

Einführung von Sauerstoff-Funktionen in die α -Stellung von β -Diketonen, 8¹⁾

Ozonspaltung von Sulfonium-Yliden

Kurt Schank* und Christoph Schuhknecht

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

Eingegangen am 22. Januar 1982

Auf bekannte Weise leicht zugängliche (Dimethylsulfonio)diacylmethanide **1** lassen sich in aprotischem Medium durch äquimolare Mengen Ozon zu vicinalen Triketonen **2** und DMSO spalten. Peroxydische Reaktionsprodukte sind nicht nachweisbar.

Introduction of Oxygen Functions into the α -Position of β -Diketones, 8¹⁾

Ozonolysis of Sulfonium Ylides

(Dimethylsulfonio)diacylmethanides **1**, prepared by known methods, are cleaved by equimolar amounts of ozone in aprotic medium yielding vicinal triketones **2** and DMSO. Peroxydic reaction products are not detectable.

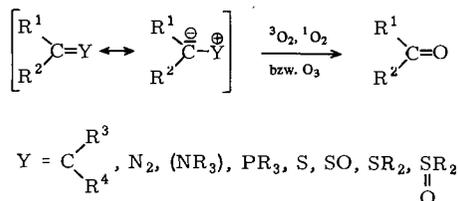
In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ wurden β,β -Diacylvinylother als formale Carboxonium-Ylide mittels Ozonspaltung über relativ stabile Peroxyorthoformiate als Zwischenstufen in vicinale Tricarbonylverbindungen umgewandelt.

Vicinale Triketone sind als Dehydrierungsprodukte von *aci*-Reduktionen eine hochinteressante Verbindungsklasse, über Darstellungsweisen und Reaktionen wurde kürzlich zusammenfassend berichtet²⁾. Auf die besondere Reaktionsfähigkeit der mittleren Carbonylgruppe wurde schon nachdrücklich^{2b)} hingewiesen, sie ist der Grund dafür, daß bei den üblichen Synthesemethoden durchweg Hydrate oder Solvate anfallen; *N,N'*-Dicyclohexylalloxan wurde sogar als Dehydratisierungsmittel getestet³⁾. Meist werden inkorrekterweise die Hydrate mit den eigentlichen Triketonen gleichgesetzt, obwohl aufgrund von Isomerisierungsreaktionen⁴⁾ oder Redox-Disproportionierungen⁵⁾ keine allgemeingültige Solvatations-Desolvatations-Reversibilität bestehen muß. Bei kritischer Durchsicht der Literatur fällt auf, daß bisher weder unsolvatisierte 5-Ring- noch 6-Ringtriketone beschrieben wurden, die in Nachbarschaft zum Triketonsystem Methyl- oder Methingruppen besitzen, während in der offenkettigen Reihe solche Verbindungen wohlbekannt sind. Als Synthesen vicinaler Tricarbonylverbindungen unter *aprotischen* Bedingungen wurden bisher lediglich die Thermolysen von 2-Acyloxy-2-halogen-⁶⁾ und die von 2-Halogen-2-nitro-1,3-dicarbonylverbindungen⁷⁾ beschrieben. Zur Herstellung temperatur- oder säureempfindlicher 1,2,3-Triketone sind diese Methoden aber nicht geeignet.

Deswegen wurde der vorliegenden Arbeit die Suche nach einer schonenden Synthesemethode für vic. Tricarbonylverbindungen zum Ziel gesetzt. Als Ausgangsbasis dienten

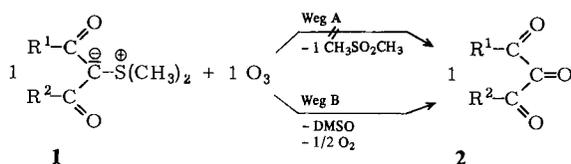
beschriebene Methoden der Oxidation von „Ylen-Ylid-Systemen“ mit Luftsauerstoff, Singulett-Sauerstoff oder Ozon zu Mono-, vic. Di- und Triketonen unter sehr schonenden Bedingungen in aprotischen Lösungsmitteln⁸⁾ (Schema 1).

Schema 1



In Anlehnung an das Grundprinzip dieser Oxidationen sollte hier die u. W. noch nicht beschriebene Ozonspaltung der (Dimethylsulfonio)diacylmethanide **1**⁹⁾ näher untersucht werden. Als inertes Lösungsmittel diene absol. Methylenchlorid, bei der ¹H-NMR-Analyse des Spaltvorganges gelegentlich auch CDCl₃. Als Arbeitshypothese war Weg A (Schema 2) erwartet worden, wonach äquimolare Mengen der vicinalen Tri-carbonylverbindung **2** und Dimethylsulfon entstehen sollten.

Schema 2



1, 2		R ¹	R ²	1, 2		R ¹	R ²
a				f			
b				g			
c				h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
d				i	C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₄	
e				j	4-C ₆ H ₄	4-C ₆ H ₄	

Durch exakte Untersuchung des Reaktionsablaufs bei der Ozonspaltung der besonders reaktiven Ylide **1c, e** können hierzu folgende Aussagen gemacht werden:

1. Zur quantitativen Ozonspaltung von **1** ist wie erwartet die äquimolare Menge Ozon erforderlich.

2. Bis zu diesem Zeitpunkt entsteht *kein* Dimethylsulfon, sondern es werden äquimolare Mengen Triketon **2c, e** und DMSO gebildet, d. h. die Spaltung folgt dem Weg B¹⁰⁾.

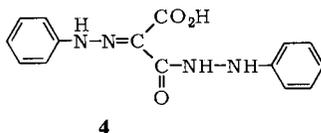
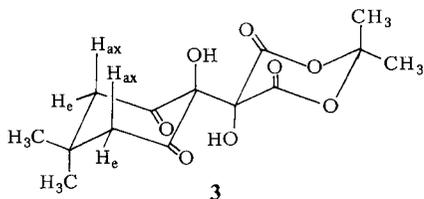
Dimethylsulfon entsteht erst in nennenswerten Mengen bei der Ozonspaltung reaktionsträger Ylide (wie z. B. **1d, g**) infolge langsamer Weiteroxidation des bei der Spal-

tung gebildeten DMSO durch Ozon. Da die vic. Tricarbonylverbindungen **2** gegen Ozonüberschuß beständig sind, kann auf diese Weise das mitgebildete DMSO quantitativ in Dimethylsulfon umgewandelt werden (kontinuierliche $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle).

Die literaturbekannten Triketone **2a, h, i, j** konnten so leicht rein isoliert werden, darüber hinaus auch **2b** und **g**. Die übrigen Triketone konnten auf einfache Weise nicht vom DMSO und/oder Dimethylsulfon abgetrennt werden, in diesen Fällen erfolgte die Charakterisierung durch Spektroskopie und Derivatisierung.

Reaktionen der 1,2,3-Tricarbonylverbindungen **2**

Erwartungsgemäß werden die farbigen Lösungen von **2** bei Wasserzugabe infolge Hydratbildung spontan entfärbt, wobei zunächst zumindest die mittlere Carbonylgruppe, gelegentlich aber auch periphere hydratisiert werden²⁾. Ebenso bekannt ist die aldolartige Addition CH-acider Verbindungen an die mittlere Carbonylgruppe, die z. B. im Falle der Addition von Dimedon an sein Trion **2c** zum schon auf andere Weise erhaltenen Aldoladdukt führt¹¹⁾. Eine aldolartige C,C-Verknüpfung in Hydrindantin als Addukt aus Ninhydrin und 2-Hydroxy-1,3-indandion ist literaturbekannt¹²⁾. Überraschend konnte ein dem Hydrindantin bzw. dem Alloxantin verwandtes Addukt aus Hydroxy-Meldrums Säure¹³⁾ und Oxo-Meldrums Säure **2d** nicht erhalten werden, die Ausgangsprodukte blieben unverändert. Demgegenüber ließ sich jedoch 2-Hydroxydimedon¹⁴⁾ spontan an **2d** unter Bildung von **3** addieren¹⁵⁾, was für das Postulat von Schönberg spricht, daß nur enolisierte oder enolisierbare Carbonylverbindungen eine unkatalysierte Aldoladdition eingehen¹⁶⁾.



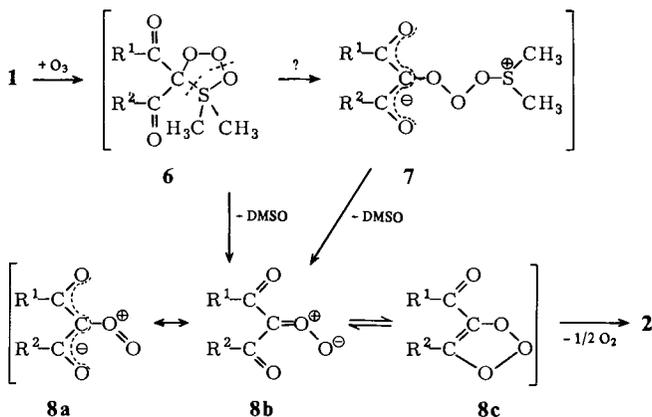
Von Interesse war auch die Umsetzung der vom Typ her unterschiedlichen vicinalen Tricarbonylverbindungen **2** mit Phenylhydrazin. Echte *Triketone* liefern in der Regel als Primärprodukte intensiv rote Derivate, die nicht ganz korrekt meist als „1,3-Bisphenylhydrazone“¹⁷⁾ bezeichnet werden, obwohl es sich nach eingehenden Untersuchungen um tautomere hydroxyvinylloge Formazane handelt¹⁸⁾, was die rote Farbe erklärt. Phenylhydrazinüberschuß kann gelbe Trisphenylhydrazone liefern^{11b)}, jedoch wurde auch schon von einem gegensätzlichen Fall berichtet^{17b)}. α, β -Diketolactone liefern mit Phenylhydrazin in Eisessig (zur Verhinderung einer Lactonringspaltung) Osazone¹⁹⁾. Unter entsprechenden Reaktionsbedingungen lieferten die cyclischen *Oxomalonsäureacylale* **2d, g** die gleichen Monophenylhydrazone, die auch durch Azokuppung der entsprechenden Meldrums Säuren mit Benzoldiazonium-Ionen erhalten wurden¹³⁾. Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in Abwesenheit von Eisessig (oder dessen nachträglicher Zugabe) erfolgte eine spontane Ringspaltung unter Bildung des Monophenylhydrazids **4** der Phenylhydrazonomalonsäure.

Wie schon für die reinen Diendiolone beschrieben⁴⁾, konnten auch aus den erhaltenen Lösungen von **2c**, **e** (offenbar nach intermediären Enolisierungen) mittels 4-Nitrobenzoylchlorid/Triethylamin die entsprechenden Bisenolester erhalten werden; **2f** lieferte strukturbedingt nur den Monoenolester.

Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus

Von ungehinderten Thioketonen und ihren Monoxiden (Sulfinen) ist berichtet worden^{8p)}, daß über eine primäre Cycloaddition von Ozon und anschließende Fragmentierung die entsprechenden Ketone und Schwefeldi(tri)oxid entstehen. In den genannten Beispielen übernahm der Schwefel letztendlich zwei der drei Sauerstoffe des Ozons. Die Reaktion der Ylide **1** mit Ozon läßt im ersten Schritt eine analoge Cycloaddition zu **6** erwarten, da hierfür die Polaritätsrichtung der Ylid-Ylen-Bindung von untergeordnetem Interesse sein sollte. Im zweiten Schritt der Cycloreversion in **6** war jedoch aufgrund der (zumindest gegenüber den Sulfinen) durch die *S*-ständigen Methylgruppen ausgelösten Umpolung nicht unbedingt auch mit einer direkten Analogie zu rechnen. Dies zeigte sich dann in der Tat darin, daß bei molarem Ozonverbrauch zunächst nur die entsprechende Menge DMSO und kein Dimethylsulfon gebildet wurde.

Schema 3



Ob hierbei ein stufenweiser Zerfall von **6** über ein Sulfonium- β -diketonat wie **7** oder eine konzertierte Cycloreversion zu DMSO und einer instabilen Zwischenstufe **8** führt, läßt sich nicht aussagen. Da sich kein Criegee-Zwitterion nachweisen ließ (keine Etherperoxidbildung bei Ozonspaltungen von **1** in absol. Methanol bei -80°C), ist die Dominanz der gewöhnlich formulierten Carbonyloxidstruktur **8b** äußerst unwahrscheinlich. Näherliegend erscheint hier infolge der entgegengesetzten Polarisierung durch die beiden Acylgruppen die Annahme einer den 2-Diazo-1,3-diketonen analog zu formulierenden Dioxonium- β -diketonatstruktur **8a**, deren Valenztautomerie mit einem Acyltrioxol **8c**²⁰⁾ wenig wahrscheinlich, aber letztlich auch nicht ganz auszuschließen ist. Eine Sauerstoffabspaltung aus **8a** läßt sich in Analogie zur Azinbildung aus Diazoverbindungen über eine bimolekulare Reaktion denken, ohne daß auf eine im Prinzip analog aber elektronisch invers formulierte Zwitteriondisproportionierung²¹⁾ zurückgegriffen werden müßte. Eine weitere Stütze für einen Reaktionsablauf in der vorgeschlagenen

Weise ist darin zu sehen, daß etwaiges Dimethylsulfoniumperoxid als Zwitterion überwiegend zu Dimethylsulfon hätte isomerisieren müssen²²⁾, was nicht der Fall war.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät Fus-O-mat²³⁾. – IR-Spektren: Geräte Beckman IR 33 und IR 4230. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 und A 60. – DC-Kontrollen: DC-Fertigplatten mit Kieselgel 60 F-254 der Fa. Merck. – Elementaranalysen: Verfahren nach *Walisch*²⁴⁾.

(Dimethylsulfonio)diacylmethanide **1**

Die Ylide **1a**²⁵⁾ und **1b** wurden nach der DMSO/Acetanhydrid-Methode⁹⁾ hergestellt. 3-(Dimethylsulfonio)-2,4-dioxo-1-oxaspiro[4.5]decan-3-id (**1b**): Die Lösung von 8.40 g (50 mmol) „Spirotetransäure“²⁶⁾ in 20 ml absol. DMSO und 10 ml Acetanhydrid wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 ml absol. Ether fielen farblose Kristalle aus, die aus Chloroform/Petrolether (1:1) umkristallisiert wurden; Ausb. 8.8 g (77%), Schmp. 203 °C. – IR (KBr): 1710, 1640 cm⁻¹ (O=C–C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.68 (s, 10H, CH₂), 3.03 (s, 6H, CH₃).

C₁₁H₁₆O₃S (228.3) Ber. C 57.87 H 7.07 Gef. C 57.5 H 7.13

Die Ylide **1c**^{9a)}, **1d**^{9a)}, **1e**^{9a)}, **1f** und **1g**^{9a)} wurden nach der DMSO/Sulfopropionsäureanhydrid-Methode hergestellt.

3-(Dimethylsulfonio)-2,4-dioxo-1-oxaspiro[5.5]undecan-3-id (**1f**): 27.2 g (0.20 mol) β-Sulfo-propionsäureanhydrid²⁷⁾ wurden unter Eisbadkühlung in 400 ml absol. Methylenchlorid unter Rühren suspendiert und zunächst 15.6 g (0.20 mol) absol. DMSO, danach 14.2 g (0.10 mol) 1-Oxaspiro[5.5]undecan-2,4-dion²⁸⁾ zugegeben. Nach 12 h Rühren bei 0 °C wurde mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 400 ml siedendem Chloroform aufgeköcht, filtriert, und die Lösung erneut eingedampft. Das so erhaltene kristalline Ylid **1f** wurde aus Essigester umkristallisiert; Ausb. 17.6 g (73%), Schmp. 154 °C. – IR (KBr): 1780, 1650 cm⁻¹ (O=C–C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.59 (s, 10H, CH₂), 2.50 (s, 2H, CH₂CO), 3.0 (s, 6H, CH₃).

C₁₂H₁₈O₃S (242.3) Ber. C 59.48 H 7.49 Gef. C 59.3 H 7.35

Das Ylid **1c-D₆** wurde völlig analog **1c**^{9a)} hergestellt, Ausb. 74%, Schmp. 174 °C. – IR (KBr): 1615, 1540 cm⁻¹ (O=C–C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.07 (s, 6H, CH₃), 2.33 (s, 4H, CH₂)²⁹⁾.

(Dimethylsulfonio)diaroylmethanide **1h, i, j**: Durch sukzessive Umsetzung von Phenacylbromid mit Dimethylsulfid und Base wurde Benzoyl(dimethylsulfonio)methanid (Dimethylphenacylidensulfuran^{30a)}) und analog dazu auch (4-Chlorbenzoyl)(dimethylsulfonio)methanid (4-Chlorphenacylidendimethylsulfuran^{30b)}) hergestellt.

Da die Zweitacylierung zu **1h** mit Benzoesäureanhydrid^{30a)} eine sehr schlechte Ausbeute liefert, wurde mit besserem Ergebnis das entsprechende (4-Chlor-)Benzoesäure-kohlensäure-ethylesteranhydrid³¹⁾ eingesetzt: Eine Lösung von 0.10 mol Benzoyl(dimethylsulfonio)methanid bzw. (4-Chlorbenzoyl)(dimethylsulfonio)methanid in 100 ml absol. THF wurde mit 0.10 mol gemischtem Anhydrid³¹⁾ versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Ether versetzt und ausgefallenes Ylid **1h – j** abgesaugt; Ausb. an **1h**

15.6 g (55%) (Lit.^{30a}) 24%). Ausb. an *Benzoyl(4-chlorbenzoyl)(dimethylsulfonio)methanid (1i)* 18.3 g (57%), Schmp. 132 °C (Essigester/Benzin A 1:1). – IR (KBr): 1575 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 3.12$ (s, 6H, CH_3); 6.86–7.52 (m, 9H, Aromaten).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{S}$ (318.8) Ber. C 64.04 H 4.74 Gef. C 63.99 H 4.81

Ausb. an *Bis(4-chlorbenzoyl)(dimethylsulfonio)methanid (1j)* 20.5 g (58%), Schmp. 136 °C (Essigester/Benzin A 1:1). – IR (KBr): 1580 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 3.1$ (s, 6H, CH_3); 6.95–7.52 (m, 8H, Aromaten).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ (353.3) Ber. C 57.80 H 4.00 Gef. C 57.7 H 4.04

Ozonspaltung der Sulfonium-Ylide 1 unter aprotischen Bedingungen: Als Ozonquelle diente ein Gerät vom Modell 503 der Firma Fischer, das bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 l/h trockenem Sauerstoff (2 hintereinandergeschaltete Trockensäulen von 1 m Länge und 3.5 cm Querschnitt, eine mit KOH, die zweite mit Molekularsieb 5 Å gefüllt) 2.25 mmol Ozon/min lieferte. Lösungsmittel und Glasgeräte (Behandlung mit SOCl_2 und Trocknen über KOH i. Vak.) waren absolut wasserfrei. Als Ozonisierungsgefäß wurde zur verbesserten Ozonaufnahme eine große Gaswaschflasche mit Glasfritte benutzt. Je nach Löslichkeit und Reaktivität des Ausgangs-Ylids **1** wurden allgemein 10 mmol **1** in 125–200 ml absol. Methylenchlorid im Eisbad (**1a, c, e**) bzw. im Methanol/Trockeneisbad (**1h, i, j**) mit der molaren Menge Ozon (Endpunktkontrolle mittels Kaliumiodidlösung) oder im Eisbad (**1b, d, f, g**) mit der 5–6 molaren Menge Ozon (Endpunktkontrolle mittels ¹H-NMR) zu den Triketonen **2** und DMSO (in letzteren Fällen daneben auch Dimethylsulfon) gespalten. Aus den farbigen Lösungen wurde wegen der kristallisationshemmenden Gegenwart von DMSO nur **2a** direkt isoliert.

Indantrion (2a): Aus 6.18 g (30 mmol) **1a** in 400 ml CH_2Cl_2 ; nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus absol. Benzol Ausb. 3.88 g (81%), rote Kristalle vom Schmp. 254 °C (Lit.³²) 255 °C). Zur weiteren Charakterisierung dienten die Hydratisierung zu farblosem Ninhydrin vom Schmp. 139 °C³²) sowie die Umsetzung mit Phenylhydrazin zum ebenfalls roten hydroxyvinylgen Formazan vom Schmp. 208 °C (aus Methanol)^{17b}).

1-Oxaspiro[4.5]decan-2,3,4-trion (2b): Aus der aus 2.28 g (10 mmol) **1b** in 200 ml CH_2Cl_2 mit der 6-fachen Menge Ozon erhaltenen tiefblauen Lösung von **2b** wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 250 ml Ether aufgenommen und die Lösung zweimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt (Entfärbung). Nach Trocknen der Etherphase über MgSO_4 und Entfernen des Ethers wurden 1.6 g (73%) des Dihydrats von **2b** vom Schmp. 108 °C (aus Essigester/Petrol ether)³³ erhalten. 1.0 g (5.0 mmol) des Dihydrats wurde mit 50 ml SOCl_2 4 h bei Raumtemp. gerührt, wobei eine farblose klare Lösung resultierte. Beim Entfernen von SOCl_2 i. Vak. in der Wärme trat die blaue Farbe von **2b** wieder auf. Durch Vakuumsublimation bei 90 °C/0.5 Torr wurden 0.75 g (82%) **2b** erhalten, tiefblaue Kristalle vom Schmp. 129 °C. – IR (CHCl_3): 1805, 1765 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.83$ (s, 10H, CH_2).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ (182.2) Ber. C 59.33 H 5.53 Gef. C 59.1 H 5.62

In einer entsprechend hergestellten blauen Lösung von **2b** wurde CH_2Cl_2 durch absol. THF ersetzt (rotviolette Lösung) und sukzessiv mit 0.38 g (10 mmol) NaBH_4 und 1.2 ml BF_3 -Etherat unter Stickstoff versetzt (Entfärbung). Überschüssiges Diboran wurde mittels Aceton abgefangen, nach 30 min Rühren mit etherischer Salzsäure angesäuert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 250 ml Essigester aufgenommen, die Lösung zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Reduktionsprodukt wurde aus Essigester/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (55%), Schmp. 233 °C (Lit.³³) 193–195 °C; Lit.³⁴) 235 °C).

b) Eine entsprechende Lösung von **2b** wurde mit 2.2 g (20 mmol) Phenylhydrazin und 1.5 ml Eisessig in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt und 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak.

wurde der Rückstand mit 100 ml Ethanol versetzt, das ausgefallene Osazon abgenutscht und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.56 g (71%), Schmp. 222 °C (Lit.^{19b}) 223 °C).

5,5-Dimethyl-1,2,3-cyclohexantrion (2c): 2.0 g (10 mmol) **1c** in 125 ml CH₂Cl₂ und die molare Menge Ozon lieferten eine rote Lösung, aus der sich **2c** nicht unzersetzt vom mitgebildeten DMSO abtrennen ließ. Ebenso konnte das relativ instabile Hydrat^{17a}) von **2c** nicht kristallin erhalten werden, obgleich sich die Lösung bei Zugabe von Wasser spontan entfärbte. Neben spektroskopischen Untersuchungen wurde **2c** in äquivalenten Ansätzen durch Derivatisierung charakterisiert. – a) Die erhaltene Lösung von **2c** wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, das verbleibende rote Öl in 100 ml absol. Toluol aufgenommen, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit 3 ml gesättigter etherischer Salzsäure versetzt. Nach der vollständigen Entfärbung wurde das Lösungsmittel wieder i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 150 ml Essigester aufgenommen, die Lösung viermal mit je 75 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende farblose Öl wurde aus Cyclohexan kristallisiert. Ausb. 1.1 g (71%) 2,6-Dihydroxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on vom Schmp. 114 °C⁴). – b) Zur roten Lösung von **2c** wurden 1.40 g (10 mmol) Dimedon und 50 mg 4-Toluolsulfonsäure gegeben, wobei innerhalb von wenigen min Entfärbung eintrat. Es wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, zweimal mit je 75 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand zunächst aus wenig Ether bei –20 °C kristallisiert und dann aus Toluol umkristallisiert. Dabei wurden 1.55 g (53%) des Aldoladdukts vom Schmp. 137 °C (Lit.^{11a}) 138–139 °C erhalten. – c) Zur roten Lösung von **2c** wurde eine Lösung von 3.7 g (20 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid in 30 ml absol. Methylenchlorid sowie 4.0 g (40 mmol) Triethylamin gegeben. Unter Erwärmung hellte sich das Gemisch auf, und nach 15 min Rückflußkochen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in der Hitze in Ethanol gelöst, beim Kühlen kristallisierten 2.9 g (64%) 4,4-Dimethyl-2,6-bis(4-nitrobenzoyloxy)-2,5-cyclohexadien-1-on vom Schmp. 222 °C (Lit.¹⁴) 223 °C aus. – d) Zur Lösung von **2c** wurden 2.2 g (20 mmol) Phenylhydrazin und einige Tropfen Eisessig gegeben, wonach das hydroxyvinylige Formazan in Form roter Kristalle ausfiel; Ausb. 2.7 g (81%), Schmp. 174 °C (Zers.) (Ethanol) (Lit.^{17a,18b}) 175 °C).

*2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,5,6-trion (2d)*¹³): Eine Lösung von 2.1 g (10 mmol) **1d** in 200 ml CH₂Cl₂ wurde mit der ca. 5-fachen Menge Ozon versetzt, bis laut ¹H-NMR-Test quantitative Umsetzung erfolgt war. Das so in Lösung gebildete **2d** war infolge des mitgebildeten DMSO nur wenige Stunden im Eisbad haltbar, gemäß ¹H-NMR-Untersuchungen erfolgte ein allmählicher Zerfall in Aceton und Mesoxalsäure. – a) Eine wie vorstehend hergestellte Lösung von **2d** wurde mit einer Lösung von 1.1 g (10 mmol) Phenylhydrazin und 1 ml Eisessig in 50 ml CH₂Cl₂ unter Rühren versetzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Methanol versetzt, das in der Kälte schwerlösliche Phenylhydrazon der Oxo-Meldrums Säure abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.36 g (55%), Schmp. 175 °C¹³). – b) Beim entsprechenden Ansatz ohne Eisessig kristallisierte spontan das gelbe Phenylhydrazid der Phenylhydrazonomalonsäure (**4**) aus, das abgesaugt und aus Aceton unkristallisiert wurde. Ausb. 1.28 g (43%), Schmp. 224 °C. – IR (KBr): 1720 (C=O), 3320 cm⁻¹ (NH, OH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS): δ = 6.8–7.4 (m, 10H, arom. H), 10.7 (s, 2H) und 14.4 (s, 2H) (NH und OH).

C₁₅H₁₄N₄O₃ (298.3) Ber. C 60.39 H 4.73 N 18.78 Gef. C 60.6 H 4.81 N 19.1

c) *5-Hydroxy-5-(1-hydroxy-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (3)*¹⁵): 3.0 g (19 mmol) 2-Hydroxydimedon¹⁴) und eine äquimolare Lösung von **2d** in 50 ml absol. CH₂Cl₂ wurden 5 h bei Raumtemp. gerührt. Die zu Beginn grüne Lösung von **2d** wurde spontan gelb, und schon nach 20 min begann farbloses **3** auszukristallisieren. Ausb. 4.14 g (69%), Schmp. ca. 198 °C (Zers.; ein exakter Wert konnte wegen starker Abhängigkeit von der Aufheiz-

geschwindigkeit nicht gefunden werden). – IR (KBr): 3375 (OH) und 1725, 1760, 1775 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS intern): δ = 0.77, 1.28 (2 s, 6H, CH_3 des Dimedonteils); 1.79, 1.83 (2 s, 6H, CH_3 des Meldrums Säureteils); 8.20 (s, 2H, OH); durch den großen Meldrums Säuresubstituenten in äquatorialer Position wird der Dimedonteil in der Sesselform fixiert, woraus bei der chemischen Verschiebung der nun unterschiedlichen axialen und äquatorialen Methylenprotonenpaare ein AB-Spektrum resultiert: $\delta_{\text{Aeq}} = 2.54$, $\delta_{\text{Bax}} = 3.71$, $J_{\text{AB}} = 12.6$ Hz. Da sich in Lösung ein Spaltungs-Additions-gleichgewicht ausbildet, findet man auch die Signale der Ausgangsprodukte: δ = 1.88 (s) für die Methylprotonen der Oxo-Meldrums Säure, δ = 1.10 (s) für die Methylprotonen und δ = 2.33 (s) für die Methylenprotonen des 2-Hydroxydimedons.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (314.3) Ber. C 53.50 H 5.77 Gef. C 53.50 H 5.71

Spiro[5.5]undecan-2,3,4-trion (2e): Eine Lösung von 2.4 g (10 mmol) **1e** in 200 ml absol. CH_2Cl_2 wurde mit der molaren Menge Ozon gespalten. – a) Die erhaltene rotviolette Lösung von **2e** wurde mit 0.2 ml Wasser in 10 ml Aceton versetzt (Entfärbung) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 300 ml Essigester aufgenommen, die Lösung dreimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wieder entfernt. Beim Versetzen des öligen Rückstandes mit wassergesättigtem Ether kristallisierte das Monohydrat von **2e** sofort aus. Ausb. 1.5 g (71%), Schmp. 147 °C (Ether) (Lit. ^{5b}) 146 °C). – b) Eine entsprechend hergestellte Lösung von **2e** wurde mit 2.2 g (20 mmol) Phenylhydrazin und einem Tropfen Eisessig versetzt. Das spontan auskristallisierende hydroxyvinylige Formazan wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.8 g (75%), Schmp. 144 °C (Lit. ^{5b}) 143 °C). – c) Eine entsprechend gewonnene Lösung von **2e** wurde mit 3.7 g (20 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid und 4.0 g (40 mmol) Triethylamin versetzt und 1/2 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ethanol versetzt. Der auskristallisierte Bisenolester wurde abgesaugt und aus CH_2Cl_2 /Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (75%), Schmp. 207 °C (Lit. ¹⁴) 208 °C).

1-Oxaspiro[5.5]undecan-2,3,4-trion (2f): Eine Lösung von 2.4 g (10 mmol) **1f** in 200 ml CH_2Cl_2 wurde mit der ca. 6-fachen Menge Ozon behandelt, bis laut $^1\text{H-NMR}$ -Test quantitative Umsetzung erfolgt war. – a) Durch die so erhaltene gelbe Lösung wurde bis zur völligen Entfärbung ein feuchter Luftstrom geleitet, danach das Lösungsmittel entfernt und in 300 ml Ether aufgenommen. Nach zweimaligem verlustreichen Waschen mit je 100 ml Wasser wurde die Etherphase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte spontan das Monohydrat von **2f**. Ausb. 0.60 g (29%), Schmp. 138 °C (Lit. ^{19e}) 139–140 °C). – b) Eine entsprechend hergestellte Lösung von **2f** wurde mit einer Lösung von 2.2 g (20 mmol) Phenylhydrazin und 1.5 ml Eisessig in 100 ml CH_2Cl_2 versetzt und 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Versetzen mit Ethanol fiel das rote Osazon von **2f** aus, das abgesaugt und aus Dioxan/Wasser (1:1) umkristallisiert wurde. Ausb. 2.7 g (72%), Schmp. 180 °C ^{19e}). – c) Das gleiche Ozonizat wie zuvor wurde sukzessiv mit 2.0 g (11 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid und 1.5 g (15 mmol) Triethylamin versetzt und 15 min unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, aus dem nach Zugabe von 10 ml Ethanol der erwartete Enolester auskristallisierte. Ausb. 2.15 g (62%), Schmp. 181 °C (CH_2Cl_2 /Ethanol 1:1) (Lit. ⁴) 183 °C).

1,5-Dioxaspiro[5.5]undecan-2,3,4-trion (2g): Eine Lösung von 2.44 g (10 mmol) **1g** in 200 ml CH_2Cl_2 wurde bis zur quantitativen Spaltung mit der ca. 5-fachen Menge Ozon versetzt. – a) Die gelbe Lösung von **2g** wurde mit 0.2 g Wasser in 15 ml Aceton versetzt (Entfärbung), das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 300 ml Essigester aufgenommen, die Lösung dreimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein farbloses Öl zurück, aus dem das Monohydrat von **2g** nach Zugabe von etwas absol. CCl_4 analysenrein auskristallisierte. Ausb. 1.1 g (52%), Schmp. 84 °C, Zers. (Lit. ¹³)

86 °C). – b) Durch Dehydratisierung mittels SOCl_2 ¹³⁾ wurde in 77proz. Ausb. **2g** vom Schmp. 97 °C¹³⁾ erhalten.

Diaryltriketone 2h, i und j: Eine Lösung von 10 mmol des Ylids **1h, i** oder **j** in 150 ml CH_2Cl_2 wurde bei –78 °C mit der molaren Menge Ozon versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in 200 ml Ether aufgenommen, zweimal mit je 75 ml Wasser ausgeschüttelt und die Etherphase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. blieben die reinen Monohydrate der Triketone **2h–j** zurück; Ausb. 88, 93 bzw. 91%. Beim Trocknen in einer heizbaren Vakuumtrockenpistole wurden hieraus in quantitat. Ausb. die bekannten Diaryltriketone **2h** vom Schmp. 71 °C (Lit.^{6d)} 69–70 °C), **2i** vom Schmp. 66 °C (Lit.^{6d)} 66–68 °C) und **2j** vom Schmp. 128,5 °C (Lit.³⁵⁾ 129,5–130,5 °C) erhalten.

¹⁾ K. Schank und C. Schuhknecht, Chem. Ber. **115**, 2000 (1982).

²⁾ ^{2a)} M. B. Rubin, Chem. Rev. **75**, 177 (1975). – ^{2b)} A. Schönberg und E. Singer, Tetrahedron **34**, 1285 (1978).

³⁾ T. Endo und M. Okawara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **114**, 2733 (1979).

⁴⁾ K. Schank, R. Blatner und G. Bouillon, Chem. Ber. **114**, 1951 (1981).

⁵⁾ ^{5a)} H. Dahn und H. Hauth, Chimia **10**, 262 (1956). – ^{5b)} B. Eistert, G. Bock, E. Kosch und F. Spalink, Chem. Ber. **93**, 1451 (1960); **94** 1698 (1961). – ^{5c)} M. M. Schemjakin, Chem. Ber. **94**, 1697 (1961). – ^{5d)} G. Kollenz, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1666.

⁶⁾ ^{6a)} R. de Neufville und H. v. Pechmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 3375 (1890), auf S. 3379. – ^{6b)} J. Faust und R. Mayer, Synthesis **1976**, 411. – ^{6c)} S. N. Pardo und R. G. Salomon, J. Org. Chem. **46**, 2598 (1981). Mit Einschränkungen gehören hierhin auch die Thermolysen der 2-Formyloxy-2-halogen-1,3-diketone, wobei der Zerfall des intermediären (?) Formylchlorids in CO und HCl zu berücksichtigen bleibt: – ^{6d)} M. Regitz und H.-G. Adolph, Liebigs Ann. Chem. **723**, 47 (1969). – ^{6e)} M. Kasai, M. Oda und Y. Kitahara, Chem. Lett. **1978**, 217. – ^{6f)} R. Gleiter und P. Schang, Angew. Chem. **92**, 768 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 715 (1980).

⁷⁾ ^{7a)} E. Ziegler und Th. Kappe, Monatsh. Chem. **95**, 1057 (1964), und frühere Arbeiten. – ^{7b)} B. Eistert, O. Ganster und W. Ried, Liebigs Ann. Chem. **723**, 198 (1969); dort weitere Literatur.

⁸⁾ Hier seien ohne Anspruch auf Vollständigkeit folgende Beispiele aus der Literatur aufgeführt. I. Spaltung von C=C-Doppelbindungen mit Singulett-Sauerstoff über Dioxetane als Zwischenstufen: ^{8a)} K. Gollnick in Singlet Oxygen Reactions with Organic Compounds and Polymers (Herausg. B. Rånby und J. F. Rabek), Kap. 10, S. 111 ff., J. Wiley & Sons, New York 1978. – ^{8b)} A. P. Schaap und K. A. Zaklika in Organic Chemistry – A Series of Monographs, Vol. 40: Singlet Oxygen (Herausg. H. H. Wasserman und R. W. Murray), Kap. 6, S. 173, Academic Press, New York 1979.

II. Spaltung von C=C-Doppelbindungen über Dioxetanzwischenstufen mittels 9,10-Dicyan-anthracen sensibilisierter Photooxidation ohne Auftreten von Singulett-Sauerstoff: ^{8c)} J. Erikssen, C. S. Foote und T. L. Parker, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6455 (1977).

III. Spaltung von C=C-Doppelbindungen mit Ozon in Gegenwart von TCNE: ^{8d)} R. Criegee und P. Günther, Chem. Ber. **96**, 1564 (1963). – ^{8e)} K. Schank und F. Werner, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1977.

IV. Spaltung von Diazoalkanen mit Singulett-Sauerstoff: ^{8f)} Y. Sawaki, H. Kato und Y. Ogata, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3832 (1981); dort frühere Literatur.

V. Spaltung von Diazoalkanen mit Ozon: ^{8g)} J. P. Wibaut und J. W. P. Boon, Helv. Chim. Acta **44**, 1171 (1961). – ^{8h)} A. M. Reader, P. S. Bailey und H. H. White, J. Org. Chem. **30**, 784 (1965). – ⁸ⁱ⁾ K. Schank und F. Werner, Tetrahedron Lett. **1977**, 2567. – ^{8j)} A. Sekiguchi und W. Ando, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 575.

VI. Photooxidation von Stickstoff-Yliden: ^{8k)} W. Ando, S. Kohmoto und K. Nishizawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 894.

VII. Spaltung von Phosphor-Yliden mit Sauerstoff: ^{8l)} H.-J. Bestmann und O. Klein in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 5/1b, S. 408, Thieme, Stuttgart 1972.

VIII. Spaltung von Phosphor-Yliden mit Ozon: ^{8m)} F. Ramirez, R. B. Mitra und N. B. Desai, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5763 (1960). – ⁸ⁿ⁾ H.-J. Bestmann und W. Kloeters, Tetrahedron Lett. **1978**, 3343.

- IX. Spaltung von Thiocarbonylverbindungen mit Ozon: ⁸⁰ *A. Senning, O. N. Sørensen* und *C. Jacobson*, *Angew. Chem.* **80**, 704 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 734 (1968). – ^{8p} *B. Zwanenburg* und *W. A. J. Janssen*, *Synthesis* **1973**, 617.
- X. Spaltung von Sulfinen über Photooxidation oder mit Ozon: ^{8a} *B. Zwanenburg, A. Wagenaar* und *J. Strating*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4683; s. a. Lit. ^{8p}. – ^{8r} *B. Zwanenburg*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 1 (1982).
- XI. Oxidative Spaltung von Sulfonium-Yliden: ^{8s} *H. König*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **9**, 506 (1968). Hinweis auf ergebnislose Versuche; Photooxidation vgl. Lit. ^{8k}.
- 9) Übersicht über allgemeine Herstellungsmethoden: ^{9a} *K. Schank* und *C. Schuhknecht*, *Synthesis* **1978**, 678. – ^{9b} *Y. V. Belkin* und *N. A. Polezhaeva*, *Usp. Khim.* **50**, 909 (1981) [*CA.* **95**, 79322z (1981)]. – ^{9c} *E. Block* in *The Chemistry of Functional Groups* (Herausg. *S. Patai*), *The Chemistry of the Sulphonium Group* (Herausg. *C. J. M. Stirling*), Kap. 16, S. 673, *J. Wiley & Sons*, New York 1981.
- 10) Der 3. Sauerstoff aus dem Ozon muß zwangsläufig gasförmig entweichen sein, weil weder peroxidische Produkte noch deren Folgestufen nachweisbar waren. Da präparative Gesichtspunkte den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ausmachten, wurde auf einen separaten Nachweis des mitgebildeten Sauerstoffs unter Verwendung von sauerstofffreiem Ozon verzichtet.
- 11) ^{11a} *S. J. Zavjalov, A. F. Vasilev* und *L. P. Vinogradova*, *Zh. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1961**, 849 [*Chem. Abstr.* **55**, 23516i (1961)]. – ^{11b} *H.-J. Teuber* und *J. Hohn*, *Chem. Ber.* **115**, 90 (1982).
- 12) *M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert* und *G. Bock*, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 125 (1965).
- 13) *G. Bouillon* und *K. Schank*, *Chem. Ber.* **113**, 2630 (1980).
- 14) *K. Schank, R. Blattner, V. Schmidt* und *H. Hasenfratz*, *Chem. Ber.* **114**, 1938 (1981).
- 15) *G. Bouillon*, unveröffentlichte Versuche.
- 16) *A. Schönberg* und *E. Singer*, *Chem. Ber.* **103**, 3871 (1970); s. a. Lit. ^{2b}.
- 17) z. B. ^{17a} *B. Eistert, H. Elias, E. Kosch* und *R. Wollheim*, *Chem. Ber.* **92**, 130 (1959); s. a. Lit. ^{5b}. – ^{17b} *M. Regitz* und *G. Heck*, *Chem. Ber.* **97**, 1482 (1964). – ^{17c} *H. v. Euler* und *B. Eistert* in *Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate*, F. Enke Verlag, Stuttgart 1957 (vgl. S. 85, 93, 115, 121, 168); s. a. Lit. ^{2a}, S. 196–198. – ^{17d} *A. Schönberg, E. Singer, B. Eschenhof* und *G.-A. Hoyer*, *Chem. Ber.* **111**, 3058 (1978); s. a. Lit. ^{2b}, S. 1298.
- 18) ^{18a} *A. J. Fatiadi* und *H. S. Isbell*, *Carbohydr. Res.* **5**, 302 (1967). – ^{18b} *G. Kilpper*, Dissertation, Universität Saarbrücken 1968, S. 65. – ^{18c} *G. Märkl* und *G. Habel*, *Phosphorus and Sulfur* **5**, 27 (1978).
- 19) z. B. *5-Ring*: ^{19a} Lit. ^{17c}, S. 163, 216, 236. – ^{19b} *E. Pinter*, Dissertation, Universität Saarbrücken 1961. – ^{19c} *G. A. F. Roberts*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 603. – ^{19d} *H. Mokhtar* und *R. Soliman*, *Pharmazie* **36**, 509 (1981).
- 6-Ring*: ^{19e} *B. Eistert* und *G. Heck*, *Liebigs Ann. Chem.* **681**, 123 (1965).
- 20) Über die Annahme von Trioxolen bei der Ozonaddition an Alkine vgl. ^{20a} *R. E. Keay* und *G. Hamilton*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6876 (1975); **98**, 6578 (1976). – ^{20b} *J. A. Jenkins* und *G. D. Mendenhall*, *J. Org. Chem.* **46**, 3997 (1981).
- 21) *S. Fliszár* und *J. B. Chylińska*, *Can. J. Chem.* **46**, 783 (1968).
- 22) ^{22a} *L. D. Martin* und *J. C. Martin*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3511 (1977). – ^{22b} *Y. Sawaki* und *Y. Ogata*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5947 (1981). – ^{22c} *C. Gu, C. S. Foote* und *M. L. Kacher*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5949 (1981).
- 23) Fus-O-mat Typ 1 der Fa. W. C. Heraeus, GmbH, D-6450 Hanau.
- 24) *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).
- 25) *A. Hochrainer* und *F. Wessely*, *Monatsh. Chem.* **97**, 1 (1966).
- 26) *L. J. Haynes* und *J. W. M. Jamieson*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4132.
- 27) Wir danken der *BASF AG* für die freundliche Überlassung dieser Substanz.
- 28) *G. Langer* und *H. J. Roth*, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **301**, 801 (1967).
- 29) Wegen der Analogie in den Spektren und Eigenschaften zu **1c** wurde keine Elementaranalyse angefertigt.
- 30) ^{30a} *A. W. Johnson* und *R. T. Amel*, *J. Org. Chem.* **34**, 1240 (1969). – ^{30b} *J. T. Lumb*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 579.
- 31) *D. S. Tarbell* und *J. A. Price*, *J. Org. Chem.* **22**, 245 (1957).
- 32) *A. Schönberg* und *R. Moubasher*, *J. Chem. Soc.* **1943**, 71.
- 33) *R. Urtel*, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1970.
- 34) *K. Schank* und *R. Blattner*, *Chem. Ber.* **114**, 1958 (1981).
- 35) *L. Horner* und *F. Maurer*, *Liebigs Ann. Chem.* **736**, 145 (1970).