

Darstellung von Cyclohexadienonen, III¹⁾

Synthese und Eigenschaften von (Phenylseleno)cyclohexenonen und deren Überführung in Cyclohexadienone

Hans Plieninger* und Walter Gramlich

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 13. September 1977

Verschiedenartig 4,4-disubstituierte 2-Cyclohexen-1-one (**1**) lassen sich mit Benzolselenylchlorid in die entsprechenden 6-Phenylseleno-2-cyclohexen-1-one (**3**) überführen, deren spektroskopische Eigenschaften beschrieben werden. Die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid liefert in guten Ausbeuten die 2,5-Cyclohexadien-1-one (**5**).

Preparation of Cyclohexadienones, III¹⁾

Synthesis and Properties of (Phenylseleno)cyclohexenones and their Transformation to Cyclohexadienones

Various 4,4-disubstituted 2-cyclohexen-1-ones (**1**) are transferred with benzeneselenenyl chloride to the corresponding 6-phenylseleno-2-cyclohexen-1-ones (**3**), which are characterized by spectral data. Reaction with hydrogen peroxide leads to 2,5-cyclohexadien-1-ones (**5**) with good yields.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über 2,5-Cyclohexadien-1-one waren wir an einem Syntheseverfahren interessiert, das 4,4-disubstituierte 2,5-Cyclohexadienone unter nahezu neutralen Bedingungen bei niedrigen Temperaturen in hohen Ausbeuten lieferte.

2,5-Cyclohexadienone werden aus den entsprechenden Enonen meist durch Bromierungs-Dehydrobromierungsreaktionen²⁾ oder durch Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon(DDQ)^{3,4)}, Palladiumchlorid⁵⁾ oder Selendioxid^{6,7)} erhalten. Jede dieser Methoden arbeitet bei mindestens 80°C mit teilweise Säurezusatz als Katalysator, was bei einigen der von uns untersuchten Verbindungen zu Zersetzungsprodukten führte. Daneben waren bei beinahe allen Methoden selbst nach sehr langer Reaktionszeit noch geringe Mengen an unumgesetztem Enon vorhanden, das sich nicht abtrennen ließ. Die Entdeckung von Jones, Mundy und Whitehouse⁸⁾, daß sich Selenoxide bei niedrigen Temperaturen in Olefine überführen lassen und die in

¹⁾ II. Mittel.: H. Plieninger, L. Arnold und W. Hoffmann, Chem. Ber. **98**, 1765 (1965).

²⁾ K. L. Cook und A. J. Waring, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 529.

³⁾ V. P. Vitullo, J. Org. Chem. **35**, 3976 (1970).

⁴⁾ J. N. Marx, J. C. Argyle und L. R. Norman, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2121 (1974).

⁵⁾ B. Bierling, K. Kirschke und H. Oberender, J. Prakt. Chem. **314**, 170 (1972).

⁶⁾ H. E. Zimmermann, R. W. Binkley, J. J. McCullough und G. A. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6589 (1967).

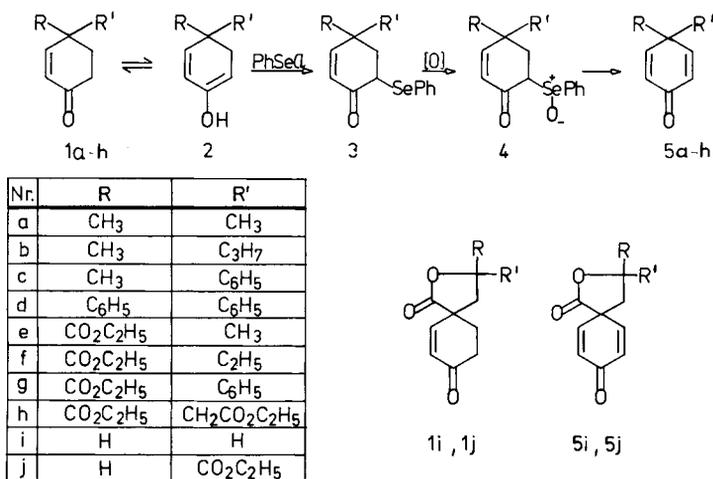
⁷⁾ H. Alper und J. T. Edward, J. Organomet. Chem. **16**, 342 (1969).

⁸⁾ D. N. Jones, D. Mundy und R. D. Whitehouse, J. Chem. Soc. D **1970**, 86.

der Folgezeit zahlreich erschienenen Anwendungen dieser Methode zur Synthese α,β -ungesättigter Ester⁹⁾, Lactone¹⁰⁾, Nitrile¹¹⁾ und Ketone^{12,13)} veranlaßte uns, dieses Verfahren auch auf die Synthese der kreuzkonjugierten Ketone anzuwenden.

Nach Schema 1 gelang es, die aufgeführten 4,4-disubstituierten 2-Cyclohexen-1-one **1a–h** und die beiden Enonlactone **1i** und **1j** in die entsprechenden Dienone **5a–h** sowie **5i** und **5j** zu überführen.

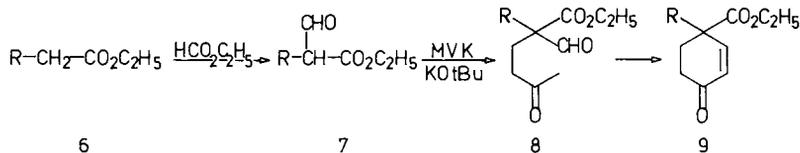
SCHEMA 1



Herstellung der 2-Cyclohexen-1-one 1

Das grundsätzliche Syntheseprinzip der Cyclohexenone **1a–h** sowie **1j** beruht auf einer in Schema 2 aufgezeigten Robinson-Cyclisierungssequenz (MVK = Methylvinylketon).

SCHEMA 2



⁹⁾ H. J. Reich, I. L. Reich und J. M. Renga, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5813 (1973).

¹⁰⁾ K. B. Sharpless, R. F. Lauer und A. Y. Teranishi, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6137 (1973).

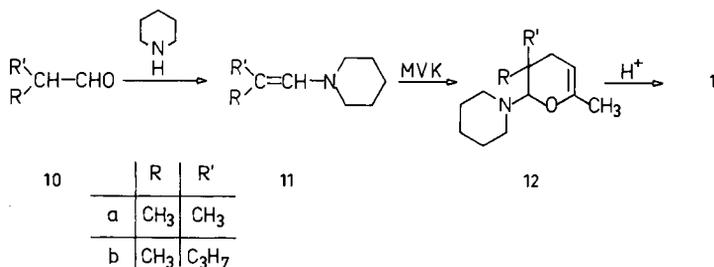
¹¹⁾ D. N. Brattesani und C. H. Heathcook, Tetrahedron Lett. **1974**, 2279.

¹²⁾ H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5434 (1975).

¹³⁾ K. B. Sharpless, K. M. Gordon, R. F. Lauer, D. W. Patrick, S. P. Singer und M. W. Young, Chem. Scr. **8A**, 9 (1975).

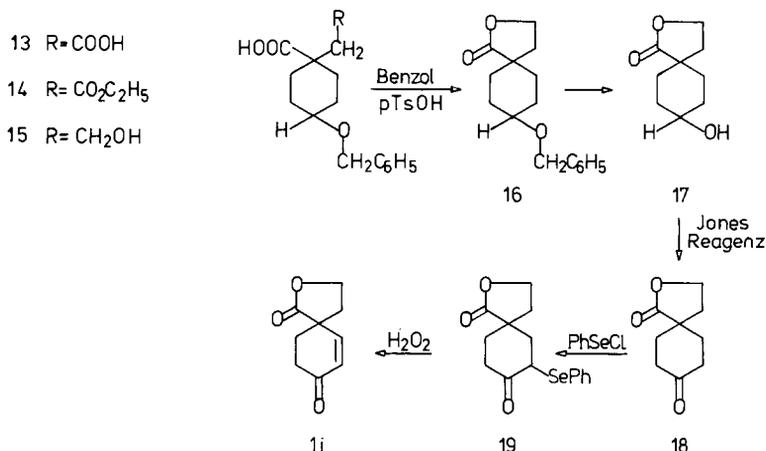
Die Enone **1c** und **1d** wurden ohne Isolierung der Formylstufe **7** dargestellt¹⁴⁾, während diese bei den Enonen **1e–g** isoliert werden mußte. **1a** sowie das noch nicht beschriebene **1b** ließen sich auf dem Enamin-Weg¹⁵⁾ erhalten (Schema 3).

SCHEMA 3



Durch zusätzliche Reinigung gegenüber der Originalvorschrift¹⁶⁾ ließ sich das Enon **1j** kristallin erhalten. Das unsubstituierte Spirolacton **1i** konnte, ausgehend vom *cis/trans*-Isomerenmischung **13**, auf dem in Schema 4 skizzierten Weg synthetisiert werden.

SCHEMA 4



Synthese und Eigenschaften der 6-Phenylseleno-2-cyclohexen-1-one **3**

α -(Phenylseleno)carbonylverbindungen¹⁷⁾ werden meist aus einer α -Bromcarbonylverbindung mit nucleophilen Selenat-Anionen¹⁸⁾ oder aus dem bei -78°C mittels Lithiumdiisopropylamid leicht zugänglichen Lithiumenolat mit den elektrophilen Selenreagenzien Benzolselenylchlorid

¹⁴⁾ H. E. Zimmermann und G. Jones, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2753 (1970).

¹⁵⁾ Y. Chan und W. W. Epstein in Org. Synth. **53**, 48 (1973).

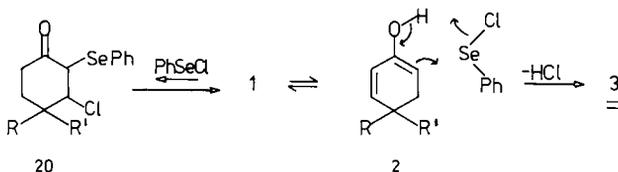
¹⁶⁾ H. Plieninger, G. Ege, R. Fischer und W. Hoffmann, Chem. Ber. **94**, 2106 (1961).

¹⁷⁾ Vgl. Herst. von α -Thiocarbonylverbindungen: D. Seebach und M. Teschner, Chem. Ber. **109**, 1601 (1976).

¹⁸⁾ K. B. Sharpless und R. F. Lauer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2697 (1973).

oder -bromid hergestellt. Für unser Problem geeigneter erschien uns eine von *Sharpless* benutzte Variante¹³⁾, bei der die Carbonylverbindung direkt mit Benzolselenenylchlorid (Benzolselenenylbromid ist hier ungeeignet) umgesetzt wird.

SCHEMA 5



Die 4,4-disubstituierten 2-Cyclohexenone **1a–j** reagierten nach Schema 5 über ihre Enolform **2** unter HCl-Abspaltung zu den Enonseleniden **3a–j**. Zwar sind Additionen von Alkyl- und Arylselenenylchloriden an CC-Doppelbindungen beschrieben^{19, 20)}, doch sollte wegen der meist nur geringen Stabilität dieser Addukte und wegen der konjugierten Carbonylgruppe die Elektronendichte an der Doppelbindung so erniedrigt sein, daß die Geschwindigkeit der Addition des elektrophilen Benzolselenenylchlorids an die enolische Doppelbindung diejenige an die enonische Doppelbindung übertrifft. Bei unseren Versuchen konnten wir nur bei großen Überschüssen an Selenreagenz ¹H-NMR-spektroskopisch und im Massenspektrum Additionsprodukte wie **20** nachweisen. Bei einem zu großen Überschuß an Selenreagenz kann auch als weitere Nebenreaktion über eine erneute Enolisierung die Bildung von 6,6-Bis(phenylseleno)-2-cyclohexen-1-onen eintreten. Die Geschwindigkeit der Bildung der Enonselenide **3** stellt ein indirektes Maß für die Enolisierung von **1** nach **2** dar.

Tab. 1. Reaktionszeiten und präparative Ausbeuten [%] bei der Synthese **1a–j** → **3a–j** → **5a–j**

	Reakt.-Zeit (h) 1 → 3 ^{a)}	Ausb. 3 (zurück- gewonnenes 1)	Zeit für Oxid. in h (°C)	Ausb. 5 (%) ^{b)}	früh. Methode Lit. zit. in ()
a	2.5	69 (20)	1 (20)	75	SeO ₂ (7 ¹⁾)
b	3	70 (18)	1.5 (20)	85	—
c	5	72 (5)	2 (15)	92	DDQ (14 ⁴⁾)
d	22	80 (7)	3.5 (15)	86	SeO ₂ (21 ¹⁾)
e	2.5	70 (10)	1.5 (20)	85	SeO ₂ , DDQ (4 ⁴⁾)
f	4	73 (8)	2 (15)	78	SeO ₂ , DDQ (4 ⁴⁾)
g	3.5	68 (20)	2 (10)	83	SeO ₂ , DDQ (4 ⁴⁾)
h	4.5	65 (25)	1.5 (20)	75	SeO ₂ , DDQ (22 ²⁾)
i	7	62 (25)	1.5 (5)	87	—
j	6	70 (15)	2.5 (10)	82	— ^{c)}

^{a)} Alle Versuche wurden mit 1.5 mmol Enon **1** und 1.13 Moläquivalenten Benzolselenenylchlorid in absol. Ethylacetat durchgeführt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die nach Säulenchromatographie isolierten Mengen (%).

^{b)} 1.5 mmol **3**, 3.5facher Überschuß an 30proz. H₂O₂.

^{c)} Nur sehr verunreinigt mit 3% Ausbeute beschrieben.

¹⁹⁾ K. B. *Sharpless* und R. F. *Lauer*, J. Org. Chem. **39**, 429 (1974).

²⁰⁾ D. G. *Garrett* und G. H. *Schmid*, Can. J. Chem. **52**, 3599 (1974).

Der Verlauf der Umsetzung der Enone **1** zu den Enonseleniden **3** mit Benzolselenylchlorid läßt sich gut $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. Die sehr lange Reaktionszeit des 4,4-Diphenyl-Enons **1d** ist auf die durch die beiden großen Phenylreste bewirkte stärkere Fixierung des Cyclohexenongerüsts zurückzuführen, was die Enolisierungsgeschwindigkeit stark vermindert. Die bei der Umsetzung von **1** mit Benzolselenylchlorid immer auftretende Induktionsperiode, die derjenigen bei Bromierungen von Ketonen entspricht, läßt sich ebenso $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch erkennen.

Entscheidend für das gesamte Syntheseverfahren war die Tatsache, daß sich die Enonselenide **3** von dem bei der Hydrolyse entstehenden Diphenyldiselenid und dem noch vorhandenen Edukt **1** säulenchromatographisch abtrennen ließen. Sind die beiden Reste in 4-Stellung von **3** unterschiedlich, so existieren vier Stereoisomere (2 Enantiomerenpaare), die sich chromatographisch nicht trennen lassen.

Die von uns synthetisierten Verbindungen vom Typ **3** sind mit Ausnahme der beiden phenylsubstituierten Derivate **3c** und **3d** gelbe Öle, die sich bei Raumtemperatur an der Luft langsam unter teilweiser Oxidation und Rückspaltung zersetzen. Da sie letzte Lösungsmittelreste hartnäckig festhielten, konnte nur vom kristallinen **3d** eine richtige Elementaranalyse erhalten werden. Die elementare Zusammensetzung der restlichen Enonselenide wurde durch hochaufgelöste Massenspektren gesichert. Die Enonselenide sind etwas weniger polar als die entsprechenden Enone, was sich chromatographisch in größeren R_F -Werten ausdrückt.

Ihre *UV-Spektren* zeigen eine teilweise Überlagerung der kurzwelligen Bande des Phenylselenochromophors²³⁾ mit der K-Bande des Cyclohexenonchromophors. Diese K-Bande ist bei allen untersuchten Enonseleniden **3a–j** gegenüber der entsprechenden Enone **1** um 5–10 nm hypsochrom verschoben. Die Keton-Carbonylbande der Enonselenide ist in ihren *IR-Spektren* im Vergleich zu den entsprechenden Enonen **1** bis zu 15 cm^{-1} nach kürzeren Wellenzahlen verschoben. Der Betrag dieser Verschiebung hängt hauptsächlich von der Größe der sich in 4-Stellung des Cyclohexenon-Ringes befindlichen Reste R und R' ab (siehe Exp. Teil). Die C–Se-Valenzschwingungen konnten aufgrund der geringen Intensität nicht sicher zugeordnet werden.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der olefinischen Protonen der Enone **1a–j** und Enonselenide **3a–j** (Angegeben sind die Dublettzentren δ_A und δ_B . TMS: $\delta = 0$)^{a)}

	Enon 1				Enonselenid 3						
	δ_A	δ_B	δ_A	δ_B	δ_A	δ_B	δ_A	δ_B			
a	5.84	6.70	f	6.0	6.98	a	5.90	6.68	f	6.1	6.82
b	5.88	6.78	g	6.25	7.45	b	5.96	6.72	g	6.28	– ^{b)}
c	6.13	6.95	h	6.05	7.06	c	6.23	7.03	h	6.3	7.2
d	6.23	7.38	i	6.12	6.75	d	6.32	– ^{b)}	i	6.18	6.62
e	5.98	6.9	j	6.13	6.72	e	6.05	6.8	j	6.2	6.63

^{a)} Alle Messungen als 0.4 M Lösungen von **3** in CDCl_3 .

^{b)} Durch zufällige Überlappung mit Aromaten-Protonen nicht zu bestimmen.

²¹⁾ H. E. Zimmermann und D. J. Schuster, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4527 (1962).

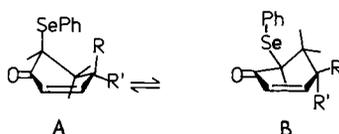
²²⁾ H. Plieninger, G. Ege, H. J. Grasshoff, G. Keilich und W. Hoffmann, Chem. Ber. **94**, 2115 (1961).

²³⁾ K. Bowden und E. A. Brande, J. Chem. Soc. **1952**, 1068.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der 6-Phenylseleno-2-cyclohexen-1-one **3** zeigen ähnlich wie die Ausgangsenone **1** für die olefinischen Protonen an den C-Atomen 2 und 3 (δ_A und δ_B) je ein Dublett (AB-System) mit Werten der Kopplungskonstanten zwischen 10 und 11 Hz²⁴⁾.

Im Unterschied zu den entsprechenden Enonen ist in den Enonseleniden **3** der Abstand zwischen den beiden Dublettzentren etwas verringert, wie aus Tab. 2 hervorgeht.

In den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Enonselenide **3c** und **3e-j** zeigen die beiden diastereomeren Formen eine um 0.01 bis 0.02 ppm verschiedene chemische Verschiebung des olefinischen AB-Systems, jedoch wurde aufgrund der geringen Differenz auch hier der Mittelpunkt der beiden doppelten Dubletts angegeben.

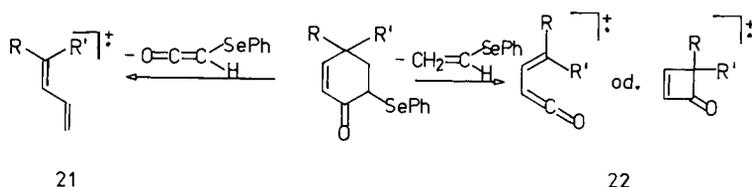


Von den beiden möglichen konformeren Formen **A** und **B** werden die Enonselenide die Form **B** mit der Phenylselenogruppe in der pseudoäquatorialen Lage bevorzugen, da es in der konformeren Form **A** zu erheblicher sterischer Wechselwirkung mit den Resten in 4-Stellung des Ringes kommen kann.

Massenspektren von **3a-j**

Alle untersuchten Enonselenide zeigten Molekül-Ionen, die exakt vermessen werden konnten. In unterschiedlichem Ausmaß spalteten alle Verbindungen (Phenylseleno)ethen ab, eine Fragmentierung, die formal einer Retro-Diels-Alder-Spaltung entspricht. Die elementare Zusammensetzung der hierbei erhaltenen Fragment-Ionen **22** wurde durch exakte Massenmessung gesichert. Die Abspaltung von (Phenylseleno)keten erfordert eine Umlagerung, da die Spaltung einer vinyllischen Bindung energetisch ungünstig ist²⁵⁾. Dieser Spaltungstyp wurde nur bei den beiden Enonseleniden **3c** und **3d** in höherer Intensität beobachtet, da bei diesen Verbindungen die entsprechenden Fragment-Ionen **21** durch Phenylreste stabilisiert sind.

SCHEMA 6



Das Auftreten der Ionen von Selenophenol und Diphenyldiselenid in fast allen Spektren ist ein Zeichen für die thermische Labilität der Enonselenide. Probenverunreinigungen wurden durch UV-Analyse ausgeschlossen.

²⁴⁾ C. Paris, G. Torri, L. Elégant und M. Azzaro, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 1449.

²⁵⁾ A. L. Burlingame, C. Fenselau, W. J. Richter, W. G. Dauben, G. W. Shaffer und N. D. Vietmeyer, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3346 (1967).

Oxidation und Eliminierung zu den 2,5-Cyclohexadienonen 5

Die wichtigsten Verfahren zur Überführung von Seleniden in Selenoxide sind Oxidationen mit H_2O_2 ⁹⁾, *m*-Chlorperbenzoesäure²⁶⁾, NaIO_4 ¹⁰⁾, Thallium(III)-nitrat²⁷⁾ sowie Ozonolyse und Photooxygenierung²⁸⁾. Die Eliminierung der Selenoxide verläuft meist zwischen 0 und 30°C glatt ab, während die analoge Abspaltung von Sulfoxiden²⁹⁾ ca. 80–100°C höhere Temperaturen erfordert.

Wir führten bei unseren Versuchen die Oxidation der Enonselenide und die nachfolgende Eliminierung ohne Isolierung der Selenoxid-Zwischenstufe durch. Als Oxidationsmittel bewährte sich am besten 30proz. Wasserstoffperoxid in Ethylacetat, dem manchmal Magnesiumsulfat zur Verschiebung des Gleichgewichtes zugesetzt wurde. Meist wurde mit einem 3–5fachen Überschuß gearbeitet. Nach einer Induktionsperiode bei 20°C verliefen die meisten Oxidationen und Eliminierungen bei 10°C ab. Auf diese Weise konnten die 6-Phenylseleno-2-cyclohexen-1-one **3a–j** mit guter Ausbeute in die entsprechenden Dienone **5a–j** übergeführt werden (siehe Tab. 1). Durch Ausschütteln der Lösung mit wäßriger Hydrogencarbonat-Lösung und nachfolgender Chromatographie wurden die entstandenen Selenen- und Seleninsäure sowie Diphenyldiselenid abgetrennt. Die Spirodienone **5i** und **5j** konnten nach den klassischen Verfahren (SeO_2 , DDQ) nicht oder nur phenolhaltig erhalten werden. Eine Epoxidierung fand unter den gewählten neutralen bis ganz schwach sauren Bedingungen nicht statt; in alkalischer Lösung lassen sich 2-Cyclohexenone dagegen sehr leicht epoxidieren³⁰⁾.

Mit den bereits bekannten Dienonen stimmen die nach unserem Verfahren hergestellten Verbindungen in allen spektroskopischen Daten völlig überein. Die noch nicht beschriebenen Dienone **5b, i** und **j** wurden durch UV-, IR-, ¹H-NMR- und hochaufgelöste Massenspektren sowie richtige Elementaranalysen voll gesichert und stimmen mit den von 2,5-Cyclohexadienonen erwarteten spektroskopischen Eigenschaften³¹⁾ gut überein.

Die Anwendung der Olefinsynthese von Jones, Mundy und Whitehouse⁸⁾ auf Cyclohexenone zur Darstellung von 2,5-Cyclohexadienonen macht diese für den Naturstoffchemiker und Theoretiker (Dienon-Phenol-Umlagerung³²⁾, Spirokonjugation³³⁾) interessante Verbindungsklasse bequem zugänglich und eignet sich auch für den Mikromaßstab. Wichtig ist hierbei, daß sich die Phenylselenyl-Derivate von den Cyclohexenonen chromatographisch abtrennen lassen. Es muß bezweifelt werden, ob die früher beschriebenen Versuche über Bromierung und Dehydrobromierung wirklich zu reinen Dienonen geführt haben.

Frau Dr. D. Krauß danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

²⁶⁾ H. J. Reich und S. K. Shah, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3250 (1975).

²⁷⁾ Y. Najav, M. Ochiai, K. Kaneko, A. Maeda, K. Watanabe und E. Fujita, Tetrahedron Lett. **1977**, 1345.

²⁸⁾ L. Hevesi und A. Krief, Angew. Chem. **88**, 413 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 381 (1976).

²⁹⁾ M. B. Trost und T. N. Salzmann, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6840 (1973).

³⁰⁾ D. Felix, C. Wintner und A. Eschenmoser, Org. Synth. **55**, 52 (1976).

³¹⁾ A. J. Waring in Adv. Alicyclic. Chem. **1**, 12 (1966).

³²⁾ Übersicht in H. Krauch und W. Kunz, Reaktionen in der Organischen Chemie, 5. Aufl., S. 350, Verlag A. Hüthig, Heidelberg 1976.

³³⁾ R. Boschi, A. S. Dreiding und E. Heilbronner, J. Am. Chem. Soc. **92**, 123 (1970).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Monoskop der Fa. H. Bock, Frankfurt/M.; alle Werte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman Spektrometer 4240. – UV-Spektren: Leitz-Unicam SP 800 Ultraviolett-Spektralphotometer. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 und HFX 90 Spektrometer der Fa. Bruker (TMS innerer Standard). – Massenspektren: Atlas CH 4 und Varian MAT SM 1 A. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien der Universität Heidelberg und A. Bernhardt, Elbach. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 der Korngröße 0.02–0.5 mesh sowie Aluminiumoxid 90, aktiv neutral; DC-Untersuchungen: Kieselgel 60 F 254 (Merck: Alu DC-Rolle). – Alle für Reaktionen und Chromatographie eingesetzten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und destilliert. Benzolselenylchlorid wurde von der Aldrich Chemical Company bezogen; von allen eingesetzten 2-Cyclohexen-1-onen lagen richtige Elementaranalysen vor.

2-Methyl-1-piperidino-1-penten (11b): In Anlehnung an Lit.³⁴⁾ tropft man zu einer Lösung von 122.5 g (1.44 mol) Piperidin und 3.5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat unter Rühren bei 0 bis 5°C innerhalb von 1 h 75 g (0.75 mol) 2-Methylpentanal (**10b**). Man rührt noch 90 min weiter, filtriert dann, wäscht den Kolben mit Diethylether nach und vereinigt die organischen Lösungen. Nach Entfernen des Ethers wird i. Vak. destilliert. Sdp. 93–94°C/14 Torr, Ausb. 105.80 g (84%), $n_D^{20} = 1.4669$.

IR (Film): 1675 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.35$ (m, 1H, olefin. H), 2.5 (m, 4H, Piperidin- α -H), 2–0.8 (br. m, 16H). – MS (70 eV): $m/e = 167$ (80%, M^+), 138 (100%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ (167.3) Ber. C 78.97 H 12.65 N 8.37 Gef. C 78.94 H 12.49 N 8.25

4-Methyl-4-propyl-2-cyclohexen-1-on (1b): Zu 84 g (0.50 mol) **11b** tropft man zwischen 0 und 5°C unter Rühren und unter Stickstoff 35 g (0.50 mol) Methylvinylketon. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. fügt man unter Kühlung tropfenweise 600 ml einer 10 N HCl hinzu und rührt unter Stickstoff noch 30 min weiter. Danach wird 20 min auf 100°C erhitzt. Das sich abscheidende Öl wird mit Ether extrahiert, die organische Phase mit wenig gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und nach Entfernen des Ethers i. Vak. destilliert. Sdp. 106–107°C/14 Torr, Ausb. 54.5 g (72.0%).

IR (Film): 3030 (HC=CH), 2960 (CH), 2935 (CH), 2875 (CH), 1684 (C=O), 1618 (C=C), 1468, 1458, 1390, 1375, 1250, 1220, 1120, 805 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 229 nm (4.08). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.78$ (d, $J = 10.8$ Hz; 1H, 3-H), 5.88 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, 2-H), 2.7 bis 1.8 (m, 4H, 5-, 6-H), 1.6–0.8 (m, 7H, C_3H_7), 1.1 (s, 3H, CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 152$ (40%, M^+), 124 (42%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$), 110 (81%, $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 95 (100%, 124 – C_2H_5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.51 H 10.75

4-Benzoyloxy-1-(ethoxycarbonylmethyl)-1-cyclohexancarbonsäure (14): 14 g (98 mmol) eines Isomerengemisches der beiden (4-Benzoyloxy-1-carboxycyclohexyl)essigsäuren **13**, die aus den entsprechenden Dinitrilen^{35, 36)} gut zugänglich sind, werden mit 1 g *p*-Toluolsulfonsäure, 50 ml Ethanol und 350 ml Benzol 30 h unter Rückfluß am Wasserabscheider gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene zähe dunkelgelbe Öl, das nach DC neben *p*-Toluolsulfonsäure und einem Hauptprodukt noch Spuren einer Verbindung mit größerem R_F -Wert enthielt, einer säulenchromatographischen Trennung unterworfen [Kieselgel, Essigester/Petrolether (60–70°C) (1:1)]. In der 1. Fraktion wurden 2.06 g eines hellgelben Öls ($R_F = 0.68$, Essigester/Petrolether 1:1) erhalten, das als (4-Benzoyloxy-1-ethoxycarbonylcyclohexyl)essigsäure-ethylester identifiziert werden konnte. In der 2. Fraktion wurden 30.19 g des Mono-

³⁴⁾ G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz und R. Terrell, J. Am. Chem. Soc. **85**, 207 (1963).

³⁵⁾ H. Plieninger und G. Keilich, Chem. Ber. **92**, 2897 (1959).

³⁶⁾ H. Plieninger und H. J. Grasshoff, Chem. Ber. **90**, 1973 (1957).

esters **14** in Form eines farblosen Sirups isoliert, der bei Zugabe von Petrolether (60–70 °C) sehr schnell kristallisierte. Schmp. 71–79 °C, Ausb. 30.19 g (88%).

IR (KBr): 3300–2600 (OH), 2960 (CH), 2940 (CH), 1740 (CO₂Et), 1718 (CO₂H), 1455, 1372, 1270, 1210, 1175, 1140, 1048, 1035, 760, 705 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 11.2 (s, 1 H, zeigt D₂O-Austausch, CO₂H), 7.32 (s, 5 H, arom. H), 4.57 (s, 2 H, Benzyl-CH₂), 4.15 (q, *J* = 7.5 Hz, 2 H, CO₂CH₂CH₃), 3.4 (br. s, 1 H, 4-H), 2.6 (s, 2 H, CH₂CO₂Et), 2.7–1 (m, 8 H, Cyclohexan-H), 1.2 (t, *J* = 7.5 Hz; 3 H, CO₂CH₂CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 320 (3%, M⁺), 275 (8.5%, M – CO₂H), 229 (19%, 275 – C₂H₅OH), 214 (94%, M – C₆H₅CHO).

C₁₈H₂₄O₅ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.65 H 7.49

(4-Benzyloxy-1-ethoxycarbonylcyclohexyl)essigsäure-ethylester: Farbloses Öl, Sdp. 197 bis 199 °C/1.5 Torr, Ausb. 2.06 g (6.0%). – IR (Film): 2982 (CH), 2940 (CH), 2868 (CH), 1735 (CO₂Et), 1458, 1370, 1342, 1265, 1205, 1175, 1095, 1070, 1028, 732, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.32 (s, 5 H, arom. H), 4.55 (s, 2 H, Benzyl-CH₂), 4.2 (q, *J* = 7.5 Hz; 2 H, CO₂CH₂CH₃), 4.1 (q, *J* = 7.5 Hz; 2 H, CO₂CH₂CH₃), 3.35 (br. s, 1 H, Cyclohexan-4-H), 2.52 (s, 2 H, CH₂CO₂Et), 1.8–1 (m, 8 H, Cyclohexan-H), 1.23 (t, *J* = 7.5 Hz; 3 H, CO₂CH₂CH₃), 1.2 (t, *J* = 7.5 Hz; 3 H, CO₂CH₂CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 348 (1.2%, M⁺), 257 (12%, M – CH₂C₆H₅), 242 (100%, M – C₆H₅CHO), 196 (48%, 242 – EtOH).

C₂₀H₂₈O₅ (348.4) Ber. C 68.94 H 8.09 OC₂H₅ 25.86 Gef. C 68.90 H 8.08 OC₂H₅ 25.86

4-Benzyloxy-1-(2-hydroxyethyl)-1-cyclohexancarbonsäure (**15**): 6.90 g (21.5 mmol) **14** in 150 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Rühren portionsweise mit insgesamt 0.50 g (23 mmol) Lithiumtetrahydroboranat versetzt. Nach beendeter Zugabe wird unter Rühren 10 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand auf 0 °C gekühlt und portionsweise mit eiskalter halbkonz. Salzsäure versetzt, bis pH 1.5 erreicht ist. Die saure Suspension wird danach 5 mal mit 200 ml Ether extrahiert, die Etherextrakte mit wenig kalter gesättigter wäbr. Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Ethers wird das zurückbleibende gelbliche Öl im Hochvak. fraktioniert. Dabei tritt in geringem Ausmaß Lactonisierung unter Wasserabspaltung ein. Das so erhaltene Produkt wurde direkt in die nächste Stufe eingesetzt. Sdp. 175–180 °C/0.2 Torr, Ausb. 3.3 g (55%).

8-Benzyloxy-2-oxaspiro[4.5]decan-1-on (**16**): 3.0 g (10 mmol) der Hydroxysäure **15** werden mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure und 100 ml Benzol 12 h am Wasserabscheider gekocht. Nach Entfernen des Benzols i. Vak. wird das erhaltene gelbe Öl durch eine Säule (Kieselgel, Ether/Cyclohexan 1:1) filtriert. Man erhält ein farbloses zähes Öl, das nur sehr langsam kristallisiert, Ausb. 2.67 g (95%).

IR (Film): 2940 (CH), 2870 (CH), 1770 (C=O), 1745 (C=O), 1500, 1458, 1373, 1335, 1205, 1178, 1095, 1068, 1028, 735, 698 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.34 (s, 5 H, arom. H), 4.55 (s, 2 H, Benzyl-CH₂), 4.23 (t, *J* = 7.5 Hz; 2 H, 3-H), 3.6 (br. s, 1 H, 8-H), 2.1 (t, *J* = 7.5 Hz; 2 H, 4-H), 2.3–1 (m, 8 H, Cyclohexan-H). – MS (70 eV): *m/e* = 260 (5.5%, M⁺), 169 (20%, M – C₆H₅CH₂), 154 (59%, M – C₆H₅CHO).

C₁₆H₂₀O₃ (260.3) Ber. C 73.82 H 7.74 Gef. C 74.03 H 7.94

8-Hydroxy-2-oxaspiro[4.5]decan-1-on (**17**): 2.6 g (10 mmol) **16** werden in 50 ml absol. Ethylacetat mit 0.2 g Palladium/Kohle (10%) hydriert, bis die ber. Menge an H₂ aufgenommen ist (bei 20 °C, 760 Torr 240 ml). Danach saugt man den Katalysator durch eine Fritte ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man erhält ein zähes farbloses Öl, das in der Kälte langsam kristallisiert. Die Zugabe von Petrolether (60–70 °C) beschleunigt den Vorgang geringfügig, Schmp. 52–56 °C, Ausb. 1.65 g (97%).

IR (KBr): 3480 (OH), 3350 (OH), 2940, 2900, 2870, 1770 (C=O), 1755 (C=O), 1458, 1448, 1370, 1270, 1210, 1178, 1143, 1060, 1028, 1015, 996, 918, 907 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.3 (t,

$J = 7.2$ Hz; 2H, 3-H), 3.9 (br. s, 1H, 8-H), 2.2 (s, 1H, OH, tauscht mit D_2O aus), 2.12 (t, $J = 7.2$ Hz; 4-H), 2.5–1 (m, 8H, Cyclohexan-H). – MS (70 eV): $m/e = 170$ (18%, M^+), 152 (41%, $M - H_2O$), 142 (32%, $M - CO$), 124 (40%, 152 – CO), 108 (47%, $M - [H_2O + CO_2]$).

$C_9H_{14}O_3$ (170.2) Ber. C 63.35 H 8.29 Gef. C 63.49 H 8.44

2-Oxaspiro[4.5]decan-1,8-dion (**18**): Zu 1.70 g (10 mmol) **17** in 2 ml destilliertem Aceton tropft man in einer N_2 -Atmosphäre unter Rühren bei 25°C eine Mischung von 700 mg Chromtrioxid in 0.6 ml konz. Schwefelsäure und 2 ml Wasser. Die Temperatur darf dabei 30°C nicht übersteigen. Man läßt noch 45 min bei Raumtemp. stehen, setzt 3 ml Ethylacetat und 3 ml Wasser hinzu, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige noch mehrmals mit Ethylacetat. Die gesamte organische Phase wird mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das so erhaltene gelbliche Öl enthält dünn-schichtchromatographisch 2 Substanzen im Verhältnis 9:1, deren geringerer Anteil als Edukt **17** identifiziert wurde. Durch SC an Kieselgel mit Ethylacetat/Petrolether (60–70°C) (1:1) als Elutionsmittel kann das Spiroketon **18** rein erhalten werden. Da es nicht wie die vorigen Verbindungen als Stereoisomerenmischungs anfällt, kristallisiert es sehr schnell aus, Schmp. 48–51°C, Ausb. 860 mg (51%).

IR (KBr): 2940 (CH), 2878 (CH), 1772 (O–C=O), 1718 (C=O), 1425, 1345, 1280, 1206, 1175, 1142, 1030, 1006, 978, 900, 892, 740 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.36$ (t, $J = 7.2$ Hz; 2H, 3-H), 2.3 (t, $J = 7.2$ Hz; 2H, 4-H), 3–1 (m, 8H, Cyclohexan-H). – MS (70 eV): $m/e = 168$ (35%, M^+), 140 (100%, $M - CO$), 112 (43%, 140 – CO), 96 (18%, 140 – CO_2).

$C_9H_{12}O_3$ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.74 Gef. C 64.15 H 7.47

7-Phenylseleno-2-oxaspiro[4.5]decan-1,8-dion (**19**): Analog zu Lit.¹⁰ löst man 672 mg (4.0 mmol) **18** in 30 ml absol. Ethylacetat und versetzt danach unter heftigem Rühren in einer N_2 -Atmosphäre mit 840 mg (4.4 mmol) Benzolselenenylchlorid. Nach 35 min ist die Reaktion beendet, was an der Aufhellung der Reaktionslösung gut zu erkennen ist. Man schüttelt mit wäßriger Kochsalzlösung bis zur neutralen Reaktion aus und trocknet die mit Ethylacetat zuvor auf 50 ml verdünnte organische Lösung über $MgSO_4$. Die Lösung bestand dünn-schichtchromatographisch aus 3 verschiedenen Substanzen, da neben **19** und geringen Mengen an Edukt aus dem überschüssigen Benzolselenenylchlorid Diphenyldiselenid entsteht. Durch SC an Kieselgel mit Petrolether (60–70°C) und zunehmenden Mengen an Ethylacetat als Elutionsmittel läßt sich das Selenoketon **19** frei von Ausgangsketon als gelbes Öl erhalten, das sich bei Raumtemp. langsam zersetzt. Da es Lösungsmittelreste stark zurückhält, ergab die Elementaranalyse keine befriedigenden Werte. Ausb. 700 mg (54%). 20% des eingesetzten Ketons **18** konnten zurückgewonnen werden.

IR (Film): 3060 (HC=CH), 2995 (CH), 2885 (CH), 1772 (O–C=O), 1715 (C=O), 1482, 1440, 1378, 1245, 1200, 1168, 1140, 1025, 740, 690 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.6$ –7.3 (m, 5H, arom. H), 4.2 (t, $J = 7.2$ Hz; 2H, 3-H), 4.2 (m, 1H, 7-H), 2.1 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, 4-H), 3–1 (m, 6H). – MS (70 eV, Ionenquellentemp. 110°C, Probenverdampfungstemp. 20°C): $m/e = 324$ (100%, M^+), 167 (52%, $M - C_6H_5Se$). Hochoaufgelöst: $C_{15}H_{16}O_3^{80}Se$ Ber. 324.0265, Gef. 324.0277.

2-Oxaspiro[4.5]dec-6-en-1,8-dion (**1i**): 700 mg (2.1 mmol) **19** werden in einem Gemisch von 20 ml Ethylacetat und 4 ml Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise mit 0.63 ml (7.35 mmol, 3.5 Äquiv.) 30proz. Wasserstoffperoxid so versetzt, daß die Temp. von 25°C nicht überschritten wird (Kühlung erforderlich, da Reaktion exotherm ist.) Nach beendeter Zugabe wird noch 60 min bei Raumtemp. weitergerührt und dann mit 10 ml Wasser versetzt. Nach Sättigung der wäßrigen Phase mit Kochsalz trennt man sie ab, schüttelt die organische Schicht mit $NaHCO_3$ -Lösung neutral, wäscht mit Wasser nach trocknet über $MgSO_4$. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein gelbes Öl, das sich säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether (60 bis 70°C)/Ether (1:1) als Elutionsmittel leicht von mitentstandenen Diphenyldiselenid abtrennen läßt. Man erhält 257 mg (72%) **1i** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 59–61°C.

IR (KBr): 2930 (CH), 2890 (CH), 1765 (O=C=O), 1680 (C=O), 1625 (C=C), 1375, 1210, 1165, 1120, 1020, 995, 865, 840 cm^{-1} . — UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 219 nm (4.04). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.75 (d, J = 10.2 Hz; 1 H, 6-H), 6.16 (d, J = 10.2 Hz; 1 H, 7-H), 4.42 (t, J = 7 Hz; 2 H, 3-H), 2.05 (t, J = 7 Hz; 2 H, 4-H), 3–1.8 (m, 4 H). — MS (70 eV): m/e = 166 (10%, M^+), 138 (23%, $\text{M} - \text{CO}$ und $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$), 122 (15%, $\text{M} - \text{CO}_2$), 110 (30%, $\text{M} - \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.06 Gef. C 65.16 H 6.07

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ (TMS innerer Standard, in CDCl_3), Multiplizität (M) und Kopplungskonstanten J (in Hz) aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Enonselenide **3a–j**

	2-H		3-H		5-H	6-H	Aryl-Se		restliche H (M, J, Anzahl und Zuordnung an Resten R und R')
	δ	J	δ	J	AB-Teil	X-Teil	2H:3H ^{a)}		
3a	5.90 d	10.0	6.68 d	10.0	2.1	4.28	7.6	7.3	1.1 (s, 6H, CH_3)
3b	5.96 d	10.4	6.72 d	10.4	2.2	4.32	7.7	7.4	1.5–0.5 (m, 7H, C_3H_7), 1.05 (s, 3H)
3c	6.23 d	10.0	7.03 dd	10.0	2.4	4.08	7.35		7.35 (s, 5H, arom. H), 1.47 (s, 3H, CH_3)
3d	6.32 d	10.0	7.3 – ^{b)}	–	2.9	4.32	7.35		7.35 (br. s, 10H, arom. H)
3e	6.05 dd	10.0	6.8 dd	10.0	2.5	4.15	7.5	7.3	4.15 (m, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.4 (s, 3H, CH_3), 1.25 (t, J = 7.5 Hz; 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
3f	6.10 dd	10.2	6.82 dd	10.2	2.6	4.2	7.6	7.3	4.2 (q, J = 7.5 Hz; 2H), 1.76 (q, J = 7.5 Hz; 2H, CH_2CH_3), 1.15 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH_3), 0.85 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CCH_2CH_3)
3g	6.28 dd	10.2	7.4 – ^{b)}	–	2.45	4.2	7.4		7.4 (br. s, 5H, arom. H), 4.2 (dq, J = 7 Hz; 2H), 1.2 (dt, J = 7 Hz; 3H)
3h	6.20 dd	10.0	7.2 dd	10.0	2.5	4.2	7.6	7.3	4.2 (q, J = 7.5 Hz; 2H), 4.19 (q, J = 7.5 Hz; 2H), 2.8 (s, 2H), 1.2 (t, J = 7.5 Hz; 3H), 1.18 (t, J = 7.5 Hz; 3H)
3i	6.18 d	10.2	6.62 d	10.2	2.5	4.72	7.6	7.3	4.25 (t, J = 7.6 Hz; 2H, 3-H), 2.5 (t, J = 7.6 Hz; 2H, H-4)
3j	6.20 d	10.8	6.63 dd	10.8	2.5	4.52	7.4		4.95 (m, 1H, 3-H), 4.5 (m, 2H, 4-H), 4.2 (m, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.3 (t, J = 7.5 Hz; 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

^{a)} Intensitätsverhältnis.

^{b)} Verdeckt durch Aromatensignale.

Tab. 4. IR- und MS-Daten^{a)} der Enonselenide **3a–j**

	Summenformel Molekülpeak ^{b)}	Int. % (B)	Basispeak (B) m/e ^{c)}	RDA ^{c)} m/e (%)	M – C ₈ H ₆ OSe ^{c)} m/e (%)	IR (CO-Bande) ^{d)} 3 1 [cm ⁻¹]	
3a	C ₁₄ H ₁₈ OSe Ber. 280.0366 Gef. 280.0356	92	96 C ₆ H ₈ O	96 100	82 6	1680	1690
3b	C ₁₆ H ₂₀ OSe Ber. 308.0679 Gef. 308.0694	56	95 C ₆ H ₇ O	120 1.6	110 11	1675	1684
3c	C ₁₉ H ₁₈ OSe Ber. 342.0523 Gef. 342.0497	8.2	129 C ₁₀ H ₉	158 48	144 55	1685	1688
3d	C ₂₄ H ₂₀ OSe Ber. 404.0679 Gef. 404.0695	34	43 –	220 19	206 41	1675	1675
3e	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ Se Ber. 338.0421 Gef. 338.0476	0.2	154 C ₈ H ₁₀ O	154 100	140 5	1680	1690
3f	C ₁₇ H ₂₀ O ₃ Se Ber. 352.0578 Gef. 352.0563	6.8	123 C ₇ H ₇ O ₂	168 37	154 5	1685	1688
3g	C ₂₁ H ₂₀ O ₃ Se Ber. 400.0578 Gef. 400.0593	3.8	171 C ₁₂ H ₁₁ O	216 2	202 2.1	1690	1692
3h	C ₁₉ H ₂₂ O ₅ Se Ber. 410.0632 Gef. 410.0616	1.8	107 C ₇ H ₇ O	226 7.1	212 3.2	1675	1690
3i	C ₁₅ H ₁₄ O ₃ Se Ber. 322.0108 Gef. 322.0095	100	M ⁺	138 30	124 0.5	1680	1685
3j	C ₁₈ H ₁₈ O ₅ Se Ber. 394.0313 Gef. 394.0290	3	84 C ₅ H ₄ O ₂	210 21	196 1	1682	1688

^{a)} Alle angegebenen Werte wurden auf ⁸⁰Se bezogen.

^{b)} Varian MAT SM 1A Spektrometer, 70 eV, Ionisationstrom 300 µA, Beschleunigungsspannung 8000 V, Ionenquellentemp. 70–95 °C, Proben temp. 20–25 °C, direkte Probeneinführung.

^{c)} Elementare Zusammensetzungen hochaufgelöst.

^{d)} Alle Proben mit Ausnahme von **3d** sowie **1d** und **1i** als Film aufgenommen, letztere in KBr.

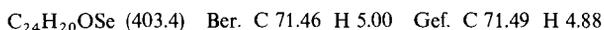
Allgemeines Verfahren zur Herstellung der 4,4-disubstituierten 6-Phenylseleno-2-cyclohexen-1-one 3a–j: Man löst 1.5 mmol des betreffenden 4,4-disubstituierten 2-Cyclohexen-1-ons **1a–j** in 14 ml absol. Ethylacetat auf und fügt unter heftigem Rühren 325 mg (1.69 mmol, 1.13 Äquivv.) Benzolselenenylchlorid hinzu. Die anfangs dunkelrote Lösung färbt sich mit zunehmender Reaktionsdauer langsam heller. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich auch dünnschichtchromatographisch gut verfolgen. Wenn nur noch geringe Mengen an Enon vorhanden sind (Reaktionszeit siehe Tab. 1), wird mit 10 ml Wasser versetzt und danach mehrfach mit gesättigter wäbr. Kochsalzlösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Die wäbr. Phase wird mit Ethylacetat nachgewaschen, die gesamte organische Phase über MgSO₄ getrocknet, i. Vak. bei 20–25 °C eingeengt und das erhaltene gelbe meist stark riechende Öl säulenchromatographisch an Kieselgel (**3d–j**) oder neutralem Al₂O₃ (**3a–c**) mit Petrolether (60–70 °C) und zunehmenden Mengen an Ethylacetat als Elutionsmittel gereinigt. Bei größeren Ansätzen empfiehlt sich die Mitteldruck-Chromatographie, da sich die Enonselenide auf der Säule langsam zersetzen.

4,4-Dimethyl-6-phenylseleno-2-cyclohexen-1-on (**3a**): Gelbliches Öl. – IR (Film): 3066 (HC=CH), 3030, 2970, 2940, 2875, 1680 (CO), 1655 (C=C), 1632, 1585, 1480, 1440, 738 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 217 (4.15), 233 nm (4.0). – ¹H-NMR- und MS-Daten Tab. 3, 4.

4-Methyl-6-phenylseleno-4-propyl-2-cyclohexen-1-on (**3b**): Leicht gelbliches Öl. – IR (Film): 3068 (HC=CH), 3030, 2967, 2940, 2880, 1675 (CO), 1655 (C=C), 1620, 1585, 1482, 1458, 738, 690 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 224 (4.19), 231 nm (4.2). – ¹H-NMR-, MS-Daten: Tab. 3, 4.

4-Methyl-4-phenyl-6-phenylseleno-2-cyclohexen-1-on (**3c**): Gelbe Prismen, Schmp. 59–63°C. – IR (KBr): 3068 (HC=CH), 3030, 2970, 2938, 2880, 1685 (CO), 1655 (C=C), 1605, 1500, 1483, 698 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 217 (4.27), 238 sh (4.17), 265 nm (3.55). – Andere Daten: Tab. 3, 4.

4,4-Diphenyl-6-phenylseleno-2-cyclohexen-1-on (**3d**): Hellgelbe Kristalle, Schmp. 118–119°C. – IR (KBr): 3065 (HC=CH), 3040, 2985, 1675 (CO), 1625, 1600, 1500, 1450, 765, 700 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 213 (4.4), 233 nm (4.1). – ¹H-NMR- und MS-Daten siehe Tab. 3 und 4.



1-Methyl-4-oxo-5-phenylseleno-2-cyclohexen-1-carbonsäure-ethylester (**3e**): Gelbes Öl. – IR (Film): 3062 (HC=CH), 2980, 2940, 2905, 2878 (CH), 1735 (CO₂R), 1680 (CO), 1635 (C=C), 1580, 1480, 1445, 1260, 1235, 1220 (C–O), 1115, 1020, 740, 690 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 216 (4.26), 233 nm (3.97). – ¹H-NMR-, MS-Daten siehe Tab. 3 und 4.

1-Ethyl-4-oxo-5-phenylseleno-2-cyclohexen-1-carbonsäure-ethylester (**3f**): Gelbes Öl. – IR (Film): 3060 (HC=CH), 2985, 2950, 2920, 2890 (CH), 1735 (CO₂R), 1685 (CO), 1660 (C=C), 1635, 1482, 1445, 1245, 1220 (C–O), 1185, 1128, 1118, 1023, 740, 690 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 219 (4.16), 234 nm (4.1). – ¹H-NMR- und MS-Daten siehe Tab. 3 und 4.

4-Oxo-1-phenyl-5-phenylseleno-2-cyclohexen-1-carbonsäure-ethylester (**3g**): Gelbes Öl. – IR (Film): 3070 (HC=CH), 3040, 2990, 2948, 2918, 2880 (CH), 1740 (CO₂R), 1690 (CO), 1660 (sh. C=C), 1605, 1452, 1442, 1249, 1220, 1200 (C–O), 1180, 1050, 1024, 740, 698 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 218 (4.23), 265 nm (3.5). – ¹H-NMR- und MS-Daten siehe Tab. 3 und 4.

1-Ethoxycarbonyl-4-oxo-5-phenylseleno-2-cyclohexen-1-essigsäure-ethylester (**3h**): Gelbes Öl. – IR (Film): 3060 (HC=CH), 2990, 2945, 2918, 2880 (CH), 1740 (CO₂R), 1675 (CO), 1660, 1635, 1580, 1480, 1440, 1375, 1240, 1190 (C–O), 1025, 860, 741, 693 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 219 (4.2), 235 nm (4.1). – ¹H-NMR- und MS-Daten siehe Tab. 3 und 4.

9-Phenylseleno-2-oxaspiro[4.5]dec-6-en-1,8-dion (**3i**): Gelbes Öl. – IR (Film): 3080, 3062 (HC=CH), 2998, 2925, 2880 (CH), 1780 (O–CO), 1680 (CO), 1660, 1630, 1582, 1482, 1442, 1378, 1208, 1165 (C–O), 1025, 833, 740, 690 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 217 (4.2), 236 nm (4.0). – ¹H-NMR- und MS-Daten siehe Tab. 3 und 4.

1,8-Dioxo-9-phenylseleno-2-oxaspiro[4.5]dec-6-en-3-carbonsäure-ethylester (**3j**): Gelbes Öl. – IR (Film): 3080, 3062 (HC=CH), 2990, 2945, 2915, 2880 (CH), 1785 (OCOR), 1755 (CO₂R), 1682 (CO), 1620, 1580, 1480, 1442, 1380, 1222, 1185, 1158 (C–O), 1070, 1020, 740, 690 cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 218 nm (4.1). – ¹H-NMR- und MS-Daten siehe Tab. 3 und 4.

Allgemeines Verfahren zur Oxidation der Enonselenide 3a–j zu den 2,5-Cyclohexadien-1-onen 5a–j: 1.5 mmol **3** werden in 20 ml Ethylacetat gelöst und unter heftigem Rühren mit 1–2 Tropfen 30proz. wäßrigem Wasserstoffperoxid versetzt. Wenn die Temp. um 2°C ansteigt, wird die Lösung auf 5–15°C gekühlt (Werte siehe Tab. 1) und mit 5.25 mmol (0.45 ml) 30proz. H₂O₂ tropfenweise so versetzt, daß die angegebene Temp. nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe wird noch 60 min weitergerührt, danach mit 10 ml kalter wäßriger Kochsalzlösung versetzt und nach

Abtrennen die organische Phase zur Entfernung der entstandenen Phenylselenensäure mit verd. wäßriger NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird danach mit wenig Wasser nachgewaschen, über MgSO_4 getrocknet und bei 20°C i. Vak. eingeengt.

Gelegentlich erwies sich auch die Zugabe von MgSO_4 bei der Oxidation als vorteilhaft, da dadurch die Gleichgewichtslage verändert wird.

Die meist schwach gelblich gefärbten rohen Cyclohexadienone **5** werden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether ($60-70^\circ\text{C}$) und Ethylacetat (1:1) als Elutionsmittelgemisch gereinigt. Es erwies sich als wenig vorteilhaft, größere Mengen der Dienone **5i** und **5j** säulenchromatographisch zu reinigen, da diese bei zu langer Verweildauer auf der Säule unter Dienon-Phenol-Umlagerung Dihydroisocumarine ergaben.

Die Dienone **5a** und **5c-h** sind in der Lit. beschrieben. Die spektroskopischen und analytischen Daten der restlichen Dienone sind unten aufgeführt.

4-Methyl-4-propyl-2,5-cyclohexadien-1-on (5b): Farbloses Öl, Sdp. $58^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – IR (Film): 3045 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2970, 2940, 2885 (CH), 1669 (CO), 1633 ($\text{C}=\text{C}$), 1605, 1470, 1458, 1408, 1265, 1150, 1115, 860, 700 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 238 nm (4.1). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.85 (d, J = 10.4 Hz; 2H, 3-, 5-H), 5.28 (d, J = 10.4 Hz; 2H, 2-, 6-H), 1.9–0.6 (m, 7H, C_3H_7), 1.25 (s, 3H, CH_3). – MS (70 eV, Ionenquellentemp. 140°C , Probenverdampfungstemp. fl. N_2): m/e = 150 (40%, M^+), 135 (10%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 121 (17%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 108 (100%, $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$), 107 (50%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.63 H 9.57

2-Oxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-1,8-dion (5i): Farblose Prismen, Schmp. 110°C . – IR (KBr): 3035 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2930, 2860 (CH), 1760 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 1632 ($\text{C}=\text{C}$), 1608, 1410, 1380, 1258, 1213, 1155 ($\text{C}-\text{O}$), 1022, 867, 724 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 243 nm (4.1). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.86 (d, J = 10.6 Hz; 2H, 6-, 10-H), 6.48 (d, J = 10.6 Hz; 2H, 7-, 9-H), 4.6 (t, J = 7.2 Hz; 2H, 3-H), 2.63 (t, J = 7.2 Hz; 2H, 4-H). – MS (70 eV, Ionenquellentemp. 135°C , Probenverdampfungstemp. 45°C): m/e = 164 (2%, M^+), 120 (90%, $\text{M} - \text{CO}_2$).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ (164.2) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef. C 65.86 H 4.93

1,8-Dioxo-2-oxaspiro[4,5]deca-6,9-dien-3-carbonsäure-ethylester (5j): Farblose Prismen, Schmp. $52-54^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2995, 2945, 2912, 2890 (CH), 1772 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1752 (CO_2R), 1673 ($\text{C}=\text{O}$), 1635 ($\text{C}=\text{C}$), 1609, 1410, 1385, 1225, 1178, 1155 ($\text{C}-\text{O}$), 1065, 868, 858 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 239 nm (4.0). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.91 (d, J = 11 Hz; 2H, 6-, 10-H), 6.52 (d, J = 11 Hz; 2H, 7-, 9-H), 5.09 (m, 1H, 3-H), 4.4 (q, J = 7.5 Hz; 2H, CH_2CH_3), 2.75 (m, 2H, 4-H), 1.3 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH_3). – MS (70 eV, Ionenquellentemp. 124°C , Probenverdampfungstemp. 90°C): m/e = 236 (1.5%, M^+), 192 (36%, $\text{M} - \text{CO}_2$), 163 (69%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (236.2) Ber. C 61.02 H 5.12 Gef. C 61.19 H 5.10

[308/77]