 6H, CH₃-Gruppen, δ = 1.67, d, 1H, δ = 1.18, d, 1H, AB-System der Dreiring-CH₂-Gruppe; IR(CH₂Cl₂): 2140, 1670, 1325 cm⁻¹; MS: m/e = 164(100%, M⁺).

Die Umsetzung der Diazodiketone 2a,b mit t-Butylhypochlorit (frisch hergestellt) in wässrigem Acetonitril⁶ bei 0° führt zu Lösungen der Hydrate von 3a und 3b, die nicht isoliert zu werden brauchen. Azeotrope Entfernung von Solvens und H₂O (T < 35°, mehrmalige Zugabe von wasserfreiem Benzol als Schlepper), Aufnehmen des Rückstandes in trockenem Methylenchlorid und Rühren mit überschüssigem Phosphorpentoxid (12h, zu Beginn Eiskühlung) liefert tiefblaue Lösungen von 3a und 3b, aus denen nach dem Abfritzen und Einengen die wasserfreien Triketone ausfallen. Umkristallisation aus absolutem Benzol (bei 3a) bzw. Benzol/Petrolether 1:1 (bei 3b) ergibt die analysenreinen Verbindungen in Ausbeuten zwischen 30 und 40% (nicht optimiert) 3a: rotviolette Nadeln (aus C₆H₆), Fp. 163 - 165°; ¹H-NMR(CD₂Cl₂): δ = 1.70 - 2.70, m, 2H, CH₂-Gruppe des Dreirings, δ = 3.17 - 3.41, m, 2H, Brücken-H-Atome; IR(CH₂Cl₂): 1782, 1767, 1739 cm⁻¹; MS: m/e = 124 (100%, M⁺), sukzessive Abspaltung von 3 CO.

3b: tiefblaue Nadeln (aus C₆H₆/Petrolether 1:1), Fp. (Zers.) 138°; ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.56, s, 6H, Methylprotonen, δ = 1.82, d, 2H und δ = 2.19, d, 2H, AB-System der Dreiring-CH₂-Gruppe; IR(CH₂Cl₂): 1770, 1760, 1730 cm⁻¹; MS: m/e = 152(100%, M⁺), sukzessive Abspaltung von 3 CO.

Die Elektronenspektren der beiden bicyclischen Trione zeigen die zu erwartende, langwellige, strukturlose π* ← n - Bande im Sichtbaren. 3a: λ_{max}(CH₂Cl₂) = 622 nm, ε = 11, λ_{max}(CH₃CN) = 597 nm, ε = 19; 3b: λ_{max}(CH₂Cl₂) = 610 nm, ε = 18.5, λ_{max}(CH₃CN) = 590 nm, ε = 20.1.

In Abbildung 1 sind die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren⁷ von 1a,b und 3a,b wiedergegeben, deren Banden ① - ⑤ durch gegenseitige Korrelation, durch Vergleich mit früher untersuchten Trionen^{1c}, sowie anhand von MINDO/3 MO-Berechnungen⁸ (Koopmans' Theorem⁹) zweifelsfrei zugeordnet werden können. Bande ①, mit für vic. Triketone typischer Bandenform, entspricht der Ionisierung aus 2b₂(n₊), also aus der durch Wechselwirkung mit dem σ-Gerüst am meisten destabilisierten Komponente des n-Orbitalsatzes. Bande ② entspricht dem n-MO a₁(n₀). Die der 3.

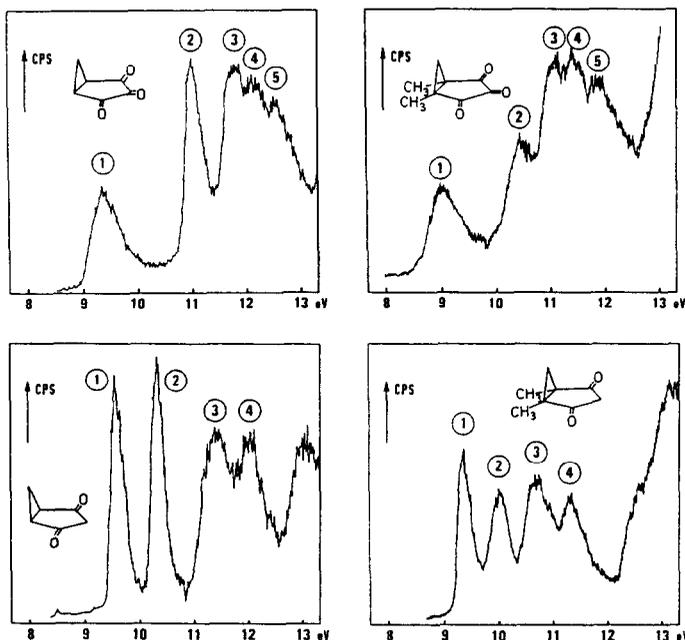


ABBILDUNG 1 : PE-SPEKTREN VON 3a,b u. 1a,b

TABELLE 1 : VERTIKALE IONISIERUNGSPOTENTIALE $I_{V,J}$ (3a,b ; 1a,b) UND MINDO/3 ORBITAL-ENERGIEN ϵ_J (3a ; 1a).

Verbindung	Bande	I_V (eV)	Zuordnung	$-\epsilon_J$ (MINDO/3, eV)
1a	① , ②	9.48 , 10.24	$b_2(n_-), a_1(n_+)$	9.68 , 10.14
	③ , ④	11.36, 11.98	w_s , w_a	10.58, 11.23
1b	① , ②	9.27 , 9.96	$b_2(n_-), a_1(n_+)$	
	③ , ④	10.62, 11.21	w_s , w_a	
3a	① , ②	9.36 , 11.02	$2b_2(n_+), a_1(n_0)$	9.05 , 10.60
	③ , ④	11.80, 12.16	w_s , w_a	11.01, 11.47
	⑤	12.54	$1b_2(n_-)$	12.31
3b	① , ②	9.1 , 10.5	$2b_2(n_+), a_1(n_0)$	
	③ , ④	11.20, 11.50	w_s , w_a	
	⑤	11.9	$1b_2(n_-)$	

Abbildung 2 korreliert die gemessenen Daten. Der Vergleich der vic-Triketone mit den entsprechenden 1,3-Diketonen bestätigt die allgemeine Gültigkeit der früher abgeleiteten Rela-

n-Ionisierung und damit $1b_2(n_-)$ zugehörige Bande ist ⑤, so daß ③ und ④ den Walsh-Orbitalen des Dreirings, w_s und w_a , zuzuordnen sind. Dies ist konsistent mit den PE-Spektren von 1a,b, wo neben den Ionisierungen aus $b_2(n_-)$ und $a_1(n_+)$ (Banden ① und ②) ebenfalls die Walsh-MOs w_s und w_a erscheinen (Banden ③ und ④). Die gemessenen Ionisierungspotentiale I_V für 1a,b und 3a,b, ihre Zuordnung und die für 1a und 3a berechneten MINDO/3 Orbitalenergien¹⁰ sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

tion zwischen den zwei ersten IP's beider Molekülklassen. Die aus konjugativem und induktivem Effekt des zusätzlichen Sauerstoffs beim Übergang 1,3-Diketon \rightarrow vic-Triketon¹¹ abgeschätzten Ionisierungspotentiale für 3a und 3b (9.48, 11.14 und 9.27, 10.9 eV) sind in akzeptabler Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Werten (s. Tab. 1).

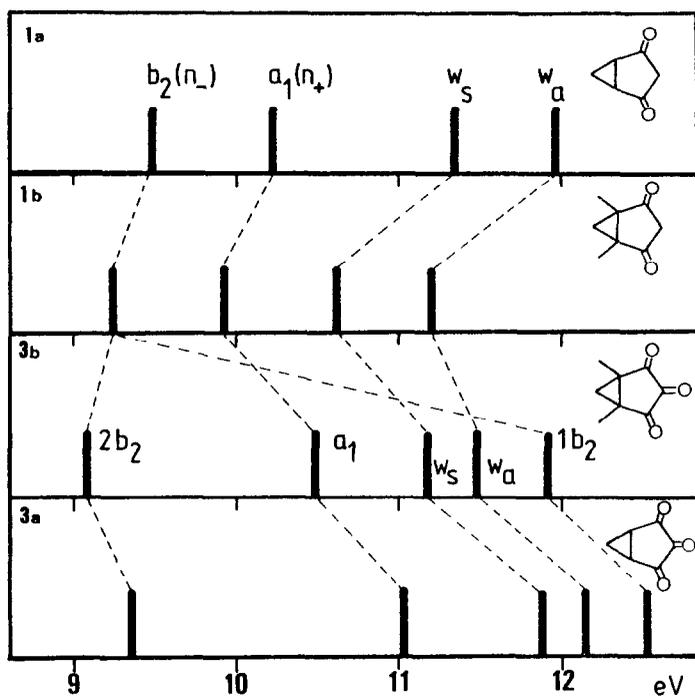


ABBILDUNG 2 : VERGLEICH DER PE-DATEN

Der unterschiedliche Einfluß der Methylgruppen auf die Banden der Di- und Triketone bestätigt die getroffene Zuordnung. Die 1,2-Di-

substitution des Cyclopropan-

rings durch die $(CO)_3$ -Einheit

stabilisiert die Walsh-MOs im

Vergleich zu C_3H_6 (Jahn-Teller-

Dublett bei 10.53 u. 11.30 eV¹²)

um ca. 1 eV. Die Interpretation

der PE-Spektren ist zudem voll-

ständig im Einklang mit den ent-

sprechenden Ergebnissen am Paar

Cyclopentendion-1,3/Cyclopenten-

trion-1,2,3¹³. Über den Einfluß

der $(CO)_3$ -Einheit auf Geometrie

und Reaktivität des Dreirings in

3a,b, über Elektronenspektroskopie

und Elektrochemie sowie über

den Vergleich mit anderen ster-

rischfixierten vic-Trionen wird

getrennt berichtet.

DANK : Herrn Prof. R. Gleiter, Heidelberg, danken wir für die Aufnahme der PE-Spektren und viele Diskussionen, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

oooooooooooooooooooo

Literatur und Anmerkungen:

1. a) Übersicht über die ältere Literatur: M. Rubin, *Chem. Rev.* **75**, 177 (1975).
- b) P. Bischof, R. Gleiter u. P. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* **58**, 2130 (1975).
- c) S. Wolfe, J. E. Berry u. M. R. Peterson, *Can. J. Chem.* **54**, 210 (1976).
2. K. Friedrich, *Synthesis* **1970**, 368.
3. H. Stetter u. H. -J. Overhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **738**, 42 (1970).
4. Vgl. z. B.: M. Regitz in "Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie", Bd. VI, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
5. 2a und 2b sowie 3a und 3b sind auch durch Elementaranalysen charakterisiert.
6. M. Kasai, M. Oda u. Y. Kitahara, *Chem. Lett.* **1978**, 217.
7. He(I) PE-Spektren : PS 18, Perkin Elmer (Beaconsfield, England). Eichung: Xe, Ar.
8. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975).
9. T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
10. Geometrieoptimierung unter C_s -Symmetrie.
11. R. Gleiter, P. Hofmann, P. Schang u. A. Sieber, *Tetrahedron* **36**, 655 (1980).
12. H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker u. D. W. Turner, *J. Chem. Phys.* **51**, 52 (1969).
13. R. Gleiter, W. Döbler u. M. Eckert-Maksic, eingereicht zur Publikation. Wir bedanken uns für die Überlassung der unveröffentlichten Ergebnisse.

(Received in Germany 13 August 1981)