

- [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. Henzi & 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)

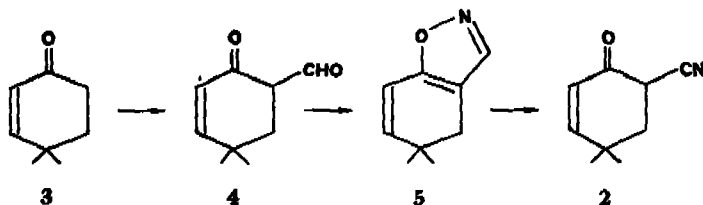
Summary. 2-Methoxy- und 2-1'-azetidino-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadienoic acid nitrile are prepared from the newly synthesized compound 2-oxo-5,5-dimethyl-3-cyclohexenoic acid nitrile. Irradiation of these cyclic dienes leads to the formation of the corresponding open-chain trienoic acid nitriles.

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



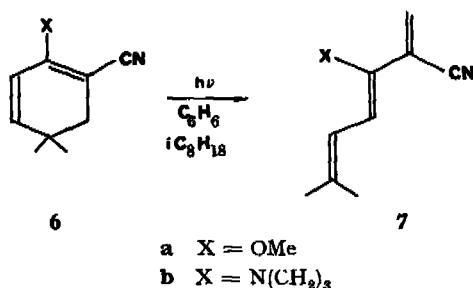
Schema 2



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%.

Schema 5



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**

	6a	6b	7a	7b
CCl_4	1,10 s (6) 2,28 s (2) 3,92 s (3) 5,82 d (1) 6,04 d (1) } 10 Hz	1,05 s (6) 2,15 s (2) 2,20 m (2) 4,20 t (4) 5,58 d (1) 5,83 d (1) } 10 Hz	1,85 s (6) 3,60 s (3) 5,78 s (1) 5,87 s (1) 6,10 d (1) 6,38 d (1) } 11 Hz	1,70 s (6) 2,15 m (2) 3,62 t (4) 5,78 s (1) *) 5,05 d (1) 5,58 d (1) } 11 Hz
NMR. (δ)				
C_6D_6	0,84 s (6) 2,07 s (2) 3,55 s (3) 5,65 s (2)	0,85 s (6) 1,58 qui (2) 2,14 s (2) 3,80 t (4) 5,30 d (1) 5,60 d (1) } 10 Hz	1,53 s (3) 1,63 s (3) 3,27 s (3) 5,40 s (1) 5,68 s (1) 6,17 d (1) 6,57 d (1) } 11 Hz	1,70 s (3) 1,75 s (3) 1,70 m (2) 3,40 t (4) 5,00 s (1) 5,80 s (1) 5,16 d (1) 6,05 d (1) } 11 Hz
UV. (i-C ₈ H ₁₈)	292 ($\epsilon = 6500$)	343 ($\epsilon = 7000$)	301 ($\epsilon \approx 15000$)	355 ($10^3 < \epsilon < 10^4$)
λ_{max} [nm]	205 ($\epsilon = 10000$)	225 ($\epsilon = 23500$)	240 ($\epsilon \approx 17000$)	272 ($\epsilon > 10^4$)

*) 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. ($CDCl_3$) (δ): 6,80 d (1 H) und 5,90 d (1 H) mit $J = 10$ Hz; 3,80 (d x d) (1 H) mit $J = 8$ und 9,3 Hz; 2,20 m (2 H); 1,20 s (6 H). – UV. (MeOH): 302 nm ($\epsilon \approx 750$); 225 nm ($\epsilon \approx 13200$).

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° 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 $i-C_6H_{14}$ 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 Margaretha¹⁾** and **Paul Tissot²⁾**

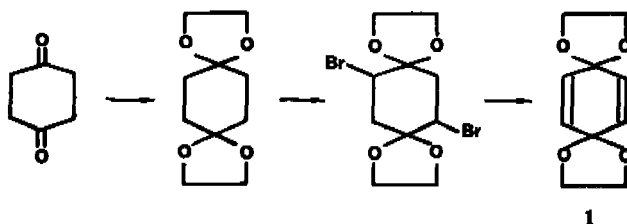
Section de Chimie, Université de Genève
1211 Genève 4

(11. III. 75)

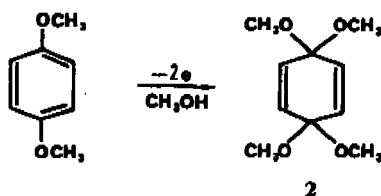
Summary. The electrolysis of hydroquinone bis(2'-hydroxyethyl)ether (**3**) in alkaline methanol gives 8-[(2'-hydroxy)ethoxy]-8-methoxy-1,4-dioxo-spiro[4.5]deca-6,9-diene (**4**) which is converted to the title compound by treatment with traces of *p*-toluenesulfonic acid in ether at 0° in 50% overall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



¹⁾ Département de Chimie Organique.

²⁾ Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée.