

### 33. Neuartige Cycloadditionsreaktionen von 2- und 4-Vinylpyridin mit N-Alkyl-maleinimiden

von Th. Wagner-Jauregg, Q. Ahmed

Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen

und E. Pretsch

Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich

(13. XI. 72)

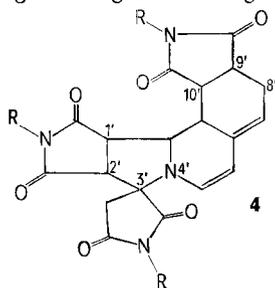
*Summary.* 4-Vinylpyridine (**1a**) combines with 3 moles of dienophilic N-alkyl-maleinimides (**2**) in the presence of polymerization inhibitors. The first step of the reaction probably consists of 1:1-addition with participation of an aromatic double bond, comparable to the analogous behavior of styrene and its derivatives under similar conditions. The unstable intermediates **3**, like other Schiff bases (imines), add 2 further moles of the N-alkyl-maleinimides forming the spiro compounds **4**. These are split in an acidic medium into the N-alkyl-5,6,7,8-tetrahydroisoquinoline-7,8-dicarboximides (**5**), and N,N'-dialkyl-2-butene-1,2,3,4-tetracarboxylic 1,2,3,4-diimides (**6**). LiAlH<sub>4</sub>-reduction of these two types of compounds leads to N-alkyl-1H-(3,4-d)-pyrrolo-2,3,3a,4,5,9b-hexahydroisoquinolines (**7**) and to N,N'-dialkyl-3,3'-bipyrroliidyls (**8A**) and their dehydro-products **8B**, respectively.

From the reaction of 2-vinylpyridine (**1b**) with N-alkyl-maleinimides (**2**) the 1:2-addition products **9** can be isolated in the presence of polymerization inhibitors, which are derivatives of N-alkyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-5,6-dicarboximides (**9**). This again corresponds to the reaction type of cycloadditions with styrene. Furthermore 1:3 adducts are formed which according to <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR.-data most likely have the structure **10**, representing a new type of cycloaddition involving the pyridine nitrogen.

Cycloadditionen von Dienophilen an asymmetrische Diphenyläthylene und an Styrol unter Beteiligung einer Doppelbindung des aromatischen Kernes sind lange bekannt [1]. Erstaunlicherweise war von entsprechenden Umsetzungen der Vinylpyridine bisher unseres Wissens lediglich ein einziger einigermaßen vergleichbarer Fall, die Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an 2-Vinylpyridin beschrieben [2]. Wir konnten jetzt die im folgenden geschilderten Umsetzungen von 2- und 4-Vinylpyridin mit N-Alkyl-maleinimiden durchführen [3].

4-Vinylpyridin (**1a**) addiert beim Erhitzen in siedendem Acetonitril bzw. Dichlormethan (weniger gut in *n*-Butanol) bei Anwesenheit von 1 bis 5% Hydrochinon oder 4-*t*-Butylbrenzcatechin als Polymerisationsinhibitor mit ca. 20–60proz. Ausbeute 3 Mol N-Alkyl-maleinimide (**2a–f**). Die im Schema 1 angegebene Strukturformel **4**<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Registrierungsbezeichnung von **4** für die Chemical Abstracts:

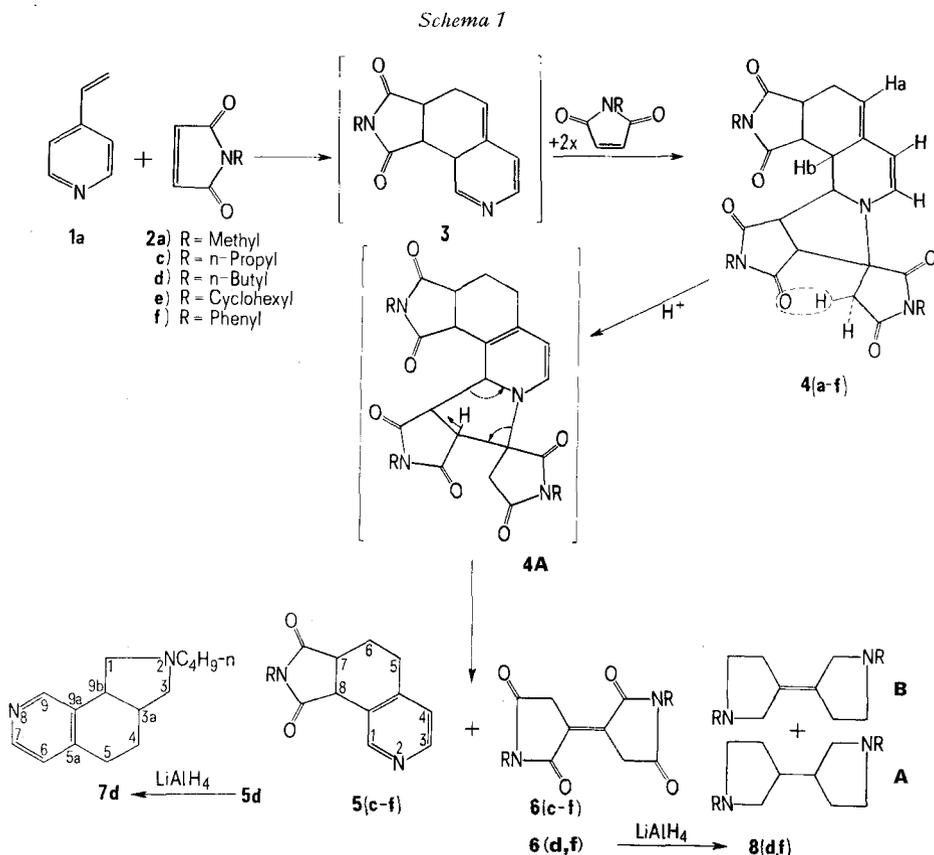


*Spiro*[pyrrolidine-3,3' (2' H)-pyrrolo[2,1-a]isoquinoline]-1',2',9',10'-tetracarboxylic 1',2',9',10'-diimide, N, N', 1-trialkyl-1',8',9',10'a,10'b-hexahydro-2,5-dioxo.

der erhaltenen Additionsprodukte gründet sich auf die Massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Letzteren kann man beispielsweise für **4d** (R = *n*-Butyl) folgende Informationen entnehmen:

1. Drei nicht äquivalente Butylgruppen sind vorhanden. 2. Es gibt ein AX-System mit der Kopplungskonstante von 19 Hz und grosser Differenz in der chemischen Verschiebung ( $\delta_A = 2,5$  ppm,  $\delta_X = 3,9$  ppm). Analoge AX-Systeme wurden früher in



unseren Spiroprodukten beobachtet [4]. Sie sind mit dem Methylen eines 5gliedrigen Heterocyclus vereinbar, in dem ein Proton durch eine benachbarte Carbonylgruppe stark entschirmt ist und die geminale Kopplungskonstante durch die Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung erhöht wird. 3. Die Signale der drei olefinischen Protonen (5,4; 5,6 und 5,7 ppm) sind mit der Struktur 4 gut vereinbar. Das Proton H<sub>a</sub> (5,6 ppm) zeigt ausser den beiden vicinalen Kopplungen (6 bzw. 3 Hz) noch eine allyliche Kopplung mit H<sub>b</sub> (3 Hz).

Die Bildung der 1:3-Additionsprodukte **4** erfolgt wahrscheinlich über die nicht fassbaren 1:1-Addukte **3**. Eine direkte Stabilisierung von **3** zu **5** mit einfachem Umklappen einer Doppelbindung unter Aromatisierung des N-haltigen Ringes wird offenbar vereitelt durch die hohe Reaktionsfähigkeit der infolge Konjugation mit einer Butadiengruppierung aktivierten  $>C=N$ -Bindung. So kommt es zur «dipolaren Spirobisaddition», wie sie von uns für die Addition von Maleinimiden an Schiff'sche Basen beschrieben wurde [4].

Dagegen findet man den Typus einer 1,4-Cycloaddition, wie sie der direkte Übergang **1** + **2** → **5** darstellen würde in der Anlagerung von Dienophilen an andere Vinyl-heterocyclen, z. B. 4-Vinylisochinolin [5], an 2-Vinylthiophen und 2-Vinylthionaphthen [6] sowie an 2- und 3-Indole [7] verwirklicht.

Die 1:3-Addukte der Struktur **4** besitzen eine hohe thermische Stabilität. Beispielsweise lässt sich **4d** bei 220°/0,001–0,05 Torr unzersetzt sublimieren. Dagegen zerfallen aber die Spiroverbindungen **9** beim Kochen mit konz. Salzsäure in Methanol in *N*-Alkyl-5,6,7,8-tetrahydroisochinolin-7,8-dicarboximide (**5**)<sup>2)</sup> und *N,N'*-Dialkyl-3,3'-dehydro-dipyrrolidyl-2,2',5,5'-tetraone (**6**)<sup>3)</sup> (vgl. Tab. 3).

Formel **4A** versinnbildlicht den Mechanismus der durch Säure-Katalyse auftretenden Isomerisierung. Die treibende Kraft für den Zerfall von **4A** ist wahrscheinlich in einer Hydridwanderung zu suchen, die zur Aromatisierung und Verminderung von Spannung führt.

Die Substanzen der Struktur **6** stellen formell dimerisierte N-Alkylmaleinimide (**2**) dar. Man könnte sich vorstellen, dass aus **4** beim Kochen mit Säuren unter Retro-Dienzerfall N-Alkylmaleinimide regeneriert werden, die sich dann zu **6** dimerisieren. Diese Annahme ist aber nicht zutreffend, denn wir konnten uns davon überzeugen, dass N-Butylmaleinimid beim Kochen mit HCl in CH<sub>3</sub>OH sowohl in Ab- wie in Anwesenheit von 4-Vinylpyridin kein **6d** liefert. Dagegen war es möglich, N-Alkylmaleinimide mittels eines speziellen Katalysators zu trimerisieren, wofür in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

Mittels LiAlH<sub>4</sub> reduzierten wir **5d** mit 62proz. Ausbeute zu (*N*-2-Butyl-1H-(3,4-d) pyrrolo)-2,3,3a,4,5,9b-hexahydro-isochinolin (**7d**) (Schema 1). **6d** und **6f** lieferten bei der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion schwer trennbare Gemische von **8dA** bzw. **8fA** (*N,N'*-Dialkyl-3,3'-di-pyrrolidyle) sowie deren Dehydrierungsprodukte **8dB** bzw. **8fB**.

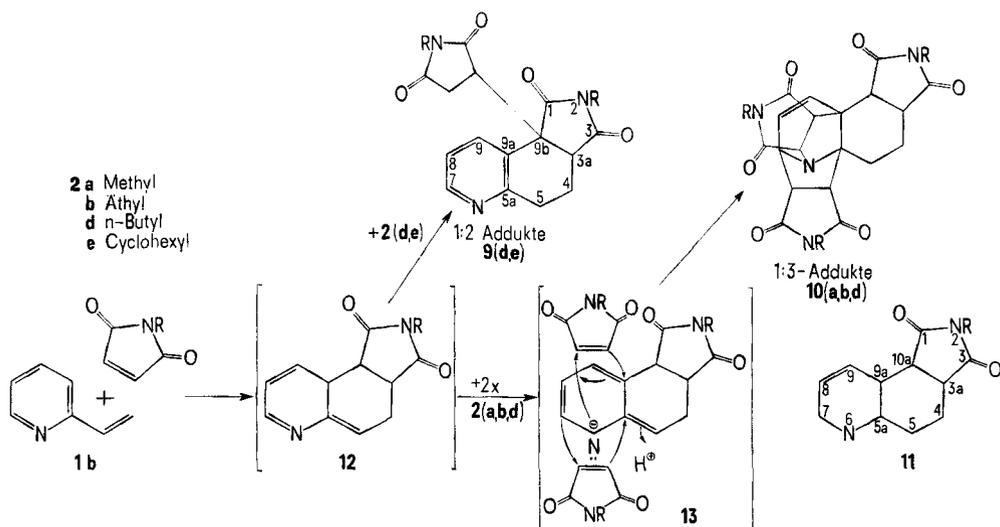
Wie Schema 2 und Tab. 2 zeigen, erhielten wir bei der Addition der *N*-Alkylmaleinimide **2d** und **2e** an 2-Vinylpyridin (**1b**) in siedendem *n*-Butanol, bei Anwesenheit von 1–5% *p*-t-Butylbrenzkatechin als Polymerisations-Inhibitor, in geringer Ausbeute einerseits 1:2-Additionsprodukte, denen wahrscheinlich die Struktur **9**<sup>4)</sup> zukommt. Die Verknüpfung des *N-n*-Butylsuccinimid-Substituenten in 9b-Stellung ergibt sich eindeutig aus dem <sup>1</sup>H-NMR.- und dem <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum von **9d**. Das «off-resonance» entkoppelte <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum zeigt, dass ein quaternäres nichtaromatisches

2) Registrierungs-Bezeichnung für die Chemical Abstracts: 7,8-Isoquinoline-dicarboximide, *N*-alkyl-5,6,7,8-tetrahydro.

3) Registrierungs-Bezeichnung für die Chemical Abstracts: 2-Butene-1,2,3,4-tetracarboxylic 1,2:3,4 diimide, *N,N'*-dialkyl. Das Vorliegen der **6** entsprechenden *cis*-Formen kann auf Grund der NMR.-Spektren nicht ausgeschlossen werden. Die Anwesenheit einer Doppelbindung in **6** ist durch das <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum erwiesen.

4) Registrierungsbezeichnung für die Chemical Abstracts: 1H-Pyrrolo[3,4-f]quinolin-9b-succinimide, *N,N'*-dialkyl-2,3,3a,4,5,9b-hexahydro-1,3-dioxo.

Schema 2



Kohlenstoffatom vorhanden ist. Da im Protonenresonanzspektrum kein Signal von einem isolierten Proton sichtbar ist, bleibt als einzige Möglichkeit die in Schema 2 angegebene Struktur **9d**. Im Massenspektrum von **9d** ist ein intensives Signal bei  $m/e = (M^+ - 153)$  vorhanden, was der Abspaltung von N-n-Butylmaleinimid durch *McLafferty*-Umlagerung entspricht. Die relativ hohe Intensität des Signals (20% des Basispiks) ist gut mit der vorgeschlagenen Struktur vereinbar, da die benachbarte Carbonylgruppe in idealer Stellung für diese Umlagerung liegt<sup>5)</sup>.

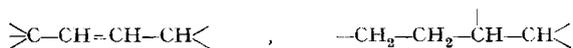
Der Additionsmechanismus entspricht im Prinzip demjenigen von N-Butylmaleinimid an Styrol in Gegenwart von Pikrinsäure [8], nämlich der Kombination einer Dien-Synthese mit Beteiligung einer aromatischen Doppelbindung (**12**) und nachfolgender indirekt substituierender Addition. Das Styrol-Additionsprodukt trägt aber den N-alkylierten Succinimid-Substituenten gemäss <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum, im Gegensatz zu **9**, nicht an einem quaternären C-Atom.

Ausser den 1:2-Addukten **9d** und **9e** konnten wir noch die 1:3-Addukte **10a**, **10b** und **10d** isolieren (vgl. Schema 2 und Tab. 2).

Das Protonen-breitbandentkoppelte <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum von **10a** lässt ausser den Signalen der Methylgruppen (24,6–25,1 ppm) für jedes Kohlenstoffatom ein isoliertes Signal erkennen. Auf Grund der chemischen Verschiebungen können die Carbonyl-Signale (176,2–179,2 ppm) und die Signale der olefinischen Kohlenstoffatome (132,0 und 136,3 ppm) direkt zugeordnet werden. Das «off-resonance» entkoppelte Spektrum zeigt, dass die restlichen 11 Signale zwei quaternären Kohlenstoffatomen (55,3 und 68,3 ppm), zwei Methylengruppen (16,6 und 27,9 ppm) und 7 Methylengruppen (35,2–65,6 ppm) zuzuordnen sind.

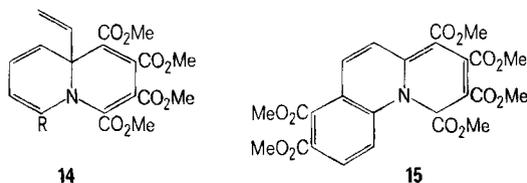
<sup>5)</sup> Wir danken Hrn. Doz. Dr. J. Seibl, Org.-chem. Laboratorium der ETH-Zürich für die Ermittlung und Deutung sämtlicher für vorliegende Untersuchung verwendeten Massenspektren.

Die Protonenresonanzspektren und Entkopplungsexperimente zeigen, dass folgende Teilstrukturen vorhanden sind:



Nach diesen Informationen erscheinen für die 1:3-Addukte 3 verschiedene Strukturen formell möglich, die sich alle vom 1,3-Dioxo-N,2-alkyl-2,3,3a,4,5,5a,6,7,9a,10a-decahydro 1H-pyrrolo-[3,4-f]chinolin (**11**) ableiten. Die eine davon enthält einen, die zweite zwei Vierringe. Wegen zu grosser Spannung lässt sich für beide kein *Dreiding-Modell* aufbauen, wohl aber für die nur Fünf- und Sechsringe enthaltende Struktur **10**<sup>6)</sup>. Dieser geben wir daher den Vorzug. Es sind davon, ebenso wie von **9**, raumisomere Formen möglich.

Wahrscheinlich erfolgt auch bei der 1:3-Addition des 2-Vinylpyridins, ebenso wie bei der Bildung der vorher erwähnten 1:2-Addukte, zunächst Dien-Addition unter Beteiligung einer -CH=CH-Bindung des Pyridinringes unter Bildung der instabilen 1:1-Addukte **12**. Es folgt die criss-cross Cycloaddition von zwei Molekeln N-Alkylmaleinimid unter Beteiligung des Pyridin-Stickstoffatoms (**13** → **10**). Letzteres wurde von *Acheson et al.* [2] auch für die Anlagerung von Acetylcendicarbonsäure-dimethylester an 2-Vinylpyridin angenommen, doch entstehen dabei andersartige Verbindungen (**14** und **15**).



Die Entstehung der oben beschriebenen Addukte **9** und **10** stellt daher einen neuartigen Cycloadditions-Typus dar.

Aus 5-Äthyl-2-vinyl-pyridin erhielten wir 1:2-Addukte vom Typus **9**, nämlich die Verbindungen **16d** und **16e** (Tab. 2). 2-Methyl-5-vinyl-pyridin gab in Acetonitril mit *n*-Butylmaleinimid eine gummiartige Masse, aus der durch Chromatographie in nur 2,5proz. Ausbeute eine kristallisierte Substanz vom Smp. 176–178° isoliert wurde. Sie muss gemäss Elementaranalyse und massenspektroskopischer Molekulargewichts-Bestimmung als 1:2-Addukt der Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> angesehen werden. Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum gestattete keine eindeutige Struktur-zuteilung.

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und im *Tottoli*-Apparat bestimmt.

Die benutzten N-Alkylmaleinimide waren teils käufliche Produkte, teils nach Literaturvorschrift von uns hergestellt. Das N-Cyclohexylmaleinimid stammte von der *Höchster* Farbwerke AG. Es enthielt 20% Wasser und wurde in diesem Zustand für unsere Versuche verwendet.

Die Protonenresonanzspektren wurden mit Hilfe eines Kernresonanzspektrometers Modell A-60A bzw. HA-100 der Firma *Varian* aufgenommen.

<sup>6)</sup> Chemical Abstracts-Name für **10**:

N, N', N''-Trialkyl-2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10-octahydro-3, 6a-etheno-1H, 6aH-pyrrolo[2, 1-*i*]indole-1, 2, 5, 6, 7, 8-hexacarboxylic 1, 2:5, 6:7, 8-triimide

oder

2, 5, 10-Trialkyl-3a, 3c, 6a, 8a, 11a, 12, 13, 13a-octahydro-4H-3b, 8-etheno-1H-dipyrrolo[3,4-*b*:3', 4'-*e*]pyrrolo[3', 4':3, 4]pyrrolo[2, 1-*i*]indole-1, 3, 4, 6, 9, 11(2H, 5H, 8H, 10H)-hexone.

Zum Messen der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren wurde ein HFX-90- Gerät der Firma *Bruker-Spectrospin* verwendet (22,63 MHz für  $^{13}\text{C}$ ), ausgerüstet mit einer *Fourier-Transformations*einheit B-SC-FFT-12. Es wurden Proberöhrchen von 5 mm Durchmesser eingesetzt, 20–50 mg der zu prüfenden Substanz enthaltend.

Die Massenspektren wurden mit Hilfe eines *Hitachi Perkin-Elmer* RMU 6A Massenspektrometers aufgenommen.

**Darstellung der Additionsprodukte.** - Über die Reaktionsbedingungen, physikalischen Konstanten, Analysen usw. der Addukte geben die Tab. 1 und 2 Auskunft. Die Reaktionslösungen wurden im Rotavap unter vermindertem Druck eingedampft, wobei meistens ein Sirup hinterblieb, der beim Anreiben mit etwas Methanol oder Äther erstarrte bzw. Kristalle abschied, die nach Absaugen bis zur Schmelzpunkt Konstanz umgelöst wurden. In einigen Fällen erfolgte chromatographische Reinigung der sirupösen Produkte, z. B. durch Filtration der benzolischen Lösungen über neutralem Aluminiumoxid und Elution mit Benzol/Dichlormethan-Gemischen (z. B. 1:1).

**Hydrolyse der 1:3-Addukte des 4-Vinylpyridins (vgl. Tab. 3).** - Ca. 2 g des Additionsproduktes in 60 ml Methanol + 30 ml konz. Salzsäure (37proz.) wurden 7 Std. lang unter Rückfluss gekocht, wobei sich eine feste Substanz ausschied. Diese wusch man nach den Absaugen mit Wasser, kristallisierte aus dem in Tab. 3 angegebenen Lösungsmittel um und erhielt so die entsprechende Substanz 6.

Das salzsaure Filtrat engte man im Vakuum zur Trockne ein, löste in 25 ml Wasser und filtrierte über Celit. Die klare Lösung wurde mit 5proz. Natriumcarbonat-Lösung basisch gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. In die mit Wasser gewaschene und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknete, ätherische Lösung leitete man gasförmiges HCl ein und kristallisierte das erhaltene Hydrochlorid von 5 um.

**Reduktion von 5d zu 7d durch  $\text{LiAlH}_4$ .** - Eine Suspension von 3,1 g (0,011 Mol) 5d in 170 ml trockenem Äther gab man rasch zu einer gerührten Aufschlämmung von 3,2 g (0,084 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 250 ml abs. Äther. Nach 5 Std. Rühren bei Zimmertemp. wurde das gekühlte Gemisch nacheinander mit 4 ml Wasser, 5 ml 10proz. NaOH und 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Man filtrierte die Ätherphase, wusch den Rückstand mit Äther, trocknete die vereinigten ätherischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  und erhielt nach dem Verdampfen des Äthers 2,2 g eines Öles, das bei Hochvakuumdestillation 1,5 g eines farblosen Öles vom Sdp. 93–95°/0,005 Torr lieferte.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (230,35) Ber. C 78,20 H 9,57 N 12,17% Gef. C 78,26 H 9,57 N 12,17%

Das Pikrat kristallisierte aus Aceton/Äther, Smp. 139–140°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_7$  Ber. C 54,90 H 5,48 N 15,24 O 24,38%  
(688,5) Gef. „ 54,86 „ 5,46 „ 15,30 „ 24,38%

**Reduktion von 6 zu 8 durch  $\text{LiAlH}_4$ .** - 8d: 5 g (0,016 Mol) 6d in 400 ml abs. Äther mit 7,4 g (0,19 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 900 ml abs. Äther 20 Std. lang wie oben behandelt und aufgearbeitet. Erhalten: 1,62 g (39,8%) farbloses Öl vom Sdp. 95–97° 0,01 Torr.

8dA:  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2$  (252,4) Ber. C 76,10 H 12,78 N 11,11%

8dB:  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2$  (250,4) Ber. „ 76,72 „ 12,08 „ 11,19%

Gef. „ 76,64 „ 12,30 „ 11,06%

Das Massenspektrum sprach für ein Gemisch von mehr A als B.

Das Di-Pikrat kristallisierte aus Aceton/Äther in gelben Kristallen vom Smp. 180–182°.

A:  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{14}$  (710,6) Ber. C 47,31 H 5,35 N 15,76 O 31,52%

Gef. „ 47,73 „ 5,29 „ 15,63 „ 31,35%

B:  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{14}$  (708,6) Ber. „ 47,44 „ 5,12 „ 15,81 „ 31,6 %

**8f:** Darstellung in ähnlicher Weise wie 8d. Das erhaltene feste Rohprodukt wurde mehrmals aus Methanol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert und schmolz dann bei 200–203°.

A:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (292,2) Ber. C 82,15 H 8,27 N 9,58%

Gef. „ 82,31 „ 8,32 „ 9,36%

B:  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (290,2) Ber. „ 82,71 „ 7,64 „ 9,65%

Das Massen- und das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum sprachen für das Vorliegen eines 1:1 - Gemisches von A und B.

Tabelle 1. 1:3-Addukte aus 4-Vinylpyridin (1a) und N-Alkylmaleiminiden (2). (Als Lösungsmittel diente Acetonitril, im Falle von 4f Dichlormethan)<sup>a)</sup>

Struktur d. Reakt.- Produkte	Verhältnis 1a/2 im Reakt.-Ansatz	Dauer des Rückfluss- Kochens in Std.	Smp. und Kristallisations- mittel	Aus- beute in %	Summenformel	Mol.-Gew. gemäss Massen- Spektrum <i>m/e</i> ( <i>M</i> <sup>+</sup> )	Elementaranalyse <sup>b)</sup>	IR.- Spektrum $\lambda_{\max}$ in $\mu$
4a	1:2	23	237° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH	53	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Ber. 438,4 Gef. 438	60,27 5,06 12,78 21,89 60,29 5,37 12,67 21,66	5,63 5,86
4c	1:3	62	216-218° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13,3	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Ber. 522,6 Gef. 522	64,35 6,56 10,72 18,37 64,54 6,56 10,65 18,30	5,68 5,9
4d	1:2	48	201-202° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH	51	C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Ber. 564,7 Gef. 564	65,94 7,14 9,92 65,65 7,07 9,77	5,65 5,9
4e	1:2	48	220-223° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + <i>n</i> - C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	51	C <sub>37</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Ber. 642,8 Gef. 642	69,14 7,21 8,72 14,93 69,21 7,17 8,60 15,00	5,63 5,87
4f	1:1	62	290° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH	31,5	C <sub>37</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Ber. 624,7 Gef. 624	71,14 4,52 8,97 15,37 71,32 4,53 9,01 15,13	5,62 5,84 6,25 14,5

a) Plus 1-5% Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor.

b) In unserer Analytischen Abteilung ausgeführt mit dem vollautomatischen Elementar-Analysator Mod. 1102 von Carlo Erba.

Tabelle 2. Addukte aus 2-Vinylpyridin (1b), 5-Athyl-2-vinylpyridin (1c) und N-Alkylmaleimiden (2), gebildet durch Kochen in n-Butanol, unter Zusatz von 1-5% n-t-Butyl-benzkatechinin. Molares Verhältnis 1b/2 bzw. 1c/2 im Reaktionsgemisch = 1:2

2	R =	Addukte	Reaktionsdauer in Std.	Smp. Kristallisationsmittel	Ausbeute in %	Summenformel	Mol.-Gew. gemäss Massenspektrum	Elementaranalyse C H N O	IR.-Spektren $\lambda_{\max}$ in $\mu$
a) CH <sub>3</sub>		<b>10a</b> (1:3)	24	339-342° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12,2	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Ber. 438,4 Gef. 438	60,27 5,06 12,78 21,89 60,53 5,14 12,72 21,62	5,69; 5,95
b) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		<b>10b</b> (1:3)	16	280° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,9	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Ber. 480,5 Gef. 480	62,49 5,87 11,66 62,35 5,71 11,57	5,69; 5,90
d) n - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		<b>9d</b> (1:2) und <b>10d</b> (1:3)	48	186-188° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + Äther 159-159,5° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + n-Hexan CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5,4 8,2	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Ber. 411,5 Gef. 411 Ber. 564,7 Gef. 564	67,13 7,10 10,21 68,97 7,06 9,99 65,94 7,14 9,92 17,00 65,99 7,06 9,93 17,05	5,65; 5,90 5,61; 5,85
c) Cyclohexyl		<b>9e</b> (1:2)	42	241-243° n-Hexan + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,6	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 463,6 Gef. 463	69,96 7,18 9,06 13,81 69,75 7,22 8,96 14,09	5,60; 5,85
d) n - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		<b>16d</b> (1:2)	48	182-184° n-Hexan + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12	C <sub>35</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 439,6 Gef. 439	68,31 7,57 9,56 14,56 68,29 7,52 9,39 14,79	5,63; 5,87
e) Cyclohexyl		<b>16e</b> (1:2)	48	228-230° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + n-Hexan	8,6	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 491 Gef. 491	70,85 7,59 8,55 13,02 70,84 7,44 8,44 13,26	5,63; 5,86

Tabelle 3. Säure-Spaltprodukte der 1:3-Addukte **4c-f**<sup>a)</sup>

R =	Strukturformel	Reaktionsdauer in Std.	Smp. und Kristallisationsmittel	Ausbeute in %	Summenformel	Mol.-Gew. gemäss Massenspektrum <sup>b)</sup> <i>m/e</i> ( <i>M</i> <sup>-</sup> )	Elementaranalyse	IR-Spektren $\lambda_{\text{max}}$ in $\mu$
							C H N O	
<i>n</i> -Propyl	<b>5c</b> · HCl	5,5	250° (Zers.) CH <sub>3</sub> OH + Aceton	55,8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · HCl	Ber. 280,76 Gef. (244 + HCl) 59,45	59,88 6,10 9,98 11,40 59,45 6,02 9,83 11,63	3,8-4,05; 5,68 5,88
	<b>6c</b>		192-195° CH <sub>2</sub> Cl + CH <sub>3</sub> OH	65,8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 278,3 Gef. 278	60,42 6,52 10,07 23,00 60,31 6,48 10,00 23,21	5,66; 5,92
<i>n</i> -Butyl	<b>5d</b> · HCl	7	251-255° CH <sub>3</sub> OH	57,7	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · HCl	Ber. 294,5 Gef. (258 + HCl) 61,02	61,12 6,45 9,50 9,46	3,8-4,1; 5,62 5,85
	<b>6d</b>		177-180° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH	78,7	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 306,4 Gef. 306	62,73 7,24 9,14 20,89 62,92 7,13 9,01 20,95	5,65; 5,95
Cyclohexyl	<b>5e</b> · HCl	4	307° (Zers.) CH <sub>3</sub> OH	40	C <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · HCl	Ber. 320,81 Gef. (284 + HCl) 63,44	63,62 6,60 8,73 8,47	
	<b>6e</b> <sup>b)</sup>		291-294° (Zers.) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH	68,1	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 358,4 Gef. 358	67,02 7,31 7,82 17,85 67,16 7,33 7,84 17,67	5,70; 5,95
Phenyl	<b>5f</b> (Pikrat)	5	188-190° Aceton + Äther	40	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Ber. 507,41 Gef. 507	54,44 3,38 13,80 28,38 54,54 3,41 13,98 28,08	-
	<b>6f</b>		305-308° <sup>c)</sup> CH <sub>3</sub> CN	68	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 346,3 Gef. 346	69,36 4,07 8,09 18,48 69,33 4,00 7,97 18,66	5,64; 5,86

a) Die Hydrolysen von **4c-e** wurden in siedendem Methanol, von **4f** in sied. Tetrahydrofuran unter Zusatz von konz. Salzsäure durchgeführt.  
 b) In Äthylacetat mit Pd/C (5proz.) nicht hydrierbar (Zimmertemperatur, Atmosphärendruck). Das mit **6e** isomere N,N'-Dicyclohexyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-diimid (erhalten durch Belichtung von N-Cyclohexyl-maleinimid in Gegenwart von Benzophenon) schmilzt bei 293-295° [9].

c) Das mit **6f** isomere N,N'-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-imid schmilzt bei 342° [9].

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Th. Wagner-Jauregg*, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 3213 (1930); *idem*, Liebigs Ann. Chemie **491**, 1 (1931); *K. Alder et al.*, Liebigs Ann. Chemie **565**, 130 (1949), **585**, 97 (1954); *Th. Wagner-Jauregg, G. Häusler & A. Demolis*, Experientia **22**, 288 (1966). Weitere Literatur bei *H. Krauch & W. Kunz*, Reaktionen der organ. Chemie, 3. Auflage, S. 620, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1966.
- [2] *R. M. Acheson, M. W. Foxton & A. R. Hands*, J. chem. Soc. (C) **1968**, 387.
- [3] Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen (Erfinder: *Th. Wagner-Jauregg & Q. Ahmed*), eingereicht am 11. März 1971. Vorläufige Mitteilung: *Chimia* **25**, 227 (1971); die dort angegebene Strukturformel **10** ist durch die Formel **9d** vorliegender Arbeit zu ersetzen.
- [4] Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen, vom 25.3.1970 (Erfinder: *Th. Wagner-Jauregg & L. Zirngibl*), s. auch *L. Zirngibl, Th. Wagner-Jauregg, E. Pretsch et al.*, Tetrahedron **27**, 2203 (1971); *L. Zirngibl*, Tetrahedron Letters **1971**, 4189.
- [5] *S. F. Dyke, M. Sainsbury, D. W. Brown & R. D. J. Clipperton*, Tetrahedron **26**, 5969 (1970).
- [6] *J. F. Scully & E. V. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6329 (1953); *W. Davies & Q. N. Porter*, J. chem. Soc. **1957**, 4957, 4961.
- [7] *W. E. Noland*, J. org. Chemistry **28**, 884 (1963); *J. M. Weinmann*, Dissertation Abstr. **25**, 1588 (1964); *D. Beck & K. Schenker*, Helv. **51**, 264 (1968).
- [8] *Th. Wagner-Jauregg*, Tetrahedron Letters **1967**, 1175.
- [9] *G. O. Schenck, W. Hartmann, S. P. Mansfeld, W. Metzner & C. H. Krauch*, Chem. Ber. **95**, 1642 (1962).

### 34. Etude par spectrométrie de masse de la fragmentation du cyclopentènediol-3,5-*trans*

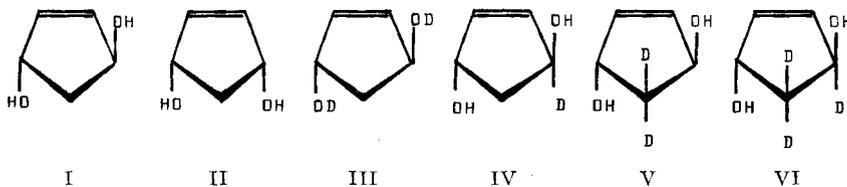
par **G. A. Singy** et **A. Buchs**

Laboratoire de spectrométrie de masse, Université de Genève, 16 Bd. d'Yvoy, 1211 Genève 4

(19 X 72)

*Summary.* The decomposition modes of *trans* cyclopentene-3,5-diol under electron impact have been studied on deuterium labelled analogues. Fragmentation mechanisms are proposed.

Dans le cadre de l'étude de la fragmentation de cyclopentane-polyols [1], nous avons synthétisé une série de cyclopentènediols-3,5-*trans* deutériés en vue de préparer ensuite des cyclopentane-diols-1,3 et -tétrols marqués. Le présent mémoire décrit une étude de la fragmentation des cyclopentènediols-3,5-*trans* (I) et *cis* (II)<sup>1)</sup>, effectuée à l'aide des composés *trans* marqués III, IV, V et VI.



<sup>1)</sup> Vu la ressemblance qualitative des spectres de masse des stéréoisomères *cis* et *trans*, seule la fragmentation du diol *trans* a été étudiée en détail.