

Chemie freier, cyclischer vicinaler Tricarbonyl-Verbindungen (‘1,2,3-Trione’)

Teil 1

Reaktionsweise von Diazomethan und seinen Derivaten mit 5,5-Dimethylcyclohexan-1,2,3-trion (= ‘Oxo-dimedon’) und verwandten Cyclohexan-1,2,3-trionen

von Kurt Schank*, Luigi La Vecchia und Carlo Lick

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Postfach 151150, D-66041 Saarbrücken

Dem Gedenken an *Lennart Ebersson*, dem Autor der wegweisenden Monographie ‘Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry’ [16b], gewidmet.

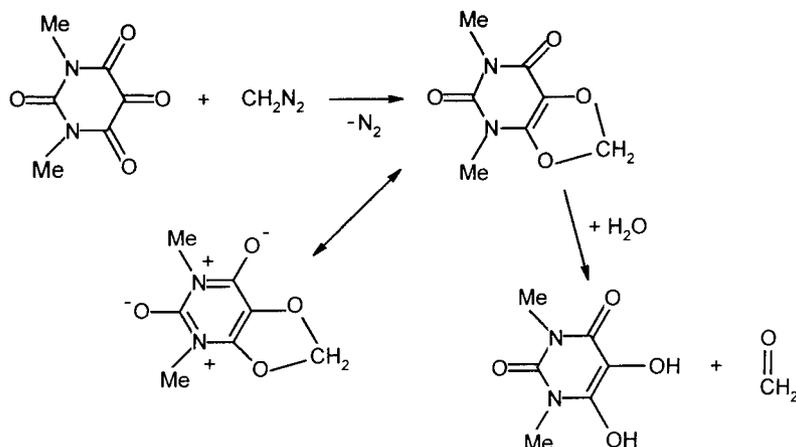
Chemistry of Free Cyclic Vicinal Tricarbonyl Compounds (‘1,2,3-Triones’). Part 1. Reaction of Diazomethane and Its Derivatives with 5,5-Dimethylcyclohexane-1,2,3-trione (= ‘Oxo-dimedone’) and Related Cyclohexane-1,2,3-triones

Interactions of diazomethane and of its derivatives as typical nucleophiles with cyclic 1,2,3-triones as efficient electrophiles lead to different results: *a*) formation of oxiranes (C,O insertion under loss of N₂), *b*) nucleophilic addition yielding diazoaldols, *c*) formation of ring-enlargement products (C,C insertion under loss of N₂), and *d*) formation of dioxoles *via* redox reactions (under loss of N₂). Our results and those of other groups allow us to recognize that the unexpected outcome of the reaction of oxodimedone and several related species is due to a closed-shell diazoaldol formation followed by an open-shell redox reaction leading to dioxoles.

1. Einleitung. – Die unseres Wissens ersten Umsetzungen eines cyclischen 1,2,3-Trion-Hydrats mit Diazomethan wurden 1921 von *Herzig* [1] (dort Kap. I, S. 16, bearbeitet von *L. Adametz*) am Alloxan (= Pyrimidin-2,4,5,6(1*H*,3*H*)-tetron) durchgeführt. Da hierbei auch die N-Atome methyliert wurden, haben danach 1923 *Biltz* und *Paetzold* [2a] vom Hydratwasser befreites *N,N*-Dimethylalloxan, das *Biltz* schon früher hergestellt hatte [2b], mit Diazomethan umgesetzt und das von *Herzig* schon strukturell vorgeschlagene Dioxol in reiner Form erhalten. Dass bei dieser Umsetzung eine Redox-Reaktion abgelaufen war, ergab sich aus der Hydrolyse des erhaltenen Reaktionsprodukts zum Redukton *N,N*-Dimethyldialursäure (= 5-Hydroxy-1,3-dimethylpyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion) und Formaldehyd (*Schema 1*).

Die Arbeiten mit ‘aktivierten’ Carbonyl-Verbindungen (d. h. solchen, bei denen eine oder zwei elektronenabziehende Substituenten den früher als ‘horror carbonylii’ bezeichneten Effekt [3] auslösen) mit Diazomethan wurden ab 1925 von den Gründern unserer Schule *Arndt* [3] und dessen Schüler *Eistert* [4a] fortgeführt. Dabei haben *Arndt*, *Eistert* und *Ender* [4b] 1929 die Struktur des Methylenethers (= Dioxol) aus *Schema 1* angezweifelt und statt dessen ein isomeres Epoxid vorgeschlagen. Obwohl dies, wie aus *Schema 2* ersichtlich, nicht ausgeschlossen werden kann, sprechen zwei Gründe dagegen: 1) Eine Epoxid-Bildung führt zu keinem energetisch günstigen heteroaromatischen Ring wie der Methylenether. Immerhin wurde durch *Wittmann et*

Schema 1. Reaktion von entwässertem *N,N'*-Dimethylalloxan mit Diazomethan und nachfolgende Hydrolyse des Reaktionsprodukts nach Biltz und Paetzold [2a]



al. [5] das analoge, sicher aufgeklärte Epoxid aus *N*-Phenylchinisatin (=1-Phenylchinolin-2,3,4(1*H*)-trion) und Diazomethan bereits durch kurzes Erhitzen mit *N,N*-Dimethylanilin (ein guter Elektronendonator mit einem Ionisationspotential von nur 7,12 eV) zum isomeren heteroaromatischen Methylenether umgelagert; 2) Biltz und Paetzold erwähnten, dass ihr Produkt beim 'Abrauchen mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbad unverändert blieb', was für ein Epoxid sehr ungewöhnlich wäre. Dagegen konnten Eistert und Müller [4b] nachweisen, dass ein von Moubasher *et al.* [6] postulierter Methylenether aus 1*H*-Inden-1,2,3-trion und Diazomethan in Analogie zu Schema 1 sicher nicht entsteht, vielmehr war in einer Triketon-Diazomethan-Reaktion im Verhältnis 1:2 eine Ringerweiterung mit nachfolgender Methylierung unter Bildung von 2-Methoxy-1,4-naphthochinon erfolgt. Somit war es nicht erstaunlich, dass in den Folgearbeiten nach Biltz dem Redox-Reaktionsweg keine besondere Aufmerksamkeit mehr geschenkt wurde, obwohl doch bei diesem Weg ein formal nucleophiles Carbonyl-O-Atom mit dem erfahrungsgemäss nucleophilen Diazomethan-C-Atom eine nach dem Coulomb-Gesetz verbotene Wechselwirkung unter Bindungsbildung eingeht (Fig. 1).

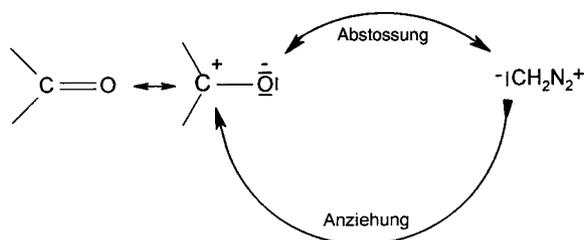
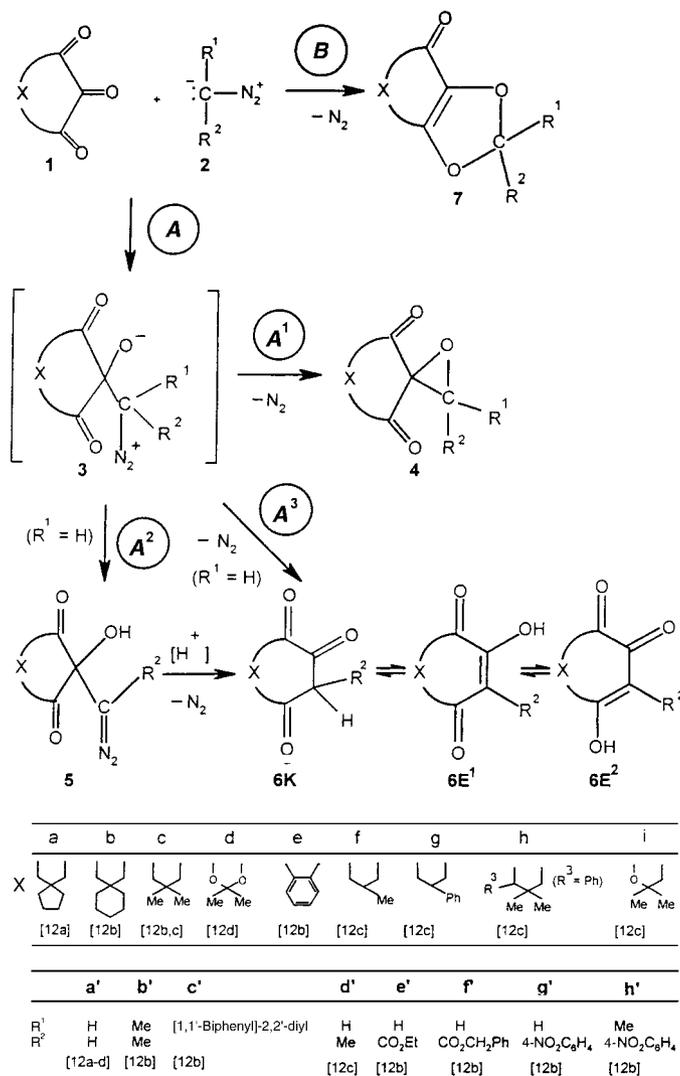


Fig. 1. Zentren der Elektrophilie und Nucleophilie in Grundzuständen von Carbonyl-Gruppen und Diazomethan und ihre Wechselwirkung nach dem Gesetz von Coulomb

Schema 2. Typische Reaktionen von Diazoalkanen mit unsolvatisierten, cyclischen Tricarbonyl-Verbindungen im Einklang mit Befunden aus der Literatur, Ergebnisse von Schank et al. [12]



Wie die üblichen Carbonyl-Derivatisierungsreaktionen mit vicinalen Di- und Tricarbonyl-Verbindungen ausweisen, bleiben die Carbonyl-C-Atome in jedem Fall Zentren der Elektrophilie, d.h. der Vorschlag von *Horner* und *Lingnau* [7] für die Umsetzungsweise von *o*-Chinonen (als 1,2-Diketonen) mit Diazomethan über eine Zwischenstufe mit Oxenium-Sauerstoff ist wenig wahrscheinlich (*Fig. 2*), desgleichen die Vermutung von *Huisgen* [8] für die Reaktionsweise von α -Diketonen und *o*-Chinonen: 'Hier scheint eine Polarisation der Carbonyl-Gruppe im Umkehrsinne begünstigt'.

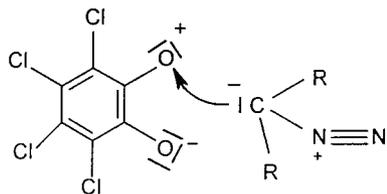


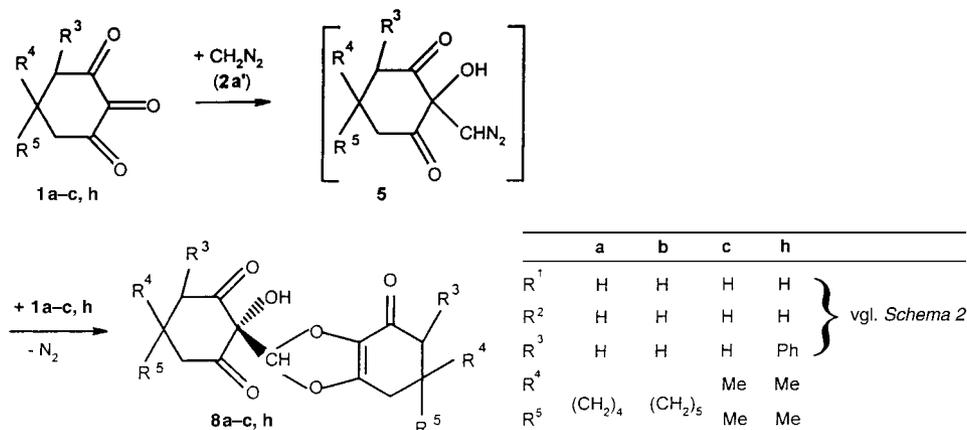
Fig. 2. Wechselwirkung von Tetrachloro-o-benzoquinon mit Diazomethan und seinen Derivaten nach Horner und Lingnau [7]

2. Umsetzung von Oxodimedon (= 5,5-Dimethylcyclohexan-1,2,3-trion) mit Diazomethan und verwandte Reaktionen. – Nachdem es in unserer Arbeitsgruppe gelungen war [9], mittels verschiedener Methoden ‘nackte’ 1,2,3-Trione zu synthetisieren (über eine methodische Zusammenstellung insgesamt bislang bekannt gewordener Synthesen informiert ein aktueller Übersichtsartikel von *Rubin* und *Gleiter* [10]), darunter auch solche wie Oxodimedon, die sich zuvor in unsolvatisierter Form noch nicht erhalten liessen, wurden in systematischer Fortführung der Arbeiten von *Arndt* und *Eistert* ausgesuchte Trione **1** mit speziellen Diazoalkanen **2** umgesetzt (*Schema 2*).

Die in der Übersichtsliteratur [10] als solche nicht erwähnten Reaktionen vicinaler Polycarbonyl-Verbindungen mit Diazoalkanen als Nucleophile wurden bereits früher von *Regitz* [11] zusammengefasst. In *Schema 2* sind die in unserer Arbeitsgruppe [12] gefundenen Ergebnisse im Hinblick auf prinzipielle Reaktionswege wiedergegeben. Da diese Befunde lediglich das an anderen Beispielen bisher schon beschriebene Produktspektrum unterschiedlicher Arbeitsgruppen bestätigten, werden sie hier nur insoweit beschrieben, als sie von mechanistischer Bedeutung sind. In der vorliegenden Arbeit werden in erster Linie die Ergebnisse geschildert, die bei der Umsetzung von Oxodimedon und anderen Cyclohexan-1,2,3-trionen mit Diazomethan selbst (und einigen seiner ausgewählten Derivate) die dominierende Rolle spielen. Ursprünglich ist dabei eine Ringerweiterung (gemäss *Weg A³* in *Schema 2*) vermutet worden [12c]. Es stellte sich jedoch heraus [12a], dass Oxodimedon (**1c**) und Diazomethan (**2a'**) unabhängig von der Reihenfolge ihrer Zusammengabe im Verhältnis 2:1 reagieren, (d.h. umgekehrt wie 1*H*-Inden-1,2,3-trion (**1e**) und Diazomethan [4b]), wobei im primären Reaktionsschritt eine Diazoaldol-Bildung an der mittleren Carbonyl-Gruppe angenommen wird, an die sich in einem offensichtlich schnelleren sekundären Reaktionsschritt die Bildung des Dioxols **8c** aus dem intermediären Diazoaldol **5ca'** in einer Redox-Reaktion mit dem zweiten Molekül Triketon anschliesst (*Schema 3*).

Neben spektroskopischen Untersuchungen dienten weitere Reaktionen zur experimentellen Absicherung: *a*) Gleiche Umsetzungen wurden bei den verwandten Cyclohexan-1,2,3-trionen **1a**, **1b** und **1h** beobachtet. *b*) Die (C=C) Bindung in **8c** liess sich mit dem berechneten Äquivalent H₂ zum entsprechenden Dioxolan **8c**·H₂ hydrieren. *c*) Hydrolytische Spaltung führte analog zu *Schema 1* zum entsprechenden Reduktionsprodukt Hydroxydimedon mit seinen bekannten Reduktion-Eigenschaften [13] und zum Oxidationsprodukt Ameisensäure. Deren Bildung wird als primäre Acetal-Hydrolyse und sekundäre Formyl-Spaltung interpretiert. Die Diazoaldol-Bildung aus **1** zu **5** (entsprechend *Weg A* und *A²* in *Schema 2*) kann auch als formale Substitution eines H-Atoms im Diazomethan (**2a'**) durch einen organischen Rest angesehen werden. Folgerichtig werden bei der Umsetzung der vicinalen Trione **1b**, **1c** und **1h** mit (4-Nitrophenyl)diazomethan (**2g'**), das die Nitrophenyl-Gruppe als

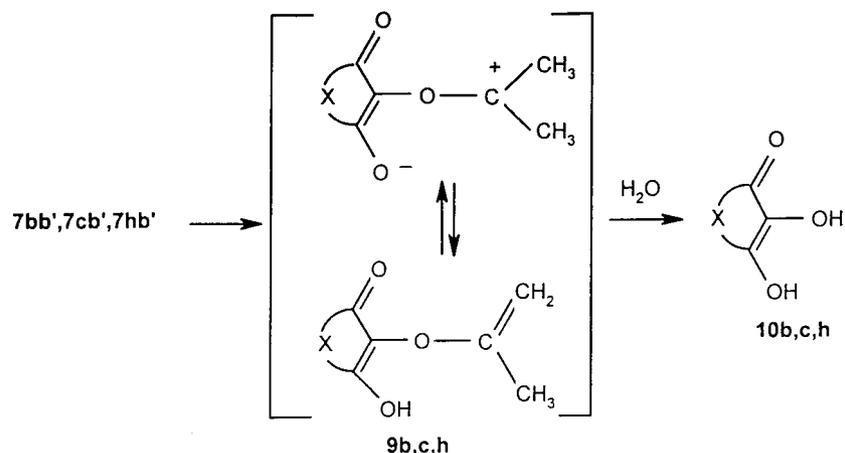
Schema 3. Aldol-artige nucleophile Addition von Diazomethan (**2a'**) an die unsolvatisierten Cyclohexan-1,2,3-trione **1a–c,h** gefolgt von in situ Redox-Abfangreaktionen der intermediären Diazoaldole **5** durch ein weiteres Cyclohexan-1,2,3-trion-Molekül



organischen Rest enthält, die entsprechenden Dioxole **7bg'**, **7cg'** und **7hg'** als thermisch recht stabile (1:1)-Umsetzungsprodukte erhalten. Ebenso liefern die gleichen vicinalen Trione mit 1-(4-Nitrophenyl)-1-diazoethan (**2h'**) ausschliesslich die (1:1)-Dioxole **7bh'**, **7ch'** und **7hh'**, die jedoch thermisch so instabil sind, dass sie durch eine übliche Umkristallisation nicht mehr gereinigt werden können. Grund für diese Instabilität ist der Me-Substituent ($R^1 = \text{Me}$), denn die entsprechenden Umsetzungen mit 9-Diazo-9H-fluoren (**2c'**) liefern die recht stabilen Dioxole **7bc'**, **7cc'** und **7hc'**. Wird als disubstituiertes Diazomethan 2-Diazopropan (**2b'**) eingesetzt, dann verläuft die Umsetzung mit den vorgenannten vicinalen Trionen selbst bei -78° noch stark exotherm; die in Lösung nachweisbaren (1:1)-Dioxole **7bb'**, **7cb'** und **7hb'** sind aufgrund der Gegenwart von zwei Me-Substituenten ($R^1, R^2 = \text{Me}$) noch instabiler als die Dioxole **7bh'**, **7ch'** und **7hh'** und lassen sich nicht mehr unzersetzt vom Lösungsmittel befreien. Da die Lösungen der Zersetzungsprodukte positive Reduktion-Nachweise [14] sowohl mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung als auch mit *Tillmans'* Reagenz liefern, wird auf eine spontane Ringöffnung des Dioxol-Rings zu den Redukton-Derivaten **9** geschlossen. Strukturbedingt sollten dann aus **9** in Gegenwart von Feuchtigkeit spontan die Reduktone **10b,c,h** entstehen (Schema 4), die über DC-Vergleich mit unabhängig hergestellten Referenzproben zwar abgesichert, aber nicht in Substanz isoliert wurden. Auch bei Umsetzungen der Trione **1f**, **1g**, und **1i** mit Diazoethan (**2d'**), d. h. in Gegenwart von nur einer Me-Gruppe, wurden die thermisch recht stabilen Dioxole **7fd'**, **7gd'** bzw. **7id'** in Ausbeuten von 47–71% erhalten [12c].

Bei rein carbocyclischen Cyclohexan-1,2,3-trionen erfolgt jedoch mit Diazoalkanen nicht in jedem Fall eine Dioxol-Bildung nach dem (2:1)- oder dem (1:1)-Modus. Das Trion **1g** liefert mit Diazomethan (**2a'**) – möglicherweise aufgrund konformativer Stabilisierung der Cyclohexan-Sesselform durch einen equatorialen Ph-Substituenten an C(5) – das Oxiran **4ga'** (gemäss Weg A und A' in Schema 2), während mit

Schema 4. Bildung der Reduktone **10** aus den vicinalen Trionen **1b**, **c**, **h** und 2-Diazopropan (**2b'**) über die ringgeöffneten Dioxole **9** als Zwischenstufen



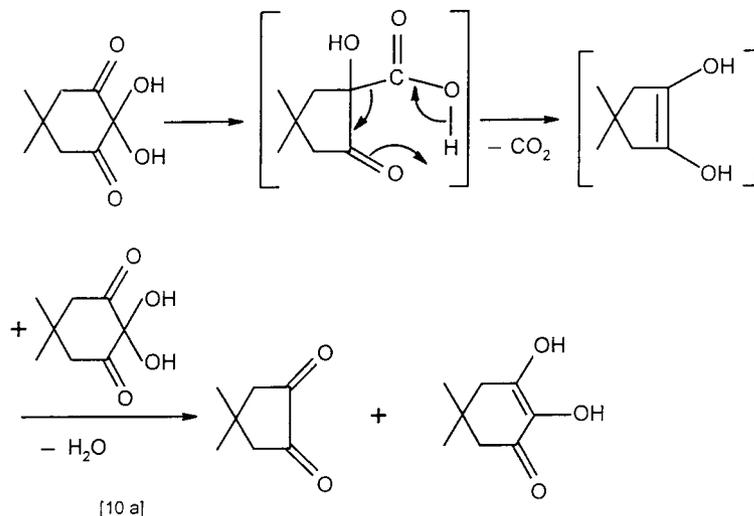
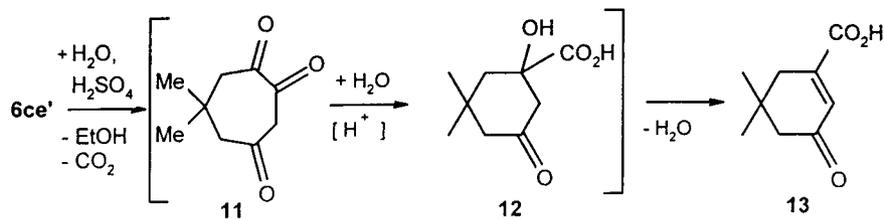
Diazoethan (**2d'**) (s.o.) wieder das Dioxol **7gd'** als (1:1)-Gemisch der *cis*- und *trans*-Form gebildet wird [12c] (gemäss *Weg B* in *Schema 2*).

Die Diazoaldole **5be'**, **5ce'** und **5cf'** werden bei Umsetzungen der Trione **1b** bzw. **1c** mit den Diazoessigestern **2e'** und **2f'** erhalten (gemäss *Weg A* und *A²* in *Schema 2*). Unter Katalyse mit gasförmigem Chlorwasserstoff wird aus diesen dann N_2 abgespalten, und es entstehen die entsprechenden Ringerweiterungsprodukte **6be'**, **6ce'** und **6cf'**. Die Keto-Form **6K** ist dabei spektroskopisch nicht identifizierbar, vielmehr werden Gemische der Enol-Formen **6E¹** und **6E²** beobachtet. Das 1*H*-Inden-1,2,3-trion (**1e**) liefert mit **2f'** kein Diazoaldol mehr, sondern unter spontaner N_2 -Bildung ausschliesslich das Enol **6ef¹E¹** als Derivat des 1,4-Naphthochinons. Beim Verseifungs- und Decarboxylierungsversuch von **6ce'** zum erwarteten 6,6-Dimethylcycloheptan-1,2,4-trion (**11**) mit 20% Schwefelsäure wird jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen unerwartet eine spontane Ringverengung über eine *sauer* katalysierte Umlagerung analog der Benzilsäure-Umlagerung zu der bekannten 5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-carbonsäure (**13**) über die wahrscheinliche Zwischenstufe **12** beobachtet [12a] (*Schema 5*). Diese Ringverengung, die über das Hydrat von **11** verlaufen dürfte, kann in direkter Analogie zu den Triketon-hydrat-Disproportionierungen gesehen werden, die in verschiedenen Arbeits-Gruppen untersucht worden sind [13][14] (*Schema 5*).

Um den Siebenring in **6** zu erhalten, sollte die schonende Methode der katalytischen Hydrierung (H_2 , Pd/C, Raumtemperatur) bei **6cf'** zu **11** dienen. Zwar bleibt unter diesen Bedingungen der Siebenring erhalten, **11** wird aber – möglicherweise über die Enol-Form **11E** – unter Hydrierung, Wasserabspaltung und erneuter Hydrierung ins 6,6-Dimethylcycloheptan-1,4-dion (**16**) umgewandelt [12a] (*Schema 6*).

3. Diskussion. – Die erwähnten Elektrophil-Nucleophil-Umsetzungen von freien cyclischen 1,2,3-Trionen mit Diazoalkanen zeigen, dass polare Elektronenpaar-Reaktionen und Redox-Reaktionen, d.h. Ein-Elektronen-Transfer-Reaktionen (SET-Reaktionen), gleichberechtigt nebeneinander ablaufen können, wenn geeignete

Schema 5. Ringverengung bei der Verseifung und Decarboxylierung des 2,3,4-Trioxocycloheptan-1-carbonsäure-esters **6ce'** [12a] im Vergleich mit der Redox-Disproportionierung des Oxodimedon-Hydrats nach Eistert et al. [13] (vgl. auch [14])

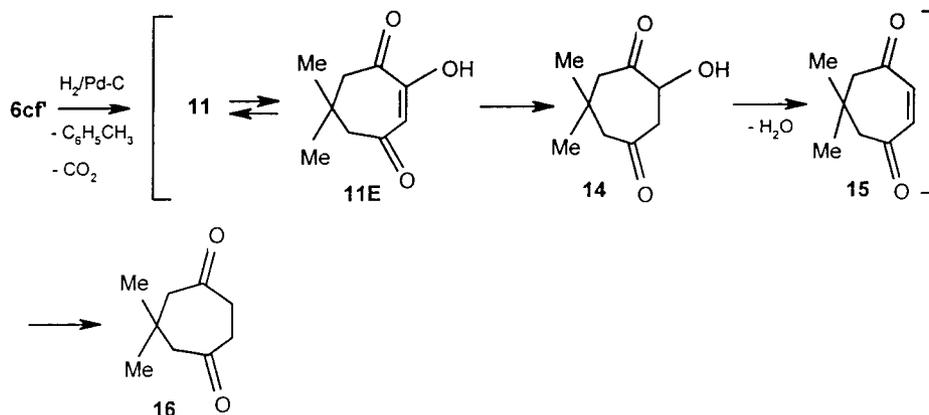


Elektronen-Akzeptoren (A) auf geeignete Elektronen-Donatoren (D) treffen. Dieses Prinzip wurde schon 1991 von *Kim* und *Kochi* [15] allgemein formuliert (Schema 7). Die Autoren schreiben: ‘*Such a one-electron process is indistinguishable from a two-electron process (such as electrophilic addition) and the mechanistic equivalency is clearly delineated in the kinetic limits where the ion radical pair is short-lived, either due to a rapid followup reaction ($k_2 > k_1$) and $k_3 = k_1$ or a rapid back electron transfer ($k_{-1} \gg k_2$) and $k_3 = k_1 \times k_2 / k_{-1}$* ’ (vgl. auch [16e]).

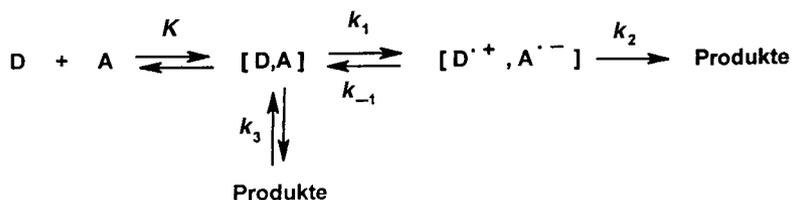
Auch heute noch wird trotz zahlreicher Übersichtsartikel und vereinzelter Monographien weniger Experten¹⁾ die Bedeutung von Elektronentransfer-, d.h. Redox-Mechanismen von aktuellen Lehrbüchern der Organischen Chemie mit wenigen Ausnahmen (wie z.B. [17]) unverständlicherweise ausgespart. *Eistert et al.* haben schon relativ früh [18] die Bedeutung dieses Reaktionstyps für die Umsetzung cyclischer vicinaler Tricarbonyl-Verbindungen erkannt, indem sie als Vorstufen für die

¹⁾ Eine selektive, unvollständige Auswahl über das Auftreten von ‘charge-transfer’-Komplexen und von Elektronentransfer-Reaktionen in der Organischen Chemie ist in [16] gegeben.

Schema 6. 6,6-Dimethylcycloheptan-1,4-dion (**16**) aus Oxodimedon (**1c**) durch Ringerweiterung über den Benzylester **6cf** in einer Eintopfreaktion [12a]



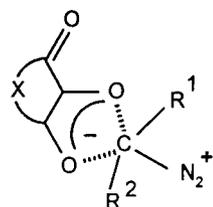
Schema 7. Allgemeine mechanistische Formulierung der Reaktionen von Elektronen-Donatoren (Nucleophile) mit Elektronen-Akzeptoren (Elektrophile) nach Kim und Kochi [15]



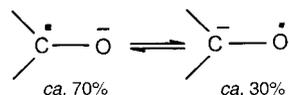
Dioxol-Bildung ‘polare Übergangs-Addukte’ [18a] bzw. ‘Zwitterionen’ [18b] postulierten (Fig. 3). Eine solche Zwitterion-Bildung aus zwei neutralen Molekülen ohne gleichzeitige Bildung einer σ -Bindung entspricht aber einem Ein-Elektronen-Transfer (single electron transfer, SET), wie er von Pross [16a] allgemein für die Wechselwirkung zwischen einem geeigneten Nucleophil und einer Carbonyl-Verbindung beschrieben worden ist. Dabei wird die Carbonyl-Gruppe *im Übergangszustand* zum Ketyl. Für die einfachen Ketyle aus Aceton, Butan-2,3-dion u. a. wurde schon vor langem referiert [19], dass nur *ca.* 70% der Spindichte am Carbonyl-C-atom auftritt, d. h. dass folglich zu *ca.* 30% eine negative Ladung am ursprünglichen Carbonyl-C-Atom am Grundzustand beteiligt ist (Fig. 3). Mangelnde Kenntnis des Prinzips der ‘Umpolung’ der Nucleophilie eines Carbonyl-O-Atoms durch Elektronen-Transfer (vgl. hierzu [16b], dort S. 210–211) führte noch 1977 im Hinblick auf die Anwendung des HSAB-Konzepts zu der ungewöhnlichen Überschrift eines Buchkapitels: ‘*The Carbonyl Oxygen as a Soft Acceptor*’ [20]. Ebersson [16b] bemerkte zu dieser Thematik Folgendes: ‘*By training the organic chemist views organic redox processes as functional group conversions and overlooks their important role as Umpolung reactions, having equivalents in all the gross synthetic categories: Substitution, addition, elimination, coupling and cleavage.*’ Die Ketyle von vicinalen Trionen [21] wurden von Russell (s. Kap. 6 in [21a] mit einer Übersicht über die Arbeiten von Russell *et al.*) in Analogie zu den Semichinonen als ‘Semitrione’ bezeichnet (Fig. 3). Auch Diazoalkan-Radikalkat-

ionen sind schon lange bekannt [22], aufgrund ihrer Instabilität sind sie die Vorstufen von Carben-Radikalkationen [23] (Fig. 3).

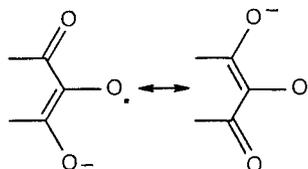
Formal erscheint eine direkte Cycloaddition von Semitrionen und Carben-Radikalkationen als einfachste Möglichkeit zur Erklärung der Bildung der gefundenen Dioxole, jedoch ist auch eine Radikal-Kombination von Semitrionen und den Diazoalkan-Radikalkation-Vorstufen mit anschliessender intramolekularer nucleophiler Substitution der Diazonium-Gruppe denkbar. Alle in Frage kommenden Zwischenstufen sind in Fig. 3 wiedergegeben. Die Tendenz, mit der ein Nucleophil dazu neigt, sich von einem Elektron zu trennen, steht im Zusammenhang mit seinem Ionisationspotential bzw. mit seinem Oxidationspotential. Ein entsprechender (umgekehrter) Zusammenhang besteht beim Elektrophil mit seiner Elektronenaffinität bzw. seinem Reduktionspotential. Präzise Voraussagen sind jedoch wegen der Abhängigkeit der Redox-Potentiale von verschiedenen Faktoren (insbesondere Solvatationseffekte, sterische Effekte, Mesomerie-Effekte) schwierig, im Fall der vicinalen Cyclohexan-1,2,3-trione sind zudem u. W. keine entsprechenden Werte bekannt; deren Ermittlung sollte zudem in vielen Fällen wegen der hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Protonen-Katalyse sowie thermischer Instabilität eine hohe Hürde darstellen. Jedoch erlaubt ein Vergleich mit 1,2-Benzochinonen (als vicinalen Dionen) gewisse Rückschlüsse. *Rundel* und *Kästner* [24] haben 1970 die isomeren, sterisch gehinderten Chinone **17**, **19** und **21** mit Diazomethan in Et₂O umgesetzt (Schema 8). Dabei lieferte



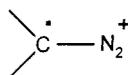
polarer Übergangszustand bzw.
Zwitterion nach *Eisert et al.* [18]



Spinverteilung in einfachen Ketylen
vgl. [19]



Semitrione nach *Russell*
vgl. [21]



Diazoalkan-
Radikal-Kationen [22]

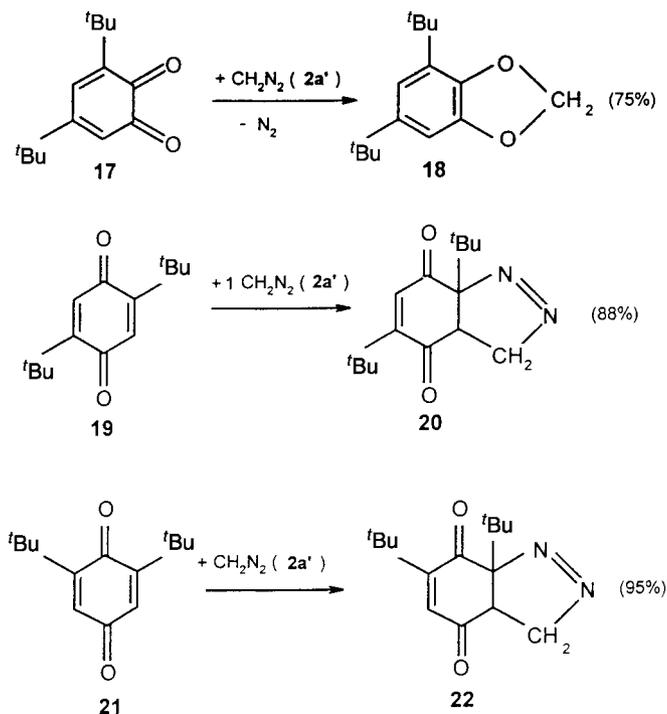


Carben-
Radikal-Kationen [23]

Fig. 3. Mögliche reaktive Zwischenstufen bei SET-Reaktionen zwischen Diazoalkanen und aktivierten Carbonyl-Gruppen wie z. B. die mittlere in vicinalen Tricarbonyl-Verbindungen

das *o*-Chinon **17** unter Umwandlung beider Carbonyl-Gruppen unter Aromatisierung ein Benzodioxol, die *p*-Chinone **19** und **21** lieferten Dihydropyrazole mit unveränderten Carbonyl-Gruppen. Die Reaktion des 1,2-Dions **17** erfolgte hier also in völliger Analogie zu derjenigen der 1,2,3-Trione in *Schema 1*, d. h. über eine Redox-Reaktion. Vergleicht man die bekannten Redox-Potentiale isomerer *o*- und *p*-Chinone miteinander, so sind erstere wesentlich stärkere Oxidantien [25], ungeachtet der Tatsache, dass letztere strukturbedingt keine Dioxole bilden können. Vergleicht man die ersten vertikalen Ionisationspotentiale der gasförmigen Diazoalkane Diazomethan (**2a'**) ($IP = 9,03$ eV), 2-Diazopropan (**2b'**) ($IP = 7,88$ eV) und Diazocyclopentadien (als Ersatz für das schwer flüchtige 9-Diazo-9*H*-fluoren (**2c'**)) ($IP = 8,33$ eV) [22d] sowie die Halbstufen-Oxidationspotentiale von Diazomethan (**2a'**) ($E_{1/2}(\text{ox}) = 1,7$ V), Ethyldiazoacetat (**2e'**) ($E_{1/2}(\text{ox}) = 2,10$ V) und 9-Diazo-9*H*-fluoren (**2c'**) ($E_{1/2}(\text{ox}) = 1,22$ V) [22g] miteinander, so lässt sich auf eine von den Oxidationspotentialen abhängige Reaktionscharakteristik schliessen. Diazoacetat **2e'** zeigt gegenüber den cyclischen 1,2,3-Trionen **1** reine Elektronenpaar-Reaktionen und **2a'**, je nach Art der eingesetzten Carbonyl-Verbindung, polare *und* Elektronen-Transfer-Reaktionen, während die zweifach C-substituierten Diazoalkane **2b'**, **2c'** und **2h'** die ausschliessliche Bildung von Dioxolen als Folgeprodukte von Ein-Elektronen-Transfer-Reaktionen zeigen. Entsprechende Beobachtungen waren schon 1975 von Schönberg *et al.* [26] mit Diaryldiazomethanen gemacht worden; die Autoren fanden darüber hinaus die gleiche

Schema 8. Umsetzungen von isomeren, sterisch gehinderten Benzochinonen mit Diazomethan nach Rundel und Kästner [24]

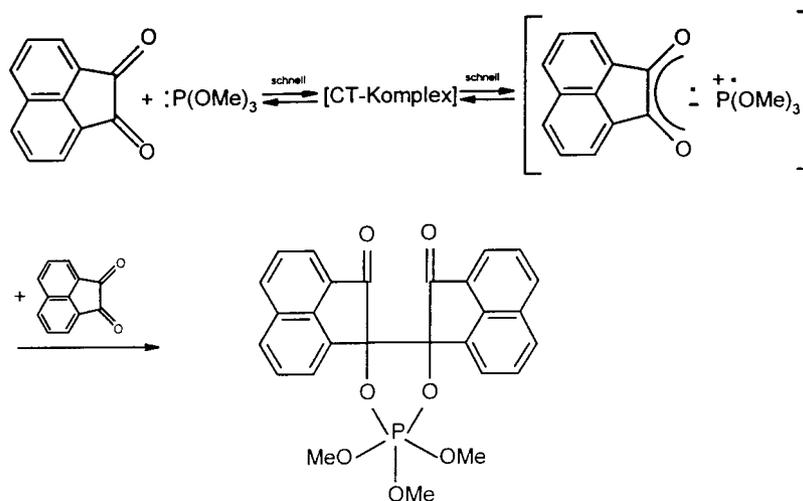


Reaktionscharakteristik bei *o*-Chinonen und 1,2,3-Tricarbonyl-Verbindungen. Die Reaktionen der Nucleophile Diazomethan (**2a'**) und seiner Derivate **2b'**–**2h'** gegenüber freien vicinalen Trionen **1** als Elektrophile haben gezeigt, dass Diazomethan selbst als Grenzgänger zwischen polaren und Elektronen-Transfer-Reaktionen anzusehen ist.

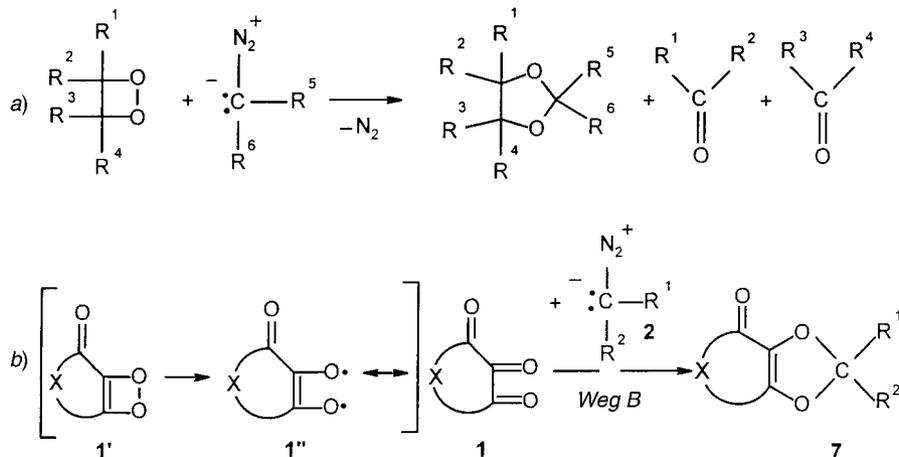
Die von uns vor mehr als 15 Jahren gefundenen experimentellen Ergebnisse konnten mit aktuellem organisch-chemischem Lehrbuchwissen, das die Elektronen-Transfer-Reaktionen heute noch meist ausspart, nicht gedeutet werden und werden deshalb erst jetzt präsentiert. Eine lange Zeit ist im Hinblick auf das Verständnis von Reaktionen aktivierter Carbonyl-Verbindungen mit irgendwelchen ungeladenen Nucleophilen mit reduzierendem Charakter (d.h. gemäss dem HSAB-Konzept sog. weichen Basen) nutzlos verstrichen, wie der Beitrag 'Kinetics of the One-Electron-Transfer Reaction of Trimethyl Phosphite with Quinones' zeigt, der bereits 1973 von Ogata und Yamashita [27] veröffentlicht worden ist (Schema 9). Die intermediäre Bildung des relativ langlebigen Radikal-Ionen-Paars wurde durch Abfangreaktion mit dem persistenten Radikal Diphenyl-picryl-hydrazyl (DPH) nachgewiesen, bei unterschiedlichen Chinonen wurde darüber hinaus auf die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion vom Reduktionspotential des eingesetzten Chinons hingewiesen.

Wie schon erwähnt, konnte das Dioxol **8c** katalytisch zum entsprechenden Dioxolan **8c**·H₂ hydriert werden. Eine direkte Dioxolan-Bildung wurde 1994 von Adam und Treiber [28] bei der mit den hier beschriebenen vicinalen Trion-Diazoalkan-Umsetzungen verwandten Umsetzung von Dioxetanen mit Diazoalkanen beobachtet (Schema 10). Die Verwandtschaft dieser Umsetzungen mit den Reaktionen nach Weg B in Schema 2 wird dann besonders auffällig, wenn man die vicinalen Trione formal als ringgespaltene Dioxete **1'** ansieht. Diese können nicht cyclisch vorliegen, weil die O–O Bindungsenergie in Dioxetanen nur ca. 20–25 kcal/mol beträgt, die Spannungsenergie im Vierring von z. B. Cyclobuten aber schon ca. 30 kcal/mol. Die Autoren haben für die

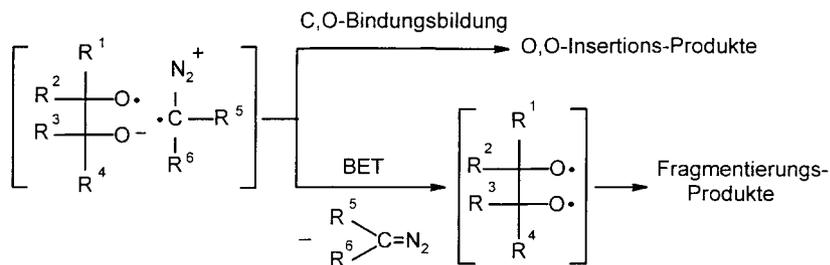
Schema 9. Ein-Elektronen-Transfer-Mechanismus bei der Umsetzung von Acenaphthylenchinon mit Trimethylphosphit nach Ogata und Yamashita [27]



Schema 10. a) 1,3-Dioxolan-Bildung aus 1,2-Dioxetanen und Diazoalkanen nach Adam und Treiber [28] im Vergleich mit der b) 1,3-Dioxol-Bildung aus cyclischen vicinalen Trionen **1** und Diazoalkanen **2** nach Weg B in Schema 2



c) Mechanistischer Alternativ-Vorschlag zur Reaktion a):



beschriebene Reaktion drei Alternativ-Mechanismen diskutiert: C S_N2, N S_N2 und ET, wovon sie den ET-Weg ausschlossen, weil bei der Umsetzung (Bromomethyl)-substituierter Dioxetane keine Bromid-Ionen gebildet wurden. Das jedoch setzt die Bildung freier Br-substituierter Ketylen voraus, die jedoch dann nicht gebildet werden sollten, wenn der Rück-Elektronen-Transfer (BET) schneller erfolgt als eine C,C-Spaltung. Auf den Einfluss von BET bei Elektronen-Transfer-Mechanismen haben *Kim* und *Kochi* [15] nachdrücklich hingewiesen, im vorliegenden Fall würde dies zwanglos eine (Bromomethyl)keton-Bildung ohne Bildung von Bromid-Ionen erklären. Auch gemäss dem Kapitel 'Peroxide Derivatives as ET Oxidants' (S. 138) in *Ebersons* Monographie von 1987 [16b] erscheint die Annahme von S_N2-Reaktionen an Peroxid-Funktionen unrealistisch, wengleich *Plesnicar* 1983 [29] noch im Zusammenhang mit der Reaktion von Diacyl-peroxiden mit einigen Nucleophilen auf gewisse Schwierigkeiten bei der Reaktionsinterpretation hinwies ('difficulties involved in distinction between the two- and one-electron processes presumably involved in these reactions'). Es gilt aber heute, dass Peroxid-Umsetzungen mit Elektronendonatoren (d.h. geeignete Nucleophile oder sogar niedere Wertigkeitsstufen von Übergangsmet-

tall-Ionen wie z. B. bei der *Fenton*-Reaktion) über SET-Mechanismen erfolgen. In einer neueren Monographie über ‘*Free Radicals in Organic Chemistry*’ [30] heisst es dementsprechend: ‘*The antibonding orbital σ^* of the O–O bond of peroxides is of low energy. It therefore readily accepts an electron from metal reducing agents*’.

Schlussfolgerung. – Aus den Reaktionen der freien cyclischen vicinalen Trione **1** mit den Diazoalkanen **2** wird ersichtlich, dass erstere nicht nur als *elektrophile Carbonyl-Komponenten* für die Aufnahme von Elektronenpaaren anzusehen sind, sondern auch als *Oxidationsmittel* mit der Fähigkeit zur Aufnahme eines *Einzelelektrons*. Die untersuchten Diazoalkane **2** können entsprechend nicht nur als *nucleophile Kohlenstoff-Derivate* fungieren, sondern auch als *Reduktionsmittel* mit der Fähigkeit zur Abgabe eines einzelnen Elektrons. Wann bevorzugt der eine oder andere Reaktionstyp abläuft, wird in erster Linie in Abhängigkeit von den Elektronen-Affinitäten von **1** sowie den Ionisationspotentialen von **2** gesehen. Jedoch sollten hierbei auch noch weitere Faktoren (wie z. B. sterische Voraussetzungen, Reaktionsmedium und -temperatur, Mesomerie-Möglichkeiten in den Radikal-Ionen nach dem SET, Ringspannung u. a.) eine mehr oder minder grosse Rolle spielen. Solange jedoch zu den erforderlichen Redox-Potentialen noch keine genauen Zahlenwerte existieren, lassen sich nur qualitative Voraussagen darüber treffen, wann mit geschlossen-schaligen (‘closed-shell’) oder mit offen-schaligen (‘open-shell’) Reaktionen zu rechnen ist. *Eberson* verweist in diesem Zusammenhang (vgl. [16b] auf S. 142) auf das Postulat von *Pross* und *Shaik*: ‘*For almost any polar reaction between D and A is the ($D^{+\cdot}A^{\cdot-}$) state an important descriptor of the transition state.*’

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Dünnschichtchromatographie (DC): Reaktionsablauf- und Reinheitskontrollen mittels DC-Fertigplatten von *Merck* (Kieselgel 60F-254) oder *Macherey & Nagel* (Kieselgel/UV₂₅₄). Säulenchromatographie (SC): Glassäulen, Kieselgel *Macherey & Nagel* (0,05–0,2 mm, 70–270 mesh ASTM). Schmp. und Zersetzungstemp.: Bestimmung mittels einer *Kofler*-Bank (*Heraeus*), eines *Fus-O-mat* (*Heraeus*) und/oder in einem Kupferblock; unkorrigiert. IR-Spektren: Geräte *Beckman IR 33*, *IR 4230* oder *Acculab*; in cm^{-1} . NMR-Spektren: Geräte *Varian A 60* und *EM 360* sowie *Bruker AM 400* (400 MHz) für ¹H, *Bruker WH 90* und *AM 400* (100 MHz) für ¹³C Spektren; δ in ppm rel. zu SiMe₄, *J* in Hz. MS: *Varian MAT 311* (70 eV); *m/z* (rel. %). Die Elementaranalysen verdanken wir überwiegend Herrn Prof. Dr. M. Regitz vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

2. *Vicinale Trione 1.* 2.1. *Spiro[4.5]decan-7,8,9-trion (1a)* [12a]. 2.1.1. *1-(1-Hydroxycyclopentyl)propan-2-on.* Bei –78° wurden 20,0 g (0,14 mol) 1-(2-Methylprop-2-en-1-yl)cyclopentanol (aus (2-Methylprop-2-en-1-yl)magnesium-chlorid nach *Grignard* analog der Synthese von Cyclopentylidenessigsäure-ethylester [31] nach einer *Reformatski*-Synthese hergestellt) in 200 ml abs. MeOH bis zur Blaufärbung der Lsg. mit O₃/O₂-Gemisch versetzt. Durch Abschalten des elektrischen Stroms und weiteres Durchleiten von O₂ bei gleichzeitigem Erwärmen auf 0° wurde die Lsg. entfärbt. Zur Zersetzung des gebildeten Hydroperoxids wurde eine auf 0° gekühlte Lsg. von 5,44 g (71,4 mmol) Thioharnstoff in 30 ml MeOH zugefügt und 3 h gerührt. Vom ausgefallenen Thioharnstoff-S,S-dioxid wurde abfiltriert und das Filtrat nach Zugabe von 1 ml H₂O 1,5 h unter Rückfluss erhitzt und danach fraktioniert destilliert: 14,2 g (70%) farbloses Öl. Sdp. 96–98°/15 Torr.

2.1.2. *1-Cyclopentylidenpropan-2-on* (im Isomerengemisch mit *1-(Cyclopent-1-en-1-yl)propan-2-on*). Ein Gemisch von 10,0 g (70,4 mmol) 1-(1-Hydroxycyclopentyl)propan-2-on, 150 ml abs. Toluol und einer katalytischen Menge I₂ (100 mg) wurde einer azeotropen Destillation unterworfen. Nach Trocknen (MgSO₄) wurde fraktioniert destilliert: 6,3 g (72%) farblose Flüssigkeit. Sdp. 68–69°/15 Torr ([32]; Sdp. 66–70°/15 Torr).

2.1.3. *Spiro[4.5]decan-7,9-dion.* Analog zur Vorschrift von *Norris* und *Thorpe* [33] wurde 1-Cyclopentylidenpropan-2-on einer kombinierten Malonester-Synthese/*Dieckmann*-Cyclisierung/Verseifung/Decar-

boxylierung unterworfen. Dazu wurde zu einer Lsg. von 2,97 g (0,13 mol) Na in 31 ml abs. MeOH unter Rühren ein Gemisch von 20,6 g (0,13 mol) Diethyl-malonat und 14,0 g (0,11 mol) 1-Cyclopentylidenpropan-2-on so zugetropfelt, dass die Innentemp. des Gemischs bei 30–40° blieb, und danach 2 h im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Gemisch wurde darauf in eine siedende Lsg. von 112,3 g (0,73 mol) Ba(OH)₂ in 1 l H₂O einlaufen gelassen und 24 h unter Rückfluss gekocht. Die noch heisse Lsg. wurde mit konz. HCl-Lsg. auf pH 5–6 gebracht und filtriert. Danach wurde mit weiterer konz. HCl-Lsg. stark angesäuert, 15 min zum Sieden erhitzt und vom Ungelösten abfiltriert. Beim Kühlen des Filtrats in Eis kristallisierten 22,8 g (78%) β -Diketon aus. Schmp. 136° ([33]; 135–136,5°).

2.1.4. *7,9-Dioxo-3-(phenyliodonio)spiro[4.5]decan-8-id*. In 17 ml 10% Na₂CO₃-Lsg. wurden 10,0 g (0,6 mol) Spiro[4.5]decan-2,4-dion durch gelindes Erwärmen aufgelöst. Eine Lsg. von 19,3 g (0,6 mol) (Diacetoxyiodo)benzol in 46 ml MeOH wurde unter Rühren auf einmal zugegeben und 30 min weitergerührt. Da das gebildete Ylid nicht quantitativ ausfiel, wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, die org. Phase getrocknet (MgSO₄) und eingedampft und der Rückstand mit wenig Et₂O aufgeschlämmt und nach kurzem Rühren abfiltriert: 17,2 g (77%) Ylid. Schmp. 163° (Zers.) nach Umkristallisieren aus MeOH.

2.1.5. *Trion 1a*. Analog zu [9e] wurde eine Lsg. von 12,0 g (32,6 mmol) Ylid aus 2.1.4. in 200 ml abs. CH₂Cl₂ bei –78° bis zur quantitativen Ozon-Aufnahme mit O₃/O₂-Gemisch versetzt. Die rote Triketon-Lsg. wurde wie bei [9e] aufgearbeitet: 4,5 g (77%) **1a**. Rote, extrem hygroskopische Kristalle. Schmp. 58–60° (Zers.; in abgeschmolzener Kapillare im Kupferblock). IR: 1760, 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,59–1,79 (*m*, CH₂(1), CH₂(2), CH₂(3), CH₂(4)); 3,01 (*s*, CH₂(6), CH₂(10)). Anal. ber. für C₁₀H₁₂O₃ (180,2): C 66,65, H 6,71; gef.: C 64,11, H 6,93 (hygroskopisch!).

2.2. *Trione 1b* [9e], **1c** [9e], **1d** [9b], **1e** [34], **1f** [9e], **1g** [9e], **1h** [9e] und **1i** [12c]. Sie wurden nach der Literatur hergestellt. *Hinweis*: Die hierbei benötigten Glasgeräte mussten sorgfältig von der Oberflächenwasserschicht befreit werden.

Für die Herstellung von **1d** in g-Mengen eignen sich nur die Vorschriften [9a,b]; Vorschrift [9d] ist für die Herstellung präp. Mengen ungeeignet.

3. *Diazoalkane 2*. Die in dieser Arbeit verwendeten Diazoalkane **2** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: **2a'** [35], **2b'** [36], **2c'** [37a], **2d'** [37b], **2e'** [37c], **2f'** [38], **2g'** und analog **2h'** [39]. Das Trocknen der Et₂O-Lsgn. erfolgte jedoch zusätzlich zur üblichen Methode mit KOH noch mit CaH₂.

4. *Polare Reaktionen nach Weg A*. 4.1. *Oxirane 4 nach Weg A*¹. 4.1.1. *6,6-Dimethyl-1,5,7-trioxaspiro[2.5]octan-4,8-dion (4da')*. Eine Lsg. von 3,0 g (19 mmol) *Oxomeldrumsäure* (= 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,5,6-trion; **1d**) in 20 ml abs. MeCN wurde bei 0° unter Rühren tropfenweise solange mit einer Lsg. von Diazomethan (**1a**) in Et₂O versetzt, bis die spontane N₂-Entwicklung aufhörte. Danach wurde mit einem Tropfen AcOH versetzt und eingedampft. Der zurückbleibende kristalline Rückstand (3,2 g, 98%) wurde aus AcOEt/Benzin A umkristallisiert: 2,7 g (83%) farbloses **4da'**. Schmp. 132° (auf eine andere Weise erzeugtes **4da'** [40]; Schmp. 131–132°).

4.1.2. *Benzyl-(6,6-dimethyl-4,8-dioxo-1,5,7-trioxaspiro[2.5]octan-2-carboxylat) (4df)* und *3-Benzyl-1-hydrogen-(2-oxobutandioat)*. Zu einer Suspension von 4,0 g (25,3 mmol) **1d** in 30 ml abs. Et₂O wurde bei 0° unter Rühren eine Lsg. von 4,9 g (27,8 mmol) **2f** in 10 ml abs. Et₂O getropft und solange gerührt, bis das Gemisch farblos wurde. Das ausgefallene **4df** wurde abgenutscht und aus abs. Et₂O/CH₂Cl₂ umkristallisiert: 0,38 g (5%). Schmp. 124°. IR (KBr): 1805, 1770, 1745 (C=O), 1240 (Oxiran). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,82 (*s*, Me); 1,83 (*s*, Me); 4,23 (*s*, H–C(2)); 5,19, 5,32 (*AB*, *J*_{AB} = 12, PhCH₂); 7,38 (*s*, *s* arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 53,2, 60,7 (C(2), C(3)); 68,7 (PhCH₂); 106,8 (C(6)); 128,8, 128,9, 129,0, 134,1 (arom. C); 160,3, 161,4, 162,2 (C=O). Anal. ber. für C₁₅H₁₄O₇ (306,3): C 58,82, H 4,61; gef.: C 59,12, H 4,59.

Aus der Mutterlauge wurde das Enol des *3-Benzyl-1-hydrogen-(2-oxobutandioats)* (= *3-Benzyl-1-hydrogen-(2-hydroxyfumarat)*) als Produkt einer hier überwiegender *Darzens*-Reaktion nach vorausgegangener Hydrolyse von **4df** und Decarboxylierung isoliert: 2,2 g (39%). Schmp. 117° nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂. IR (KBr): 3000 (OH), 2600, 2500 (CO₂H); 1735, 1640 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 5,26 (*s*, PhCH₂); 6,17 (*s*, H–C(3)); 7,37 (*s*, *s* arom. H); 10,14 (br. *s*, OH–C(2)); 11,41 (br. *s*, COOH). Anal. ber. für C₁₁H₁₀O₅ (222,2): C 59,46, H 4,54; gef. C 59,20, H 4,51.

4.1.3. *6-Phenyl-1-oxaspiro[2.5]octan-4,8-dion (4ga')*. Zu einer auf –15° gekühlten Lsg. von **2a'** (20 mmol) in Et₂O wurden 2,0 g (10 mmol) 5-Phenylcyclohexan-1,2,3-trion (**1g**) gegeben und unter Eis-Kochsalz-Kühlung über Nacht gerührt. Dabei fielen farblose Kristalle von **4ga'** aus (1,25 g, 58%). Schmp. 157° (AcOEt/Benzin A). IR (KBr): 1735, 1710 (C=O); 1200, 1180 (Oxiran). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,97 (*m*, 7 aliph. H); 7,13–7,47 (*m*, 5 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃; (1:1)-Diastereoisomergemisch): 34,6, 35,4 (C(6)); 47,1, 48,0 (C(5), C(7)); 58,3, 58,4 (C(2)); 61,2 (C(3)); 126,5, 127,6, 129,3, 141,0 (arom. C); 200,5, 200,9 (C=O). MS: 216 (13,2, *M*⁺), 200 (4), 146 (56,8), 104 (100). Anal. ber. für C₁₃H₁₂O₃ (216,2): C 72,21, H 5,59; gef.: C 71,94, H 5,68.

4.2. *Diazoaldole 5 nach Weg A²*. 4.2.1. *Ethyl-[2-Diazo-2-(1-hydroxy-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)acetat] (5c'e)*. Zu einer Suspension von 4,0 g (26 mmol) *Oxodimedon* (= 4,4-dimethylcyclohexan-1,2,3-trion; **1c**) in 50 ml abs. Et₂O wurden unter Rühren bei 0° 4,5 g (39 mmol) Ethyl-diazoacetat (**2e'**) in 20 ml abs. Et₂O getropft und bis zum Verschwinden der intensiv roten Triketonfarbe gerührt (ca. 1,5 h). Vom gebildeten Niederschlag (Feuchtigkeitsspuren bildeten schwerlösliches Hydrat von **1c**) wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Beim Anreiben mit einem Glasstab kristallisierte das zurückgebliebene orangefarbene Öl; die Kristallisation wurde über Nacht durch Stehen bei –10° beendet. Abnutschen und Waschen mit wenig kaltem MeOH ergaben 5,3 g (77%) **5c'e'** Farblose Kristalle. Schmp. 91° (MeOH). IR (KBr): 3440 (OH); 2100 (C=N₂); 1740, 1710, 1675 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,83 (s, Me); 1,25 (s, Me); 1,28 (t, *J* = 7,2, MeCH₂O); 3,01, 2,57 (AB, *J*_{AB} = 14, 2 CH₂); 4,23 (*q*, *J* = 7,2, MeCH₂O); 4,48 (s, OH). Anal. ber. für C₁₂H₁₆N₂O₅ (268,3): C 53,72, H 6,01, N 10,44; gef.: C 53,75, H 6,02, N 10,45.

4.2.2. *Benzyl-[2-diazo-2-(1-hydroxy-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)acetat] (5c'f)*. Analog 4.2.1., aus 4,0 g (26 mmol) **1c** und 6,9 g (39 mmol) **2f** in 12 ml Et₂O bei –8°: 3,95 g (46%) **5c'f**. Farblose Kristalle. Schmp. 106,5° (MeOH). IR (KBr): 3450 (OH); 2110 (C=N₂); 1735, 1710, 1680 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,81 (s, Me); 1,18 (s, Me); 2,49, 2,57 (AB, *J*_{AB} = 12,4, 2 CH₂); 4,43 (br. s, OH); 5,23 (s, PhCH₂); 7,3 (s, 5 arom. H). Anal. ber. für C₁₇H₁₈N₂O₅ (330,3): C 61,81, H 5,49, N 8,48; gef.: C 61,94, H 5,49, N 8,17.

4.2.3. *Benzyl-[2-diazo-2-(3-hydroxy-2,4-dioxospiro[5.5]undec-3-yl)acetat] (5b'f)*. Analog 4.2.1 aus 4,0 g (20,6 mmol) **1b** und 3,99 g (22,7 mmol) **2f** bei 0°: 4,56 g (61%) **5b'f**. Farblose Kristalle. Schmp. 109° (Zers.) (MeOH). IR (KBr): 3430 (OH); 2100 (C=N₂); 1740, 1710, 1685 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,07–1,50 (*m*, 10 H, CH₂); 2,82 (s, 4 H, CH₂); 4,46 (s, OH); 5,20 (s, PhCH₂); 7,32–7,38 (*m*, 5 arom. H). Anal. ber. für C₂₀H₂₂N₂O₅ (370,4): C 64,85, H 5,99; gef.: C 64,95, H 6,09.

5. *Ringerweiterung zu den 1,2,4-Trionen 6K bzw. ihren Enolen 6E¹ und 6E²*. 5.1. *Auf direktem Weg A³: Benzyl-(1,4-dihydro-3-hydroxy-1,4-dioxonaphthalin-2-carboxylat) (= 2-[(Benzyl-oxo)carbonyl]-3-hydroxy-1,4-dihydronaphthalin-1,4-dion; 6c'fE¹)*. Analog 4.2.1, aus 3,96 g (24,7 mmol) 1H-Inden-1,2,3-trion (**1e**) und 4,79 g (27,2 mmol) Benzyl-diazoacetat (**2f**): 3,5 g (46%) **6c'fE¹**. Schmp. 128,5° (MeOH). IR (KBr): 1690, 1660, 1590, 1570, 1500 (C=O, C=C); wegen starker Chelatisierung keine OH-Bande. ¹H-NMR (CDCl₃): 5,46 (s, PhCH₂); 7,31–8,12 (*m*, 9 arom. H); 9,74 (br. s, OH). Anal. ber. für C₁₈H₁₂O₅ (308,3): C 70,12, H 3,93; gef.: C 70,06, H 3,82.

5.2. *Über die Diazoaldol-Zwischenstufen 5 nach Weg A² und anschließende HCl-Gas-kat. N₂-Abspaltung*. In die Suspension des Diazoaldols **5c'e'** (5,2 g, 19,4 mmol), **5c'f** (2,0 g, 5,4 mmol) oder **5b'f** (2,0 g, 6,1 mmol) in abs. Et₂O (für 1 g Substanz jeweils 10 ml abs. Et₂O) wurde unter Eiskühlung HCl-Gas eingeleitet (→ N₂-Entwicklung und Lsg.). Bei den Benzylestern **5b'f** und **5c'f** kristallisierten die entsprechenden Ringerweiterungs-Produkte **6b'f** (0,9 g, 49%) bzw. **6c'f** (0,9 g, 49%) nach kurzer Zeit von selbst analysenrein aus. Im Fall von **5c'e'** wurde das Reaktionsgemisch eingedampft, der ölige Rückstand durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht und das Produkt aus Cyclohexan umkristallisiert: 1,4 g (30%) **6c'e'**.

Benzyl-(10-hydroxy-8,11-dioxospiro[5.6]dodec-9-en-9-carboxylat) (6b'fE¹)/Benzyl-(8-hydroxy-10,11-dioxospiro[5.6]dodec-8-en-9-carboxylat) (6b'fE²): In CDCl₃-Lsg.: **6b'fE¹/6b'fE²** 79:21. **6b'f**: Schmp. 139°. IR (KBr): sehr breite und nicht lokalisierbare OH-Absorption, 1715, 1655, 1570 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,36–1,63 (*m*, 10 H, CH₂); 2,57, 2,62 (2 s, 2 H, CH₂); 2,69, 2,71 (2 s, 2 H, CH₂); 5,35, 5,37 (2 s, 2 H, PhCH₂); 7,32–7,49 (*m*, 5 H, arom. H); 12,97, 14,63 (2 s, 1 H, OH). Anal. ber. für C₂₀H₂₂O₅ (342,4): C 70,16, H 6,49; gef.: C 70,13, H 6,43.

Benzyl-(2-hydroxy-5,5-dimethyl-3,7-dioxocyclohept-1-en-1-carboxylat) (6c'fE¹)/Benzyl-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6,7-dioxocyclohept-1-en-1-carboxylat) (6c'fE²): In CDCl₃-Lsg.: **6c'fE¹/6c'fE²** 2,6:1. **6c'f**: Schmp. 138°. IR (KBr): 3440 (OH); 1720, 1680, 1635 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,15, 1,20 (2 s, 6 H, Me); 2,53, 2,57 (2 s, 2 H, CH₂); 2,66, 2,67 (2 s, 2 H, CH₂); 5,34, 5,36 (2 s, 2 H, PhCH₂); 7,31–7,47 (*m*, 5 H, arom. H); 12,93, 14,59 (2 s, 1 H, OH). Anal. ber. für C₁₇H₁₈O₅ (302,3): C 67,54, H 6,00; gef.: C 67,04, H 5,98.

Ethyl-(2-hydroxy-5,5-dimethyl-3,7-dioxocyclohept-1-en-1-carboxylat) (6c'e'E¹)/Ethyl-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6,7-dioxocyclohept-1-en-1-carboxylat) (6c'e'E²): In CDCl₂-Lsg.: **6c'e'E¹/6c'e'E²** 2,7:1. **6c'a'**: Gelbe Kristalle. Schmp. 61°. IR (KBr): 3430 (OH); 1715, 1670, 1625, 1575 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,16, 1,22 (2 s, 6 H, Me); 1,36, 1,40 (2 *m*, 3 H, MeCH₂O); 2,53, 2,58 (2 s, 2 H, CH₂); 2,66, 2,69 (2 s, 2 H, CH₂); 4,46–4,41 (*m*, 2 H, MeCH₂O); 13,14, 14,81 (2 s, 1 H, OH). Anal. ber. für C₁₂H₁₆O₅ (240,3): C 59,99, H 6,71; gef.: C 59,99, H 6,69.

6. *Bildung der Dioxole 7 nach Weg B aus vicinalen Trionen 1 und Diazo-Verbindungen 2 im Verhältnis 1:1*. 6.1. *6,7-Dihydro-2-methyl-6-phenyl-1,3-benzodioxol-4(5H)-on (7g'd')*. Zu einer auf –15° gekühlten und sukzessiv über KOH und CaH₂ getrockneten Lsg. von 40 mmol Diazoethan (**2d'**) in Et₂O wurden unter Rühren 4,0 g (20 mmol) 5-Phenylcyclohexan-1,2,3-trion (**1g**) gegeben und 12 h im Eis/Kochsalz-Bad weitergerührt (DC-Kontrolle: vollständige Umsetzung, ein einzelnes Hauptprodukt). Etwaiges noch vorhandenes **2d'**

wurde durch graduelle Zugabe von AcOH in abs. Et₂O zerstört. Beim Eindampfen kristallisierte **7gd'** aus. Umkristallisieren aus AcOEt/Benzin A ergab farblose, glänzende Plättchen: 2,3 g (50%), **7gd'**. Schmp. 90–92°. IR (KBr): 1650 (O=C–C=C); 1130, 1098 (C–O–C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,66, 1,69 (2 d, J = 5, Me); 2,6–3,85 (m, 2 CH₂, H–C(6)); 6,38 (q, J = 5, H–C(2)); 7,50 (s, 5 arom. H). Anal. ber. für C₁₄H₁₄O₃ (230,3): C 73,03, H 6,13; gef.: C 72,96, H 6,09.

6.2. 2,2-Dimethylspiro[1,3-benzodioxol-5(4H),1'-cyclohexan]-7(6H)-on (**7bb'**). Allgemeine Vorschrift: Unter trockenem N₂ wurde eine Suspension von Trion **1** in abs. Et₂O (5 ml Et₂O pro mmol **1**) bei –78° tropfenweise unter Rühren mit etwa der molaren Menge Diazoalkan **2** (bei leicht flüchtigen jeweils ein leichter Überschuss) in abs. Et₂O (8 ml Et₂O pro mmol **2**) versetzt. Ohne das Kältebad zu entfernen liess man allmählich auf RT. kommen. Der auskristallisierte Niederschlag wurde abgenutscht, mit wenig kaltem Et₂O gewaschen und umkristallisiert.

Aus 2,0 g (10,3 mmol) **1b** und 0,79 g (11,3 mmol) **2b'** wurden so 2,11 g (87%) äusserst zersetzliches **7bb'** erhalten, von dem sich weder ein verlässlicher Schmp. noch eine Elementaranalyse bestimmen liess. IR (KBr): 1665 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,49 (br. s, 10 H, CH₂); 1,62 (s, 6 H, Me); 2,37 (s, 2 H, CH₂); 2,45 (s, 2 H, CH₂).

Noch grössere Zersetzlichkeit zeigte **7hb'**, das zwar in der Kälte ausfiel, sich aber beim Versuch, es zu isolieren spontan zersetzte.

6.3. 2-(4-Nitrophenyl)spiro[1,3-benzodioxol-5(4H),1'-cyclohexan]-7(6H)-on (**7bg'**). Gemäss 6.2., aus 0,5 g (2,57 mmol) **1b** und 0,42 g (2,57 mmol) **2g'**: 0,35 g (42%) **7bg'**. Schmp. 173,5° (Benzin A/AcOEt). IR (KBr): 1650, 1605 (C=O, C=C); 1520, 1350 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,50 (br. s, 10 H, CH₂); 2,43 (s, 2 H, CH₂); 2,55 (s, 2 H, CH₂); 6,98 (s, H–C(2)); 7,73, 8,29 (2 q', J_{AB} = 8,8, 4 arom. H). Anal. ber. für C₁₈H₁₉NO₅ (329,3): C 65,64, H 5,81; gef.: C 65,71, H 5,83.

6.4. 2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)spiro[1,3-benzodioxol-5(4H),1'-cyclohexan]-7(6H)-on (**7bh'**): Gemäss 6.2., aus 0,22 g (1,13 mmol) **1b** und 0,2 g (1,13 mmol) **2h'**: 0,3 g (77%) zersetzliches **7bh'** als blassgelbes Öl, von dem weder Schmp. noch Elementaranalyse erhalten wurden. IR (Film): 1665 (O=C–C=C); 1530, 1350 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20–1,52 (m, 10 H, CH₂); 1,94 (s, Me); 2,37 (s, 2 H, CH₂); 2,50 (s, 2 H, CH₂); 7,74, 8,24 (AB, J_{AB} = 9,1, 4 arom. H).

6.5. Dispiro[9H-fluoren-9,2'(4H)-[1,3]benzodioxol-5',1''-cyclohexan]-7(6'H)-on (**7bc'**). Gemäss 6.2. aus 0,62 g (3,2 mmol) **1b** und 0,62 g (3,2 mmol) **2c'**: 0,85 g (74%) **7bc'**. Schmp. 207° (Benzin A/AcOEt). IR (KBr): 1650, 1610 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,57 (br. s, 10 H, CH₂); 2,50 (s, 2 H, CH₂); 2,63 (s, 2 H, CH₂); 7,24–7,58 (m, 8 arom. H). Anal. ber. für C₂₃H₂₂O₃ (358,4): C 80,42, H 6,19; gef.: C 80,59, H 6,31.

6.6. Ausser diesen Dioxolen wurden auch erhalten: **7fd'** [12c], **7id'** [12c], **7cg'**, **7hg'**, **7ch'**, **7hh'**, **7cc'**, **7hc'** und **7cb'** [12b].

7. Bildung der Dioxole **8** über eine Kombination von Weg A und Weg B aus den vicinalen Trionen **1** und Diazomethan (**2a'**) im Verhältnis 2 : 1.

7.1. 8-[6,7-Dihydro-7-oxospiro[1,3-benzodioxol-5(4H),1'-cyclopentan]-2-yl]-8-hydroxyspiro[4.5]decan-7,9-dion (**8a**). Unter trockenem N₂ wurde 1,0 g (5,6 mmol) **1a** in 20 ml abs. Et₂O unter Rühren suspendiert und bei –16° tropfenweise mit einer Lsg. von ca. 7 mmol **2a'** in 60 ml Et₂O (sukzessiv getrocknet über KOH und CaH₂) versetzt. Nach kurzer Zeit begann **8a** auszukristallisieren. Es wurde noch 1 h gerührt und danach auf RT. kommen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgenutscht: 200 mg (19%) **8a**. Schmp. 194° (AcOEt). IR (KBr): 3440 (OH); 1740, 1710, 1660 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,18–1,78 (m, 16 H, CH₂(5-Ringe)); 2,35–3,17 (m, 8 H, CH₂(6-Ringe)); 4,15 (s, OH); 6,33 (s, OCHO). Anal. ber. für C₂₁H₂₆O₆ (374,4): C 67,36, H 7,00; gef.: C 66,92, H 6,90.

7.2. 3-[6,7-Dihydro-7-oxospiro[1,3-benzodioxol-5(4H),1'-cyclohexan]-2-yl]-3-hydroxyspiro[5.5]undecan-2,4-dion (**8b**). Unter trockenem N₂ wurden 2,0 g (10,3 mmol) **1b** unter Rühren in 50 ml abs. Et₂O suspendiert und bei –78°, wie in 7.1 beschrieben, mit einer Lsg. von 15,4 mmol **2a'** in 120 ml Et₂O umgesetzt: 660 mg (32%) **8b**. Schmp. 201° (Benzin A/AcOEt). IR (KBr): 3470 (OH); 1740, 1710, 1650 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,13–1,54 (m, 20 H, CH₂); 2,35 (s, 2 H, CH₂); 2,48 (s, 2 H, CH₂); 2,73–2,90 (m, 4 H, CH₂); 4,12 (s, OH); 6,28 (s, 1 H, OCHO). Anal. ber. für C₂₃H₃₀O₆ (402,5): C 68,63, H 7,51; gef.: C 68,86, H 7,70.

7.3. 2-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(4,5,6,7-tetrahydro-6,6-dimethyl-4-oxo-1,3-benzodioxol-2-yl)cyclohexan-1,3-dion (**8c**). Eine Suspension von 8,0 g (52 mmol) **1c** in 150 ml abs. Et₂O wurde bei –16° mit 78 mmol **2a'** in 600 ml Et₂O wie in 7.1 bzw. 7.2 beschrieben, umgesetzt: 3,7 g (44%) **8c**. Schmp. 205° (AcOEt). IR (KBr): 3340 (OH); 1755, 1720, 1670 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,85 (s, Me); 1,12 (s, Me); 1,15 (s, Me); 1,28 (s, Me); 2,28–3,09 (m, 8 H, CH₂); 4,17 (br. s, H/D-Austausch mit D₂O, OH); 6,38 (s, OCHO). Anal. ber. für C₁₇H₂₂O₆ (322,4): C 63,34, H 6,88; gef.: C 63,21, H 6,93.

Inverse Methode: Unter Rühren wurden 2,0 g (13 mmol) **1c** portionsweise zu einer zuerst über KOH und dann über CaH₂ getrockneten Lsg. von 20 mmol **2a'** in 160 ml Et₂O gegeben. Das auskristallisierte Produkt wurde abgenutscht: 630 mg (30%) **8c** mit gleichen Eigenschaften wie oben. Die Mutterlaugen, von denen **8c** abgetrennt worden war, zeigten im DC 4 weitere Produktflecken, die jedoch für eine SC-Trennung zu nahe beieinander lagen.

7.4. *2-Hydroxy-5,5-dimethyl-4-phenyl-2-(4,5,6,7-tetrahydro-6,6-dimethyl-4-oxo-5-phenyl-1,3-benzodioxol-2-yl)cyclohexan-1,3-dion (8h)*. Wie in 7.2 beschrieben, wurden 2,37 g (10,3 mmol) **1h** und 15,4 mmol **2a'** in 50 ml Et₂O umgesetzt: 160 mg (7%) **8h**. Schmp. 245–246° (Benzin A/AcOEt). IR (KBr): 3390 (OH); 1755, 1720, 1655 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,79 (s, 2 Me); 0,99 (s, 1 Me); 1,20 (s, 1 Me); 2,28, 2,50 (AB, J_{AB} = 16,7, 2 H, CH₂); 2,62, 3,30 (AB, J_{AB} = 14,1, 2 H, CH₂); 3,63 (s, OH); 6,62 (s, OCHO); 7,07–7,41 (m, 10 arom. H). Anal. ber. für C₂₉H₃₀O₆ (474,5): C 73,40, H 6,37; gef.: C 73,50, H 6,30.

8. *2-(Hexahydro-6,6-dimethyl-4-oxo-1,3-benzodioxol-2-yl)-2-hydroxy-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (8c·H₂)*: Eine Suspension von 0,5 g (1,55 mmol) **8c** und 100 mg 10% Pd/C-Katalysator in 50 ml abs. EtOH wurde bei RT. und Normaldruck bis zu Beendigung der H₂-Aufnahme (ca. 6 min) hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung und Eindampfen kristallisierte das Produkt spontan aus: 0,46 g (91%) **8c·H₂**. Schmp. 133° (AcOEt). IR (KBr): 3490 (OH); 1740, 1720, 1705 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,81 (s, 1 Me); 0,97 (s, 1 Me); 1,09 (s, 1 Me); 1,28 (s, 1 Me); 2,00–3,26 (m, 8 H, CH₂); 4,18 (br. s, OH); 4,45 (d, J = 2, 1 CH); 4,51–4,56 (m, CH); 5,03 (s, OCHO; vgl. [41] für CH-Signale 2-monosubstituierter 1,3-Dioxolane: im allgemeinen bei 4,65–5,05). Anal. ber. für C₁₇H₂₂O₆ (324,4): C 62,95, H 7,46; gef.: C 62,54, H 7,32.

9. *5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-carbonsäure (13)*. Zur Lsg. von 0,6 g (2,5 mmol) Ketoester **6ce'** in 8 ml Dioxan wurden 7,5 ml 20% H₂SO₄ gegeben und 2 h unter Rückfluss gekocht. Das abgekühlte Gemisch wurde 2-mal mit je 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Der nach Kühlen mit Eis kristalline Rückstand wurde aus Et₂O/Cyclohexan umkristallisiert: 160 mg (38%) **13**. Schmp. 153° ([42]: Schmp. 153–155°). IR (KBr): 2970 (sehr br. OH-Bande); 1725, 1645, 1625 (C=O, C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,08 (s, 2 Me); 2,34 (s, CH₂(4)); 2,49 (d, J = 1,8, CH₂(6)); 6,88 (t, J = 1,74, H–C(2)); 7,5–8,5 (br. s, OH). Anal. ber. für C₉H₁₂O₃ (168,2): C 64,27, H 7,19; gef.: C 64,11, H 7,10.

10. *6,6-Dimethylcycloheptan-1,4-dion (16)*. Eine Suspension von 0,5 g (1,65 mmol) Ketoester **6cf** und 100 mg 10% Pd/C-Katalysator in 30 ml MeOH wurde bei RT. und Normaldruck bis zur Beendigung der H₂-Aufnahme (ca. 10 min) hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung und Eindampfen kristallisierte der ölige Rückstand nach Aufbewahren bei –10°. Es wurde aus Et₂O/Cyclohexan umkristallisiert: 120 mg (47%) **1b**. Schmp. 70,5°. IR (KBr): 1690 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,05 (s, 2 Me); 2,59 (s, 4 H, CH₂); 2,63 (s, 4 H, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 29,6; 32,6; 38,3; 56,1; 209,2. Anal. ber. für C₉H₁₄O₂ (154,2): C 70,10, H 9,15; gef.: C 70,27, H 8,97.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Herzog, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* **1921**, 117, 13.
- [2] a) H. Biltz, H. Paetzold, *Liebigs Ann. Chem.* **1923**, 433, 64; b) H. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3659.
- [3] W. Walter, B. Eistert, in 'Fritz Arndt 1885–1969', *Chem. Ber.* **1975**, 108, I–XLIV.
- [4] a) M. Regitz, H. Heydt, K. Schank, W. Franke, in 'Bernd Eistert 1902–1978', *Chem. Ber.* **1980**, 113, XXVII–LVIII; b) B. Eistert, R. Müller, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2071.
- [5] H. Wittmann, E. Ehrlich, H. Siegel, H. Sterk, *Z. Naturforsch. B.* **1976**, 31, 1716.
- [6] R. Moubasher, W. Awad, M. Ibrahim, A. M. Othman, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1998.
- [7] L. Horner, E. Lingnau, *Liebigs Ann. Chem.* **1951**, 573, 30.
- [8] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 439 (S. 447).
- [9] a) G. Bouillon, K. Schank, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2630; b) K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2000; c) K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3032; d) K. Schank, C. Lick, *Synthesis* **1983**, 392; f) K. Schank, H. Beck, G. Himbert, *Synthesis* **1998**, 1718.
- [10] M. B. Rubin, R. Gleiter, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1121.
- [11] M. Regitz, in 'Diazoalkane', Thieme, Stuttgart, 1977, S. 277.
- [12] a) L. La Vecchia, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1985; b) L. La Vecchia, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1983; c) C. Lick, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1983; d) G. Bouillon, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1982.
- [13] B. Eistert, H. Elias, E. Kosch, R. Wollheim, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 130.

- [14] K. Schank, *Synthesis* **1972**, 176.
- [15] K. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4962 (S. 4971).
- [16] a) A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 212; b) L. Ebersson, in 'Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry', Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1987; c) E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414; d) M. Chanon, M. Rajzmann, F. Chanon, 'Tetrahedron Report No. 280', *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6193; e) A. Pross, in 'Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity', 'Relationship between Polar and Electron-Transfer Reactions', Wiley-Interscience 1995, Kap. 9.5, S. 240; f) 'Advances in Electron Transfer Chemistry', Ed. P. S. Mariano, JAI Press, Greenwich, C.T., London; Vol. 1 (1991), Vol. 2 (1992), Vol. 3 (1993), Vol. 4 (1994), Vol. 5 (1996); g) M. Patz, S. Fukuzumi, 'Critical Review, Electron Transfer in Organic Reactions', *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 129; h) V. D. Parker, 'Radical Reactivity of Diazoalkane Radical Ions', *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 145 (S. 151).
- [17] H. R. Christen, F. Vögtle, in 'Organische Chemie', 'Von den Grundlagen zur Forschung', Verlage Salle, Frankfurt/Main und Sauerländer, Aarau-Frankfurt/Main-Salzburg 1990, Vol. II, Kap. 36, S. 475.
- [18] a) B. Eistert, L. Klein, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 900; b) B. Eistert, P. Donath, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1537.
- [19] B. Mile, 'Aliphatische Ketylradikal-Anionen', *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 519; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 507.
- [20] T.-L. Ho, in 'Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry', Academic Press, New York, 1977, Kap. 7.2, S. 90.
- [21] a) N. L. Holy, J. D. Marcum, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 132; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1971**, *10*, 115; b) J. D. Kokosinski, B. E. Forch, G. R. Stevenson, L. Echegoyen, C. A. Castillo, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 793.
- [22] a) W. Jugelt, F. Pragst, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 280; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 290; b) W. Jugelt, F. Pragst, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5123; F. Pragst, W. Jugelt, *Electrochim. Acta* **1970**, *15*, 1543; d) E. Heilbronner, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3376; e) Y. Sawaki, K. Ishiguro, M. Kimura, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1367; f) K. Ishiguro, Y. Sawaki, A. Izuoka, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2530; g) D. Bethell, V. D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 400; h) K. Ishiguro, M. Ikeda, Y. Sawaki, *Chem. Lett.* **1991**, 511; i) K. Ishiguro, M. Ikeda, Y. Sawaki, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3057; j) X. Creary, Y.-X. Wang, W. Gill, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 729; k) H. Bock, B. Berkner, B. Hierholzer, D. Jaculi, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1798.
- [23] a) V. D. Parker, D. Bethell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5066; b) P. Maslak, J. Kula, J. E. Chateaufneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2304; c) T. Bally, L. Truttman, M. S. Platz, A. Admasu, F. Gerson, A. Arnold, R. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7007; d) D. G. Stoub, J. L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11110.
- [24] W. Rundel, P. Kästner, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 737, 87.
- [25] H. Ulrich, R. Richter, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', 4. Aufl., Vol. 7/3a, S. 1–767 (S. 732, Tab. 122); M. J. S. Dewar, N. Trinajstić, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 4529; H. Dannenberg, H.-G. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 675, 109.
- [26] A. Schönberg, E. Singer, H. Schulze-Pannier, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 322.
- [27] Y. Ogata, M. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3423.
- [28] W. Adam, A. Treiber, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 840.
- [29] B. Plesnicar, in 'The Chemistry of Functional Groups', 'The Chemistry of Peroxides', 'Reactions of Diacyl Peroxides with some Nucleophiles', Ed. S. Patai, Wiley-Interscience, 1983, S. 546.
- [30] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, in 'Free Radicals in Organic Chemistry', Wiley & Sons, Chichester, 1995, S. 94.
- [31] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 323, 138 (S. 159); G. A. R. Kon, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1925**, 616.
- [32] G. Crane, C. E. Boord, A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1237.
- [33] W. S. G. P. Norris, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1921**, 1199.
- [34] A. Schönberg, R. Moubasher, *J. Chem. Soc.* **1943**, 71.
- [35] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl., Berlin, 1977, S. 672.
- [36] S. D. Andrews, A. C. Day, P. Raymond, M. C. Whiting, *Org. Synth.* **1970**, *50*, 27.
- [37] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1968, Vol. 10/4, a) S. 473–893 (S. 538); b) S. 539; c) S. 520.
- [38] H. Ledon, G. Linstrumelle, S. Julia, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3609.
- [39] H. W. Davies, M. Schwarz, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1242.
- [40] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 179.
- [41] J. Mattay, W. Thünker, H.-D. Scharf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1105.
- [42] E. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3288.