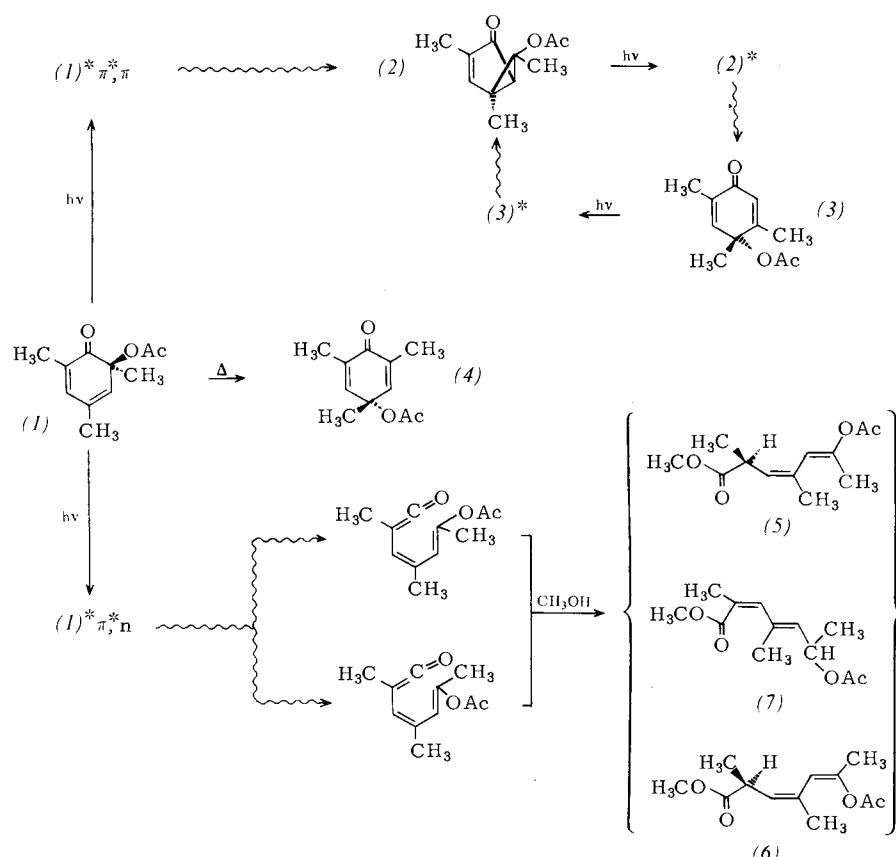


Drei über verschiedene Zustände der Elektronenenergie führende Isomerisierungswege eines linear-konjugierten Cyclohexadienons^{[1][***]}

Von Gerhard Quinkert, Bernd Bronstert und Klaus R. Schmieder^[1]

Es ist ein Anliegen der vergleichenden Chemie, die Reaktionswege festzulegen, die von verschiedenen Zuständen der Elektronenenergie einer Verbindung ausgehen^[2]. Beim chiralen, als Racemat verwendeten 6-Acetoxy-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dienon (1)^[3] führen die vom elektronen-energetischen Grundzustand, vom π^*, n - oder vom π^*, π -Anregungszustand ausgehenden Reaktionen zu unterschiedlichen Produkten (siehe Formelschema).

fügenden Menge an Phenolen^[4], die isomeren Ketone (2) und (3) in einer spektroskopisch *nicht einheitlichen* Photoreaktion (nichtlineares ED-Diagramm^[5]); ihr Mengenverhältnis hängt von der Wellenlänge des verwendeten Lichts und von der Bestrahlungsdauer ab. Der Prozeß ihrer Bildung setzt sich aus zwei spektroskopisch erfassbaren photochemischen Teilreaktionen zusammen (lineares EDQ-Diagramm^[5] für die Bestrahlung von (1) sowie lineares ED-Diagramm^[5] für die separate Photo-Isomerisierung von (2) zu (3); siehe Formelschema). Durch 254-nm-Licht gelingt die Photo-Isomerisierung von (3) zu (2); hierbei treten in erheblichem Maß Phenole^[7] auf. Die Konstitution des unsymmetrischen gekreuzt-konjuguierten Cyclohexadienons (3) wird durch



Erwärmte man Lösungen von (1) in polaren Solventien, so erhält man neben einer untergeordneten Menge an Phenolen hauptsächlich das gekreuzt-konjugierte Cyclohexadienon (4) (siehe Tabelle 1). Die Konstitution dieses symmetrischen Isomerisierungsprodukts folgt aus seinen spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 2) und aus der Beobachtung, daß die Einwirkung von Zink in siedendem Eisessig Mesitol ergibt.

Bei der Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 365 oder 313 nm bei Raumtemperatur in eine Lösung von (1) in 2,2,2-Trifluoräthanol entstehen, neben einer gering-

spektroskopische Daten (siehe Tabelle 2) und durch die Bildung von 2,4,5-Trimethylphenol bei der Einwirkung von Zink in siedendem Eisessig gestützt; zur Konstitution und Stereochemie^[8] des Bicyclo[3.1.0]hexenons (2) siehe die spektroskopischen Daten in Tabelle 2.

Tabelle 1. Zusammensetzung der nach Erwärmen von (1) identifizierten Verbindungen. $5.15 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen wurden 24 Std. unter Lichtausschluß bei der angegebenen Temperatur gehalten.

Lösungsmittel	Temp. (°C)	isolierte Verbindungen (%)	Phenole [a]	
		(1)	(4)	
Methanol	65	60	30	10
Trifluoräthanol	70	40	50	10
+ Cyclohexylamin [b]	70	40	50	10
Xylool	140	60	35	5
Cyclohexan	80	100	—	—
Tetrachlorkohlenstoff	77	100	—	—

[a] Im wesentlichen Mesitol.

[b] $7.69 \cdot 10^{-1}$ M.

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. B. Bronstert [**] und Dipl. Chem. K. R. Schmieder
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Str. 7-9

[**] Jetzt: Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, 67 Ludwigshafen.

[***] Die Arbeit wurde von der Farbwere AG Hoechst, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. K. R. Sch. verdankt der Schering AG ein Stipendium.

Tabelle 2. Physikalische Daten der aus (1) erhaltenen Isomere und ihrer Folgeprodukte [a].

(2) (racem.)	Fp = 58–59 °C UV: λ_{\max} (ϵ) = 225.5 (6050), 259 (2600), 333 nm (250) IR: ν_{\max} = 1745 (s), 1690 cm^{-1} (s) NMR: τ = 8.63 (s) [3], 8.55 (s) [3], 8.3 (d; J = 1 Hz) [3], 8.05 (ψd) [1], 7.97 (s) [3], 3.0 ppm (m) [1]
(3) (racem.)	Fp = 68–69 °C UV: λ_{\max} (ϵ) = 243.5 (13500), 327 (60), 355 nm (26) IR: ν_{\max} = 1742 (s), 1673 (s), 1655 (m), 1630 cm^{-1} (s) NMR: τ = 8.49 (s) [3], 8.07 (ψs) [3], 8.05 (ψs) [3], 7.91 (s) [3], 3.92 (m) [1], 3.40 ppm (m) [1]
(4)	Fp = 55–56 °C UV: λ_{\max} (ϵ) = 234 (11500), 330 (60), 342 (S) nm (30) IR: ν_{\max} = 1742 (s), 1676 (s), 1660 (m), 1645 (s) cm^{-1} NMR: τ = 8.48 (s) [3], 8.11 (ψs) [6], 7.97 (s) [3], 3.33 ppm (ψs) [2]
(5) (racem.)	UV: λ_{\max} (ϵ) = 229 nm (6900) IR: ν_{\max} = 1755 (s), 1735 cm^{-1} (s) NMR: τ = 8.80 (d; J = 7 Hz) [3], 8.25 (m) [3], 8.15 (ψd ; J = 0.9 Hz) [3], 8.10 (s) [3], 6.70 (m) [1], 6.55 (s) [3], 4.60 (m) [1], 4.31 (m) [1]
(6) (racem.)	UV: λ_{\max} (ϵ) = 234 nm (11000) IR: ν_{\max} = 1755 (s), 1735 cm^{-1} (s) NMR: τ = 8.83 (d; J = 7 Hz) [3], 8.40 (ψd ; J = 1.3 Hz) [3], 8.29 (s) [3], 8.01 (ψd ; J = 1.1 Hz) [3], 6.70 (m) [1], 6.66 (s) [3], 4.50 (m) [1], 4.35 (m) [1]
(7) (racem.)	UV: λ_{\max} (ϵ) = 238 nm (4950) IR: ν_{\max} = 1735 cm^{-1} (s) NMR: τ = 8.81 (d; J = 6 Hz) [3], 8.31 (s) [3], 8.23 (m) [3], 8.16 (ψd ; J = 1.5 Hz) [3], 6.66 (s) [3], 4.75 (m) [1], 4.42 (m) [1], 3.57 (m) [1]

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Die UV-Spektren wurden in Methanol gemessen; S = Schulter.

Die IR-Spektren der kristallinen Ketone wurden in KBr, die der nichtkristallisierten Methylester als Filme aufgenommen; s = sehr intensiv, m = mäßig intensive Absorptionsbande.

Die NMR-Spektren der Ketone (Methylester) wurden in CDCl_3 (C_6D_6) aufgenommen; s = Singulett, ψs = Pseudosingulett, d = Dublett, ψd = Pseudodublett, m = Multiplett.

Durch Bestrahlung von (1) in Methanol^[9] bei Raumtemperatur mit Licht der Wellenlänge 365 oder 313 nm erhält man die stereoisomeren Methylester (5) (93%) und (6) (2%) in einer spektroskopisch einheitlichen Photoreaktion (lineares ED-Diagramm^[15]); neben Spuren

derivate entstehen durch 1,2- bzw. 1,6-Addition des nucleophilen Lösungsmittels an die entsprechenden Dienylketene (siehe Formelschema); über den tieftemperatur-UV- und IR-spektroskopischen Nachweis der zu (1) *seco*-isomeren Zwischenstufe^[10] ist bereits berichtet worden^[11].

Die wärmeinduzierte Isomerisierung von (1) zu (4) ist als sigmatrope Umlagerung der Ordnung [3,3]^[12] auf der untersten Energienhyperfläche zu verstehen. Da (4) bei den lichtinduzierten Isomerisierungen von (1) zu (2) oder zu den (5) und (6) vorgelagerten Dienylketenen nicht auftritt^[13], gehen die beiden letzteren Umlagerungen nicht vom elektronen-energetischen Grundzustand des Eduktes aus. Da der Typ der Photo-Isomerisierung nicht von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes (365 oder 313 nm) abhängt, sondern vom verwendeten Medium, das auch die relative Lage der π^* , π - und π^* , n-Übergänge im Absorptionsspektrum beeinflusst (siehe Abb. 1), sind die durch Lichtabsorption erreichten ursprünglichen Anregungszustände nicht in jedem Fall mit den reaktiven Anregungszuständen identisch. Offensichtlich ist in kondensierter Phase der energieärmste Anregungszustand einer Multiplizitätsleiter der reaktiven Anregungszustand. Wir schreiben dem reaktiven Anregungszustand für die *cyclo-/seco*-Isomerisierung von (1) zur Dienylketen-Zwischenstufe π^*, π -Charakter, dem reaktiven Anregungszustand der intramolekularen [$\sigma^2 + \pi^2$]-Cycloaddition^[12] dagegen π^*, π -Charakter zu^[14].

Eingegangen am 14. April 1972 [Z 645]

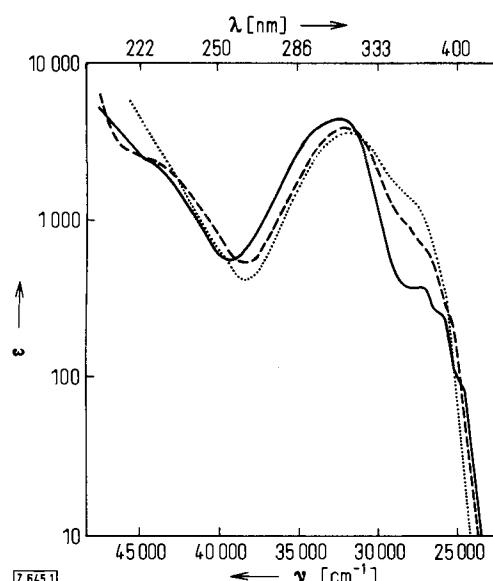


Abb. 1. Elektronenabsorptions-Spektren von (1) in Methylcyclohexan (—), Äthanol (---) und Trifluoräthanol (· · · ·) bei Raumtemperatur.

an Phenolen (<1%) tritt außerdem der konstitutions-isomere Methylester (7) auf (5%). Konstitution und Stereochemie aller drei Ester werden durch die spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 2) belegt. Die Säure-

[1] 14. Zeitschrift über lichtinduzierte Reaktionen. – 13. Zeitschrift: G. Quinkert, T. Tabata, E. A. J. Hickmann u. W. Dobrat, Angew. Chem. 83, 212 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 199 (1971).

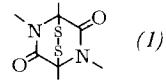
[2] G. Quinkert, Angew. Chem., im Druck; Angew. internat. Edit., im Druck.

- [3] F. Wessely u. F. Sinwel, Monatsh. Chem. 81, 1055 (1950).
- [4] Neben Mesitol und 3-Acetoxymesitol (aus (1); siehe [6]) tritt 2,4,5-Trimethylphenol [aus (3)] auf. Die Phenol-Gesamtausbeute beläuft sich für vollständigen Umsatz von (1) mit 365-nm-Licht auf ca. 5%, mit 313-nm-Licht auf ca. 15%.
- [5] Zur Definition, Konstruktion und Auswertung von Extinktionsdifferenzen-Diagrammen (ED-Diagrammen) und Extinktionsdifferenzquotienten-Diagrammen (EDQ-Diagrammen) siehe H. Mauser, Z. Naturforsch. 23 b, 1025 (1968). Zur Verwendung dieser Diagramme bei der Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone siehe [2].
- [6] D. H. R. Barton u. G. Quinkert, J. Chem. Soc. (London) 1960, 1.
- [7] Im wesentlichen 2,4,5-Trimethylphenol.
- [8] Für das einzige isolierte Stereoisomer bevorzugen wir die *endo*-Orientierung der Methylgruppe an C-6.
- [9] J. E. Baldwin u. M. C. McDaniel [J. Amer. Chem. Soc. 90, 6118 (1968)] fanden bei der Bestrahlung von (1) in Methanol bei -8°C einen einzigen Methylester ($\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$), dem sie die 3Z,5E-Orientierung (5) zuschrieben.
- [10] Im Gegensatz zu einem anderen Fall [G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis u. U. Krüger, Angew. Chem. 82, 221 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 240 (1970)] lassen sich hier zwei stereoisomere Dienylketene NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die geringere kinetische Stabilität der Zwischenstufe ($\tau = 13 \text{ min}$ bei -75°C) und das sehr unterschiedliche Verhältnis seiner beiden Komponenten (siehe Formelschema) erschweren eine direkte Analyse der Komplexität.
- [11] G. Quinkert, Photochem. Photobiol. 7, 783 (1968).
- [12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [13] Im Bestrahlungsprodukt von (1) in 2,2,2-Trifluoräthanol tritt (4) nur dann nicht auf, wenn (1) vollständig umgesetzt worden ist oder Reste von (1) bei der Aufarbeitung nicht thermoisomerisieren können.
- [14] J. Griffiths u. H. Hart, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5296 (1968).

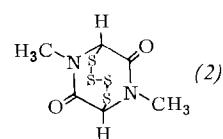
Röntgen-Strukturanalyse von *N,N'*-Dimethyl-3,6-epitetrathio-2,5-piperazindion^[**]

Von Betty R. Davis, Ivan Bernal und Ulrich Schmidt^[*]

Gliotoxin^[1, 2a], die antiviralen Antibiotika vom Aranotin-Typ^[3], die Sporidesmine^[2b, 4] und das cancerostatische Antibiotikum Chaetocin^[5] besitzen als gemeinsames Strukturelement einen 2,5-Piperazindion-Ring mit einer Epithethio-Brücke (1).



Über Methoden zur direkten Einführung solcher Schwefelbrücken (S₂, S₃, S₄ usw.) ist kürzlich berichtet worden^[6]. Nach Benedetti et al.^[7] sind Piperazindione erstaunlich flexibel. Uns interessiert, wie die Stereochemie des Piperazindion-Gerüstes und der S_n-Brücke von der Brückenzänge abhängt.



[*] Prof. Dr. I. Bernal und B. R. Davis
Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory
Upton, N. Y. 11973 (USA)
Prof. Dr. U. Schmidt
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

[**] 1. Mitteilung zur Kristallstruktur von 2,5-Piperazindionen mit Schwefelbrücken zwischen C-3 und C-6. – Ein Teil der Arbeit (B.R.D. und I.B.) wurde von der U.S. Atomic Energy Commission unterstützt. – Wir danken Mr. John Smith für technische Mitarbeit und Dr. H. Poisel für die Herstellung der Kristalle.

N,N'-Dimethyl-3,6-epitetrathio-2,5-piperazindion (2) kristallisiert in der orthorhomischen Raumgruppe Fdd2 mit $a = 15.352(5)$, $b = 20.432(7)$ und $c = 6.635(2) \text{ Å}$, $V = 2081.2(8) \text{ Å}^3$, $d_{\text{beob.}} = 1.72(2) \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.71 \text{ g/cm}^3$ ($Z=8$). Zur Röntgen-Strukturanalyse diente ein computergesteuertes Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$). Reflexe der Form hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ wurden bis $2\Theta \leq 69.8^{\circ}$ vermessen (insgesamt 2856 Reflexe, davon 1326 einfach). 1135 unabhängige Reflexe mit $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$ dienten zur Verfeinerung der Struktur. Eine Absorptionskorrektur ($\mu = 8.71 \text{ cm}^{-1}$) der beobachteten Strukturamplituden wurde nicht vorgenommen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, bei der die Wasserstoffatome als feste Beiträge zu den Strukturfaktoren ($B = 3.06 \text{ Å}^2$) behandelt und allen anderen Atomen anisotrope thermische Parameter zugeordnet wurden, konvergierte bei $R_1 = 0.033$ und $R_2 = 0.052$; der Fehler bei einer Beobachtung von einheitlichem Gewicht beträgt 1.72 Elektronen.

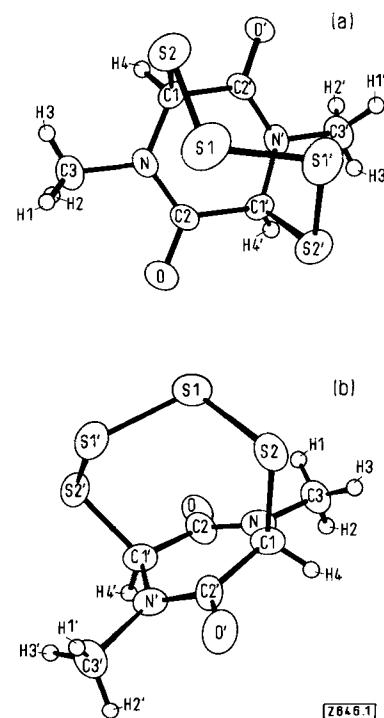


Abb. 1. Kristallstruktur des *N,N'*-Dimethyl-3,6-epitetrathio-2,5-piperazindions. (a): Ansicht etwa in Richtung der zweizähligen Symmetriechse, die die Bindung S1-S1' halbiert. (b): Seitenansicht, die die Geometrie der S₄-Brücke und die Abweichung des sechsgliedrigen Ringes von der Planarität erkennen lässt.

Abb. 1 zeigt zwei Ansichten^[9] des Moleküls. In (a) blickt man in Richtung der zweizähligen Symmetriechse und erkennt die Geometrie der S₄-Brücke in Projektion auf den Piperazindion-Ring. Die Kennzeichnung der Atome mit gestrichenen und ungestrichenen Symbolen soll die durch die zweizählige Symmetriechse gegebenen Beziehungen zwischen den Molekülhälften verdeutlichen. In (b) wird die dreidimensionale Anordnung der S₄-Brücke und die Abweichung der Positionen 3 und 6 (= C1 und C1') des Piperazindion-Ringes von der Planarität deutlich. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C2—N—C2'—N' und C2'—C1—N beträgt 18.07° . Im 2,5-Piperazindion^[10] und im *trans*-3,6-Dimethyl-2,5-piperazindion^[9] ist der sechsgliedrige Ring eben, während er im *cis*-3,6-Dimethyl-2,5-piperazindion um 8° von der Planarität abweicht. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Bindungslängen und