

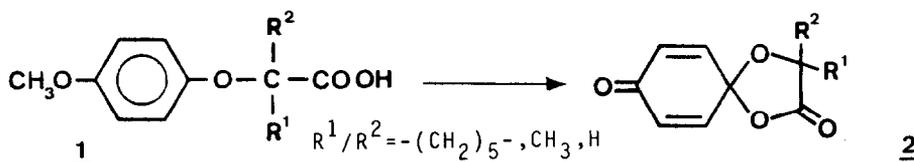
1,4-DIOXASPIRO[4.5]DECA-6,9-DIEN-2,8-DIONE
DURCH ANODISCHE OXIDATION VON 4-METHOXYPHENOXYESSIGSÄUREN

H. G. Thomas* und H.-W. Schwager

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen, Deutschland

Summary: On preparative anodic oxidation in acetonitrile at graphite electrodes 4-methoxyphenoxyacetic acids 1 cyclize to 1,4-dioxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-2,8-diones 2. Electroanalytical results are given.

Wir elektrolysierten 4-Methoxyphenoxyessigsäuren 1 an Graphitelektroden in Acetonitril und erhielten 1,4-Dioxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-2,8-dione 2.



1,4-Dioxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-2,8-dione 2 ("Spirodioxolanonarenone") wurden erstmals von Gallo⁽¹⁾ durch Oxidation von 4-Hydroxyphenoxyessigsäuren mit Halogenen hergestellt; außerdem wurden solche Phenoloxidationen mit Bleitetraacetat⁽²⁾, N-Bromsuccinimid⁽³⁾ und Mangandioxid⁽⁴⁾ durchgeführt. Dioxaspirodecadiendione wurden auch photochemisch⁽⁵⁾ und durch anodische Oxidation von N-Toluolsulfonylaniliden⁽⁶⁾ erhalten.

Die Substanzklasse besitzt Interesse als isolierte Zwischenstufe bei der Synthese der Naturstoffe rifamycin S⁽⁴⁾, chasmanine^(3a) und ryanodol^(3b) sowie im Pflanzenschutz wegen ihrer fungiziden und bakteriziden Wirkung⁽²⁾.

Zwar wird der Aufbau des Cyclohexadienonsystems durch anodische Oxidation von para-substituierten Phenolen oder deren Alkyethern zum Beispiel in der Peptid-

synthese⁽⁷⁾ und bei der Synthese von Morphinandienonen⁽⁸⁾ durchgeführt, unseres Wissens aber sind Dioxaspirodecadiendione 2 durch anodische Oxidation von Hydroxyphenoxyessigsäuren oder deren Alkylethern bisher noch nicht hergestellt worden. Cyclische Voltammetrie der Carbonsäuren 1 sowie der Methylester und Cäsiumsalze zeigt, daß in einer Aromatenoxidation Elektronenübertragung vom aromatischen Kern und nicht von der Carboxylatfunktion stattfindet, da deren Derivatisierung auf das Oxidationspotential ohne Einfluß bleibt.

Tabelle 1: Cyclische Voltammetrie von 4-Methoxyphenoxyessigsäuren 1 und deren Methylestern und Caesiumsalzen

4-Methoxyphenoxy- essigsäuren <u>1</u>	Peakpotential E (vs. Kalomel) in V			Meßbedingungen:
	Säure	Me-Ester	Cs-Salz	
$R^1/R^2=H$	1,39*	1,40	/**	abs. Acetonitril (Uvalsol, Merck) 0,1 mol/l LiClO ₄ $c^b=10^{-3}$ mol/l
$R^1=H; R^2=CH_3$	1,38*	1,41	/	Pt-Elektroden 1 cm ²
$R^1/R^2=CH_3$	1,38*	1,43	1,36	Scan range -0,2 bis +2,2 V
$R^1/R^2=-(CH_2)_5^-$	1,38*	1,42	/	Scan Rate 100 mV s ⁻¹

*Bezugswert 1,4-Dimethoxybenzol 1,29

**unlöslich in CH₃CN

Untersuchungen durch Chronopotentiometrie und rotierende Scheibenelektrode (Pt) zeigen eine irreversible zwei-Elektronenoxidation und machen einen ECEC Mechanismus wahrscheinlich⁽⁹⁾.

Präparative Elektrolysen wurden in ungeteilter Zelle an zylindrischen ca. 135 cm² großen Graphitelektroden der Fa. Sigri Elektrographit GmbH galvanostatisch durchgeführt. Oxidiert wurden 0,04 mol Carbonsäure in 400 ml Acetonitril mit 1 ml Triethylamin als Leitsalzbildner, bei einer Stromstärke von 0,5 A. Abbruch erfolgte bei 2/3 molarem Umsatz, wenn die Klemmenspannung 30 V überstieg.

Neben 1,4-Dioxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-2,8-dionen 2 und 4-Methoxyphenol 6 entstanden auch das Acylal 3 und die Diacylamine 4. 3 und 4 leiten sich aus nach CO₂-Abspaltung gebildeten Carboxoniumionen ab, die ähnlich den von Thomas⁽¹⁰⁾ beschriebenen von Acetonitril oder Carbonsäure abgefangen werden und zu den isolierten Produkten führen. Nur bei 4-Methoxyphenoxyessigsäure (1, R¹/R²=H) wird der offensichtlich radikalisch gebildete Glykoldiether 5 in geringer Ausbeute isoliert. Aufarbeitung erfolgte säulenchromatographisch.

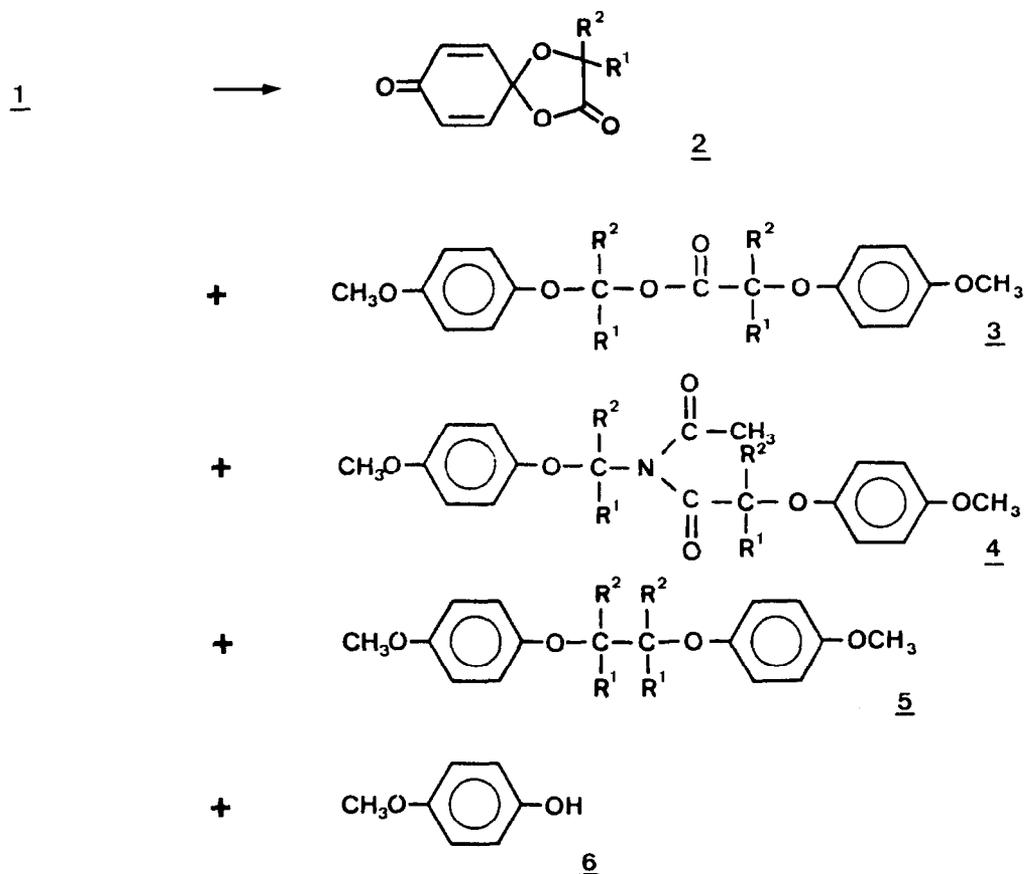


Tabelle 2: Produkte bei der Elektrolyse von 4-Methoxyphenoxyessigsäuren 1 in Acetonitril an Graphitelektroden. (Ausbeutenangaben beziehen sich auf umgesetzte Carbonsäure und wurden nach Isolation bestimmt)

Produkt	Ausbeute % / Fp.			
	$R^1/R^2 = -(CH_2)_5-$	$R^1/R^2 = CH_3$	$R^1 = CH_3; R^2 = H$	$R^1/R^2 = 5$
Dioxaspirodecadienon <u>2</u>	40(<u>2a</u>)/61°C	41(<u>2b</u>)/81°C (Lit.2b:01)	22(<u>2c</u>)/103,5°C	10* (<u>2d</u>)
Acylal <u>3</u>	/	/	/	1,4
Diacylamin <u>4</u>	/	/	1,4*	9
Glykoldiether <u>5</u>	/	/	/	1,5
4-Methoxyphenol <u>6</u>	20	20	14	/

*nicht isoliert.

Spektroskopische Daten zu 2a, 2b und 2c siehe Lit. 11)

1,4-Dioxaspiro [4.5]deca-6,9-dien-2,8-dione 2 sind nicht nur hydrolyseempfindlich⁽²⁾, sondern zersetzen sich auch am Tageslicht bereits nach wenigen Stunden.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Alkylierungsgrad an C-2 ab. Verbindung 2d konnte deshalb bisher nicht isoliert, jedoch spektroskopisch charakterisiert werden. Die Elektrolyse der Methylester von 1 (mit LiClO_4) ergab kein Dioxaspirodecadiendion 2.

Literatur

- 1) a) G.G. Gallo, C.R. Pasqualucci, P. Sensi; *Ann.Chim.* 52, 902 (1962).
b) G.G. Gallo, C.R. Pasqualucci, A. Diena; *J. Org.Chem.* 30, 1657 (1965).
- 2) a) M.B. Meyers, M.J. Gallagher, F.F. Orr; *Proc.R.Ir.Acad.Sect. B* 77, 507 (1977).
b) A.E. Brown, J.A.W. Carson, M.J. Gallagher, M.B. Meyers; *Spec.Publ.Chem.Soc.* 29,122(1977).
- 3) a) K.S. Atwal, R.M. Bettolo, I.H. Sanchez, T.Y.R. Tsai, K. Wiesner; *Can.J.Chem.* 56,102(1978).
b) A. Belanger, D.J.F. Berney, H.J. Borschberg, R. Brousseau, A. Dotheau, R. Durand, H. Katayama, R. Lapalme, D.M. Leturc, C.C. Liao, F.N. Mac Lachlan, J.P. Maffrand, F. Marazza, R. Martino, C. Moreau, L. Saint-Laurent, R. Saintonge, P. Soucy, L. Ruest, P. Deslongschamps; *Can.J.Chem.* 57, 3348 (1979).
c) T.H. Chang, C.P. Chuang, C.C. Liao, H.S. Lin, Y.G. Ueng; *J.Chinese Chem. Soc.* 27,97(1980).
d) N.R. Hunter, P.M.C. Wang; *Synth.Comm.* 12, 427 (1982).
- 4) B.L. Seong, M.H. Han; *Chem. Letters* 627 (1982).
- 5) R.M. Wilson, S.W. Wunderly, T.F. Walsh, A.K. Musser, R. Outcalt, F. Geiser, S.K. Gee, W. Brabender, L. Yerino, T.T. Conrad, G.A. Tharp; *J.Am.Chem.Soc.* 104, 4429 (1982).
- 6) I.G.C. Coutts, M. Edward, D.R. Musto, D.J. Richards; *Tetrahedron Letters*, 5055 (1980).
- 7) a) H. Iwasaki, L.A. Cohen, B. Witkop; *J.Am.Chem.Soc.* 85, 3701 (1963).
b) A.I.Scott, P.A. Dodson, F. Ac. Capra, M.B. Meyers; *J.Am.Chem.Soc.* 85, 3702 (1963).
c) M.H. Khelifa, G. Jund, A. Rieker; *Liebigs Ann.* 1068 (1982).
- 8) a) L.L. Miller, F.R. Stermitz, J.R. Falck; *J.Am.Chem. Soc.* 95, 2651(1973).
b) L. Christensen, L.L. Miller, *J.Org.Chem.* 46, 4876 (1981).
c) H. Klünenberg, C. Schäffer, H.J. Schäfer; *Tetrahedron Letters*, 4581 (1982).
- 9) H.W. Schwager; Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1982.
- 10) H.G. Thomas, E. Katzer; *Tetrahedron Letters* 887 (1974).
- 11) 2a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,71 (m, 10H, CH_2); 6,45 (q, 4H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 21,18/24,46/34,70(CH_2); 78,75(C-O); 97,38(O-C-O); 130,11/142,48(C=C, cis); 173,71(COO); 183,83(CO). IR(KBr): 1790(CO); 1675(CO, kong.); 1635(C=C, cis); UV(CH_3OH), λ_{max} (ϵ): 214nm(14118); 357nm(13).
- 2b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,60(s, 6H, CH_3); 6,45(q, 4H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 26,17(CH_3); 77,23(C-O); 97,17(O-C-O); 130,21/142,16(C=C, cis); 174,30(COO); 183,73(CO). IR(CDCl_3): 1790(CO); 1680(CO, konj.); 1640(C=C, cis); UV(CH_3OH), λ_{max} (ϵ): 217nm(10647); 282nm(694).
- 2c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,60(d, J=7Hz, 3H, CH_3); 4,60(q, J=7Hz, 1H, CH); 6,45(m, 4H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3): 17,51(CH_3); 70,05(O-CH); 98,15(O-C-O); 129,86/131,37/141,59 (C=C, cis); 172,34(COO); 183,83(CO). IR(CDCl_3): 1800(CO); 1675(CO, konj.); 1640(C=C, cis). UV(CH_3OH), λ_{max} (ϵ): 222nm(3753); 281nm(5099); 366nm(86).

Für die Verbindungen 2a-c wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

(Received in Germany 8 June 1984)