

Konformation und Lichtabsorption von Hexa-1,5-dien-3,4-dion (Divinylglyoxal)

Michael Bühl^b, Roland Kramme^c, Hans-Dieter Martin^{*a}, Bernhard Mayer^a und Gerhard Nowack^a

Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Universität Düsseldorf^a,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen^b,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Henkel KGaA^c,
Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 1

Eingegangen am 13. August 1990

Key Words: α -Diketones, unsaturated / Conformers, stable / UV-Vis transition energies / PE Spectroscopy / ^{13}C -NMR chemical shifts, correlation with dihedral angles CO/CO / Calculations, STO-3G, MMP1

Chromophoric Systems, 1¹⁾. — Conformation and Absorption of Light in Hexa-1,5-diene-3,4-dione (Divinylglyoxal)

Divinylglyoxal (**1**) is investigated by several spectroscopic and theoretical methods in order to set up a correlation between the CO/CO dihedral angle and the transition energies in unsaturated α -diketones. According to the experimental (UV, IR, ^{13}C -NMR, PE spectroscopy and dipole moment) and theoretical (ab initio and molecular mechanics) results, **1** exists predominantly as a C_{2h} conformer ($\Theta_{\text{CO/CO}} = 180^\circ$, $\Theta_{\text{vinyl/CO}} =$

0°). The dependence of transition energies on CO/CO dihedral angles is similar in shape to that for saturated α -diketones, but is significantly shifted to lower transition energies. ^{13}C chemical shifts respond sensitively to CO/CO dihedral angles, and the ab initio calculated curve is supported by a few experimental results.

Eine der einfachsten organischen Verbindungen, die im sichtbaren Bereich des Spektrums absorbieren, ist Glyoxal (**2**). Swenson et al.²⁾, Hug et al.³⁾ sowie McGlynn et al.⁴⁾ beschreiben die Lichtabsorption dieses Chromophors im Rahmen semiempirischer Modelle. Bei der Kombination

zweier Carbonylgruppen treten die beiden freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome in gegenseitige Wechselwirkung. Durch Homokonjugation spalten sie in eine n_- - und eine n_+ -Kombination auf. Die n_- -Kombination wird allerdings nur geringfügig destabilisiert. Durch hyperkonjugative, symmetrieerlaubte Einmischung des zentralen σ -Orbitals wird andererseits die n_+ -Kombination energetisch stark angehoben. Daraus resultiert ein Orbitalschema (Abb. 1), das durch He(I)-Photoelektronenspektroskopie von Glyoxal (**2**) seine experimentelle Bestätigung fand⁵⁾.

Im UV-Vis-Spektrum von α -Diketonen findet man zumeist zwei Absorptionsbanden, eine langwellige im Bereich von 330 bis 600 sowie eine kurzwellige zwischen 250 und 350 nm. Die langwellige Bande wird dabei einem $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet. Werden die beiden Carbonylgruppen aus einer planaren Anordnung (mit dem Dihedralwinkel $\Theta_{\text{CO/CO}} = 0$ bzw. $= 180^\circ$) heraus gegeneinander verdreht, so resultiert eine hypsochrome Verschiebung der langwülligen Absorption. Dabei bleibt die Lage der n_+ - und n_- -Kombinationen von der Veränderung des Winkels zwischen den beiden Carbonylgruppen weitgehend unbeeinflusst. Insgesamt lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Wellenzahl des $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Übergangs und der Konformation des Dicarbonylchromophors ableiten. Eine ähnliche Korrelation, wie sie von Leonard und Mader⁶⁾ sowie Cefontain et al.⁷⁾ für gesättigte α -Diketone abgeleitet wurde, sollte prinzipiell auch für ungesättigte α -Diketone gültig sein⁸⁾.

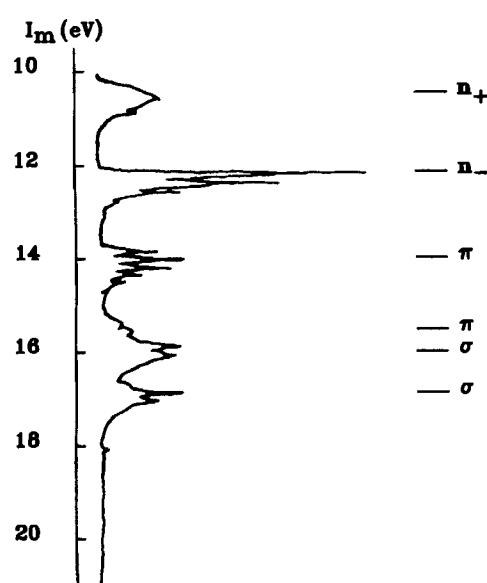
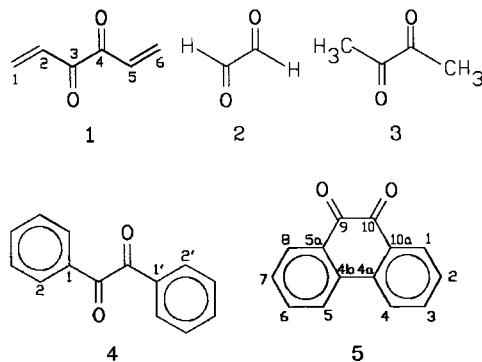


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektrum von Glyoxal (**2**) und Orbitalschema⁵⁾

Wir berichteten vor einiger Zeit über die Synthese offenkettiger, aliphatischer α -Diketone mit unsubstituierten Vinylgruppen, die bis dahin präparativ nicht zugänglich waren⁹. Stammverbindung dieses Molekültyps ist Divinylglyoxal (**1**), dessen elektronische und konformative Eigenschaften Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. Dabei wird auf Glyoxal (**2**), Biacetyl (**3**), Benzil (**4**) und Phenanthrenchinon (**5**) als Referenzverbindungen zurückgegriffen.



He(I)-Photoelektronenspektrum

Das He(I)-Photoelektronenspektrum von **1** zeigt drei Ionisierungssereignisse bei 9.32, 10.78 und 11.32 eV⁹. Die Intensitätsverteilung von 1:2:1 lässt darauf schließen, daß die Bande bei 10.78 eV im Einklang mit theoretischen Vorhersagen von zwei π -Ionisierungsvorgängen herröhrt. Diese werden im He(I)-PE-Spektrum nicht aufgelöst wiedergegeben. Die Ionisierungsbanden können aufgrund theoretischer Untersuchungen folgenden Orbitalen (Koopmans' Theorem) zugeordnet werden: 9.32 eV n_+ , 10.78 eV π_1 und π_2 , 11.32 eV n_- . Die Aufspaltung zwischen der n_+ - und n_- -Kombination bleibt dabei mit ca. 1.9 eV im üblichen Bereich⁴ (Abb. 2). In Tab. 1 sind experimentelle und berechnete Orbitalenergien einander gegenübergestellt.

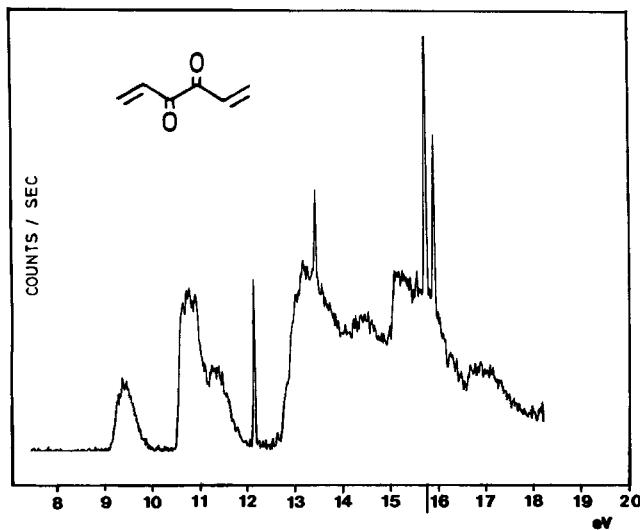


Abb. 2. He(I)-Photoelektronenspektrum von Divinylglyoxal (**1**)
Eichung: Xe, Ar

M. Bühl, R. Kramme, H.-D. Martin, B. Mayer, G. Nowack

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Ionisierungsenergien von **1** (Fehler ± 0.03 eV). Geometrieoptimierung: 4-31G Basissatz¹⁷. Ionisierungsenergien: HAM/3¹⁵

	I_m /eV, exp.	ε /eV, ber.
n_+	9.32	-9.29
π	10.78	-10.45 -10.49
n_-	11.32	-11.03

UV-Vis-Spektrum

Das UV-Vis-Spektrum (Cyclohexan) von **1** zeigt eine kurzwellige Absorption bei 237 nm ($\lg \varepsilon = 4.09$) und eine langwellige Absorption bei 477 nm ($\lg \varepsilon = 1.38$), die die gelbe Farbe verursacht. Die langwellige Bande ist dem $n_+ \rightarrow \pi_+^*$ -Übergang zuzuordnen (Abb. 3). In Acetonitril verschieben sich die Intensitäten der Feinstrukturmaxima, so daß ein Maximum bei 434 nm ($\lg \varepsilon = 1.28$) registriert wird⁹.

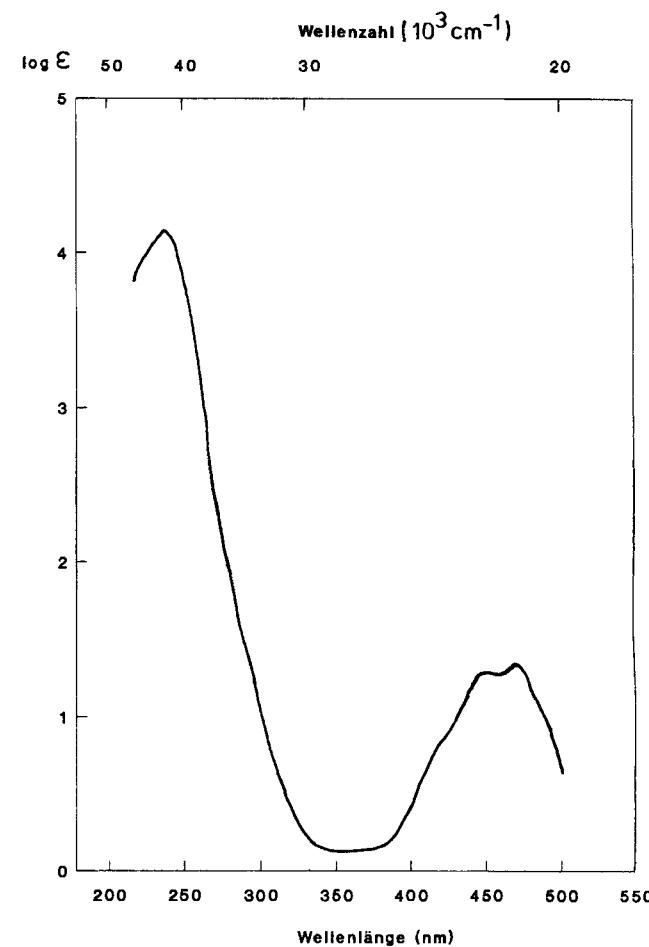


Abb. 3. UV-Vis-Spektrum von **1** (Cyclohexan)

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die ^{13}C - und ^{17}O -chemischen Verschiebungen von **1**, **4** und **5** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Das Signal bei $\delta = 133.1$ röhrt von $=\text{CH}_2$ her, das bei $\delta = 130.0$ ist dem $=\text{CH}$ -Kohlenstoff zuzuordnen. Ver-

Tab. 2. ^{13}C - (25 MHz, TMS, CDCl_3) und ^{17}O - (41 MHz, Dioxan, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$)-chemische Verschiebungen von **1**, **4** und **5** (δ -Werte)

		$\text{C}=\text{O}$ (^{13}C)	$\text{C}=\text{O}$ (^{17}O)
1	133.1	130.0	189.0
	C-1	C-2	545
4	131.9	130.2	195.4
	C-2	C-1	543
5	131.3	129.6	180.3
	C-8	C-8a	—

gleicht man den Wert des Signals des Carbonyl-C-Atoms, $\delta = 189.0$, mit den entsprechenden Literaturdaten für Benzil (**4**), $\delta = 195.4^{10}$, und Phenanthrenchinon (**5**), $\delta = 180.3^{22}$, so liegt die Verschiebung offensichtlich im Erwartungsbereich von α,β -ungesättigten 1,2-Diketonen. Das ^{17}O -Signal erscheint bei $\delta = 545^{12}$. In Benzil (**4**) weist der Carbonylsauerstoff eine chemische Verschiebung von $\delta = 543$ auf¹¹ (Tab. 2).

Ein Dipolmoment konnte bei **1** nicht nachgewiesen werden¹¹.

Infrarot-Spektrum

Das Infrarot-Spektrum von **1** zeigt die symmetrische $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung bei 1690 und die $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung bei 1600 cm^{-1} . Diesem Abstand beider Valenzschwingungen relativ zu einander entspricht bei α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen eine synperiplanare (*s-cis*) Anordnung von Vinyl- und Carbonylgruppe^{13,14}. Geht man davon aus, daß bei α,β -ungesättigten α -Diketonen eine ähnliche Abhängigkeit vorliegt, so würde aus dem IR-Spektrum von **1** auf eine analoge, d. h. eine synperiplanare Vinyl-Carbonyl-Konformation zu schließen sein (wie in Strukturformel **1** dargestellt).

Kraftfeld- und Quantenmechanische Rechnungen

Die Substitution der H-Atome in Glyoxal (**2**) durch Vinylgruppen lässt eine bathochrome Verschiebung des $n_+ \rightarrow \pi_+^*$ -Übergangs erwarten. Um die Größe dieses Effekts zu untersuchen, wurden zunächst die Orbitalenergien und langwelligen Übergänge von Glyoxal (**2**) und Biacetyl (**3**) als Referenzverbindungen theoretisch berechnet. Die Rechnungen wurden auf der Basis von ab-initio- (4-31G-Basisatz)¹⁷-optimierten Geometrien durchgeführt. Mit Hilfe dieser Ge-

Tab. 3. Experimentelle und berechnete erste Ionisierungsenergien von **1**, **2** und **3** sowie experimentelle und berechnete $n_+ \rightarrow \pi_+^*$ -Übergangsenergien. Geometrieoptimierung: 4-31G Basisatz¹⁷. Orbitalenergien: HAM/3¹⁵. Übergangsenergien: CNDO/S-CI (100 einfach angeregte Konfigurationen)¹⁶

	I_m/eV , exp.	$\epsilon(\text{HOMO}/\text{eV}, \text{ber.})$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}, n_+ \rightarrow \pi_+^*$ (cm^{-1})	exp.	ber.
1	9.32 ⁹)	—9.29	20964 ¹¹)	20661	
3	9.56 ⁹)	—9.65	22272 ⁷)	22075	
2	10.60 ⁹)	—10.70	21978 ²⁰)	21834	

metrien wurden anschließend mittels des HAM/3-Modells¹⁵ die HOMO-Orbitalenergien von **2** und **3** berechnet. Desgleichen wurde unter Verwendung des CNDO/S-CI-Programms¹⁶ das UV-Vis-Spektrum dieser Verbindungen simuliert (100 einfach angeregte Konfigurationen). Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 3 den experimentellen Meßwerten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Analoge Berechnungen wurden auch für Divinylglyoxal (**1**) durchgeführt (Tab. 3). Dabei wurde eine antiperiplanare Konformation der Diketo-Einheit ($\Theta = 180^\circ$) und eine synperiplanare Anordnung ($\Theta = 0^\circ$) von Vinyl- und Carbonylgruppe zugrundegelegt (d. h. C_{2h} -Symmetrie wie in Strukturformel **1**).

Zwei Vinylgruppen bewirken demnach eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Übergangs um 22 nm (1014 cm^{-1}) relativ zu Glyoxal (**2**) und um 28 nm (1308 cm^{-1}) relativ zu Biacetyl (**3**). Dies bedeutet aber, daß die für gesättigte α -Diketone aufgestellte Korrelationskurve⁷, aus der die Konformation abgeschätzt werden kann, auf α,β -ungesättigte α -Diketone *nicht* anwendbar ist. Sie kann allenfalls für eine erste grobe Abschätzung verwendet werden⁹. Die Konformation wird durch diese Kurve zu planar wiedergegeben. Es wurde daher versucht, eine analoge Funktion für α,β -ungesättigte α -Diketone rechnerisch zu simulieren. Zu diesem Zweck wurden verschiedene CO/CO-Konformationen von Biacetyl (**3**) als Beispiel für gesättigte Dione und Divinylglyoxal (**1**) unter Verwendung des 4-31G-Basisatzes¹⁷ optimiert und mit den so erhaltenen Geometrien CNDO/S-CI-Rechnungen ausgeführt. Die daraus erhaltenen Energien für den langwelligen Übergang der jeweiligen CO/CO-Konformation sind in Abb. 4 dargestellt.

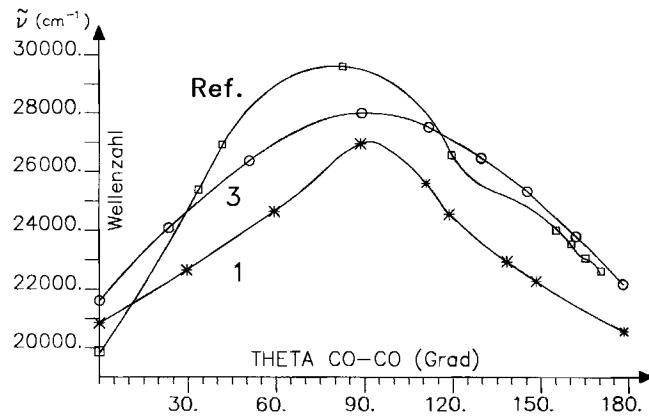


Abb. 4. Berechnete $n_+ \rightarrow \pi_+^*$ -Übergangsenergien (CNDO/S-CI, 100 einfach angeregte Konfigurationen)¹⁶ von **1** und **3** für verschiedene Dihedralwinkel $\Theta_{\text{CO/CO}}$. Geometrieoptimierung: 4-31G Basisatz¹⁷. Ref.: Experimentelle Abhängigkeit für gesättigte α -Diketone⁷. Längstwelliger Übergang als $F(\Theta_{\text{CO}} - \Theta_{\text{CO}})$

Es zeigt sich, daß die berechnete Kurve für Biacetyl (**3**) und die experimentelle Abhängigkeit für gesättigte α -Diketone (Referenz-Kurve) im Bereich zwischen 90 und 180° gut übereinstimmen⁷. Der für Divinylglyoxal berechnete Kurvenzug ist jedoch gegenüber der Funktion für gesättigte α -Diketone bathochrom verschoben. Das bedeutet, daß ein

α,β -ungesättigtes α -Diketon bei einer wesentlich stärkeren Verdrillung des zentralen CO/CO-Torsionswinkels die gleiche Übergangsgenergie besitzt wie ein gesättigtes α -Diketon in einer ungleich planarer Konformation des Dicarbonylchromophors. Die bathochrome Verschiebung resultiert dabei im wesentlichen aus einer Absenkung des LUMOs, des π_+^* -Orbitals, da sich die Lage des n_+ -HOMOs bei der Verdrillung nicht signifikant ändert.

Konformation von Divinylglyoxal (1)

Auf der Basis von Ab-initio-Rechnungen (STO-3G-Basisatz)¹⁷⁾ ergab sich, daß Divinylglyoxal (1) zwei stabile Konformere besitzt. In Tab. 4 sind die Strukturparameter dieser beiden Konformere aufgeführt.

Dabei erwies sich das Konformer mit einer synperiplanaren (*s-cis*)-Anordnung von Vinylgruppe und Carbonylgruppe als das energieärmere (Tab. 5).

Tab. 4. Strukturparameter der beiden Konformere von 1 (STO-3G-Optimierung)¹⁷⁾

Strukturparameter	$s\text{-}cis$	$(\Theta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}})$ $s\text{-}trans$
Bindungslänge (Å)		
$\text{C}_{\text{CO}}-\text{C}_{\text{CO}}$	1.558	1.562
$\text{C}=\text{O}$	1.224	1.224
$\text{C}_{\text{CO}}-\text{C}_{\text{sp}^2}$	1.513	1.517
$\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$	1.312	1.312
Bindungswinkel (°)		
$\text{O}=\text{C}-\text{C}_{\text{CO}}$	120.89	120.78
$\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}=\text{O}$	123.43	121.04
$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}$	122.21	125.75
Dihedralwinkel (°)		
$\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	180.00	140.00
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	0.16	173.63

Tab. 5. Totalenergien (kcal mol⁻¹) der beiden Konformere von 1 (STO-3G-Rechnung)¹⁷⁾ mit anschließender Single-Point-Rechnung unter Verwendung größerer Basissätze¹⁷⁾

Basissatz	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	ΔE (kcal mol ⁻¹)
STO-3G	-235612.25	-235608.12	4.13
3-21G	-237352.46	-237345.22	7.24
4-31G	-238331.60	-238325.90	5.70
6-31G	-238579.06	-238573.95	5.11

Tab. 6. Vergleich des a) mit MMP1¹⁸⁾ unter Hinzufügung zusätzlicher Parameter (Tab. 8)^{11,19)} berechneten Konformers von Benzil (4) mit b) den Elektronenbeugungsdaten von 4²¹⁾

	$\text{C}_{\text{CO}}-\text{C}_{\text{CO}}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}_{\text{CO}}-\text{C}_{\text{sp}^2}$	$\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$	$\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	
a	1.54	1.22	1.48	1.40	116.9	173.0	MMP1
b	1.54	1.22	1.48	1.40	116.9	170.1	²¹⁾

Um zu untersuchen, ob noch weitere stabile Konformere existieren, wurde ein Ausschnitt aus der Potentialhyperfläche von Divinylglyoxal (1) berechnet (Abb. 5).

Aus Gründen der Rechenzeit wurde das MMP1-Programm¹⁸⁾ verwendet, dessen Grundparametrisierung durch zusätzliche Parameter^{11,19)} ergänzt wurde (Tab. 8). Diese zusätzlichen Parameter waren zuvor mit gutem Erfolg an Benzil (4) getestet worden. Es gelang mit ihnen, die von Shen und Hagen mittels Elektronenbeugung bestimmte Konformation von Benzil (4) in der Gasphase²¹⁾ gut zu reproduzieren. Berechnete und experimentelle Geometriedaten von 4 sind einander in Tab. 6 gegenübergestellt.

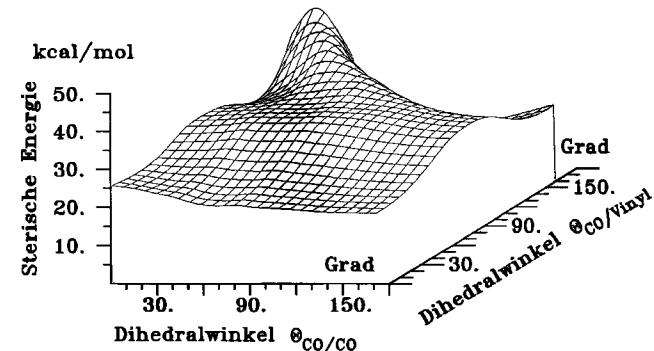


Abb. 5. Ausschnitt aus der Potentialhyperfläche von 1 (MMP1-Rechnungen¹⁸⁾ mit speziellen Parametern aus Tab. 8)

Die Ergebnisse dieser Kraftfeldrechnungen an 1 sind im Einklang mit den Ab-initio-Rechnungen. Der Ausschnitt aus der Hyperfläche zeigt zwei Minima an sterischer Energie. Dabei ist auch hier das Konformer mit einer synperiplanaren (*s-cis*) Anordnung von Vinylgruppe und Carbonylgruppe das energieärmere. Somit stehen die Ergebnisse beider Rechenverfahren nicht im Widerspruch zu der Dipolmomentmessung, da dieses stabilste Konformer wegen seiner C_{2h} -Symmetrie kein Dipolmoment aufweisen kann.

Hinsichtlich der Molekülparameter besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der MMP1-Rechnung und denjenigen unter Verwendung der Split-Valence-Basissätze (Tab. 7).

Tab. 7. Strukturparameter des stabilsten Konformers von 1. Vergleich der Geometrien auf der Basis von MMP1¹⁸⁾ (Tab. 8)^{11,19)} mit den Ergebnissen unter Verwendung der Basissätze 3-21G, 4-31G und 6-31G¹⁷⁾

Strukturparameter	MMP1 ¹⁸⁾ + Tab. 8	3-21G	4-31G	6-31G
Bindungslänge (Å)				
$\text{C}_{\text{CO}}-\text{C}_{\text{CO}}$	1.52	1.52	1.52	1.52
$\text{C}=\text{O}$	1.22	1.22	1.22	1.22
$\text{C}_{\text{CO}}-\text{C}_{\text{sp}^2}$	1.47	1.47	1.47	1.47
$\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$	1.35	1.33	1.32	1.33
Bindungswinkel (°)				
$\text{O}=\text{C}-\text{C}_{\text{CO}}$	118.5	118.9	118.8	118.7
$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{C}_{\text{CO}}=\text{O}$	117.9	123.7	123.9	123.8
Dihedralwinkel (°)				
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$				
$\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$				
Die Optimierungen führten zu einer effektiven C_{2h} -Symmetrie mit synperiplanarer Vinyl-Carbonyl-Konformation (vgl. Strukturformel 1)				

Die Höhe der Rotationsbarriere für die Drehung um die zentrale CO/CO-Bindung wurde aus Ab-initio-Rechnungen unter Verwendung des 6-31G-Basisatzes¹⁷⁾ sowie auf der Basis von MMP1-Rechnungen für beide Konformere bestimmt. Sie beträgt für die Drehung aus einer antiperiplanaren in eine synperiplanare CO/CO-Konformation des Dicarbonylchromophors 10.2 kcal mol⁻¹ (6-31G-Basisatz) bzw. 8.9 kcal mol⁻¹ (MMP1-Rechnung unter Verwendung der Parameter in Tab. 8^{11,19)}).

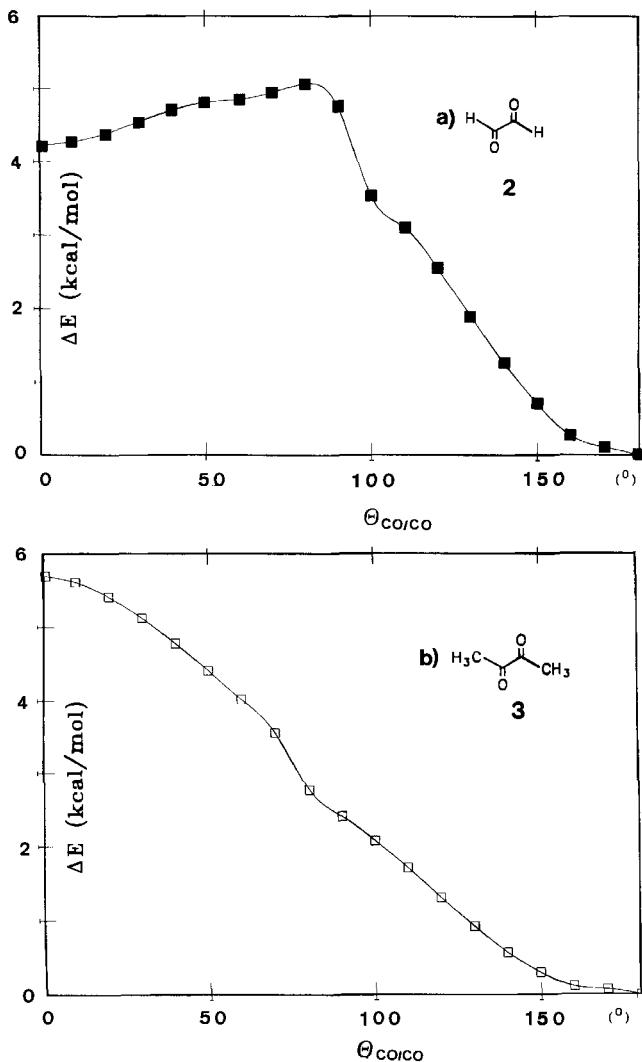


Abb. 6. Rotationsbarriere von Glyoxal (2) (a) und Biacetyl (3) (b), MMP1¹⁸⁾-Rechnungen unter Verwendung der Parameter von Tab. 8^{11,19)}

Kraftfeldrechnungen unter Verwendung des MMP1-Programms und der Parameter von Tab. 8 ermöglichen andererseits auch bei gesättigten α -Diketonen gute Ergebnisse. So wurde gegenüber früheren Resultaten bei der Berechnung der Rotationsbarriere für eine Drehung um die zentrale CO/CO-Bindung von Glyoxal (2) und Biacetyl (3) (Abb. 6a und b) eine bessere Übereinstimmung von theoretischem Ergebnis und Experiment erzielt²⁰⁾.

Tab. 8. Zusätzliche Parameter für MMP1¹⁸⁾-Rechnungen

Bindungswinkel Typ	Kraftkonstante k_{Θ} (mdyn Å rad ⁻²)	Gleichgewichts- winkel Θ (°)	
3-3-5	0.40	113.00	
1-2-2	0.50	121.70	
2-3-3	0.60	116.00	
3-3-7	0.50	121.00	
Torsionswinkel Typ	Torsionsparameter (kcal mol ⁻¹) V_1	Torsionsparameter (kcal mol ⁻¹) V_2	Torsionsparameter (kcal mol ⁻¹) V_3
2-3-3-2	0.0	6.0	0.0
7-3-3-2	0.0	6.0	0.0
7-3-3-7	0.0	6.0	0.0
2-2-3-3	0.91	10.38	0.91
5-2-3-3	0.91	10.38	0.91

Atomtyp: 1 = C_{sp³}, 2 = C_{sp²}, 3 = C_{C=O}, 5 = H, 7 = O_{C=O}.

Schlußfolgerung

Divinylglyoxal (1), als einfaches α,β -ungesättigtes α -Diketon, weist zwei stabile Konformere auf. Das eine zeigt eine synperiplanare (*s-cis*) Konformation von Vinylgruppe und Carbonylgruppe, im anderen sind diese Molekülteile anti-periplanar (*s-trans*) angeordnet. Bedingt durch die sterischen Wechselwirkungen eines Vinyl-H-Atoms mit dem β -Carbonylsauerstoff besitzt das zweite, transoide Konformer einen verdrillten Dicarbonylchromophor, während das erste faktisch völlig planar ist. Dieses Ergebnis konnte sowohl auf der Basis von Ab-initio-Rechnungen (STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G) als auch unter Verwendung des erweiterten MMP1-Programms erzielt werden. Beide Rechenverfahren postulieren eine größere Stabilität für das Konformer mit der synperiplanaren Anordnung von Vinyl- und α -Carbonylgruppe. Dieses Ergebnis wird gestützt durch das Fehlen eines Dipolmomentes von Divinylglyoxal (1). Das Konformer mit der antiperiplanaren Anordnung von Vinyl- und α -Carbonylgruppe besitzt hingegen einen verdrillten Dicarbonylchromophor, was zwingend ein messbares Dipolmoment erzeugen müßte (Wert nach STO-3G-Rechnung: 1.32 D). Die spektroskopischen Untersuchungen weisen in die gleiche Richtung, wenngleich ihre Ergebnisse nur qualitativ verwendet werden können. Geht man davon aus, daß bei α,β -ungesättigten α -Diketonen eine ähnliche Abhängigkeit der Lage der C=O- und C=C-Valenzschwingung relativ zueinander vorliegt wie bei α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen, so kann aus dem Abstand beider Banden von ca. 90 cm⁻¹ ebenfalls auf eine synperiplanare (*s-cis*) Anordnung von Vinylgruppe und α -Carbonylgruppe geschlossen werden. Die ¹³C-NMR-Untersuchungen stehen nicht im Widerspruch zu dieser These. Phenanthrenchinon (5) besitzt mit $\delta = 180.3$ eine kleinere chemische Verschiebung als Benzil (4) mit $\delta = 195.4$. Benzil weist aber einen verdrillten Dicarbonylchromophor auf mit $\Theta_{CO/CO} = 116^\circ$. Daraus könnte man folgern, daß 1 mit $\delta = 189.0$ einen planareren Dicarbonylchromophor besitzt als Benzil, was wiederum für eine synperiplanare Anordnung von Vinylgruppe und Carbonylgruppe spricht. Dies wird gestützt durch Modellrechnungen an verschiedenen Konformationen von Divinylgly-

oxal (1). Diese wurden mit dem 6-31G-Basissatz geometri- optimiert und anschließend die ^{13}C -chemischen Verschie- bungen der Carbonyl-Kohlenstoffatome mittels der IGLO- Methode^{23,24)} unter Verwendung der Basis II²⁴⁾ berechnet. Die so ermittelten theoretischen ^{13}C -chemischen Verschie- bungen stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten für Phenanthrenchinon (5), Benzil (4) und Divinylglyoxal (1) überein (Abb. 7).

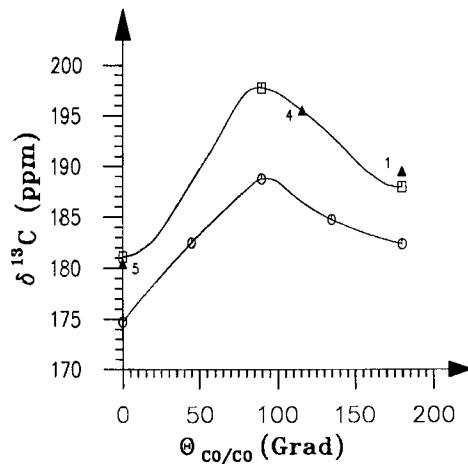


Abb. 7. Berechnete (IGLO) ^{13}C -chemische Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome von 1 und 2 für verschiedene fixierte Di- hedralwinkel $\Theta_{\text{CO/CO}}$. 1 (□): IGLO Basis II für C, O, Basis DZ für H; Geometrieeoptimierung: 6-31G¹⁷⁾. 2 (○): IGLO Basis II für C, H, O; Geometrieeoptimierung: 6-31G*¹⁷⁾. Ref.: experimentelle ^{13}C - chemische Verschiebungen von 1, 4 und 5 (▲). Die durchgezogenen Linien dienen der Unterstützung der Augen

Die theoretische Berechnung des UV-Vis-Spektrums von 1 weist ebenfalls in diese Richtung. Für die langwellige Ab- sorption von 477 nm kann aus der berechneten Korrela- tionskurve ein Wert für $\Theta_{\text{CO/CO}}$ von ca. 180° abgelesen werden.

Faßt man alle theoretischen und experimentellen Ergeb- nisse zusammen, so kann die stabilste Konformation von Divinylglyoxal (vgl. Formel 1) als ausreichend gesichert gel- ten. Auf ihrer Basis konnte nun gezeigt werden, daß Vinylgruppen in Konjugation zu der α -Diketogruppierung des Glyoxals (2) zu einer bathochromen Verschiebung des $n_{\perp} \rightarrow \pi_{\perp}^*$ -Überganges von ca. 10 nm (500 cm⁻¹) pro Vinyl- gruppe führen. Dies hat zur Konsequenz, daß ein CO/CO- tordiertes α, β -ungesättigtes α -Diketon die gleiche Über- gangsenergie aufweisen kann wie ein gesättigtes α -Diketon mit einem wesentlich CO/CO-planarer Dicarbonylchromophor.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die finanzielle Unter- stützung dieser Arbeit sowie für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Die Synthesevorschrift für 1 wurde bereits mitgeteilt⁹⁾.

Dipolmomentmessungen an Divinylglyoxal (1): Die ver- wendete Apparatur besteht aus: 1. Dipolmeter Typ DM 01 der Fa. WTW. 2. Meßzelle (Eigenbau, Institut für Physikalische Chemie, Univer-

M. Bühl, R. Kramme, H.-D. Martin, B. Mayer, G. Nowack

sität Mainz). 3. Trocknungs U-Rohr mit Molekularsieb. 4. N₂- Bombe (99.996% N₂). 5. Temperaturregleinheit (mehrere Thermostaten, Regeler und Relais der Fa. Lauda). — Lösungsmittel Hexan (Uvasol-Qualität), Cyclohexan (reinst).

Meßzelle und die entsprechenden Teile des Dipolmeters DM 01 befinden sich ständig in einem Trockenschrank; zur Messung werden sie in einem geschlossenen Gefäß abgekühlt, um das Konden- sieren von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Der Temperaturregel- kreislauf wird ca. 1 h vor Meßbeginn eingeschaltet, um eine Mes- sung bei konstanter Temperatur zu gewährleisten. Das Molekular- sieb wird in diesem speziellen Fall extra getrocknet, d. h. einen Tag auf 300°C im Hochvakuum erhitzt. Das U-Rohr wird besonders gereinigt, ausgeheizt, und die Schläife werden neu gefettet.

Meßvorgang: Das Lösungsmittel (Hexan, s.o.) wurde schnell in die Apparatur verbracht, um einen Feuchtigkeitseintritt in die Meß- zelle möglichst zu vermeiden. Es befand sich damit in einer ab- geschlossenen Apparatur unter getrocknetem Stickstoff. Sodann wurde das Lösungsmittel bis zur Konstanz der abgelesenen Skalenteile vermessen. Anschließend wurde es gegen eine 1proz. Lösung von Divinylglyoxal (1) in Hexan ausgetauscht. Der Meßvorgang erfolgte in Analogie zum reinen Lösungsmittel. Die gemessenen Skalenteile des Lösungsmittels wurden anschließend von denen der Lösung abgezogen. Es resultierte keine Differenz.

CAS-Registry-Nummern

1: 104910-78-3 / 2: 107-22-2 / 3: 431-03-8 / 4: 134-81-6 / 5: 84-11-7

- ¹⁾ Herr Professor Siegfried Hünig zum 70. Geburtstag gewidmet.
- ²⁾ J. R. Swenson, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 2331.
- ³⁾ W. Hug, J. Kuhn, J. Seibold, H. Labhart, G. Wagniere, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 1451.
- ⁴⁾ D. Dougherty, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5597.
- ⁵⁾ K. Kimura, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He(I) Photoelektron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halsted Press, New York 1981.
- ⁶⁾ N. J. Leonard, D. M. Mader, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5388.
- ⁷⁾ H. Cerdontain, P. L. Verheijdt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 1541.
- ⁸⁾ N. J. Leonard, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 484.
- ⁹⁾ R. Kramme, H. D. Martin, B. Mayer, R. Weimann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1116.
- ¹⁰⁾ G. A. Olah, J. L. Grant, P. W. Westermann, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2102.
- ¹¹⁾ R. Kramme, *Dissertation*, Univ. Düsseldorf, 1990.
- ¹²⁾ R. Weimann, *Dissertation*, Univ. Düsseldorf, 1990.
- ¹³⁾ R. Mecke, K. Noack, *Chem. Ber.* **93** (1960) 210.
- ¹⁴⁾ H. J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *Angew. Chem.* **94** (1982) 648; *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 639; M. Spickermann, D. Bougeard, H. J. Oelichmann, B. Schrader, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **54** (1980) 301.
- ¹⁵⁾ L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindblom, *Chem. Phys. Lett.* **52** (1977) 63, 69, 72.
- ¹⁶⁾ J. Del Bene, H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 1807.
- ¹⁷⁾ STO-3G-Basissatz: W. J. Hehre, J. A. Pople, R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2657; 4-31G-Basissatz: R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *ibid.* **54** (1971) 724; 6-31G-Basissatz: R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *ibid.* **56** (1972) 2257; 6-31G*- Basissatz: P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **28** (1973) 213.
- ¹⁸⁾ N. L. Allinger, J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3893.
- ¹⁹⁾ N. L. Allinger, T. Liljefors, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2745; St. Röver, *Dissertation*, Univ. Düsseldorf, 1988.
- ²⁰⁾ R. Isaksson, T. Liljefors, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 1351.
- ²¹⁾ K. Hagen, Q. Shen, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 1357.
- ²²⁾ T. A. Albright, W. J. Freeman, *Org. Magn. Reson.* **9** (1977) 75.
- ²³⁾ W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **19** (1980) 193.
- ²⁴⁾ W. Kutzelnigg, M. Schindler, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1919.

[272/90]