

Chem. Ber. 116, 1309 – 1319 (1983)

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, 41<sup>1)</sup>

## Oxidation einiger Enole, Enamine und Alkohole

*Hans-Joachim Teuber\*, Jürgen Hohn und Abbas Gholami*Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, Chemiegebäude, D-6000 Frankfurt (Main) 50

Eingegangen am 24. Februar 1982

4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexandion wird von Kalium-nitrosodisulfonat zum vic. Triketon **1** oxidiert; 5-Phenyl- und 5,5-Pentamethylen-1,3-cyclohexandion reagieren mit dem aus dem Alkohol des Lösungsmittels gebildeten Aldehyd – statt mit dem Oxidationsmittel – zu **2a**, **b** und **3a**. 1,2-Indandion liefert das Ketol **5a**, 1,3-Indandion überwiegend Bindone. Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wird gespalten beim 2-Methyl-1,3-cyclohexandion (→ 5,6-Dioxo-*n*-heptansäure), beim 1,2-Cyclohexandion (→ Adipinsäure) und Dibenzylketon (→ Benzoesäure). 1,3-Cycloheptandion reagiert nicht. Skatol wird zu 2-(Formylamino)-5-hydroxyacetophenon (**11**) und die Fischer-Base unter Ringerweiterung zu den stereoisomeren Chinolin-Derivaten **12a** und **b** oxidiert.

### Reactions with Nitrosodisulfonate, 41<sup>1)</sup>

#### Oxidation of Some Enols, Enamines, and Alcohols

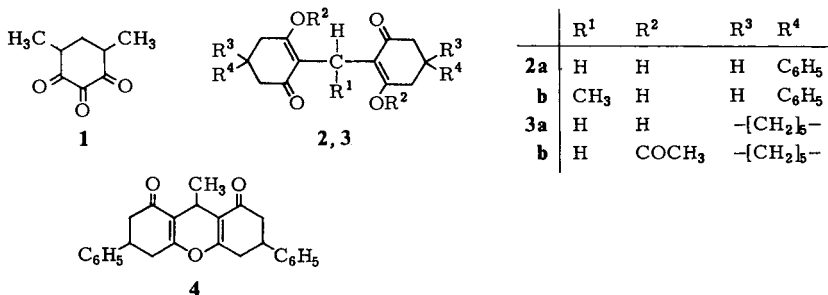
4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexanedione is oxidized by potassium nitrosodisulfonate to the vicinal triketone **1**. 5-Phenyl- and 5,5-pentamethylene-1,3-cyclohexanedione react with the aldehyde, produced by dehydrogenation of the alcohol of the solvent, instead with the oxidant to give **2a**, **b** and **3a**. 1,2-Indanedione forms the ketol **5a**, 1,3-indanedione mainly bindone. The splitting of a carbon-carbon bond is observed in the case of 2-methyl-1,3-cyclohexanedione (→ 5,6-dioxo-*n*-heptanoic acid), 1,2-cyclohexanedione (→ adipic acid), and dibenzyl ketone (→ benzoic acid). 1,3-Cycloheptanedione does not react. Skatole is oxidized to 2-(formylamino)-5-hydroxyacetophenone, and the Fischer base with ring enlargement to the stereoisomeric quinoline derivatives **12a** and **b**.

## Oxidation substituierter 1,3-Cyclohexandione und Dehydrierung von Alkoholen

Die Beobachtung, daß die Enole Dihydroresorcin und Dimedon von Kalium-nitrosodisulfonat,  $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , oxidiert werden<sup>1)</sup>, haben wir zum Anlaß genommen, die Reaktion in Abhängigkeit von Substituenten-Einflüssen zu untersuchen. So wird bei der Umsetzung von 4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexandion zwar wie bei der Stammverbindung ein Sauerstoffatom in 2-Stellung eingeführt und das Triketon **1** gebildet (isoliert als 1,3-Bisphenylhydrazon)<sup>2)</sup>, jedoch kein Produkt der Aldolreaktion an C-2 mit unumgesetztem Ausgangsketon gefaßt. **1** liegt in der Reaktionslösung sicherlich nicht frei vor, sondern als Hydrat bzw. Halbketal.

Die Umsetzung an C-2 wird durch Substituenten an C-5 beeinflusst; 5-Phenyl- und 5,5-Pentamethylen-1,3-cyclohexandion werden vom Fremyschen Radikal im Gegensatz

zu Dimedon nicht angegriffen. Zumindest reagieren diese Verbindungen langsamer als die im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Alkohole, Methanol und Ethanol, die, nach Dehydrierung zum entsprechenden Aldehyd, mit den Ausgangsketonen zu **2a**, **b** bzw. **3a** kondensieren<sup>3)</sup>. – **3a**, das wie **2a** enolisiert vorliegt (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum), bildet ein Diacetyl-Derivat (**3b**), und **2b** wird von Bromwasserstoff/Eisessig zum Xanthen-Derivat **4** cyclisiert, das analog bei **3a** nicht entsteht.

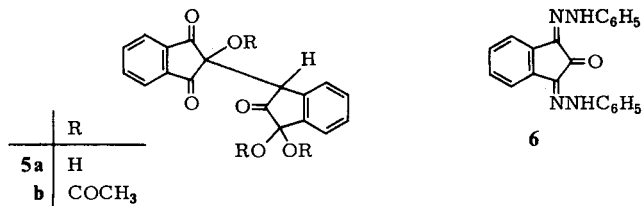


**2b** liegt im Gegensatz zu **2a** im festen Zustand in der Ketoform vor (IR-Spektrum). Die gegenüber **2a** zusätzlich vorhandene Methylgruppe mindert die Symmetrie und verleiht der Umgebung der Sauerstofffunktionen einen lipophileren Charakter, der die Enolisierung – möglicherweise ähnlich wie beim 1,3-Cyclohexandion der Einfluß unpolarer Lösungsmittel – zurückdrängt<sup>4)</sup>.

Die Reaktionen des Fremyschen Radikals in der aliphatischen Reihe sind somit nicht auf (potentielle) Enole<sup>1)</sup> beschränkt. Wie bei diesen ist als Zwischenstufe der Alkohol-Oxidation ein Kohlenstoff-Radikal ( $\dot{C}-OH$ ) zu postulieren<sup>5)</sup>.

### Oxidation von 1,2- und 1,3-Indandion

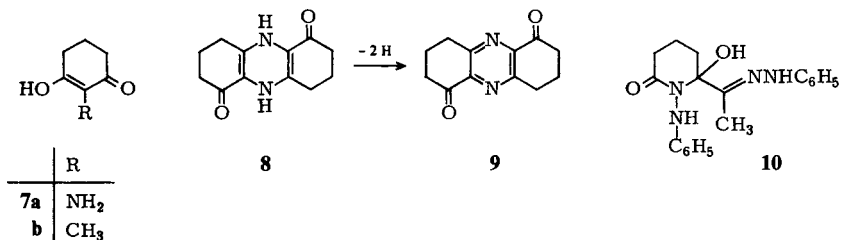
Bei der Oxidation von 1,2-Indandion in wäßrig-methanolischer Lösung beginnt schon nach Minuten das Reaktionsprodukt (**5a**) auszufallen, dessen Konstitution durch die Synthese aus Ninhydrin und 1,2-Indandion bewiesen wird. Im vorliegenden Fall entsteht durch Oxidation Ninhydrin, das mit unumgesetztem 1,2-Indandion aldolartig zu **5a** reagiert. Das Addukt **5a** liegt, nicht enolisiert (IR-, <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum), als Hydrat vor. Es bildet ein Triacetyl-Derivat (**5b**) mit zwei Acetylgruppen fast gleicher chemischer Verschiebung (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) und wird durch Phenylhydrazin wie die Ketole der 1,3-Cyclohexandion-Reihe unter Bildung von **6** gespalten<sup>1,6)</sup>.



Die Konkurrenz der Aldolreaktion überwiegt bei der Oxidation von 1,3-Indandion. Wir erhielten hier statt des erwarteten, als relativ instabil<sup>7)</sup> bekannten Ketols aus Ninhydrin und dem Ausgangsketon zu etwa 70% das durch Selbstkondensation gebildete Bindon. Hier verläuft die Oxidation somit langsamer als die Aldolreaktion. Der beob-

achtete Verbrauch an Oxidationsmittel dient möglicherweise zum Abbau eines Teils des Ausgangsketons.

Eine konkurrierende Amidbildung begegnet uns beim Versuch, 2-Amino-1,3-cyclohexandion (**7a**) mit Nitrosodisulfonat umzusetzen. Wir haben hier nur **9** isoliert, das durch Dehydrierung aus dem vinylogem Amid **8** hervorgeht.



### Ketol- und 1,2-Diketon-Spaltungen

Bei der Oxidation von 2-Methyl-1,3-cyclohexandion (**7b**) erwarteten wir die Bildung des entsprechenden 2-Hydroxy-Derivats<sup>8)</sup>. Dieses Ketol wurde jedoch nicht gefaßt, sondern je nach den Bedingungen entweder das Ausgangsketon oder ein Produkt der Ringspaltung, das wir als Phenylhydrazonhydrazid (**10**) isolieren und unabhängig aus anderweitig dargestellter 5,6-Dioxo-*n*-heptansäure<sup>9)</sup> synthetisieren konnten. Diese Säure entsteht im vorliegenden Fall zweifellos über die Zwischenstufe des Ketols, das nach Acyloinspaltung schneller als das Ausgangsketon oxidiert wird.

Auch hier dürfte die Enolform die mit Nitrosodisulfonat reagierende Spezies sein. Denn die reinen Diketone 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexandion und 1,3-Cycloheptandion<sup>4)</sup> werden vom Fremyschen Radikal nicht angegriffen.

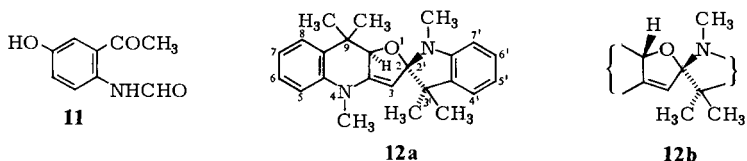
Die Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wird auch bei Einwirkung des Fremyschen Salzes auf 1,2-Cyclohexandion beobachtet: wie mit Wasserstoffperoxid entsteht hier in schwach alkalischer Lösung Adipinsäure. Auch Dibenzylketon wird in alkalischer Lösung gespalten. Die gebildete Benzoesäure dürfte nach Oxidation der Benzyl- zur Benzoylgruppe über die Zwischenstufe des entsprechenden Triketons entstehen. – Benzil, in wäßrig-acetonischer Lösung oxidiert, wird bei pH 7 nicht angegriffen; bei pH 10 überwiegt die bekannte (zweifache) Aldolreaktion mit Aceton.

### Oxidation der Enamine Skatol und Fischer-Base

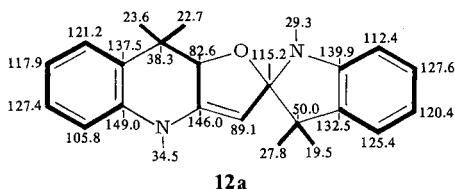
Bei der Einwirkung von Nitrosodisulfonat auf 2-Methylindol wird erwartungsgemäß in 3-Stellung sowie in *p*-Stellung zum Stickstoff ein Sauerstoffatom eingeführt<sup>10)</sup>. Skatol reagiert bekanntlich ähnlich mit Sauerstoff oder Persäuren unter Bildung von 3-Hydroperoxyindoleninen, die sich unter Spaltung der Indol-Doppelbindung umlagern. So entsteht aus Skatol mit Perbenzoesäure 2-(Formylamino)acetophenon<sup>11)</sup>, dessen 5-Hydroxy-Derivat (**11**) wir bei der Einwirkung des Fremyschen Radikals (über eine blaue Zwischenstufe) erhalten haben.

Als Indol-Derivat mit ausgeprägtem Enamin-Charakter wird 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischer-Base) von Nitrosodisulfonat an der Methylengruppe oxidiert.

Wie bei der Autoxidation dieser Base erhält man ein rotes Rohprodukt, aus dem jedoch eine neue, farblose Verbindung  $C_{24}H_{28}N_2O$  (**12**) abgetrennt werden kann.



Ihre Konstitution, insbesondere als durch Ringerweiterung gebildetes Chinolin-Derivat, folgt aus den Spektren: die Methyl- und beiden Methin-Gruppen zeigen je ungleiche Signalverschiebungen im  $^1H$ -NMR-Spektrum, das auch die Enamin-Struktur ( $\delta_{CH} = 4.5$ ), die Allylstellung der Methin-Protonen ( $J = 1.8$  Hz) und die Abwesenheit von OH- oder NH-Funktionen bestätigt. UV- und IR-Spektrum sprechen für eine Enamin-Struktur analog der Fischer-Base und ein Indolin-System. Der Sauerstoff liegt etherartig gebunden vor (keine Carbonyl-Funktion;  $^{13}C$ -Spektrum). Konstitution **12** mit Spiro-Furan-System wird durch die reversible Ringöffnung zum Cyanin **13** (s. u.), besonders aber ein (zweidimensionales)  $^{13}C$ -Gerüst-Spektrum (CC-Connectivity-Spektrum)<sup>12</sup> bewiesen (die Ziffern im nachstehenden Formelbild geben die chemischen Verschiebungen des  $^{13}C$ -NMR-Spektrums<sup>13</sup> von **12a** in  $CDCl_3$ , die fettgedruckten Striche die nachgewiesenen Bindungen an). Andere Strukturen, z. B. mit Epoxidring, sind damit ausgeschlossen.

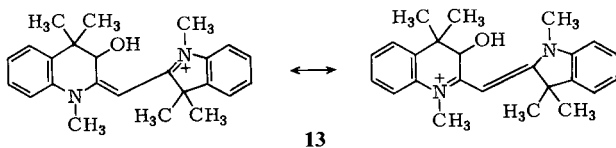


Die Zuordnung der aromatischen Sechskohlenstoff-Gruppen zum Chinolin- oder Indolin-System sowie die Stereochemie am Spirozentrum werden durch C-H-Entkopplungsexperimente bzw. mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effekts (Einstrahlen in die Methylgruppen) bestimmt.

So ergibt z. B. Einstrahlen in jede der beiden 3'-Methylgruppen (Indolinring) einen deutlichen Effekt am Methin-9a-H, außerdem bei der einen Methylgruppe einen starken, bei der anderen einen schwachen Effekt am Benzol-4'-H und einen nur schwachen bzw. keinen Effekt am Olefin-3-H. Erwartungsgemäß (Dreiding-Modell) läßt Einstrahlen in die  $\beta$ -ständige Methylgruppe an C-9 (Chinolinring) einen Effekt an 8-H, 9a-H und 3-H vermissen, während Einstrahlen in das  $\alpha$ -ständige Methyl an diesen H-Atomen einen starken, mittleren bzw. schwachen Effekt hervorruft. Einstrahlen in die N-Methylgruppe des Chinolinsystems führt zu einem starken Effekt am Olefin-3-H und an 5-H.

Sowohl das  $^1H$ - als auch  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zeigen noch ein vollständiges Satelliten-Spektrum, das von dem Stereoisomeren **12b** herrührt. Charakteristisch für **12b** ist unter anderem die stärkere Entschirmung des zum Indolin-Stickstoff *cis*-ständigen Methinprotons 9a-H ( $\delta = 4.55$  statt 4.26). Das isolierte Produkt liegt als Mischkristall konstanter Zusammensetzung (75/25%) der beiden Diastereomeren **12a** und **12b** vor.

**12a** und **b** sind gegenüber Natriumtetrahydroborat und gegenüber Alkali stabil. Beim Ansäuern jedoch entsteht das durch Ringöffnung gebildete (orangefarbene) Cyanin **13** mit Vinamidinium-Struktur, das, mit Indolin/Indoleninium-Endgruppen<sup>14</sup>, dem Typ nach bekannt ist und die charakteristische Absorption bei 425 nm zeigt. Das NMR-Spektrum des Perchlorats **13** und Hydrochlorids (keine Trabanten) bestätigt die Anwesenheit eines sekundären alkoholischen Hydroxyls. Bei Alkali-Zugabe geht **13** wieder in das ursprüngliche Gemisch **12a** und **b** über.



**12a** und **b** kommen durch „oxidative Kupplung“<sup>1,15</sup> der Fischer-Base zustande, die Ringerweiterung zum Chinolin-System<sup>16</sup> erfolgt durch intramolekulare Umaminierung, der Spiro-Ringschluß durch nucleophile Addition oder durch Etherbildung der **13** entsprechenden Pseudobase. Über weitere Versuche, insbesondere zum Reaktionsverlauf, wird noch berichtet.

Herrn Dr. *W. Ammann* und Dr. *T. Wirthlin*, Varian AG, Zug, und Herrn Dr. *F. Cavagna*, Hoechst AG, danken wir für das <sup>13</sup>C-Gerüst-Spektrum sowie für die Messung der Kern-Overhauser-Effekte. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, haben die vorliegende Arbeit unterstützt.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Block, unkorrigiert. – IR: KBr-Preßlinge, Perkin-Elmer 21. – UV: Spektralphotometer DK 1 der Fa. Beckman Instruments. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard Tetramethylsilan. – <sup>13</sup>C-NMR (CC-Connectivity) und NOE-Effekte: Varian XL 200 und Bruker WM 400. – Massenspektren: Doppelt fokussierendes Massenspektrometer SM 1 B (MAT, Bremen). – Elementaranalysen: Teilweise Ultramikroverfahren. Zur Analyse wurde meist bei 60–80 °C i. Hochvak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. – Säulenchromatographie: Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm), desaktiviert mit 25 ml Wasser je 100 g SiO<sub>2</sub>.

*3,5-Dimethyl-2,6-bis(phenylhydrazono)-1-cyclohexanon* (entsprechend **1**): Die Lösung von 2.3 g (17 mmol) 4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexandion in 30 ml Methanol vereinigt man mit der Lösung von 2.0 g Natriumacetat und 10.8 g (40.0 mmol) Kalium-nitrosodisulfonat in 450 ml Wasser. Bereits nach 1 h scheiden sich zarte Nadeln ab, 80 mg Formaldehyd-Kondensationsprodukt 2,2'-Methylenbis(4,6-dimethyl-1,3-cyclohexandion) vom Schmp. 171 °C (Petrolether, 80–100 °C) (Lit.<sup>17</sup> 175 °C) (IR: 1600, 877 cm<sup>-1</sup>; vinyloges Carboxyl). Ansäuern mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Ausziehen mit Chloroform ergeben 1.3 g zähflüssiges Öl, das nicht kristallisiert (ebensowenig beim Versuch der Oxidation mit 1.5 Moläquiv.). Man löst das Öl in 10 ml Ethanol, versetzt mit 5 ml Phenylhydrazin/50proz. Essigsäure (1:1 Vol.) und isoliert am nächsten Tag kristalline rote Schuppen, nach Einengen ihrer Mutterlauge (Zugabe von Methanol; –10 °C) 700 mg (17%) 1,3-Bisphenylhydrazon von **1**; Schmp. 143 °C (3 × Methanol). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 395 (4.37), 290 (3.75, Schulter), 250 nm (4.14). – IR: 2825, 1587, 1481, 1447, 1211, 1143, 1105,

1053, 823; 749, 687  $\text{cm}^{-1}$  (Phenyl). – MS:  $m/e = 334, 242, 229 - 224$  (schw.), 213/214, ... 159. 145/144, 93/91.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$  (334.4) Ber. C 71.83 H 6.63 N 16.76 Gef. C 71.34 H 6.49 N 16.59

2,2'-(Ethan-1,1-diyl)bis(5-phenyl-1,3-cyclohexandion) (**2b**): Die Lösung von 4.7 g (25 mmol) 5-Phenyl-1,3-cyclohexandion in 400 ml Ethanol vereinigt man mit der Lösung von 7.0 g Natriumacetat und 14.8 g (50 mmol + 10%) Kalium-nitrosodisulfonat in 750 ml Wasser. Nach 3 d sind 3.8 g (76%) **2b** kristallisiert; Schmp. 168 °C (4 × Methanol). – IR: 3257 (OH), 2899 (CH), 1718 (C=O), 1592 (vinyl. Carboxyl), 1493, 1453 ( $\text{CH}_2$ ), 1389, 1212, 1031 – 1005 (Multipllett), 940; 765, 699  $\text{cm}^{-1}$  (Phenyl).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (402.5) Ber. C 77.59 H 6.51 Gef. C 77.75 H 6.66 Molmasse 402 (MS)

2,2'-Methylenbis(5-phenyl-1,3-cyclohexandion) (**2a**): Der analog **2b** in Methanol durchgeführte Versuch ergibt 2.4 g (50%) **2a** vom Schmp. 220 °C (4 × Ethanol). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 nm (4.34). – IR: 3390 (schw.); 2899, 2577 (Schwerpunkte von Trog) (OH); 1587 (vinyl. Carboxyl), 1493, 1451, 1425, 1370, 1287, 1238 ... 1085, 823 (Trog; vinyl. Carboxyl); 761, 702  $\text{cm}^{-1}$  (Phenyl). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.7$  (m, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 3.22 (m, 4H; 2 CH,  $\text{CH}_2$ ), 7.25 (s, CH; Phenyl), 11.0 (br., 2H; 2 OH). – MS:  $m/e$  (%) = 388 (8), 384 (7), 370 (37), 369 (98), 269 (100), 264 (15), 240 (10), 216 (8), 202 (12), 200 (50), 188 (68), 161 (30), 145 (22) ...

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (388.4) Ber. C 77.30 H 6.23 Gef. C 77.74 H 6.23

3,4,5,6,7,9-Hexahydro-9-methyl-3,6-diphenyl-1H-xanthen-1,8(2H)-dion (**4**)<sup>18</sup>: Man hält die Lösung von 1.3 g (3.2 mmol) **2b** in 30 ml Eisessig und 25 ml konz. HBr 3.5 h im Sieden, fügt 100 ml Wasser hinzu und macht bei gleichzeitiger Zugabe von Aceton mit Natriumhydroxid alkalisch. Man extrahiert mit insgesamt 600 ml Chloroform, säuert mit halbkonz. Schwefelsäure an und zieht erneut mit 600 ml Chloroform aus. Die Auszüge, nach Waschen mit wenig Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft, liefern 620 mg (50%) kristallines bzw. 500 mg (41%) harziges Produkt vom Schmp. 270 °C (5 × Aceton) oder 268 °C (3 × Methanol). Beide Produkte (**4**) sind identisch (IR). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 290 (3.35), 230 nm (3.83). – IR: 1681, 1647 (C=O), 1613 (Phenyl), 1493, 1453, 1379, 1250, 1202, 1136, 990; 760, 702  $\text{cm}^{-1}$  (Phenyl). – MS:  $m/e$  (%) = 384 (12), 370 (48), 369 (100), 304 (6), 278 (12), 265 (39), 223 (6), 190 (7) ..., 167 (17), 161 (66), 148 (36), 133 (21) ...

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (384.5) Ber. C 81.22 H 6.29 Gef. C 81.30 H 6.39

4,4''-Methylenbis(spirobicyclohexan-3,5-dion) (**3a**): 6.5 g (40 mmol) Spirobicyclohexan-3,5-dion<sup>19</sup>, gelöst in 300 ml Methanol, oxidiert man mit der Lösung von 8.5 g Natriumacetat und 17.0 g (60.0 mmol) Kalium-nitrosodisulfonat in 700 ml Wasser. Man läßt 5 h bei Raumtemp., dann über Nacht bei 40 °C stehen. Die ausgefallenen 5.5 g (75%) **3a** gehen mit Aceton (4 ×) in lange farblose Nadeln vom Schmp. 210 °C über. – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 258 nm (4.17). – IR: 3390 (schw.), 2941, 2618 (Schwerpunkt von Trog); 1621, 1592 (vinyl. Carboxyl), 1453, 1383, 1299, 1242 ... 1087, 873  $\text{cm}^{-1}$  (Trog; vinyl. Carboxyl). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.45$  („s“, 20H;  $\text{CH}_2$ ), 2.36 („s“, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 3.11 (s, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 11.33 (s, 2H; 2 OH). – MS:  $m/e$  (%) = 373 (24), 372 (86), 276 (6), 248 (6), 235 (10), 220 (5), 207 (15), 205 (31), 192 (20), 180 (21), 165 (7), 152 (19), 137 (18), 124 (33), 123 (100), 119 (62) ...

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$  (372.5) Ber. C 74.16 H 8.66 Gef. C 73.90 H 8.81

Im *Blindversuch* (gleiche Bedingungen) ohne Oxidationsmittel wird nach 3 d nur Ausgangske-ton isoliert (Schmp. 170 °C, IR).

*Diacetyl-Derivat* (**3b**): Man läßt die Lösung von 500 mg **3a** in 4.5 ml Pyridin und 1.5 ml Acetanhydrid 2 h sieden, dampft ein und erhält ein Harz, das mit Ethanol 380 mg (62%) Kristalle

von **3b**, Schmp. 152 °C (Rohprodukt) bzw. 155 °C (4 × Ethanol), liefert. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 240 nm (4.17). – IR: 2907, 2825; 1757, 1661 (je C=O); 1364, 1203, 1163, 1054  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.43 (s, 20H), 2.15 (s, 6H; 2  $\text{CH}_3$ ), 2.37 und 2.45 (je s, je 4H; 2- und 6- $\text{CH}_2$ ), 3.15 (s, 2H; Brücken- $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_6$  (456.6) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.54 H 7.94

Beim Versuch der Wasserabspaltung aus **3a** (7tägiges Stehenlassen in wasserfreier ethanol. Salzsäure) entsteht kein zu **4** analoges Xanthen-Derivat. Man isoliert nur wieder **3a**.

**3,3,2'-Trihydroxy[1,2'-biindan]-1',2,3'-trion (5a)**: Nach Vereinigen der Lösungen von 4.4 g (30 mmol) 1,2-Indandion in 30 ml Methanol und von 9.0 g Natriumacetat sowie 8.9 g (30 mmol + 10%) Kalium-nitrosodisulfonat in 400 ml Wasser fällt bereits nach 15 min ein farbloser Niederschlag aus; er wird nach ca. 24 h (Kühlschrank) und nochmals nach 4 d (Raumtemp.) abgesaugt: 4.8 g (98%) **5a**, farblose Blättchen und Nadeln vom Zers.-P. 234 °C (Ethanol); violett, dann gelb löslich in verd. Natronlauge. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 279 (2.78), 250 nm (3.41). – IR: 3521, 3390 (OH); 1779, 1715, 1698 (je C=O); 1600, 1468 (Phenyl); ... 1230 ... 958, 920; 767, 759  $\text{cm}^{-1}$  (Phenyl). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 3.47 (s; 2 OH), 4.96 (s; OH), 5.82 (s, 1H; 1-H), 6.9–8.1 (m, 8H; Phenyl). – Nach Trocknen bei 110 °C/Hochvak. gef. C 65.40 H 4.44. Nach zusätzlichem Umkristallisieren aus Aceton (2 ×):

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (324.3) Ber. C 66.67 H 3.73 Gef. C 66.88, 66.50 H 3.45, 3.43  
„Molmasse“ 306 (M –  $\text{H}_2\text{O}$ ; MS)

**Triacylinderivat (5b)**: 250 mg **5a** kocht man in 4.5 ml Pyridin mit 1.5 ml Acetanhydrid 2 h unter Rückfluß, engt die Lösung auf 1 ml ein und fällt durch Wasserzugabe 300 mg (32%) **5b**, farblose Schuppen vom Zers.-P. 250 °C (4 × Methanol/Aceton). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 280 (2.87), 255 (3.56), 235 nm (3.50). – IR: 1773, 1730 (je C=O); 1600, 1468 (Phenyl); 1374 ( $\text{CH}_3$ ); 1227, 1195 (Ester), 1089, 1060, 1026, 1015, 980, 966, 926, 901; 762 (*o*-disubst. Benzol), 725, 690  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  mit 40%  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 1.94, 1.98, 2.22 (je s, je  $\text{CH}_3$ ), 5.36 (s, 1H; CH); 6.95 (m, 1H), 7.4–8.2 (m,  $\approx$  7H) (Phenyl).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (448.4) Ber. C 64.29 H 3.60 Gef. C 63.96 H 3.89

**1,3-Bis(phenylhydrazono)-2-indanon (6)**: Die Lösung von 200 mg (0.6 mmol) **5a** in 50 ml heißem Ethanol wird mit 4 ml Phenylhydrazin/50proz. Essigsäure (1:1 Vol.) versetzt (Rotfärbung), 1/2 h auf 100 °C erhitzt und am nächsten Tag von den ausgefallenen 90 mg (23%) **6**, rotbraunen Kristallen vom Zers.-P. 198–205 °C (3 × Methanol), abgesaugt. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 480 (4.05), 355 (4.11), 295 (3.88), 260 nm (3.92). – IR: 1600, 1529, 1486, 1466, 1263, 1238, 1190, 1087, 1064, 800; 744, 685  $\text{cm}^{-1}$  (Phenyl).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$  (340.4) Ber. C 74.10 H 4.74 N 16.46 Gef. C 74.61 H 4.77 N 16.56

**Synthese von 5a**: Die Lösungen von 438 mg (3.0 mmol) 1,2-Indandion und 534 mg (3.0 mmol) Ninhydrin in je 10 ml Methanol werden mit der Lösung von 2.0 g Natriumacetat in 60 ml Wasser vereinigt. Eine geringe Trübung wird durch kurzes Erwärmen beseitigt. Schon nach Minuten (Raumtemp.) trübt sich die Lösung erneut. Nach ca. 24 h isoliert man knapp 500 mg und nach Einengen weitere 400 mg kristallines Pulver, aus Ethanol 760 mg (78%) **5a** vom Zers.-P. 235–240 °C. Mit Natriumhydroxid Violett- dann Gelbfärbung; mit Aceton Blaufärbung (keine Kristallisation). – IR, Misch.-Schmp., Löslichkeit.

Beim Versuch der Oxidation von 1,3-Indandion (7.3 g in 60 ml Methanol, 20 g  $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$  und 20 g Natriumacetat in 700 ml Wasser) sind nach 1 d 3.2 g **Bindon** ausgefallen; weitere 3.0 g werden durch Chloroform-Extraktion gewonnen; Ausb. 91%, Schmp. 210 °C (Chloroform, Aceton); IR, CH-Analyse.

Der nach Einengen der Mutterlauge und Abkühlen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  erhaltene dunkle Kristallbrei liefert noch wenig 1,3-Indandion (Schmp.  $128^{\circ}\text{C}$ , CH-Analyse, Molmasse).

Nach Einwirkung von 2 (statt 1.5) Moläquvv. Nitrosodisulfonat wird kein Ausgangsketon mehr gefaßt. – Im Blindversuch ohne Oxidationsmittel entsteht zu etwa 90% Bindon. – Das als Derivat gewonnene (rote) Phenylhydrazon ist mit dem des Bindons identisch<sup>20</sup>; Zers.-P.  $183^{\circ}\text{C}$ ; CHN-Analyse.

**2,3,4,7,8,9-Hexahydro-1,6-phenazindion (9):** Die Lösung von 2.5 g (20 mmol) 2-Amino-1,3-cyclohexandion (**7a**)<sup>21</sup> in 200 ml Methanol wird unter Luftausschluß mit der Lösung von 12.0 g (40 mmol + 10%) Kalium-nitrosodisulfonat und 8.0 g Natriumacetat in 400 ml Wasser vereinigt. Am nächsten Tag gewinnt man durch Chloroform-Extraktion sowohl vor als auch nach Ansäuern mit  $2\text{N H}_2\text{SO}_4$  das gleiche Produkt (**9**), insgesamt 1.2 g (54%) gelbe Nadeln vom Zers.-P. ab  $160^{\circ}\text{C}$  (3  $\times$  Aceton). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 315 (3.66), 230 nm (3.56). – IR: 2976, 2899 ( $\text{CH}_2$ ); 1698 (C=O), 1479, 1447 ( $\text{CH}_2$ ), 1414, 1333, 1316, 1211, 1170, 1143, 1111, 918, 886  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.36, 2.91, 3.38 (je t, je 4H; 3-, 8- $\text{CH}_2$ , 2-, 7- $\text{CH}_2$  und/oder 4-, 9- $\text{CH}_2$ ). – MS:  $m/e$  (%) = 217 (16), 216 (100), 188 (95), 187 (98), 160 (23), 132 (12), 105 (8), 92 (8), 78 (11), 65 (22), 55 (24), 52 (37), 39 (67), 28 (40), 27 (51).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.57 H 5.55 N 12.81

**Bisphenylhydrazon:** Rote Kristalle vom Zers.-P. ab  $250^{\circ}\text{C}$  (1  $\times$  Benzol/ $\text{CHCl}_3$ , 2  $\times$   $\text{CHCl}_3$ ). Kein Gewichtsverlust nach Trocknen bei  $140-150^{\circ}\text{C}$ /Hochvak. (kein Kristall-Chloroform).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_6$  (396.5) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 72.57 H 5.97 N 21.00

**1-Anilino-6-hydroxy-6-[1-(phenylhydrazono)ethyl]-2-piperidinon (10) aus 5,6-Dioxo-n-heptansäure.** Oxidation von 2-Methyl-1,3-cyclohexandion (**7b**): Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von **7b** und Kalium-nitrosodisulfonat in Acetat-gepufferter methanolisch-wäßriger Lösung wird das Oxidationsmittel schnell verbraucht. Nach ca. 12 h isoliert man aus der farblosen Lösung nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure mit Chloroform noch 30% Ausgangsketon (Schmp., IR-Spektrum). – Nach Umsetzung im Molverhältnis 1:2 (1.3 g **7b** in 20 ml Methanol und 6.0 g  $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$  sowie 3.0 g Natriumacetat in 200 ml Wasser) gewinnt man nach 15 h durch Chloroform-Extraktion der mit Natronlauge versetzten Lösung 0.07 g und nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure 0.51 g gelbes Öl (insgesamt 36%). Da die Kristallisation nicht gelingt, werden die 0.51 g in 2 ml Ethanol gelöst und mit 2 ml Phenylhydrazin/50proz. Essigsäure (1:1 Vol.) 2 h auf dem Wasserbad erhitzt. Am nächsten Tag wird das nach Eindampfen erhaltene Harz in wenig Chloroform gelöst und das nach Abkühlen auf  $-40^{\circ}\text{C}$  abgeschiedene Produkt durch Aufbringen auf Ton isoliert: 680 mg (20%) gelbliche Nadeln (**10**) vom Schmp.  $165^{\circ}\text{C}$  (4  $\times$  Chloroform); unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung oder  $2\text{N NaOH}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 355 nm (4.37). – IR: 3236 (NH), 2967 (Trog; OH, CH); 1681, 1595, 1563 (Amid); 1504, 1493, 1307, 1250, 1135, 1087, 844; 752, 692  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  + 10% [ $\text{D}_6$ ]DMSO):  $\delta$  = 1.85 (m, 2H; 4- $\text{CH}_2$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.35–3.0 (m, 4H; 3- und 5- $\text{CH}_2$ ), 6.7–7.3 (m, 10H; 2 Phenyl); 7.60, 8.25, 10.20 (je s, br., 1H; mit  $\text{D}_2\text{O}$  löschbar; 2 NH, 1 OH).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$  (338.4) Ber. C 67.43 H 6.55 N 16.56  
Gef. C 67.65 H 6.47 N 16.34 Molmasse 338 (MS)

**Synthese von 10:** 2.0 g 5,6-Dioxo-n-heptansäure (aus 2-Methyl-1,3-cyclohexandion über das Isonitrosoketon<sup>9</sup>) löst man in 8 ml Methanol, erhitzt 1 h mit 8 ml Phenylhydrazin-Essigsäure-Gemisch, dampft am nächsten Tag ein, filtriert die Chloroformlösung über Kieselgel und gewinnt durch Einengen und Abkühlen 650 mg (15%) **10**, blaßgelbe Kristalle vom Schmp.  $167^{\circ}\text{C}$  (nach Sintern ab  $165^{\circ}\text{C}$ ) (3  $\times$  Benzol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$  (338.4) Gef. C 67.40 H 6.54 N 16.50



Beim Versuch der *Oxidation von 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexandion*<sup>4)</sup> (2 Moläquiv.  $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ) ist am nächsten Tag noch keine Farbaufhellung erkennbar. Man isoliert nur das Ausgangsketon.

Ähnlich werden bei der *Oxidation von 1,3-Cycloheptandion* mit 3 Moläquiv. Nitrosodisulfonat (Entfärbung der Lösung nach 2 d) noch 66% Ausgangsketon isoliert (Chloroform-Extraktion der NaOH-alkalischen Lösung).

Die *Oxidation von 0.96 g (10.0 mmol) 1,2-Cyclohexandion*, gelöst in 20 ml Methanol und umgesetzt mit der Lösung von 3.0 g Fremy-Salz und 2.5 g Natriumacetat in 100 ml Wasser, ergibt nach sofortigem Farbumschlag nach Rot, Stehenlassen über Nacht, Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Ether-Extraktion 270 mg Harz, das mit Chloroform 200 mg *Adipinsäure* vom Schmp.  $149^\circ\text{C}$  ( $2 \times$  Chloroform) liefert (Misch.-Schmp., IR-Spektrum).

*Oxidation von Dibenzylketon*: Man vereinigt die Lösungen von 2.1 g (10 mmol) Dibenzylketon in 60 ml Methanol und von 6.0 g (20 mmol + 10%) Kalium-nitrosodisulfonat sowie 3.0 g Natriumacetat in 180 ml Wasser. Da keine Reaktion eintritt, wird mit 2 N NaOH alkalisch gemacht (pH 9–10). Nach 1 d wird mit Chloroform extrahiert und dies nach Ansäuern wiederholt. Der saure Extrakt liefert 340 mg (28%) *Benzoesäure* (Schmp., CH-Analyse, MS). Phenyllessigsäure wurde nicht gefaßt.

In einem entsprechenden Versuch mit *Benzil* wird bei pH 7 nur Edukt zurückgewonnen, nach Alkalisieren mit 2 N NaOH (pH 10) bei Gegenwart von Aceton (statt Methanol) jedoch nur 4-Hydroxy-3,4-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (68%) vom Schmp.  $150^\circ\text{C}$  (Lit.-Schmp.  $149^\circ\text{C}$ )<sup>22)</sup> gefaßt. – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 285 nm (4.36). – IR: 3175 (OH), 1653  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.88, 2.94 (je s;  $\text{CH}_2$ ), 4.14 (s; OH), 6.60 (s; 2-H),  $\approx$  7.3 (m, 10H; Phenyl).

*2-(Formylamino)-5-hydroxyacetophenon (11) aus Skatol*: 2.6 g (20 mmol) Skatol werden mit 13.0 g (40 mmol + 20%) Kalium-nitrosodisulfonat und 7.0 g Natriumacetat in 400 ml Wasser umgesetzt (intensive Blaufärbung, die sich weder neutral noch sauer mit Ether oder Chloroform extrahieren läßt). Am nächsten Tag isoliert man aus der gelbbraunen Lösung mit Chloroform 900 mg zähflüssiges Harz, das nach Auskochen mit Petrolether ( $60-80^\circ\text{C}$ ) mit wenig Chloroform fest wird; 520 mg (15%), derbe bräunliche Kristalle (11) vom Schmp.  $203^\circ\text{C}$  ( $4 \times$  Methanol); löslich in 2 N NaOH, unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung. Keine Färbung mit Dichromat-Schwefelsäure. – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 350 (3.96), 265 (4.30), 235 nm (4.83). – IR: 3145 (Trog; OH, NH); 1672, 1653, 1529 (C=O; Keton, Amid); 1605, 1460 (Phenyl), 1401, 1299 („d“;  $\text{CH}_3$ ), 1215 ...  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ([ $\text{D}_6$ ]DMSO):  $\delta$  = 2.50 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 6.86–7.10 (dd, 1H;  $J$  = 9 bzw. 3 Hz; 4-H), 7.29 (d, 1H;  $J$  = 3 Hz; 6-H), 8.00–8.25 („d“, 1H;  $J$  = 9 Hz; 3-H), 8.35 („s“, 1H; NH), 9.60 (s, 1H; CHO), 10.70 („s“, 1H; OH).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$  (179.2) Ber. C 60.33 H 5.06 N 7.82

Gef. C 60.10 H 5.08 N 7.80 Molmasse 179 (MS)

*Oxidation von Fischer-Base zu 9,9a-Dihydro-1',3',3',4,9,9-hexamethylspiro[furo[3,2-b]chinolin-2(4H),2'-indolin] (12a und b)*: 1.74 g (10.0 mmol) frisch destilliertes 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin, in 60 ml Methanol gelöst, oxidiert man mit der Lösung von 5.7 g (20 mmol + 5%) Kalium-nitrosodisulfonat und 3.0 g Natriumacetat in 170 ml Wasser. Da sich ein Teil der Base wieder ölig abscheidet, wird ständig gerührt (Zugabe weiterer 60 ml Methanol). Nach 1 d wird bei pH 7 mit Chloroform extrahiert, das auch das abgeschiedene rote Harz aufnimmt. Man erhält 1.4 g rotes Produkt, das zweimal in Chloroform an Kieselgel (desaktiviert mit 10% Wasser) chromatographiert wird (Entfärbung). Man gewinnt so 200 mg (12%) farblose Kristalle vom Schmp.  $218-220^\circ\text{C}$  (aus Heptan); mäßig löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in Methanol. Die Chloroformlösung wird mit wenig 2 N HCl orange gelb, beim Schütteln mit Natriumcarbonat-Lö-

sung wieder farblos. Auf der DC-Kieselgelplatte (Laufmittel Chloroform) zitronengelb (nur *ein* Fleck,  $R_F$ -Wert = 0.74), nach 2–3 h orange (Öffnung des Etherringes?). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 277 (3.92), 250 nm (Schulter, 3.50) [vgl. Fischer-Base (Methanol): 278 nm (4.3)]<sup>23</sup>, nach HCl-Zusatz 425 und (schwächer) 265 nm; in Chloroform:  $\lambda_{\max}$  = 280 nm. – IR: 3042, 3022; 2982, 2963, 2940 (C–CH<sub>3</sub>); 2860, 2837 (N–CH<sub>3</sub>); 1656 (C=C), 1600 (Phenyl), 1483; 1448; 1370 („t“) (CH<sub>3</sub>); 1304, 1279, 1211, 1098, 1060, 1039, 1012, 942, 788 (Olefin), 740, 730 (*o*-disubstit. Benzol)<sup>24</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR von **12a** [**12b**]:  $\delta$  = 1.03, 1.38 (je s;  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -9-CH<sub>3</sub>), 1.16, 1.30 (je s; je 3'-CH<sub>3</sub>) [Trabanten maximal um 0.02 ppm abweichend]; 2.83 [2.71] und 3.32 [3.30] (je s; 1'- bzw. 4-CH<sub>3</sub>); 4.26 [4.55] (d;  $J$  = 1.8 Hz; 9a-H), 4.55 [4.60] (d;  $J$  = 1.8 Hz; 3-H), 6.46 (d; 7'-H), 6.73 (t, 5'-H), 6.83 (d; 5-H), 6.90 (t; 7-H), 7.02 (d; 4'-H), 7.11 (t; 6'-H), 7.20 (t; 6-H), 7.25 (d; 8-H)<sup>25</sup>. Kein D<sub>2</sub>O-Austausch. – Das <sup>13</sup>C-Off-Resonance-Spektrum ergibt die erwarteten Multiplizitäten. Die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>CC</sub> betragen meist 35 Hz, für die Bindung von C-2 nach C-3  $\approx$  55 Hz.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O (360.5) Ber. C 79.96 H 7.83 N 7.77  
Gef. C 79.90 H 7.84 N 7.60 Molmasse 360 (MS)

**13-Perchlorat:** **12a** und **b**, in wenig Methanol aufgeschlämmt, gehen mit verd. Perchlorsäure (vorübergehende Lösung) in das **13-Perchlorat** über: Gelbe Kristalle vom Zers.-Intervall 197–200 °C (aus Methanol/Wasser). Beilstein-Probe positiv. In DMSO-Lösung sofort Schwarzfärbung. DC: Annähernd wie die Basen **12a** und **b**. – IR: 3420 (br., OH), 2970 (CH), 1545 („Cyanin“), 1465, 1445; 1390, 1380, 1310, 1290; 1100 (br., ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 762, 730 (*o*-disubstit. Benzol); 640, 622 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.22, 1.24, 1.53, 1.58 (je s, je C–CH<sub>3</sub>); 3.62, 3.83 (je s, je N–CH<sub>3</sub>), 4.25 („d“, 1H; entsprechend 9a-H von **12**), 4.36 („d“, 1H; Olefin-H), 5.42 (s, 1H; OH), 7.2–7.5 (m, 8H; Benzol). Nach D<sub>2</sub>O-Austausch (unvollständige Hydrolyse zur **13** entsprechenden Pseudobase?):  $\delta$  = 0.98, 1.10, 1.29, 1.35 (je s; je C–CH<sub>3</sub> von Base); 1.22 und 1.24 (C–CH<sub>3</sub> von **13-Perchlorat**); 2.80, 3.31 (je s, je N–CH<sub>3</sub>), 4.22, 4.52 (je s mit Feinaufspaltung, 9a-H bzw. 3-H von **12** entsprechend); 6.41 (d, 1H), 6.74 (t, 1H), 6.85 (2 „t“, 2-, 3-H), 7.05 (d, 1H), 7.11–7.30 (m; Benzol). Keine Trabanten.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O · HClO<sub>4</sub> (461.0) Ber. C 62.54 H 6.34 N 6.08 Gef. C 62.0 H 6.3 N 6.1

**12a** und **b**, in Methanol gelöst, mit wenig verd. Salzsäure versetzt, i. Vak. eingedampft, den Rückstand 12 h über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, dann in Deuteriochloroform gelöst, ergeben annähernd das gleiche <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wie das **13-Perchlorat**, auch nach D<sub>2</sub>O-Austausch.

<sup>1</sup>) 40. Mittel.: H.-J. Teuber und J. Hohn, Chem. Ber. **115**, 90 (1982).

<sup>2</sup>) B. Pecherer, L. M. Jampolski und H. M. Wuest, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2587 (1948); F. Henle und G. Schupp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1372 (1905). – Vgl. in diesem Zusammenhang die Kristallisationsschwierigkeiten beim 1,2,3-Cyclopentantrion (Isolierung als 1,3-Bisphenylhydrazon): T. Reichstein und R. Oppenauer, Helv. Chim. Acta **17**, 390 (1934).

<sup>3</sup>) Vgl. auch R. G. Cooks, D. H. Williams, K. M. Johnston und J. D. Stride, J. Chem. Soc. C **1968**, 2199.

<sup>4</sup>) B. Eistert und F. Geiss, Tetrahedron **7**, 1 (1959).

<sup>5</sup>) R. S. Davidson, Q. Rev., Chem. Soc. **21**, 249 (1967), dort S. 257; J. K. Kochi, Free Radicals, Bd. II, S. 665, Wiley, New York 1973; A. R. Butler und M. J. Perkins, Org. React. Mech. **1973**, 137.

<sup>6</sup>) M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. **97**, 1482 (1964).

<sup>7</sup>) A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **103**, 3871 (1970).

<sup>8</sup>) Wie bei der Oxidation mit Periodat<sup>8a</sup>) oder Wasserstoffperoxid<sup>8b</sup>): <sup>8a</sup>) M. L. Wolfrom und J. M. Bobbit, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2489 (1956). – <sup>8b</sup>) S. I. Zavalow, A. F. Wasiljew und L. P. Winogradowa, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1961**, 849 [Chem. Abstr. **55**, 23516 (1961)].

<sup>9</sup>) H. Stetter, R. Engl und H. Rauhut, Chem. Ber. **91**, 2882 (1958); H. Stetter und W. Dierichs, ebenda **85**, 61 (1952).

- <sup>10)</sup> H.-J. Teuber und G. Staiger, Chem. Ber. **88**, 1066 (1955); H.-J. Teuber und M. Hasselbach, ebenda **92**, 674 (1959).
- <sup>11)</sup> B. Witkop und H. Fiedler, Liebigs Ann. Chem. **558**, 91 (1947); B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1428 (1950); E. Leete, ebenda **83**, 3645 (1961); R. A. Heacock und M. E. Mahon, Can. J. Biochem. **41**, 2381 (1963); B. Iddon, G. O. Phillips, K. E. Robbins und J. V. Davies, J. Chem. Soc. B **1971**, 1887; I. Saito, S. Matsugo und T. Matsuura, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7332 (1979); F. McCapra und P. V. Long, Tetrahedron Lett. **1981**, 3009; vgl. auch R. J. Sundberg, The Chemistry of Indoles, 1. Aufl., S. 282, 308, Academic Press, New York 1970.
- <sup>12)</sup> R. Richarz, W. Ammann und T. Wirthlin, J. Magn. Reson. **45**, 270 (1981); W. P. Aue, E. Bartholdi und R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **64**, 2229 (1976); R. Freeman, Proc. R. Soc. London, Ser. A **373**, 149 (1980); K. Nagayama, Adv. Biophys. **14**, 139 (1981); H. Kessler und D. Ziessow, Nachr. Chem. Tech. Lab. **30**, 488 (1982); K. Roth und R. Richarz, ebenda **30**, 1014 (1982).
- <sup>13)</sup> W. Grahn, Tetrahedron **32**, 1931 (1976).
- <sup>14)</sup> W. Grahn, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 107; F. M. Hamer, J. Chem. Soc. **1928**, 206; F. M. Hamer, Q. Rev., Chem. Soc. **4**, 332 (1950).
- <sup>15)</sup> H. Leuchs und H. Schulte Overberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1896 (1931); M. Coenen, Angew. Chem. **61**, 11 (1949); H. Siegrist, Chimia **20**, 215 (1966); S. Hünig und F. Linhart, Tetrahedron Lett. **1971**, 1273.
- <sup>16)</sup> J. A. Joule in „The Alkaloids“ (J. E. Saxton, Ed.), Bd. 2, S. 237, Bd. 3, S. 214, 221 (Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, 1972 bzw. 1973); H. C. van der Plas, Ring Transformations of Heterocycles, Bd. 1, S. 210, Academic Press, New York 1973; H. C. van der Plas und J. W. Streef, in „Aromatic and Heteroaromatic Chemistry“ (C. W. Bird und G. W. H. Cheeseman), Bd. 4, S. 186, sowie Bd. 5, S. 231 (Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, 1976/77); R. T. Brown, J. A. Joule und P. G. Sammes, Comprehensive Organic Chemistry (D. H. R. Barton und W. D. Ollis), Bd. 4, S. 443, Pergamon Press, Oxford 1979; E. Winterfeldt, Liebigs Ann. Chem. **745**, 23 (1971); L. Capuano, V. Diehl und W. Ebner, Chem. Ber. **105**, 3407 (1972); E. Balogh-Hergovich und G. Speier, Tetrahedron Lett. **23**, 4473 (1982).
- <sup>17)</sup> H. Stetter und U. Milbers, Chem. Ber. **91**, 374 (1958).
- <sup>18)</sup> Vgl. Bildungsweise und Spektren von 3,4,5,6,7,9-Hexahydro-3,3,6,6,9-pentamethyl-1H-xanthen-1,8(2H)-dion: E. C. Horning und M. G. Horning, J. Org. Chem. **11**, 95 (1946); H. Veschambre und D. Vocelle, Can. J. Chem. **47**, 1981 (1969).
- <sup>19)</sup> B. Eistert und W. Reiss, Chem. Ber. **87**, 92 (1954); Lit. <sup>4)</sup>.
- <sup>20)</sup> W. Wislicenus und A. Kötzle, Liebigs Ann. Chem. **252**, 72 (1889).
- <sup>21)</sup> A. Treibs und R. Zinsmeister, Chem. Ber. **90**, 85 (1957).
- <sup>22)</sup> F. R. Japp und N. H. J. Miller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 179 (1885).
- <sup>23)</sup> H. Fritz, Chem. Ber. **92**, 1809 (1959).
- <sup>24)</sup> Vgl. Ch. J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Spectrum 585 G (Fischer-Base), Aldrich Chemical Comp., Milwaukee 1970.
- <sup>25)</sup> Vgl. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Fischer-Base ( $\delta_{\text{NCH}_3} = 3.02$ ): NMR Spectra Catalog, Spektrum No. 596, Varian Associates 1963.

[50/82]