

## Einführung von Sauerstoff-Funktionen in die $\alpha$ -Stellung von $\beta$ -Diketonen, 4<sup>1)</sup> „Hydroxy- und Oxo-Meldrums Säuren“

Günter Bouillon und Kurt Schank \*

Fachbereich 14.1 Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 26. November 1979

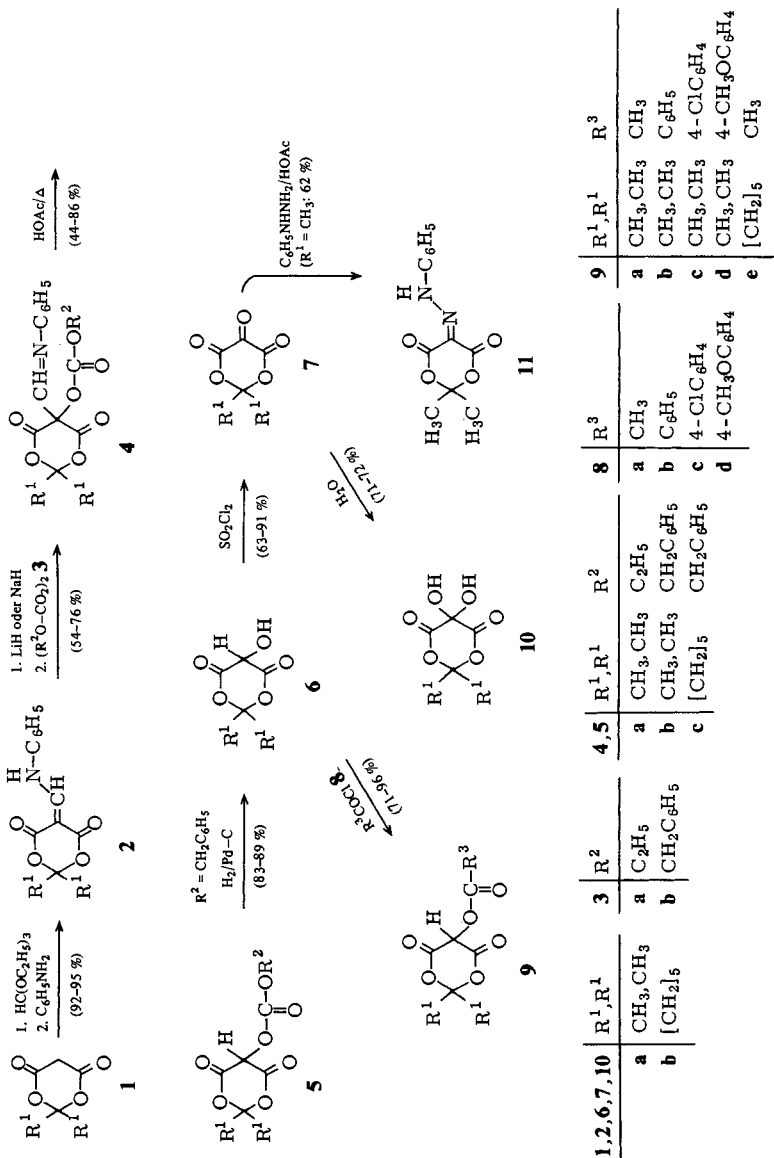
Synthese und Eigenschaften von 5-Hydroxy-, 5-Acyloxy-, 5-Oxo- und 5,5-Dihydroxy-2,2-dialkyl-1,3-dioxan-4,6-dionen (**6**, **5/9**, **7**, **10**) werden beschrieben.

### Introduction of Oxygen Functions into the $\alpha$ -Position of $\beta$ -Diketones, 4<sup>1)</sup> „Hydroxy- and Oxo-Meldrum's Acids“

Synthesis and properties of 5-hydroxy-, 5-acyloxy-, 5-oxo- and 5,5-dihydroxy-2,2-dialkyl-1,3-dioxane-4,6-diones (**6**, **5/9**, **7**, **10**) are described.

Das cyclische Malonsäureacylal des Acetons – nach seinem Entdecker<sup>2)</sup> auch „Meldrums Säure“ benannt – hat in letzter Zeit zunehmendes Interesse auf dem Gebiet der präparativen organischen Chemie gewonnen, worüber kürzlich *McNab* zusammenfassend berichtete<sup>3)</sup>. Unter den zahlreichen Derivaten von Meldrums Säure werden jedoch bis jetzt mit wenigen Ausnahmen<sup>4)</sup> solche vermisst, die Sauerstoffsubstituenten in 5-Stellung tragen. In dieser Arbeit wird nun die Herstellung von 5-Hydroxy-Meldrums Säuren **6** nach einer Methode beschrieben, die beim Dimedon und anderen 1,3-Cyclohexandionen optimale Ergebnisse lieferte<sup>1)</sup>. Ausgangsprodukte waren Meldrums Säure (**1a**) bzw. Spiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion („Spiro-Meldrums Säure“) (**1b**), die auf bekannte Weise<sup>5)</sup> in die entsprechenden 5-Anilinomethylen-Derivate (**2**) übergeführt wurden. Deren Anionen ließen sich mit Peroxydikohlensäureestern **3** leicht zu den Phenyliminomethylderivaten **4** acyloxylieren, die nach saurer Solvolyse die erwarteten 5-Alkoxy-carbonyloxy-Meldrums Säuren **5** lieferten. Die Benzylester **5b**, **5c** wurden auf bekannte Weise<sup>6)</sup> hydrogenolysiert unter Bildung von **6**.

Ebenso wie Meldrums Säure selbst liegen auch die 5-Hydroxy-Meldrums Säuren **6a**, **6b** als reine  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -Dicarbonylverbindungen vor; eine Endiolisierung zu einer isomeren Reduktonform mit Doppelfünfringchelate wie bei *aci*-Reduktionen<sup>7)</sup> konnte nicht beobachtet werden. Trotzdem zeigen **6a**, **6b** die charakteristischen Eigenschaften eines *aci*-Reduktions: Blaufärbung mit  $\text{FeCl}_3$  in Methanol, Entfärbung von Iod und Tillmans-Reagens in saurem Medium. **6a** und **6b** zeigen in Methanol keine UV-Absorption oberhalb von 220 nm, deren Anionen jedoch bei 278 bzw. 280 nm. Auf gleiches Verhalten bei in 5-Stellung un- oder monoalkylsubstituierten Meldrums Säuren haben schon *Eistert* und *Geiss* hingewiesen<sup>8)</sup>. Die bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{\text{max}}$  in den Anionen von **6** im Vergleich zu denen von **1** (259 nm<sup>8)</sup>) bzw. ihren monoalkylierten Homologen (270 – 275 nm<sup>8)</sup>) wird dem auxochromen Charakter<sup>9)</sup> der OH-Gruppe zumindest qualitativ gerecht.



Die 5-Hydroxy-Meldrums Säuren **6** sind recht stabile Verbindungen, auch wenn frühere Versuche zu ihrer Herstellung<sup>9)</sup> durch säurekatalysierte Verkohung von 5-Diazomeldrums Säuren nicht zum Ziel führten. Zur Derivatisierung konnten sie mit Carbonsäurechloriden **8** leicht in die 5-Acyloxy-Meldrums Säuren **9** umgewandelt werden.

Mit Sulfonylchlorid entstanden aus **6** die entsprechenden 5-Oxo-Meldrums Säuren **7**, deren Darstellung auf andere Weise<sup>4a, 10, 11)</sup> ebensowenig wie die ihrer Hydrate **10**<sup>4a)</sup> ge-

lang. Die gelben Tricarbonylverbindungen **7** gingen schon an der Luft in die farblosen Hydrate **10** über. Zur Derivatisierung wurde die 5-Oxo-Meldrums Säure (**7a**) mit Phenylhydrazinacetat in das Phenylhydrazon **11** übergeführt, das unabhängig auch durch Azokupplung von **1a** mit Benzoldiazoniumsulfat erhalten wurde<sup>8)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Bayer AG* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Ausbeuten beziehen sich auf reine Produkte, die Schmelzpunkte wurden mit einem Fus-O-mat der Firma W. C. Heraeus bestimmt. IR-Spektren: Beckman IR 33 und IR 4230. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A60 und EM360. UV-Spektren: Beckman DK1.

5-(Anilinomethylen)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**2a**) bzw. 5'-(Anilinomethylen)spiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (**2b**): 144.1 g (1.0 mol) **1a** in 600 ml Orthoameisensäure-triethylester wurden mit 93.1 g (1.0 mol) frisch destilliertem Anilin versetzt und 15 min unter Rückfluß gekocht. Aus der gebildeten klaren Lösung kristallisierten im Eisbad 228.5 g (92%) **2a**, die abgenutscht und mit Methanol reingewaschen wurden; Schmp. 155 °C (Ethanol) (Lit.<sup>12)</sup> 157 °C).

IR (KBr): 3215 (NH), 1723, 1672 (C=O), 1625 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.74 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.68 (d, *J* = 14 Hz, 1H, CH), 11.34 (s, breit, 1H, NH).

Auf entsprechende Weise wurden aus 23.50 g (0.13 mol) **1b**<sup>8)</sup>, 80 ml Orthoameisensäure-triethylester und 12.00 g (0.13 mol) Anilin 35.0 g (95%) **2b** erhalten; nachgewaschen wurde hier mit Ether, Schmp. 166 °C (Essigester).

IR (KBr): 3210 (NH), 1737, 1678 (C=O), 1623 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.80 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 8.72 (d, *J* = 14 Hz, 1H, CH), 11.40 (d, breit, *J* = 14 Hz, 1H, NH).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (287.3) Ber. C 66.89 H 5.96 N 4.88 Gef. C 67.10 H 6.06 N 4.80

5-(Ethoxycarbonyloxy)-2,2-dimethyl-5-(phenyliminomethyl)-1,3-dioxan-4,6-dion (**4a**): 5.0 g (20 mmol) **2a** in 50 ml absol. Acetonitril wurden mit 0.53 g (22 mmol) Natriumhydrid versetzt und 2 h bei 40 °C gerührt. Nach Kühlen auf 0 °C wurde die äquimolare Menge einer Lösung von Diethyl-peroxydicarbonat (**3a**) in Methylenchlorid<sup>13)</sup> zugegeben und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Vom Niederschlag wurde abgenutscht, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ether umkristallisiert; Ausb. 3.65 g (54%) **4a**, Schmp. 140 °C.

IR (KBr): 1785, 1745 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.37 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.35 (q, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 8.03 (s, 1H, CH).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>7</sub> (336.3) Ber. C 57.14 H 5.39 N 4.16 Gef. C 57.50 H 5.26 N 4.20

5-(Benzyloxycarbonyloxy)-2,2-dimethyl-5-(phenyliminomethyl)-1,3-dioxan-4,6-dion (**4b**) bzw. 5'-(Benzyloxycarbonyloxy)-5'-(phenyliminomethyl)spiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (**4c**): 30 g (0.12 mol) **2a** in 650 ml absol. Acetonitril wurden mit 1.6 g (0.2 mol) Lithiumhydrid versetzt und 2 h bei 40 °C gerührt. Bei Raumtemp. wurden 37.8 g (0.12 mol) Dibenzyl-peroxydicarbonat (**3b**) zugegeben und 24 h gerührt. Vom Niederschlag wurde abgenutscht und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde mit 300 ml absol. Ether aufgeschlämmt und abgenutscht. Ausb. 28.2 g, beim Kühlen der Mutterlauge weitere 8.2 g (zusammen 75%), Schmp. 147 °C (Essigester).

Anstelle von Lithium- kann auch Natriumhydrid (3.25 g entspr. 135 mmol) verwendet werden. Bei der Zugabe von Peroxid **3b** muß dann auf 0 °C gekühlt werden, die Reaktionszeit verkürzt sich auf 3 h. Da jedoch das Natriumsalz des Kohlensäurehalbesters stark hygroskopisch ist, gestaltet sich die Entfernung schwieriger und das Reaktionsgemisch verfärbt sich stark. Erzielte Ausbeute 33.9 g (70.3%).

IR (KBr): 1792, 1750  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  = 1.92 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 5.30 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 8.02 (s, 1H, CH).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_7$  (397.4) Ber. C 63.47 H 4.82 N 3.52 Gef. C 63.80 H 4.73 N 3.60

Die Herstellung von **4c** aus 9.6 g (33 mmol) **2b** in 150 ml absol. Acetonitril, 0.4 g (57 mmol) Lithiumhydrid sowie 10 g (33 mmol) Peroxid **3b** lieferte nach gleicher Vorschrift 10.0 g (69%) **4c**, Schmp. 158–159 °C (Acetonitril).

IR (KBr): 1782, 1750, 1688  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  = 1.35–2.40 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 5.33 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 8.05 (s, 1H, CH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_7$  (437.5) Ber. C 65.90 H 5.30 N 3.30 Gef. C 66.00 H 5.31 N 3.30

5-(Ethoxycarboxyloxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**5a**): 2.3 g (6.8 mmol) **4a** wurden in 20 ml Methanol/Eisessig (1:1) bis zur klaren Lösung auf 60 °C erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel bis auf einen Rest von ca. 5 ml i. Vak. abdestilliert, mit 50 ml Essigester aufgenommen, die organische Phase zunächst mit 50 ml Wasser gewaschen und dann mit 50 ml gesättigter wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Beim Ansäuern der wäßrigen Phase mit halbkonz. Salzsäure fiel **5a** aus; es wurde abgenutscht, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (44%), Schmp. 104 °C.

IR (KBr): 1801, 1760  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  = 1.37 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.36 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.73 (s, 1H, CH).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$  (232.2) Ber. C 46.56 H 5.21 Gef. C 46.50 H 5.09

5-(Benzyloxycarboxyloxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**5b**): 30 g (75 mmol) **4b** in 240 ml Eisessig wurden bis zur klaren Lösung auf 60 °C erhitzt. Danach wurde mit Eis gekühlt, das auskristallisierte Produkt abgenutscht und mit 100 ml Wasser gewaschen, wobei aus der Mutterlauge noch eine 2. Fraktion **5b** ausfiel. Es wurde aus Eisessig bei 70 °C umkristallisiert. Ausb. 18.1 g (82%), Schmp. 154 °C.

IR (KBr): 1808, 1747  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  = 1.82 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.30 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.75 (s, 1H, CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_7$  (294.3) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 56.80 H 4.65

5'-(Benzyloxycarboxyloxy)spiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (**5c**): 6.0 g (14 mmol) **4c** wurden in 45 ml Eisessig zum Sieden erhitzt, wobei keine klare Lösung entstand, da **5c** schon in der Hitze ausfiel. Es wurde in Eis gekühlt, das auskristallisierte Produkt abgenutscht und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (86%), Schmp. 191 °C.

IR (KBr): 1802, 1750  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  = 1.40–2.22 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 5.32 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.75 (s, 1H, CH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7$  (334.3) Ber. C 61.08 H 5.43 Gef. C 60.80 H 5.57

5-Hydroxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (5-Hydroxy-Meldrums Säure, **6a**): 18 g (61 mmol) **5b** in 400 ml Ethanol/Eisessig (3:1) wurden in Gegenwart von 0.5 g 10proz. Pd/C bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme bei Normaldruck hydriert (ca. 1 h). Um das bei der Reaktion gebildete Kohlendioxid teilweise zu entfernen, wurde nach 1/2 h kräftig mit Wasserstoff gespült. Vom Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der farblose Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 8.15 g (83.4%), Schmp. 136 °C.

IR (KBr): 3455 (OH), 1795, 1760  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); IR (CH<sub>3</sub>CN): 3430 (OH), 1800, 1762  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{TMS}$ ):  $\delta$  = 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.37 (s, 1H, CH), 6.37 (s, breit, 1H, OH).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$  (160.1) Ber. C 45.00 H 5.04 Gef. C 45.06 H 4.96

5'-Hydroxyspiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion („5-Hydroxy-spiro-Meldrums Säure“, **6b**): Analog wurden aus 9.0 g (27 mmol) **5c** in 300 ml Ethanol/Eisessig (2:1) in Gegenwart von 0.3 g 10proz. Pd/C 4.8 g (89%) **6b** vom Schmp. 153 °C (Chloroform) erhalten.

IR (KBr): 3455 (OH), 1793, 1753  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 3430 (OH), 1793, 1755  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO/TMS}$ ):  $\delta = 1.20\text{--}2.40$  (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 5.35 (s, 1H, CH), 5.84 (s, breit, 1H, OH).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$  (200.2) Ber. C 54.00 H 6.04 Gef. C 53.90 H 6.03

*2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,5,6-trion (7a)*: Zur Lösung von 3.0 g (19 mmol) **6a** in 50 ml absol. Acetonitril wurden unter Rühren 6.0 g (44 mmol) Sulfurylchlorid getropft, danach 1.5 h auf 35–40°C erwärmt. Nach Absaugen des Lösungsmittels unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurden 2.7 g grüngelbe Kristalle erhalten, die beim Umkristallisieren aus absol. Methylenchlorid bei Zugabe von 2–3 Tropfen Thionylchlorid 1.9 g (63%) sehr hygroskopisches **7a** vom Schmp. 105°C (Zers.)\* lieferten.

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1792, 1768  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.90$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$  (158.2) Ber. C 45.58 H 3.83 Gef. C 45.00 H 4.04

*Spiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan]-4',5',6'-trion (7b)*: Analog zu **7a** wurden aus 1.0 g (5.0 mmol) **6b** und 2.0 g (15 mmol) Sulfurylchlorid 0.9 g (91%) hygroskopisches **7b** vom Schmp. 97°C (absol.  $\text{CCl}_4$ )\* erhalten. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1790, 1768  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$  (198.2) Ber. C 54.55 H 5.09 Gef. C 54.20 H 5.04

*5-Acetoxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (9a)*: Zur Lösung von 1.0 g (6.2 mmol) **6a** in 10 ml absol. Acetonitril wurde 0.50 g (6.3 mmol) Acetylchlorid gegeben und 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 1.2 g (96%) **9a** zurück, die zur Reinigung in siedendem Methylenchlorid gelöst wurden. Die Lösung wurde bis zur Trübung mit absol. Ether versetzt und die Kristallisation bei –20°C beendet; Schmp. 139°C.

IR (KBr): 1795, 1760, 1748  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.85$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 5.88 (s, 1H, CH).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$  (202.2) Ber. C 47.53 H 4.99 Gef. C 47.30 H 4.93

*5'-Acetoxyspiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (9e)*: Analog wurde aus 1.0 g (5.0 mmol) **6b** 1.1 g (91%) **9e** vom Schmp. 186°C (Essigester) erhalten.

IR (KBr): 1795, 1755  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.30\text{--}2.40$  (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 5.92 (s, 1H, CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (242.2) Ber. C 54.54 H 5.83 Gef. C 54.20 H 5.76

*5-Aroyloxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dione 9b–d*: Eine Lösung von 1.0 g (6.2 mmol) **6a** in 5 ml absol. Pyridin wurde mit der äquimolaren Menge Aroylchlorid **8** versetzt und 25 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde auf ein Gemisch von 20 ml Eisessig und 80 ml Eiswasser gegeben und dreimal mit jeweils 30 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterextrakte wurden mit 50 ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert (Tabelle).

*5,5-Dihydroxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (10a)*: 0.50 g (3.2 mmol) **7a** wurden in der gerade eben erforderlichen Menge Methylenchlorid gelöst und aus einer kapillarausgezogenen Pipette soviel Wasser unter Rühren zugegeben, daß sich die grüne Lösung entfärbt hatte (Wasserüberschuß unbedingt vermeiden!). Das Hydrat **10a** kristallisierte in farblosen Nadeln aus. Ausb. 0.40 g (71%), Schmp. 62–65°C (unscharf, Zers.)\*.

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 3300 (breite OH), 1788, 1757  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.88$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.0 (breites s, 2H, OH).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$  (176.1) Ber. C 40.92 H 4.58 Gef. C 40.60 H 4.54

\*) Schmelzpunktsbestimmung im Kupferblock.

Tab.: 5-Aroyloxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dione **9b-d**

	-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		IR (KBr) <sup>c)</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
					Ber. C	H	
<b>9b</b>	5-Benzoyloxy-	84.9	163 <sup>a)</sup> (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (264.2)	59.09 58.90	4.58 4.51	1805, 1763, 1728 (C=O)
<b>9c</b>	5-(4-Chlorbenzoyloxy)-	73.0	171–172 <sup>b)</sup> (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>6</sub> (298.7)	52.28 52.00	3.71 3.77	1804, 1763, 1719 (C=O)
<b>9d</b>	5-(4-Methoxybenzoyloxy)-	71.4	153 <sup>a)</sup> (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> (294.3)	57.14 56.80	4.80 4.76	1802, 1762, 1719 (C=O)

a) Aus CCl<sub>4</sub>. – b) aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. – c) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS). **9b**:  $\delta$  = 1.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.14 (s, 1H, CH), 7.37–8.35 (m, 5H, Ar); **9c**:  $\delta$  = 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.12 (s, 1H, CH), 7.39–8.26 (m, 4H, Ar); **9d**:  $\delta$  = 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.10 (s, 1H, CH), 6.84–8.35 (m, 4H, Ar).

5',5'-Dihydroxyspiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (**10b**): Aus 0.30 g (1.5 mmol) **7b** wurden auf gleiche Weise in CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel 0.24 g (73%) **10b**<sup>14)</sup> vom Schmp. 86°C (Zers.)\* erhalten.

IR (KBr): 3400 (breite OH), 1790, 1760, 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO/TMS):  $\delta$  = 1.30–2.40 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 7.66 (breites s, 2H, OH).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 50.30 H 5.60

2,2-Dimethyl-5-(phenylhydrazono)-1,3-dioxan-4,6-dion (**11**): 0.40 g (2.5 mmol) **7a** in 10 ml absol. Methylenchlorid wurden mit 0.22 g (2.03 mmol) Phenylhydrazin in 0.4 g Eisessig versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der gelbe kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.31 g (62%, bez. auf Phenylhydrazin), Schmp. 175°C. Das Produkt stimmte in allen Eigenschaften überein mit einer Vergleichsprobe, die durch Azokupplung von Meldrums Säure mit Benzoldiazoniumsulfat erhalten wurde<sup>8)</sup>.

## Literatur

3. Mittel.: G. Bouillon und K. Schank, Chem. Ber. **112**, 2332 (1979).
- A. N. Meldrum, J. Chem. Soc. **93**, 598 (1908).
- H. McNab, Chem. Soc. Rev. **7**, 345 (1978).
- 4a) M. Regitz und H.-G. Adolph, Liebigs Ann. Chem. **723**, 47 (1969). – 4b) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, S. T. Lim und G. L. McMullen, Aust. J. Chem. **29**, 1705 (1976).
- G. Zacharias, O. S. Wolfbeis und H. Junek, Monatsh. Chem. **105**, 1283 (1974).
- Umfassende Literaturübersicht s. M. Freifelder in Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Procedures and Commentary, Kap. 12, John Wiley and Sons, Inc., New York 1978.
- Vgl. G. Hesse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 6/1 d, S. 217 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- B. Eistert und F. Geiss, Chem. Ber. **94**, 929 (1961).
- D. H. Williams, I. Fleming und B. Zeeh in Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 24, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- A. Hochrainer und F. Wessely, Monatsh. Chem. **97**, 1 (1966).
- F. Geiss, Dissertation, S. 20, Univ. Saarbrücken 1958.
- G. A. Bihlmayer, G. Derflinger, J. Derkosch und O. F. Polansky, Monatsh. Chem. **98**, 564 (1967).
- F. Stain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. DeWitt, H. C. Stevens und J. H. Langston, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1254 (1950).
- Die analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit denen, die Chr. Schuhknecht für die gleiche, jedoch auf andere Weise hergestellte Substanz erhalten hat. Über diese Untersuchungen wird in Kürze berichtet.