

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XV<sup>1)</sup>

## Über die Hydrierung von Dispiro[2.2.2.2]deca-4,9-dien

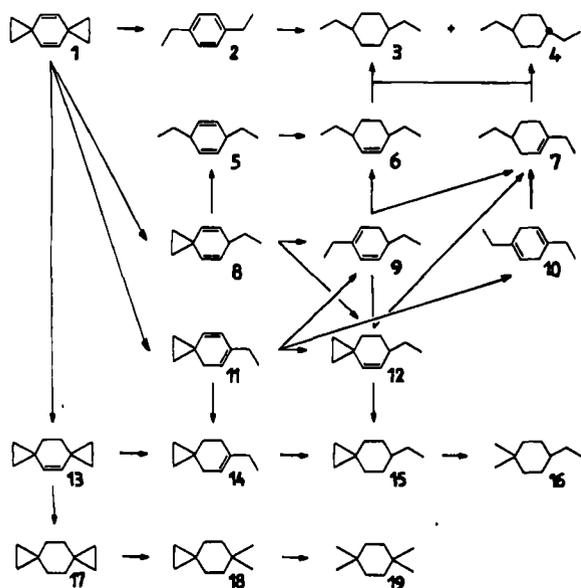
Regina Kiwus, Wolfgang Schwarz, Ingrid Roßnagel und Hans Musso\*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 17. Oktober 1986

Bei der Hydrierung der Titelverbindung **1** mit Pd/C entsteht zu 95% 1,4-Diethylbenzol (**2**), daneben noch ca. 1% *cis*- und 2% *trans*-1,4-Diethylcyclohexan (**3** und **4**) sowie 2% 6-Ethylspiro[2.5]octan (**15**). Mit Pt/C wird zusätzlich (bis zu 45%) Dispiro[2.2.2.2]decan (**17**) gebildet, und man erkennt die Zwischenstufen **7**, **12**, **13** und **14**. Mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig wird **17** weiter zu 1,1,4,4-Tetramethylcyclohexan (**19**) hydriert.

Bei der Hydrierung von Vinylcyclopropan mit Pd/C werden Doppelbindungen und Dreiringe in einem Zuge abgesättigt, und es lassen sich offenkettige Olefine als Zwischenstufen nachweisen<sup>2,3)</sup>. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, Dispiro[2.2.2.2]deca-4,9-dien (**1**) zu untersuchen, da hier neben der 1,4- und 1,2-Addition von Wasserstoff auch eine 1,6-Addition zu 1,4-Diethylbenzol (**2**) möglich ist und durch den Gewinn der Resonanzenergie profitieren dürfte. Zum anderen sollte mit verschiedenen Katalysatoren nach Bedingungen gesucht werden, unter denen die Doppelbindungen und Dreiringe getrennt reagieren.



Dispiro[2.2.2.2]deca-4,9-dien (**1**) wurde nach Tsuji<sup>4)</sup> synthetisiert und lieferte bei der Hydrierung mit Pd/C in Essigester<sup>5)</sup> nach 30–60 min zu 90–97% 1,4-Diethylbenzol (**2**). Daneben entstanden noch in geringen Mengen drei weitere Produkte: 6-Ethylspiro[2.5]octan (**15**) (2–5%), *trans*-

Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XV<sup>1)</sup>. – Hydrogenation of Dispiro[2.2.2.2]deca-4,9-diene

On hydrogenation of the title compound **1** with Pd/C 1,4-diethylbenzene (**2**) is formed in 95% yield, furthermore 1% of *cis*- and 2% of *trans*-1,4-diethylcyclohexane (**3** and **4**) as well as 2% of 6-ethylspiro[2.5]octane (**15**) are found. With Pt/C the intermediates **7**, **12**, **13**, and **14** and up to 45% of dispiro[2.2.2.2]decan (**17**) are identified. **17** is hydrogenated with PtO<sub>2</sub> in acetic acid to form 1,1,4,4-tetramethylcyclohexane (**19**).

1,4-Diethylcyclohexan (**4**) (2–4%) und *cis*-1,4-Diethylcyclohexan (**3**) (1–2%).

Entnimmt man während der Hydrierung Proben, so lassen sich außer unverbrauchtem **1** und den genannten Endprodukten noch mehrere Zwischenstufen erkennen. Bei der Hydrierung mit anderen Katalysatoren, z. B. Pt/C, PtO<sub>2</sub>, RaNi, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, geht die Reaktion z. T. langsamer, und es entsteht als neues Endprodukt Dispiro[2.2.2.2]decan (**17**), mit Pt/C bis zu 46%. Bei unterbrochenen Hydrierungen mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator konnten die Zwischenstufen **7**, **12**, **13** und **14** nachgewiesen werden. Die Verbindungen **2**, **7**, **12**, **13**, **14**, **15** und **17** wurden an einer 6 m langen FFAP-Säule gaschromatographisch aufgetrennt, mittels ihrer Spektren in der Konstitution erkannt und größtenteils durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Tab. 1. Produktverteilung (%) bei der Hydrierung von **1** mit verschiedenen Katalysatoren in Essigester

Katalysator	19	18	16	17	15	4	3	2
Pd/C	–	–	–	–	2–5	2–4	1–2	90–97
Pt/C	0–2	1–4	0–2	40–60	26	2	4–5	15
Rh/C	–	–	0.5	8–9	8–11	1	6–11	65–70
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	35	35	6–7	6–8	15–20
RaNi/THF	–	–	–	0.6	5.9	–	6.7	83.5
PtO <sub>2</sub>	–	–	–	23	22	2	6	46
PtO <sub>2</sub> /HOAc	13	–	15	–	–	25	45	–

Die Hydrierung von **1** liefert also eine Vielzahl von Verbindungen und Zwischenstufen. Welches Produkt zum Hauptprodukt wird, läßt sich durch die Wahl des Katalysators beeinflussen (vgl. Tab. 1). Bei Pd/C ist die Öffnung der Dreiringe durch eine Konjugation von Doppelbindung und Dreiring stark begünstigt, was zur Bildung des stabilen 1,4-Diethylbenzols (**2**) als Hauptprodukt führt. Es wurden nur 2–5% Produkt **15** gefunden, das noch einen Dreiring

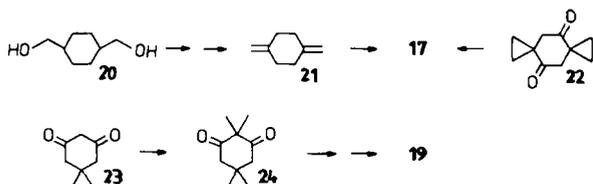
enthält. Die Hydrierung von **2** zu **3** und **4** ist unter diesen Bedingungen so langsam, daß sie keine Rolle spielt.

Dagegen wird bei Hydrierung mit Pt/C der Anteil an Dreiring-Öffnung weitgehend zurückgedrängt und Produkt **17**, das bei Hydrierung mit Pd/C gar nicht gefunden wurde, entsteht zu 40–60% als Hauptprodukt. Ebenso entsteht Produkt **15** zu 26%. Analog zu vorangegangenen Hydrierungen<sup>6)</sup> wurde auch mit Rh/C hydriert. Unerwarteter Weise fand jedoch überwiegend Ringöffnung (65–70% **2**) statt.

Auch RaNi, das ebenfalls unter bestimmten Umständen<sup>7)</sup> nur die Doppelbindung hydrieren läßt, lieferte hier überwiegend Ringöffnungsprodukte (84% **2**). Dagegen erwies sich Rhodium auf Aluminiumoxid als ein Katalysator, der ebenfalls relativ wenig Ringöffnung verursacht (je 35% **17** und **15**, je 7% **3** und **4** und nur 15% **2**).

Weiter war von Interesse zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen bei den gesättigten Spiroverbindungen der Dreiring ebenfalls hydriert werden kann. Es zeigte sich, daß mit Pd/C und H<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und Normaldruck die genannten Verbindungen **17** und **15** stabil sind. Mit Pt/C und anderen Katalysatoren reagieren sie langsam weiter und ergeben wie erwartet<sup>2,3)</sup> Ringöffnung zur Dimethylgruppe. Mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig entstehen die Dimethylverbindungen **16** und **19** dagegen in 20 min relativ rasch.

Ferner wurde 1,4-Diethylbenzol (**2**) mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig<sup>8)</sup> hydriert. Nach 5 h wurden zwei Produkte im Verhältnis 2:1 isoliert. Es handelt sich um *cis*- und *trans*-1,4-Diethylcyclohexan (**3** und **4**), die an Hand der Brechungsindices nach der Auwers-Skitaschen Regel<sup>9)</sup> zugeordnet wurden.



Dispiro[2.2.2]decan (**17**) wurde auf verschiedenen Wegen hergestellt:

- Durch Hydrierung von **1** mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Essigester, wobei 35% abgetrennt werden konnten.
- Durch Diimin-Reduktion von **1**, wobei **13** als Zwischenstufe auftritt.
- Aus 1,4-Dimethylcyclohexan (**21**) durch Simmons-Smith-Reaktion<sup>10)</sup>. **21** erhält man, wenn man das Ditosylat von 1,4-Cyclohexandimethanol (**20**) mit DBU eliminiert<sup>11)</sup>.
- Durch Wolff-Kishner-Reduktion von **22**, das ein Zwischenprodukt bei der Synthese von **1** ist<sup>4)</sup>.

1,1,4,4-Tetramethylcyclohexan (**19**) wurde

- durch Hydrierung von **17** mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig (96% der Produktmischung) erhalten;
- Dimedon (**23**) wurde analog zur Dimethylierung von 1,3-Cyclopentandion<sup>12)</sup> zu 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexandion (**24**) umgesetzt und nach Umwandlung in das Bis-dithioacetal mit Raney-Ni entschweifelt<sup>13)</sup>.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau I. Süß, Frau A. Kuiper, Frau I. Mayer und Herrn U. Tanger für zahlreiche Spektren, Analysen und Chromatographie.

## Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. — IR: Acculab 8. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker Cryospec WM-250, in CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard. — MS: Varian MAT CH-5, 70 eV. — GC, analytisch: Perkin Elmer Sigma 1B, 1.8 m SE 30, 70°C Säulen-, je 200°C Injektor- und Detektortemperatur. — GC, präparativ: Varian Aerograph model 920, 6 m FFAP, 120°C Säulen-, je 220°C Injektor- und Detektortemperatur. — Hydrierkatalysatoren: 10% Pd auf Aktivkohle von Merck-Schuchardt, PtO<sub>2</sub> (81.5%) von Degussa, 5% Rh auf Aluminiumoxid, 5% Pt und 5% Rh auf Aktivkohle jeweils von Fluka.

**Allgemeine Hydrierbedingungen:** Es wurden 10 mg Substanz mit 10 mg Katalysator in 2 ml Essigester bei Raumtemp. unter Wasserstoff kräftig magnetisch gerührt und der H<sub>2</sub>-Verbrauch an einer Gasburette abgelesen. Die Proben wurden durch Filtrieren über eine kurze Säule aus Natriumsulfat vom Katalysator befreit und gaschromatographisch analysiert. Für die präparativen Trennungen wurden jeweils 100 mg mit 50 mg Katalysator in 5 ml hydriert, die Lösung über eine Natriumsulfatsäule filtriert und durch präparative GC getrennt.

**Dispiro[2.2.2]deca-4,9-dien (**1**):** Farblose Kristalle vom Schmp. 121°C (Lit.<sup>4)</sup> 121–122°C). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.77 (s, 8H), 5.02 (s, 4H).

**1,4-Diethylbenzol (**2**):** Das Hauptprodukt aus der Hydrierung von **1** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten und stimmte im <sup>1</sup>H-NMR-, MS und GC mit einer Probe überein, die aus Ethylbenzol über 1-Acetyl-4-ethylbenzol durch Clemmensen-Reduktion hergestellt wurde. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.23 (t, CH<sub>3</sub>), 2.62 (q, CH<sub>2</sub>), 7.14 (s, 4 arom. H).

**1-Ethyl-4-(2-methoxyethyl)benzol:** Bei der Hydrierung von **1** in Methanol über Pd/C entstanden neben **2** je nach Ansatz 60–80% einer Verbindung mit etwa doppelter Retentionszeit im GC, die mit 50% Ausb. präparativ als farblose Flüssigkeit abgetrennt wurde. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.23 (t, CH<sub>3</sub>), 2.63 (q, CH<sub>2</sub>), 2.86 (t, CH<sub>2</sub>), 3.37 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.60 (t, OCH<sub>2</sub>), 7.15 (AB ps. s, 4 arom. H).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (180.2) Molekülmasse gef. 180 (MS).

***cis*- und *trans*-1,4-Diethylcyclohexan (**3** und **4**):** 300 mg **2** wurden mit 150 mg PtO<sub>2</sub> in 5 ml Eisessig 5 h hydriert. Das analytische GC zeigte zwei Produkte im Mengenverhältnis 68:32 an. **3** (RRZ 0.81), **4** (RRZ 0.74). Die präparative Trennung an einer 6-m-FFAP-Säule bei 98°C (Injektor 230°C) ergab aus insgesamt 900 mg **2** 260 mg (28%) **3** und 120 mg (13%) **4** als farblose Flüssigkeiten.

***cis*-**3**:** n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4429. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.87 (t, 2CH<sub>3</sub>), 1.30 und 1.43 (m zusammen 14H). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 11.9 (CH<sub>3</sub>), 26.9 (C-1,4), 28.6 (C-2,3,5,6), 37.4 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> (140.2) Molekülmasse gef. 140 **3** und **4** (MS)

***trans*-**4**:** n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4370. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.87 (t, m, 2CH<sub>3</sub> und ax 2,3,5,6-H), 1.05 (m, 1,4-H), 1.21 (q, 2CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, eq 2,3,5,6-H). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 11.5 (CH<sub>3</sub>), 30.1 (C-1,4), 33.0 (C-2,3,5,6), 39.7 (CH<sub>2</sub>).

Signaigo und Cramer<sup>8)</sup> gaben für das Hydrierungsprodukt von **2** den Sdp. 174.6–176.4°C und n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4415 an; daraus errechnet sich ein *cis-trans*-Verhältnis von 3:1. Die hier getroffene Zuordnung entspricht der Regel von Skita<sup>9)</sup>, die dem Isomeren mit dem höheren Brechungsindex und der höheren Dichte die *cis*-Konfiguration

zuordnet. Auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sollte, wie es oben angegeben ist, bei *cis*-**3** für die Ring-CH<sub>2</sub>-Gruppen nur ein Signal, bei *trans*-**4** aber die äquatorialen und axialen Protonen getrennt erkennen lassen, wie es bei *cis*- und *trans*-1,4-Di-*tert*-butylcyclohexan<sup>14)</sup> bereits bekannt ist. Auch ein Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Signale mit dieser Verbindung weist dem Isomeren mit den etwas höheren ppm-Werten die *trans*-Konfiguration zu.

#### Dispiro[2.2.2.2]decan (17)

a) Hydrierung von **1** mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lieferte ein Gemisch, in dem **17** zu 35% (Tab. 1) enthalten war. Durch präparative GC isolierte man ca. 20 mg farblose Kristalle mit Schmp. 30.0°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.24 (s, Cyclopropyl-H), 1.33 (s, Cyclohexyl-H) übereinstimmend mit Lit.<sup>15)</sup>, wo **17** als Feststoff bei 0°C bezeichnet wird.

b) Zur Lösung von 200 mg **1** in 3.0 ml Methanol gab man abwechselnd 50–100 mg Dikalium-azodicarboxylat<sup>16)</sup> und 0.2 bis 0.5 ml Essigsäure/Methanol (1:1), täglich 2 g und 3 ml. Nach einer Woche wurde der Brei von Kaliumacetat durch Zugabe von Wasser gerade gelöst und die Reaktionsmischung mit *n*-Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanphase enthielt nach dem analytischen GC 40% **17**, 44% Dispiro[2.2.2.2]dec-4-en (**13**) und 16% **1**. Die präparative Trennung ergab an einer 3-m-SE-30-Säule bei 110°C: RZ = 22 min 19 mg (9%) **17**, farblose Kristalle vom Schmp. 50°C<sup>15)</sup>, RZ = 28 min 18 mg (9%) **13**, farblose Flüssigkeit und RZ 40 min 14 mg **1** zurück. <sup>1</sup>H-NMR von **17** übereinstimmend mit der Probe a), **13**: δ = 0.55 (s, 8H Cyclopropyl), 1.53 (s, 4H), 5.05 (s, 2H Olefin). Molekülmasse 134 (MS). Bei der Reduktion mit Diimin aus Hydrazin und Kalium-eisen(III)-cyanid nach Hünig, Müller und Thier<sup>17)</sup> ergaben sich dieselben Produkte.

c) Zur Lösung von 23.0 g (0.16 mol) 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (**20**) und 60.4 g (0.32 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 100 ml Ether tropfte man unter Rühren 30 ml Pyridin. Nach 1 h gab man eine Lösung von 70 ml konz. HCl in 200 ml Wasser und 200 ml Ether zu und rührte kräftig. Der Niederschlag des Ditosylats wurde mit Ether gewaschen und ergab 34.2 g (55%) farblose Kristalle, die bei 86°C schwarz wurden (Lit.<sup>18)</sup> Schmp. 93–95°C). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.90 (m, 4H, Cyclohexyl-H), 1.56 (m, 2H, tertiäre H), 1.72 (m, 4H, Cyclohexyl-H), 4.87 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.78 (d, *J* = 6 Hz; 4H, CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>), 7.34 (d, *J* = 8 Hz; 4H arom.), 8.10 (d, *J* = 8 Hz; 4H, arom.).

1,4-Dimethylencyclohexan (**21**): In Anlehnung an Lit.<sup>11)</sup> wurde eine Lösung von 12.6 g (30 mmol) obigen Ditosylats in 100 ml DMF mit 22.5 g Natriumiodid 3 h auf 55°C erhitzt. Nach Zugabe von 18 ml (116 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) wurde auf 80°C erhitzt und 3 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser zugegeben und mit *n*-Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanphase wurde nacheinander mit Wasser, verd. Salzsäure, wieder Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wurde destilliert. Die Fraktion bei 30–110°C/5 Torr wurde präparativ gaschromatographisch getrennt (SE 30, 3 m, 100°C). Es wurden 215 mg (6.6%) **21** (10 min) als farblose Flüssigkeit erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.22 (s, 8H, Cyclohexyl), 4.68 (s, 4H Olefin), übereinstimmend mit Lit.<sup>19)</sup>.

9.4 mg (45 mmol) Kupferacetat wurden in 1 ml Eisessig auf 120°C erhitzt. Nach Zugabe von 566.7 mg (8.7 mmol) Zink wurde 3 min unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abpipettiert und mit 1 ml Eisessig und 3 × 0.5 ml Ether gewaschen. Dann wurden 2 ml Ether zugegeben, 948 mg (0.3 ml, 3.5 mmol) Diiodmethan zugegeben und 20 min unter Rückfluß erhitzt. Schließlich wurden 48.2 mg (0.45 mmol) **21** in 3 ml Ether zugetropft, und über Nacht wurde unter Rückfluß gerührt. Unter Eiskühlung wurde gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugesetzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Am präparativen Gaschromatographen (SE 30, 3 m, 110°C, 20 min) ließen sich 4.5 mg (7%) **17** abtrennen.

Bei größeren Ansätzen blieb die Cyclopropanierung unvollständig, und es konnte auch 6-Methylenspiro[2.5]octan (13 min, farblose Flüssigkeit) isoliert werden. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.29 (s, 4H, Cyclopropyl-H), 1.35 (t, *J* = 6 Hz; 4H, Cyclopropyl-CH<sub>2</sub>), 2.19 (t, *J* = 6 Hz; 4H, H<sub>2</sub>C=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.64 (s, 2H, olefinische H).

d) 750 mg (4.57 mmol) **22**<sup>9)</sup> wurden wie üblich nach Wolff-Kishner<sup>20)</sup> reduziert. Das Rohprodukt wurde wie unter a) durch GC getrennt und lieferte 44.4 mg (7%) farblose Kristalle.

Insgesamt 600 mg **1** wurden zu je 50–100 mg mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschieden lange hydriert. Aus den Hydriermischungen konnten 37 mg **13**, 54 mg **15**, 53 mg **17** und je 2 mg **4**, **7**, **12** und **14** an einer 6-m-FFAP-GC-Säule aufgetrennt und isoliert werden.

6-Ethylspiro[2.5]octan (**15**): <sup>1</sup>H-NMR: m δ = 0.20 (Cyclopropyl-H), t + m 0.88 (CH<sub>3</sub> + ax-5,7-H), m 1.08 (tert. H + ax-4,8-H), m 1.24 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), m 1.68 (eq. 4,5,7,8-H). — IR (CDCl<sub>3</sub>): 995 cm<sup>-1</sup>, 1480, 2900. — MS: *m/z* = 138.

6-Ethylspiro[2.5]oct-4-en (**12**): <sup>1</sup>H-NMR: m δ = 0.50 (Cyclopropyl-H), t 0.94 (CH<sub>3</sub>), m 1.34 (4H), q 1.68 (1H), m 1.82 (1H), m 2.03 (1H), dd 5.02 (olefinisches 4-H), dd 5.58 (olefinisches 5-H). — MS: *m/z* = 136.

6-Ethylspiro[2.5]oct-5-en (**14**): <sup>1</sup>H-NMR: m δ = 0.28 (Cyclopropyl-H), t 1.02 (CH<sub>3</sub>), m 1.39 (2H), m 1.88 (2H), m 2.02 (4H), m 5.42 (olefinisches H). — MS: *m/z* = 136.

1,4-Diethyl-1-cyclohexen (**7**): <sup>1</sup>H-NMR: t δ = 0.90 (CH<sub>3</sub>), t 0.99 (CH<sub>3</sub>) m + t 1.28 (4H), m 1.62 (1H), m 1.77 (1H), m 1.95 (4H), m 2.10 (1H), m 5.38 (olefinisches H). — MS: *m/z* = 138.

1,1,4,4-Tetramethylcyclohexan (**19**), 4-Ethyl-1,1-dimethylcyclohexan (**16**) und 6,6-Dimethylspiro[2.5]octan (**18**)

a) 10 mg **17** wurden mit 12 mg PtO<sub>2</sub> in 2 ml Eisessig 20 min hydriert. Das Hauptprodukt (96%) wurde isoliert und als **19** identifiziert (Vergleich mit Probe nach b). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.88 (s, CH<sub>3</sub>), 1.24 (s, CH<sub>2</sub>). Entspricht Lit.<sup>13)</sup>. Eine weitere neue Verbindung entstand zu 2%. Vermutlich handelt es sich um **16**. Außerdem entstanden **3** und **4** in Spuren (1%). Nach 12 min trat eine Zwischenstufe auf, bei der es sich um **18** handeln könnte.

Auch die Hydrierung von **1** mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig lieferte nach 75 min **19** (14%), **16** (15%), **3** (25%) und **4** (46%).

#### 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexandion (**24**)

b) Zu einer Lösung von 12.6 g (90 mmol) Dimedon (**23**)<sup>21)</sup> in 150 ml Ethanol/Wasser (1:1) wurden nach Lit.<sup>12)</sup> 24.9 g (180 mmol) Kaliumcarbonat und 15 ml (230 mmol) Iodmethan gegeben und 4 h bei 70°C gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wurde mit 4 × 100 ml Ether extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Beim Einengen im Rotavapor fiel **24** in farblosen Kristallen an, und beim Stehenlassen kristallisierte aus der Mutterlauge weiteres Produkt aus. Insgesamt konnten 8.9 g (59%) **24** isoliert werden. Schmp. 98°C (Lit.<sup>13)</sup> 98°C).

Daraus wurde mit Ethandithiol und Et<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub> mit 99% Ausb. das Bis(ethylendithioacetal) vom Schmp. 162°C (Lit.<sup>13)</sup> 162.5 bis 163.5°C erhalten. Dieses wurde in Ethanol mit einem großen Überschuß Raney-Nickel 23 h gekocht. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach GC-Trennung nur ca. 1% **19** als farblose Flüssigkeit, die im GC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit dem Präparat nach a) übereinstimmte.

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 36262-33-6 / **2**: 105-05-5 / **3**: 13990-92-6 / **4**: 13990-93-7 / **7**: 3454-04-4 / **12**: 105786-56-9 / **13**: 105786-57-0 / **14**: 105786-58-1 / **15**: 105786-53-6 / **16**: 66291-55-2 / **17**: 24518-94-3 / **18**: 105786-54-7 / **19**: 2223-52-1 / **20**: 105-08-8 / **20** (Ditosylat): 35541-78-7 /

21: 4982-20-1 / 22: 36267-35-8 / 23: 126-81-8 / 24: 702-50-1 / 24 [Bis(ethyldithioacetal)]: 6833-42-7 / *p*-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OMe: 105786-55-8 / 1,4-Bis(iodmethyl)cyclohexan: 35541-76-5 / 6-Methylen-spiro[2.5]octan: 34959-75-6

- <sup>1)</sup> XIV. Mitteilung: H. Musso, E. Ōsawa, I. Schneider, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2362.
- <sup>2)</sup> VII. Mitteilung: C. Gröger, H. Musso, I. Roßnagel, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3621.
- <sup>3)</sup> VIII. Mitteilung: D. Büchle-Kallfass, M. Gagel, Ch. Hauschild, H. Musso, I. Roßnagel, C. Schreiber, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 190.
- <sup>4)</sup> T. Tsuji, T. Shibata, Y. Hienuki, S. Nishida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 284.
- <sup>5)</sup> Bei der Hydrierung in Methanol entsteht zu erheblichem Anteil 1-Ethyl-4-(2-methoxyethyl)benzol.
- <sup>6)</sup> S. R. Poulter, C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5339 und 5343.
- <sup>7)</sup> F. Zutterman, A. Krief, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1135.
- <sup>8)</sup> F. Signaigo, P. L. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 3326.
- <sup>9)</sup> E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1967.
- <sup>10)</sup> W. G. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 468.
- <sup>11)</sup> S. Wolff, M. E. Huescas, W. C. Agosta, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4358.
- <sup>12)</sup> H. Schick, H. Schwarz, A. Finger, S. Schwarz, *Tetrahedron* **38** (1982) 1279.
- <sup>13)</sup> R. W. Murray, M. L. Kaplan, *Tetrahedron* **23** (1967) 1575.
- <sup>14)</sup> W. Bruegel, E. Kuss, P. Pollmann, H. Stegemeyer, *J. Mol. Struct.* **1** (1967) 61.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> J. B. Lambert, J. L. Gosnell jr., D. S. Bailey, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2814. — <sup>15b)</sup> J. B. Lambert, J. L. Gosnell, D. S. Bailey, Linda G. Greifenstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1004. — <sup>15c)</sup> D. S. Bailey, J. B. Lambert, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 134 → IR.
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.* **270** (1898) 127. — <sup>16b)</sup> W. Adam, H. G. Eggelte, *Angew. Chem.* **89** (1977) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 713.
- <sup>17)</sup> S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 353.
- <sup>18)</sup> P. N. Swebston, S. T. Lin, A. Hawkins, S. Humphrey, S. Siegel, A. W. Cordes, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3754.
- <sup>19)</sup> F. Lautenschläger, G. F. Wright, *Can. J. Chem.* **41** (1963) 1972.
- <sup>20)</sup> Wolff-Kishner-Reduktion nach Huang-Minlon, *Organikum*, S. 550, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- <sup>21)</sup> *Organic Synthesis*, Coll. Vol. II (1943) 200.

[257/86]