

- [6] C. Reichardt & W. Grahn, Chem. Ber. 103, 1065 (1970).  
 [7] V.L. Goedken, J. Molin-Case & Y. Whang, Chem. Commun. 1973, 337.  
 [8] T. J. Truex & R.H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 94, 4529 (1972).  
 [9] S.C. Tang, G.N. Weinstein & R.H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 95, 613 (1973).  
 [10] F. Calderazzo, C. Floriani, R. Hensi & F. L'Eplattenier, J. chem. Soc. A 1969, 1378.  
 [11] M.R. Chandramohan & S. Seshadri, Ind. J. of Chemistry 10, 573 (1972).  
 [12] F. L'Eplattenier & A. Pugin (CIBA-GEIGY AG), DOS 2.260.749 (1971).  
 [13] D.H. Busch, Helv. Fasciculus Extraordinarius Alfred Werner, 174 (1967).  
 [14] L.F. Lindoy, Quart. Rev. 25, 379 (1971).

### 103. Herstellung und photochemisches Verhalten von 2-O- und 2-N-substituierten 1,3-Cyclohexadiencarbonsäurenitrilen

von Paul Margaretha

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(6. III. 75)

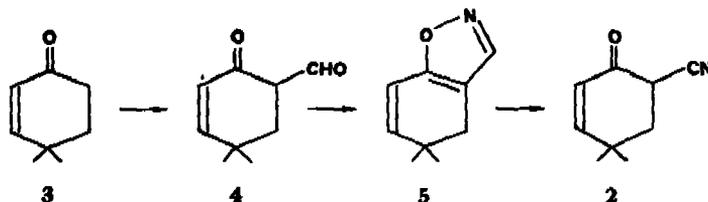
*Summary.* 2-Methoxy- und 2-1'-azetidino-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadienoic acid nitrile are prepared from the newly synthesized compound 2-oxo-5,5-dimethyl-3-cyclohexenoic acid nitrile. Irradiation of these cyclic dienes leads to the formation of the corresponding open-chain trienoic acid nitriles.

Für unsere Untersuchungen des photochemischen Verhaltens von cyclischen Eniminen [1] waren wir an der Synthese von bicyclischen Eniminen des Typs 1 interessiert, in denen der sonst bevorzugte Desaktivierungsmodus, nämlich *syn-anti*-Isomerisierung um die C,N-Doppelbindung, unterbunden ist. 2-Oxo-5,5-dimethyl-3-cyclohexencarbonsäurenitril (2) schien uns eine geeignete Zwischenverbindung, da es durch *Michael*-Addition oder Alkylierung zu solchen Verbindungen 1 führen sollte (Schema 1).

Schema 1



Schema 2

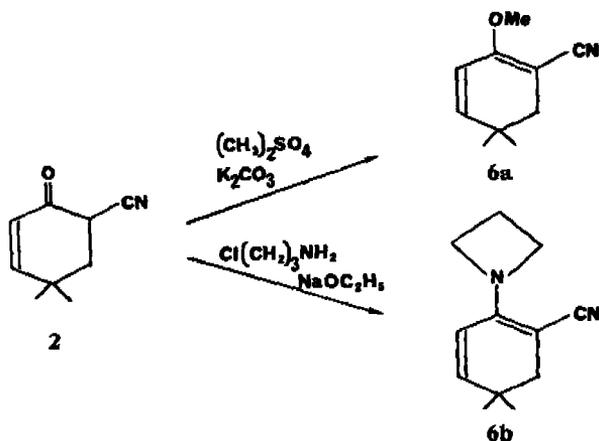


Die Darstellung von **2** aus 4,4-Dimethyl-2-cyclohexenon (**3**) in 46% Ausbeute gelang nach *Schema 2*, das auch zur Synthese von 2-Oxo-3,3-dimethylcyclohexan-carbonsäurenitril angewandt wurde [2].

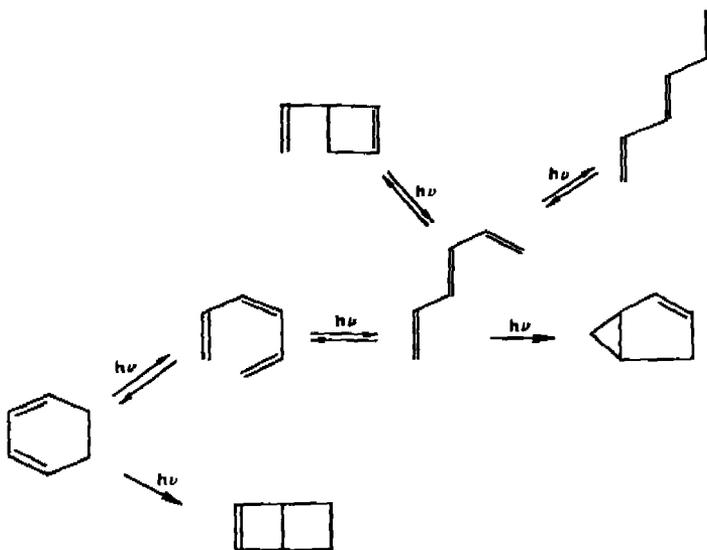
Während die im *Schema 1* erwähnten Synthesen wie auch das photochemische Verhalten von **2** in weiteren Arbeiten beschrieben werden sollen, berichten wir hier über die Umwandlung von **2** in die Cyclohexadiene **6a** und **6b** sowie über deren photochemische Reaktivität.

**2** reagiert in Gegenwart von Säuren weder mit Orthoformiaten noch mit sekundären Aminen. Hingegen bilden sich unter basischen Bedingungen Dienoläther und Dienamine (*Schema 3*) vom Typ **6**.

*Schema 3*

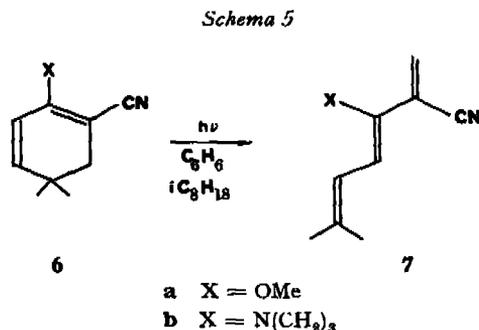


*Schema 4*



Das photochemische Verhalten von Cyclohexadienen ohne polare Substituenten ist von verschiedenen Arbeitsgruppen [3-5] untersucht worden. Ihre Ergebnisse sind summarisch im *Schema 4* wiedergegeben.

Einstrahlen in die langwellige Absorptionsbande der Verbindungen **6** führt zur Bildung der Triene **7** (*Schema 5*). Es wurden keine anderen der im *Schema 4* angegebenen Produkte beobachtet. Bei längerer Belichtungsdauer werden ausschliesslich polymere Produkte erhalten. So konnte **7a** im Gemisch mit **6a** nur zu 80% angereichert werden (nach NMR.); die maximale Umwandlung **6b** → **7b** betrug sogar nur 50%.



Die Konfigurationszuordnung für **7** erfolgt einerseits aus der Grösse der Kopplungskonstanten der H-Atome an C(4) und C(5) ( $J = 11$  Hz) sowie aus der Annahme

Tabelle. NMR.- und UV.-spektroskopische Daten von **6** und **7**

	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>7a</b>	<b>7b</b>
$\text{CCl}_4$	1,10 s (6)	1,05 s (6)	1,85 s (6)	1,70 s (6)
	2,28 s (2)	2,15 s (2)	3,60 s (3)	2,15 m (2)
	3,92 s (3)	2,20 m (2)	5,78 s (1)	3,62 t (4)
	5,82 d (1)	4,20 t (4)	5,87 s (1)	5,78 s (1)
	6,04 d (1) } 10 Hz	5,58 d (1)	6,10 d (1) } 11 Hz	a)
		6,38 d (1) } 11 Hz	5,05 d (1) } 11 Hz	
			5,58 d (1) } 11 Hz	
NMR. ( $\delta$ )	0,84 s (6)	0,85 s (6)	1,53 s (3)	1,70 s (3)
	2,07 s (2)	1,58 qui (2)	1,63 s (3)	1,75 s (3)
$\text{C}_6\text{D}_6$	3,55 s (3)	2,14 s (2)	3,27 s (3)	1,70 m (2)
	5,65 s (2)	3,80 t (4)	5,40 s (1)	3,40 t (4)
		5,30 d (1) } 10 Hz	5,68 s (1)	5,00 s (1)
		5,60 d (1) } 10 Hz	6,17 d (1) } 11 Hz	5,80 s (1)
			6,57 d (1) } 11 Hz	5,16 d (1) } 11 Hz
			6,05 d (1) } 11 Hz	
UV. ( $\text{i-C}_8\text{H}_{18}$ )	292 ( $\epsilon = 6500$ )	343 ( $\epsilon = 7000$ )	301 ( $\epsilon \approx 15000$ )	355 ( $10^8 < \epsilon < 10^4$ )
$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	205 ( $\epsilon = 10000$ )	225 ( $\epsilon = 23500$ )	240 ( $\epsilon \approx 17000$ )	272 ( $\epsilon > 10^4$ )

a) Wegen Überlagerung mit Signalen der Ausgangsverbindung nicht eindeutig bestimmbar.

einer grösseren Stabilität für die *trans*-Stellung von Cyangruppe und Substituenten X. Relevante spektroskopische Daten der Verbindungen **6** und **7** sind in der Tabelle zusammengefasst.

Eine Isolierung der reinen Verbindungen **7** gelang nicht, da sie sich im Gegensatz zu den Dienen **6** unter chromatographischen Bedingungen zersetzen, und nur in Lösung über längere Zeit stabil waren. Da sich auch die UV.-Spektren der jeweiligen Verbindungen **6** und **7** überlagern, konnten die Quantenausbeuten für die Umwandlung nur näherungsweise bestimmt werden. Für **6a**  $\rightarrow$  **7a** ist  $\Phi \approx 10^{-1}$  und für **6b**  $\rightarrow$  **7b** ist  $\Phi \approx 10^{-2}$ .

### Experimenteller Teil

**Herstellung von 4** [6]. In 800 ml Benzol werden 62 g (0,5 mol) **3** [7], 60 ml Äthylformiat und 42 g Natriummethylat unter  $N_2$  während 24 Std. bei RT. gerührt. Dann fügt man 1,2 l  $H_2O$  zu, extrahiert mit 200 ml  $Et_2O$ , säuert mit Salzsäure 1:1 bis zum pH  $\approx$  2–3 an und extrahiert mehrmals mit  $Et_2O$ . Nach Trocknen über  $MgSO_4$  und Entfernen des Lösungsmittels erhält man durch Destillation 53 g (70%) **4**, Sdp. 60–70°/1,2 Torr.

**Herstellung von 2**. 53 g **4** und 50 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in 350 ml Eisessig unter  $N_2$  bei RT. während 18 Std. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im RV. wird der Rückstand mit  $Et_2O$  und  $H_2O$  versetzt und die wässrige Phase mehrmals mit  $Et_2O$  extrahiert. Die Ätherphasen werden mit  $NaHCO_3$ -Lösung und mit  $H_2O$  gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 52 g rohes **5** als dunkles Öl. **5** wird nun in 200 ml  $Et_2O$  gelöst und zu 38 g Natriummethylat in 200 ml MeOH gegeben. Nach 1 Std. wird das Gemisch 2mal mit 500 ml  $H_2O$  und 3mal mit je 200 ml 10proz. Natronlauge extrahiert, die wässrige Phase mit  $Et_2O$  behandelt und anschliessend mit Salzsäure angesäuert, und mehrmals mit  $Et_2O$  extrahiert. Man erhält nach Trocknen über  $MgSO_4$  und Entfernen des Lösungsmittels 35 g (46%) **2** in Form von braunen Kristallen, welche durch Sublimation (50°/0,1 Torr) oder Umkristallisieren aus Hexan farblose Kristalle von Smp. 73–75° geben. – MS.: 149 ( $M^+$ ), 96 ( $M^+$ -Acrylnitril). – IR. ( $CCl_4$ ): 3030, 2260, 1698, 1623  $cm^{-1}$ . – NMR. ( $CDCl_3$ ) ( $\delta$ ): 6,80 d (1 H) und 5,90 d (1 H) mit  $J = 10$  Hz; 3,80 (d  $\times$  d) (1 H) mit  $J = 8$  und 9,3 Hz; 2,20 m (2 H); 1,20 s (6 H). – UV. (MeOH): 302 nm ( $\epsilon = 750$ ); 225 nm ( $\epsilon = 13200$ ).

**Herstellung von 6a**. 7,5 g (0,05 mol) **2**, 7,0 g  $K_2CO_3$  und 6,2 g Dimethylsulfat werden 18 Std. in 200 ml Aceton gekocht (60°). Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in  $Et_2O$  aufgenommen, filtriert, mit 10proz. Natronlauge und  $H_2O$  gewaschen, die Ätherphase getrocknet. Destillation liefert 6,0 g (75%) **6a**, Sdp. 95–103°/1 Torr, gelbe Flüssigkeit, die im Kühlschrank erstarrt. – MS.: 163 ( $M^+$ ), 148 ( $M^+ - CH_3$ ). – IR. ( $CCl_4$ ): 2200, 1645, 1592  $cm^{-1}$ .

**Herstellung von 6b**. 7,5 g (0,05 mol) **2** und 6,5 g  $Cl(CH_2)_3NH_2 \cdot HCl$  werden in einer Lösung von 2,3 g Na in 200 ml EtOH 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit  $Et_2O$  aufgenommen, mit  $H_2O$  gewaschen und die Ätherphase getrocknet. Destillation liefert 3,3 g (35%) **6b**, Sdp. 106–114°/0,1 Torr als gelbe Flüssigkeit, welche bei  $-10^\circ$  aufgehoben wird. – MS.: 188 ( $M^+$ ), 173 ( $M^+ - CH_3$ ). – IR. ( $CCl_4$ ): 2185, 1642, 1570  $cm^{-1}$ .

**Allgemeine Beschreibung der photochemischen Versuche.** – UV.-Reaktionsspektroskopie und Bestimmung der Quantenausbeuten. Es wurden die UV.-Spektren von  $5 \cdot 10^{-5} M$  Lösungen von **6** in Isooctan vor und während der Belichtung mit monochromatischem Licht (**6a**: 313 nm, **7a**: 366 nm) aufgenommen. Die absorbierte Lichtmenge wurde mittels eines elektronisch integrierenden Aktinometers [8] bestimmt.

**Präparative Belichtung.** 1 mmol **6** in 2 ml  $C_6H_6$  oder *i*- $C_6H_{18}$  wurde in einem Pyrexröhrchen, das an den Lampenschacht einer HPK-125 W Lampe (Philips) befestigt war, belichtet (**6a**:  $\lambda > 300$  nm, 1 Std.; **6b**:  $\lambda > 340$  nm, 10 Std.). Das Lösungsmittel wurde bei RT. entfernt und der Rückstand zur Aufnahme seines NMR.-Spektrums in  $CCl_4$  oder  $C_6D_6$  gelöst.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Margaretha, *Tetrahedron Letters* 1974, 4205.  
 [2] W. L. Meyer, R. W. Huffman & P. G. Schroeder, *Tetrahedron* 24, 5960 (1968).  
 [3] G. M. Sander, J. Pot & E. Havinga, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 29, 131 (1969).  
 [4] W. G. Dauben, *Pure appl. Chemistry* 33, 197 (1973).  
 [5] P. Courtot, R. Rumin & J. Mahuteau-Corvest, *Tetrahedron Letters* 1973, 899.  
 [6] H. V. Secor, M. Bourlas & J. F. DeBardeleben, *Experientia* 27, 18 (1971).  
 [7] Y. Chan & W. W. Epstein, *Org. Synth.* 53, 48 (1973).  
 [8] W. Amrein, J. Gloor & K. Schaffner, *Chimia* 28, 185 (1974).

### 104. Synthesis of 1,4,9,12-Tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradeca-6,13-diene *via* an Electrochemical Path

by Paul Margaretha<sup>1)</sup> and Paul Tissot<sup>2)</sup>

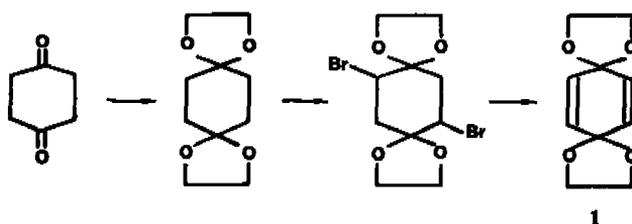
Section de Chimie, Université de Genève  
1211 Genève 4

(11. III. 75)

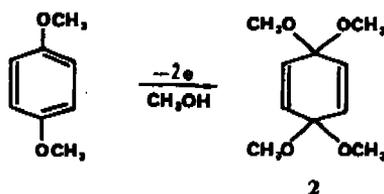
**Summary.** The electrolysis of hydroquinone bis(2'-hydroxyethyl)ether (**3**) in alkaline methanol gives 8-[(2'-hydroxy)ethoxy]-8-methoxy-1,4-dioxo-spiro[4.5]deca-6,9-diene (**4**) which is converted to the title compound by treatment with traces of *p*-toluenesulfonic acid in ether at 0° in 50% overall yield.

Recently Dreiding & Raphael [1] published an elegant synthesis of the title compound **1** from 1,4-cyclohexanedione *via* a bromination and a dehydrobromination step (Scheme 1).

Scheme 1



Scheme 2



<sup>1)</sup> Département de Chimie Organique.

<sup>2)</sup> Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée.