

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

Teil 2¹⁾

Redox-Reaktionen von 1,2,3-Trionen mit En-1,2-diolen (‘Reduktonen’), 2-Alkoxy-en-1-olen, En-1,2-diaminen und verwandten Spezies

von Kurt Schank*, Günter Bouillon, Michael Fünfroeken, Carlo Lick und Robert Lieder

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

Chemistry of Free Cyclic Vicinal Tricarbonyl Compounds (‘1,2,3-Triones’). Part 2. Redox Reactions of 1,2,3-Triones with Ene-1,2-diols (‘Reductones’), 2-Alkoxy-en-1-ols, Ene-1,2-diamines, and Related Species

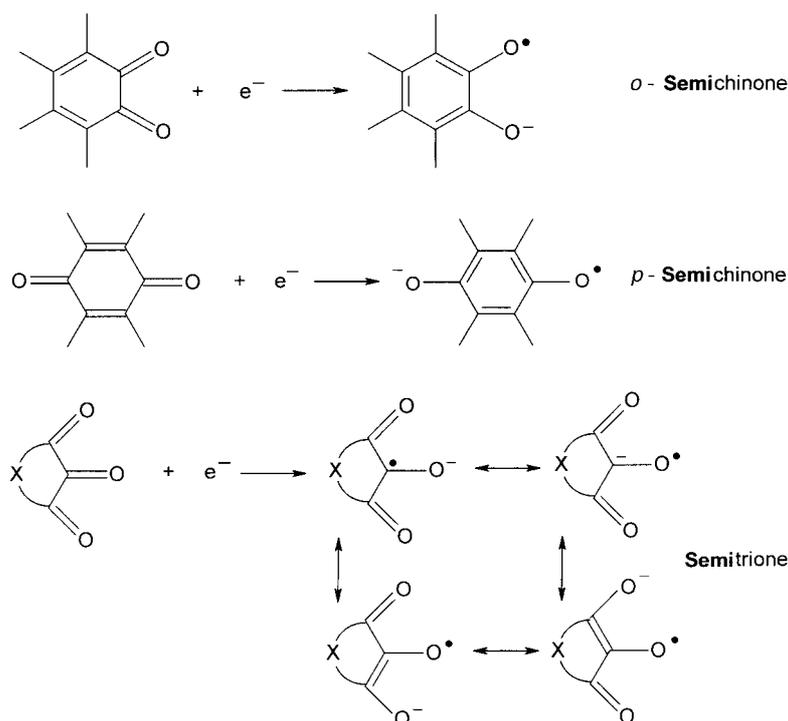
Midstanding carbonyl groups of cyclic 1,2,3-triones **4** possess outstanding electrophilic (electron-pair accepting) as well as oxidizing (one-electron accepting) properties. Their reactions with selected electron-rich C=C bonds as efficient nucleophiles (A_N reactions) and as efficient reducing agents (SET (single electron transfer) reactions) are studied. In a few cases, short-lived charge-transfer colors could be observed. Particularly, free didehydro-5,6-*O*-isopropylidene-L-ascorbic acid (**4g**), its O,C-adduct **8g** to 5,6-*O*-isopropylidene-L-ascorbic acid (**1g**), and – *via* an independent pathway – the ostensible C,C-dimer **10a** of mono-dehydrodimedone reductone were prepared. Intermediate radical anions **4^{•-}** can be considered to be ideal representatives of dicapto-dative radicals. Novel large-scale syntheses of 3,4-dihydroxyfuran-2(5*H*)-one (**1e**) and of its vicinal trione **4e** are presented.

1. Einleitung. – Benzochinone (*o*- und *p*-) und cyclische 1,2,3-Trione zeigen gegenüber Nucleophilen einerseits gemeinsame charakteristische Reaktionen, andererseits aber auch nicht. Während z.B. die Chinone unter Normalbedingungen mit H₂O nicht reagieren, addieren 1,2,3-Trione in der Regel spontan und exergonisch H₂O unter Hydrat-Bildung an der mittleren Carbonyl-Gruppe zum *anti*-Erlenmeyer-Produkt (vgl. Ninhydrin (=2,2-Dihydroxy-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dion) oder Alloxan (= Pyrimidin-2,4,5,6(1*H*,3*H*)-tetron)). Aus *aci*-Reduktonen lassen sich nach Eistert und Mitarbeitern [2] mit 1,4-Benzochinon als Oxidationsmittel in H₂O-gesättigtem Et₂O leicht die 2-Hydrate von 1,2,3-Trionen herstellen. Über Wechselwirkungen der Reaktionsprodukte mit ihren Dihydro-Vorstufen wurde dabei jedoch nicht berichtet, vermutlich weil Chinone stärkere Oxidationsmittel als die gebildeten 1,2,3-Trione bzw. deren 2-Hydrate sind (vgl. hierzu die Redox-Potentiale von 1,2- und 1,4-Benzochinonen [3a][3b], aromatisch anellierten cyclischen 1,2,3-Trionen [3c] und Alloxan [3d]). Chinone und 1,2,3-Trione haben gemeinsam, dass durch Aufnahme bereits *eines* Elektrons Mesomerie-stabilisierte Radikal-Anionen (vgl. ¹⁷O-Labelled Carbonyl Anion Systems’, darunter u.a. Ketyle von Diarylketonen, 1,2- und 1,4-Semichinone sowie Semitrione [4]) gebildet werden können (*Schema 1*).

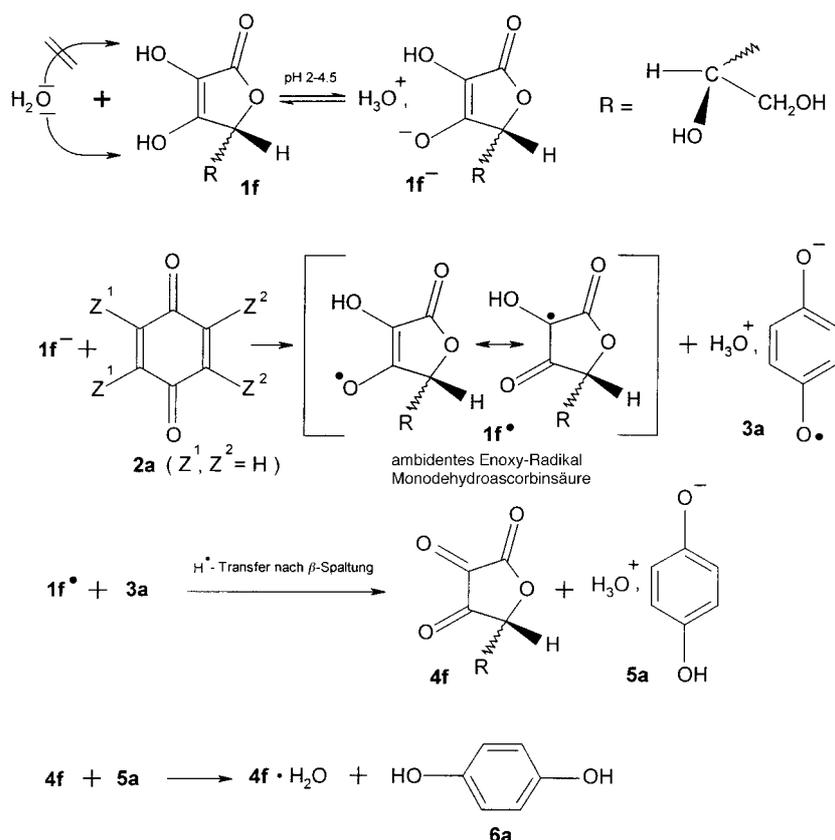
Wegen ihres hohen Reduktionsvermögens werden vicinale Endiole auch als Reduktone bezeichnet [5]. Da bei Reduktionen mit En-1,2-diolen zunächst nur ein

¹⁾ Für Teil 1, s. [1].

Schema 1. Vergleich der Bildung von Semichinonen und Semitrionen als speziellen Ketylen beim Ein-Elektronen-Transfer (SET = 'Single-electron transfer') zu Chinonen und cyclischen 1,2,3-Trionen als Oxidationsmitteln

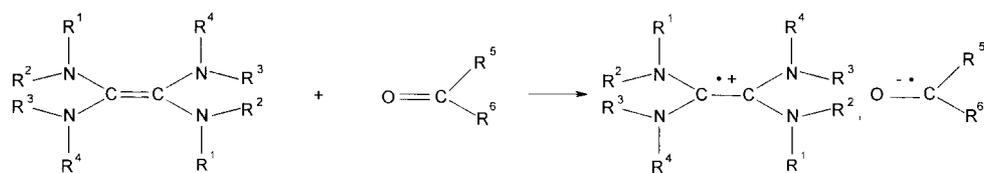


Elektron übertragen wird (vgl. 'Umpolung of Ketones *via* Enol Radical Cations' [6]), ist eine vorangehende Deprotonierung (pH-abhängige Mono- oder Dianion-Bildung) hilfreich, wenn sonst z.B. in wässriger Lösung keine Anionen vorliegen. Die 1-Acyl-en-1,2-diole sind hydroxy-vinyloge Carbonsäuren und deshalb in wässriger Lösung schon partiell dissoziiert. Somit wirken deren wässrige Lösungen schon im eigensaurigen Medium reduzierend, weswegen man von *aci*-Reduktonen spricht. Das meist untersuchte *aci*-Redukton ist die L-Ascorbinsäure (**1f**), von der sich das Radikal Monodehydroascorbinsäure (=MDA; **1f'**) und die Didehydroascorbinsäure (**4f**) ableiten. Kürzlich wurde eine mechanistische Studie der klassischen Oxidation von Ascorbinsäure durch 1,4-Benzochinon (**2a**) beschrieben [7]. Diese Studie liess jedoch ausser acht, dass im sauren pH-Bereich (gemessen wurde zwischen pH 2 und pH 4,5) *nicht die mittlere* OH-Gruppe (gemessene Dissoziationskonstanten K_{SII} von $1,63 \cdot 10^{-12}$ bis $2,70 \cdot 10^{-12}$ [8]), *sondern die periphere* als die der hydroxy-vinylogen Carbonsäure (gemessene Dissoziationskonstanten K_{SI} von $4,10 \cdot 10^{-5}$ bis $6,77 \cdot 10^{-5}$) anionisiert vorliegt. Deshalb muss das Schema 1 aus [7] so wie in *Schema 2* skizziert abgeändert werden. Die mechanistischen Befunde von *Isaacs* und *van Eldik* [7] erklären nicht nur die Redukton-Oxidationen mit 1,4-Benzochinon nach *Eistert* [2], sondern auch den Ablauf des Redukton-Nachweises nach *Hesse* [9a], der dazu noch 1978 schrieb: 'Eine

Schema 2. Korrigiertes Reaktionsschema nach Isaacs und van Eldik [7] für den SET von L-Ascorbinsäure (**1f**) auf 1,4-Benzochinon (**2a**) im sauren Bereich (pH 2–4,5)


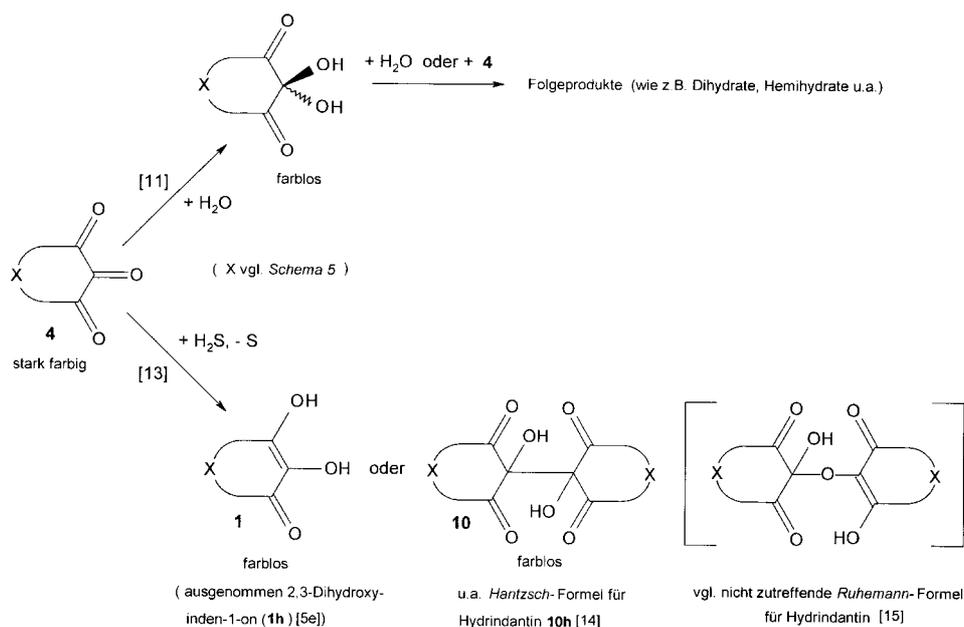
weitere Nachweisreaktion für Reduktone [9b], deren Mechanismus noch nicht vollständig geklärt ist, besteht im Zusammenreiben der trockenen Probe mit 1,4-Benzochinon oder Methyl-1,4-benzochinon auf Papier. Man erhält eine Blaufärbung, die erst nach längerem Verreiben in die bekannte dunkelgrüne Farbe der Chinhydrone übergeht. Durch unpolare Lösungsmittel wird die Färbung nicht verändert, mit polaren schlägt sie augenblicklich nach Dunkelgrün um. In diesem Zusammenhang ist zu ergänzen, dass Eistert und Mitarbeiter [2] bei der Synthese der Dehydroreduktone mit der doppelt-molaren Menge 1,4-Benzochinon arbeiteten, um so intermediär gebildetes Hydrochinon in Form des schwerlöslichen Chinhydrons aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Hesse [9a] erwähnte darüber hinaus, dass seine Redukton-Testreaktion auch mit anderen starken Reduktionsmitteln (d.h. Elektronendonatoren) erfolgt. Wie Winberg [10] in einem Patent beschrieb, bilden eine Reihe von $N,N,N',N'',N''',N''',N''''$ -octasubstituierten (= tertiären) Ethentetraminen mit zahlreichen Elektronen-Akzeptoren – darunter 1,2- und 1,4-Benzochinone sowie freies Indantrion **4h** – gemäss Schema 1 farbige ‘charge-transfer’ (CT)-Komplexe, die sogar isoliert werden konnten (Schema 3). Neben (1:1)- wurden auch (1:2)- und (1:3)-

Schema 3. CT-Komplexbildung zwischen tertiären Ethentetraminen als Elektronen-Donatoren und 1,2- und 1,4-Benzochinonen sowie 1H-Inden-1,2,3-trion (**4h**) als Elektronenakzeptoren nach Winberg [10]



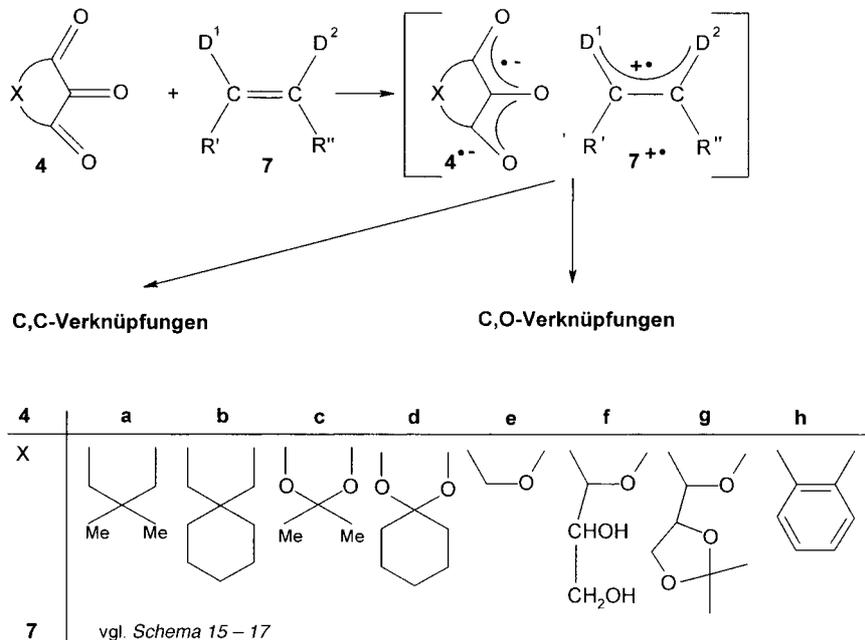
Komplexe erwähnt. Vor längerer Zeit hatten wir verschiedene Methoden zur Herstellung freier 1,2,3-Trione entwickelt und haben kürzlich deren Verhalten als Elektronenpaar- und als Ein-Elektronen-Akzeptoren studiert [1]. Als typische Elektronenpaar-Reaktion ist die Addition von H_2O ($IP = 12,6 \text{ eV}$) an die farbigen 1,2,3-Trione zunächst zu den farblosen (1:1)-Hydraten (*anti-Erlenmeyer-Produkte*) zu werten (Schema 4). Gelegentlich reagieren diese dann mit weiterem H_2O zu Dihydraten bzw. mit zwei weiteren Molekülen 1,2,3-Trion zu polycyclischen Acetal-Hemiacetal-Addukten [11]. Gemäss allgemeinem Lehrbuchwissen reagieren auch einfache Ketone mit H_2S entsprechend zu *O*-Hydro-*C*-Mercapto-Addukten, die je nach Struktur zu Thionen, 1,1-Dithiolen oder 1,3,5-Trithianen weiterreagieren können [12]. Demgegenüber werden aber vicinale Trione durch H_2S ($IP = 10,4 \text{ eV}$) zu *aci*-Reduktionen unter gleichzeitiger Bildung von elementarem Schwefel reduziert [13] (Schema 4). Eine Sonderstellung nimmt hier das Ninhydrin ein, das auf der Stufe des Produkts der Mono-*O*-hydrierung zum Hydrindantin dimerisiert (vgl. *Hantzsch-Formel* [14] und *Ruhemann-Formel* [15] für Hydrindantin) (Schema 4).

Schema 4. Nucleophile Addition von H_2O vs. Reduktion durch H_2S an der mittleren Carbonyl-Gruppe von cyclischen 1,2,3-Trionen



In dieser Arbeit wird über das Verhalten von ausgewählten cyclischen vicinalen Trionen **4**²⁾ mit En-1,2-dienen (*aci*-Reduktonen), 2-Alkoxy-en-1-olen, 1,2-Dialkoxyenen, En-1,2-diaminen und verwandten elektronenreichen Ethenen berichtet (Schema 5).

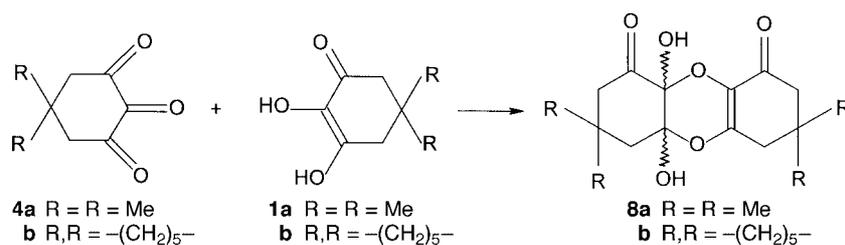
Schema 5. Reaktionen von einigen ausgewählten freien cyclischen vicinalen Tricarbonyl-Verbindungen **4** mit elektronenreichen Doppelbindungen ausgewählter Endiole (*aci*-Reduktone) **1**, 2-Alkoxy-en-1-ole **11** sowie 1,2-Dialkoxy-ene und Endiamine **7** ($D^1, D^2 = OH, OR, NR_2; R', R''$ vgl. Schema 15–17)



2. Ergebnisse. – 2.1. Umsetzungen von freien vicinalen Trionen **4** mit *aci*-Reduktonen **1** im Vergleich mit der Chinhydrin-Bildung [17] aus 1,4-Benzochinon und Hydrochinon (vgl. auch [3d]). Bei der Umsetzung der 5,5-dialkylierten Cyclohexan-1,2,3-trione **4a,b** mit ihren zugehörigen *aci*-Reduktonen **1a,b** wurden überraschend *keine* C,C-Verknüpfungs-Produkte gemäss der *Hantzsch*-Formel des Hydrindantins (vgl. Schema 4) mehr gefunden, sondern Dihydro-1,4-dioxine **8a,b** (Schema 6). Im Prinzip entsprechen **8a,b** der *Ruhemann*'schen Formel aus Schema 4, lediglich dass hier noch eine zweite Halbacetal-Bildung unter Ringschluss erfolgt ist. Für **8a,b** ist prinzipiell auch eine isomere Struktur mit 'trans'-ständigen Oxo-Gruppen denkbar (d.h. 1,6- statt 1,9-ständig), worauf nicht untersucht wurde. In einer früheren Arbeit [18] war von uns schon Oxomeldrumsäure **4c** mit 2-Hydroxydimedon (**1a**) umgesetzt worden. Dabei war das erste *unsymmetrische Hantzsch*-Glycol **9** mit zwei Sechsringen isoliert worden

²⁾ Eine aktuelle Zusammenfassung zu dieser Substanzklasse als effiziente Elektrophile und Elektronenpaar-Akzeptoren wurde kürzlich von *Rubin* und *Gleiter* [16] veröffentlicht, der Eigenschaft als *Ein*-Elektronen-Akzeptoren wurde jedoch keine Beachtung geschenkt.

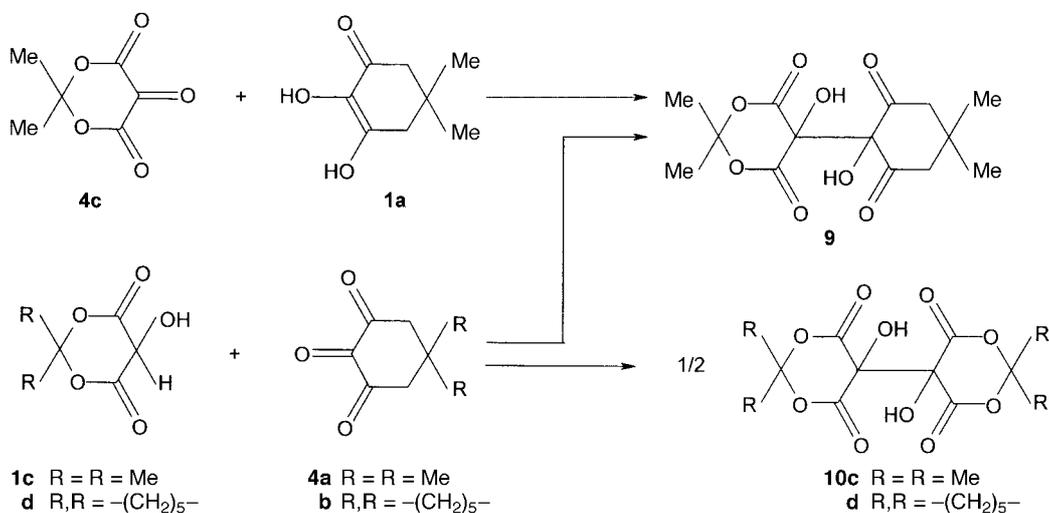
Schema 6. Reaktion 5,5-dialkylierter Cyclohexan-1,2,3-trione **4a,b** mit den jeweils zugehörigen aci-Reduktionen **1a,b**



(*Schema 7*). Es war hier von Interesse, ob **9** auch aus Hydroxymeldrumsäure **1c** (als Ketol) [19] und **4a** gebildet würde. Das war zwar der Fall, aber **9** entstand nur noch als Nebenprodukt, Hauptprodukt war das dem Hydrindantin bzw. Alloxantin strukturell verwandte *symmetrische* Glycol **10c** mit zwei Meldrumsäure-Fragmenten. Da sich mit den im Gemisch schlecht kristallisierenden Glycolen **9** und **10c** Trennprobleme ergaben, wurde die gleiche Umsetzung mit den analogen, wesentlich besser kristallisierenden Spiroverbindungen **4b** und **1d** durchgeführt. Das **9** analoge *unsymmetrische* Glycol entstand in diesem Fall nur noch als Verunreinigung, das *symmetrische* Glycol **10d** jedoch immer als Hauptprodukt, unabhängig vom Mengenverhältnis von **4b** zu **1d** bei der Herstellung; mit bester Ausbeute entstand es bei einem gewählten Mengenverhältnis von 1:2 (*Schema 7*).

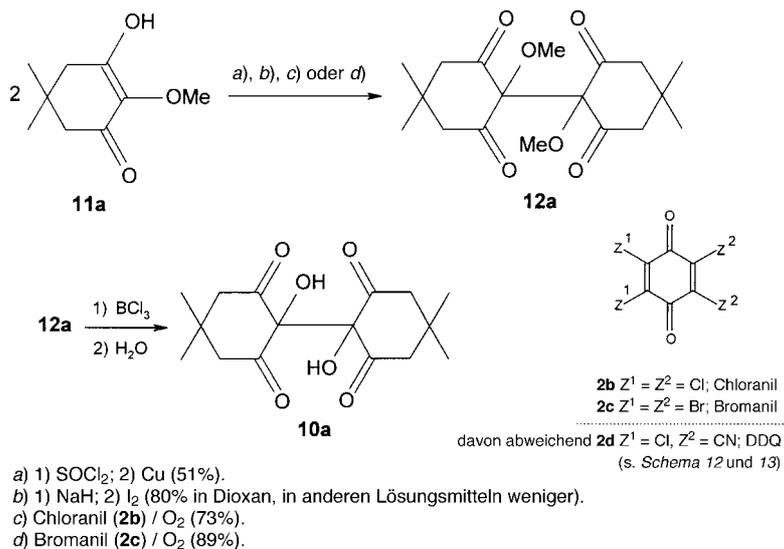
Die *symmetrischen* Glycole **10c,d** konnten aus den entsprechenden Hydroxy-Meldrumsäuren **1c,d** und Oxomeldrumsäuren **4c,d** nicht erhalten werden (vgl. [19]). Im Hinblick auf das unerwartete Auftreten der *Ruhemann*-verwandten Addukte **8a,b** (*Schema 6*) war von Interesse, ob das isomere *Hantzsch*-Glycol **10a** hier prinzipiell

Schema 7. Unsymmetrische Glycole durch A_s-Reaktionen, symmetrische Glycole durch oxidative Dimerisierungen bei Umsetzungen von Oxomeldrumsäuren mit 5-substituierten Cyclohexan-1,2,3-trionen

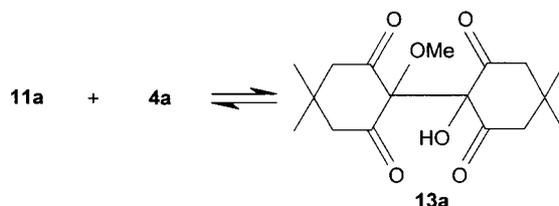


überhaupt existenzfähig ist. Aus diesem Grund wurde **10a** durch oxidative Dimerisierung des 2-*O*-Methyl-substituierten *aci*-Reduktions **11a** zum *symmetrischen* Glycol-Derivat **12a** und dessen simultaner zweifacher Ether-Spaltung hergestellt (Schema 8). Dabei war bei den *Methoden c* und *d* von Interesse, dass andere Chinone als **2b** und **2c** (z.B. DDQ (= 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon = 4,5-Dichloro-3,6-dioxycyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril; **2d**) oder *o*-Chinone, s. unten) für diese Oxidationen nicht geeignet waren. Ebenso führte die Umsetzung von **11a** mit Oxodimedon **4a** nicht zu **12a**, hier entstand nur das C,C-Additionsprodukt **13a** an die mittlere Carbonyl-Gruppe von **4a** (s. Kap. 2.2; Schema 9). Wie bei der Bildung der sog. 'Bisulfit-Verbindungen' führte diese Addition zu einem Reaktionsgleichgewicht, sodass das *symmetrische* Glycol **10a** durch Ether-Spaltung aus **13a** nicht erhalten werden konnte.

Schema 8. Unabhängige Synthese des formalen C,C-Dimeren **10a** des Monodehydrodimedon-Reduktions



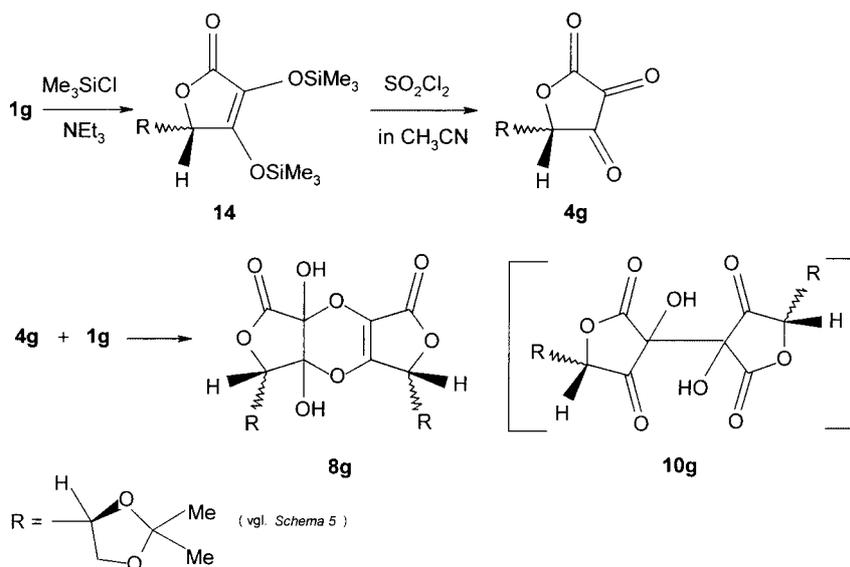
Schema 9. Reversible C,C-Verknüpfung bei der Addition von 2-Methoxydimedon-Reduktion **11a** an Oxodimedon **4a**



Der Monodehydroascorbinsäure (**1f**) kommt biologisch als Fänger für reaktive Radikale eine wichtige Bedeutung zu. Bei ihrer Dehydrierung würde sie spontan die Didehydroascorbinsäure **4g** liefern, wenn die OH-Gruppen der Seitenkette nicht zu direkten Halbacetal-Bildungen führen würden. Um die Reaktion des *aci*-Reduktions

L-Ascorbinsäure³⁾ (**1f**) mit dem zugehörigen freien vicinalen Trion-System in **4f** studieren zu können, wurde die glycolische Seitenkette zum Acetonid derivatisiert. Das bekannte Acetonid **1g**⁴⁾ der L-Ascorbinsäure [20] wurde über das 2,3-Di-*O*-silyl-Derivat **14** zunächst nach *Schema 10* in das vicinale Trion **4g** umgewandelt. Die Verbindungen **1g** und **4g** reagierten spontan miteinander, wobei aufgrund der Spektren (IR: α,β -ungesättigte Carbonyl-Gruppe; ¹H-NMR: 2 verschiedene OH-Signale) die Bildung von **8g** wahrscheinlicher als die von **10g** erscheint (*Schema 10*). In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass sich sukzessive Vakuumdestillation und Hydrolyse von **14** vorzüglich zur schnellen Reinigung grösserer Mengen von **1f** eignen.

Schema 10. Herstellung des Dimeren **8g** des Acetonids **4g** von Monodehydro-L-ascorbinsäure

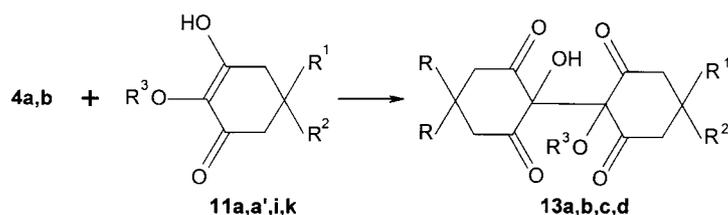


2.2. Umsetzungen von freien vicinalen Trionen **4** mit 2-*O*-Methyl-substituierten *aci*-Reduktonen **11**. In *Schema 9* wurde schon gezeigt, dass bei 2-Methoxydimedon (**11a**) nur Addition an **4a** zum Monomethoxy-Derivat **13a** des symmetrischen Glycols **10a**, aber keine dimerisierende Oxidation zu **12a** mehr erfolgte. Auch in anderen Fällen wurden nur die Addukte **13b**, **13c** und **13d** erhalten (*Schema 11*).

2.3. Umsetzungen von 2-*O*-Alkyl-substituierten *aci*-Reduktonen mit Chinonen zum Reaktionsvergleich. Ein Vergleich der vicinalen Trione mit Chinonen als Oxidationsmittel zeigte bereits, dass 2-*O*-Alkyl-substituierte *aci*-Reduktone **11** mit diesen nicht mehr wie in *Schema 8* (*Methoden c* und *d*) zu den symmetrischen Di-*O*-alkylglycolen **12** reagierten. In allen untersuchten Fällen zeigten nur die Tetrahalogen-1,4-chinone Chloranil (**2b**) und Bromanil (**2c**) diese Reaktion. In den meisten der untersuchten Fälle reagierte auch DDQ (**2d**) entsprechend, ausgenommen aber mit **11a**. In diesem

³⁾ Für eine Übersicht über industrielle Synthese, Oxidation und Derivate von Ascorbinsäure, s. [5f].

⁴⁾ Synthese in dieser Arbeit nach [20a]; zur Herstellungsmöglichkeit in quantitativer Ausbeute, s. [20c]; zu den Ascorbinsäure-acetalen als anti-Nitrosamin-Agentien bei der Speck-Konservierung, s. [20b].

Schema 11. Herstellung von Monoalkoxy-Derivaten **13** symmetrischer und unsymmetrischer [1,1'-Bicyclohexyl]-diole

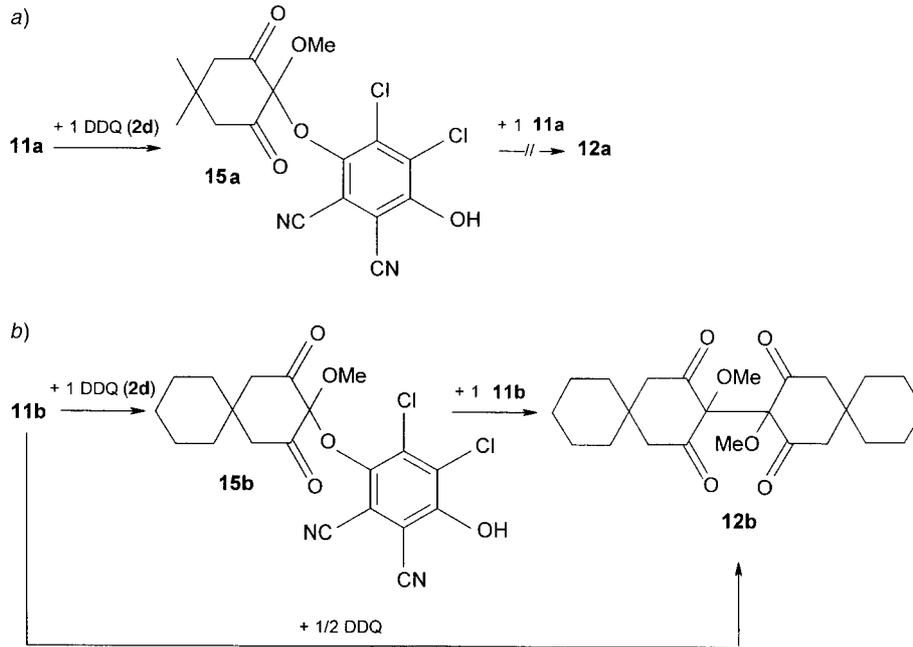
| 4 | 11 | 13 | R | R | R ¹ | R ² | R ³ | Anmerkung |
|-----|----|----|------------------------------------|----|----------------|----------------|--------------------|---|
| (a) | a | a | Me | Me | Me | Me | Me | vgl. Schema 9 |
| a | a' | b | Me | Me | Me | Me | CH ₂ Ph | 11a' : Benzylether statt Methyl ether 11a |
| a | i | c | Me | Me | Me | H | Me | 11i vgl. Schema 14 |
| b | k | d | –(CH ₂) ₅ – | | H | H | Me | 11k vgl. Schema 14 |

Fall entstand das C,O-Additionsprodukt **15a** als gemischtes aliphatisch-aromatisches 2-Acetal des vicinalen Trions **4a**. Während sich Analoga zu **15** (z.B. **15b**) mit weiterem **11** zu *symmetrischen* Di-O-alkylglycolen **12** umsetzen liessen, reagierte **15a** nicht mehr auf diese Weise. *Unsymmetrische* Di-O-alkylglycole liessen sich jedoch auf diese Weise auch nicht herstellen, was für eine reduktive anstelle einer nucleophilen Substitution spricht (Schema 12).

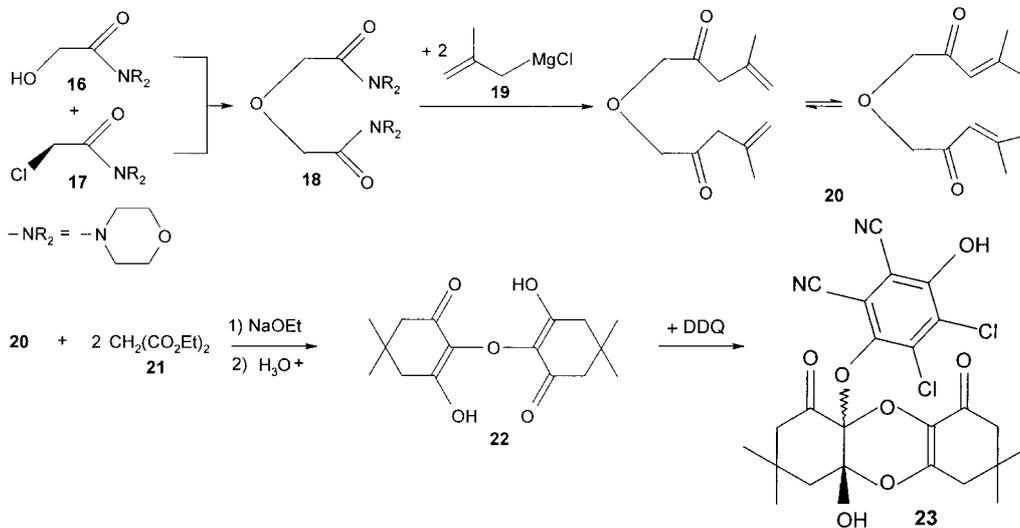
Als besonderes 2-O-Alkyl-substituiertes *aci*-Redukton wurde auch das formale *symmetrische aci*-Redukton-‘anhydrid’ **22** auf einem der Dimedon-Synthese verwandten Weg gemäss Schema 13 erzeugt. Die Umsetzung von **22** mit DDQ (**2d**) verlief analog Schema 12 mit der Besonderheit, dass nur eine Hälfte des Moleküls mit DDQ (**2d**) reagierte, während sich die zweite durch Halbacetal-Bildung zum Dihydro-1,4-dioxin **23** weiterem Angriff entzog. Diese Dihydrodioxin-Bildung erfolgte analog der von **8a,b** in Schema 6. Dihydrobenzo[1,4]dioxine **25** mit vergleichbarer Struktur zu **23** entstanden aus 2-O-Alkyl-substituierten *aci*-Reduktonen **11** und den Tetrahalogen-1,2-benzochinonen **24** (Schema 14).

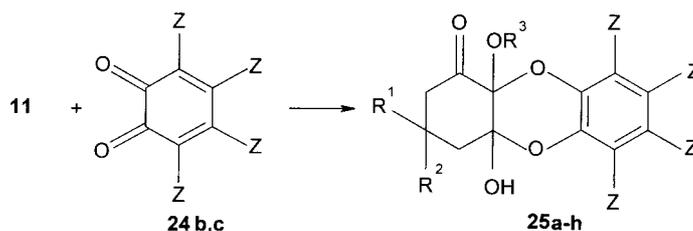
2.4. Umsetzungen von vicinalen Trionen **4** mit Tetraethoxyethylen (**7a**). Verbindung **7a** ist ein *symmetrisches* Bis-keten-acetal und zählt damit zu den elektronenreichen, aber relativ unpolaren Doppelbindungen. Während ein polares Keten-acetal an der mittleren Carbonyl-Gruppe von **4g** zu einem Spirooxetan cycloaddierte, addierte sich das niedere Methyl-Homologe von **7a** über eine formale Hetero-Diels-Alder-Cycloaddition zu einem Dihydro-1,4-dioxin mit Orthoester-Struktur [21]. In völliger Analogie reagierte **7a** mit 2-Oxidimedon **4a** und 1*H*-inden-1,2,3-trion (**4h**) zu den Dihydro-1,4-dioxinen **26** (Schema 15). Die Umsetzung mit **4a** in CH₂Cl₂ verlief dabei stark exotherm unter Entfärbung des roten **4a**, während **7a** und **4h** unverdünnt 1 h auf 80–90° erwärmt werden mussten, bis kein **4h** mehr nachweisbar war. Die Dihydrodioxine **26** waren als Orthooxalate äusserst empfindlich gegen Feuchtigkeit und wurden dabei spontan zur *aci*-Redukton-Stufe – im Fall von **26h** in Gegenwart von Luftsauerstoff zum Hydrindantin – hydrolysiert.

Schema 12. a) (1:1)-Addukt-Bildung von DDQ (2d) mit 11a unter C,O-Verknüpfung unabhängig vom Molverhältnis; b) (1:1)-Addukt-Bildung von 2d mit 11b abhängig vom Molverhältnis sowie Bildung von 12b durch reduktive Dimerisierung von 15b durch 11b bzw. durch direkte oxidative Dimerisierung von 11b durch 2d

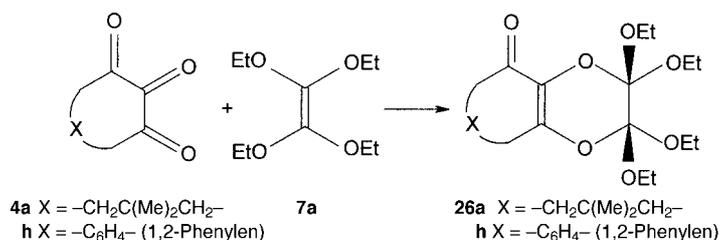


Schema 13. Synthese von formalem 2,2'-Dimedon-'anhydrid' 22 und Bildung des Monoaddukts 23 von 2d und 22



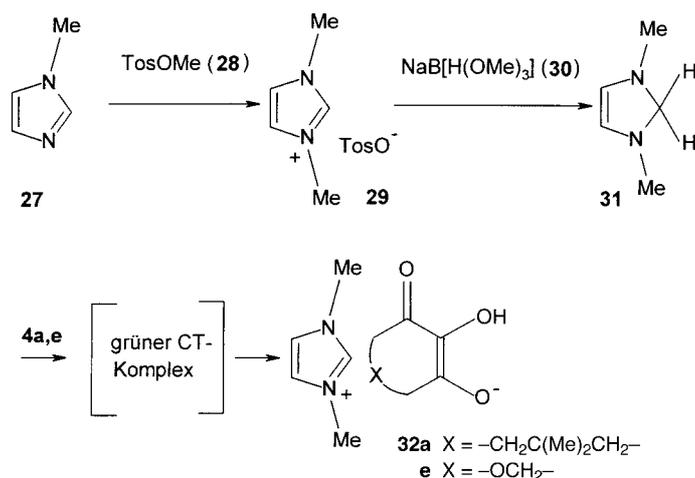
Schema 14. Bildung von Dihydrobenzo[1,4]dioxinen **25** aus 2-O-Alkyl-substituierten *aci*-Reduktonen **11** und Tetrahalogen-1,2-benzochinonen **24b,c**


| 25 | 11 + 24 | R ¹ | R ² | R ³ | Z | Anmerkung |
|----|---------|----------------|----------------|--------------------|----|--|
| a | a b | Me | Me | Me | Cl | } 11i , 11j , 11k in Ergänzung zu <i>Schema 5</i> |
| b | i b | Me | H | Me | Cl | |
| c | j b | Ph | H | Me | Cl | |
| d | k b | H | H | Me | Cl | |
| e | a c | Me | Me | Me | Br | } 11i' : Benzylether statt Methylether 11i |
| f | i' c | Me | H | CH ₂ Ph | Br | |
| g | j c | Ph | H | Me | Br | |
| h | k c | H | H | Me | Br | |

 Schema 15. Dihydro-1,4-dioxine **26a,h** durch Hetero-Diels-Alder-Cycloaddition der cyclischen 1,2,3-Trione **4a,h** mit Tetraethoxyethylen (**7a**)


2.5. Umsetzungen von vicinalen Trionen **4** mit dem 'präaromatischen' *En*-1,2-diamin **31** bzw. dem zu **7a** analogen **7b**. Das 'präaromatische' *En*-1,2-diamin **31** wurde aus 1*H*-1-Methylimidazol (**27**) durch Methylierung mit Methyl-*p*-toluolsulfonat (**28**) zum heteroaromatischen Imidazolium-Salz **29** und anschließende Reduktion mit Natrium-trimethoxyborhydrid (**30**) hergestellt (*Schema 16*). Lösungen von **31** reagierten mit **4a** schon bei -65° unter kurzzeitigem Auftreten einer grünen CT-Farbe, mit **4e** bei -50° schon spontan unter Bildung der salzartigen Imidazolium-(*aci*-reduktionate) **32** (*Schema 16*). Die isolierten farblosen Salze waren so hygroskopisch und O₂-empfindlich, dass keine vernünftigen Elementaranalysen bestimmt werden konnten. Beim Versetzen mit Säure konnten aus **32** die freien *aci*-Reduktone erhalten werden. Im Gegensatz zum Tetraethoxyethylen (**7a**), das mit vicinalen Trionen im Verhältnis 1:1 reagierte, erfolgte die Umsetzung des tertiären Ethylentetramins **7b** (1,1',3,3'-Tetra-phenyl-2,2'-bis[imidazolidinyliden] oder dimeres 'Wanzlicks Carben' [22]) im Verhält-

Schema 16. Synthese der Endiamins **31** und Redox-Reaktion zwischen **31** und den 1,2,3-Trionen **4a,e** über CT-Komplexe zu den Imidazolium-(aci-reduktionaten) **32a,e**

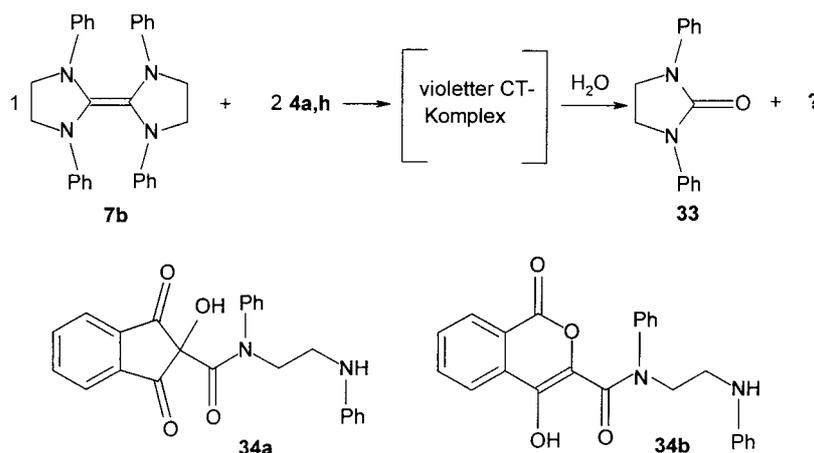


nis 1:2, wobei in Lösung schon bei -70° violette CT-Färbungen auftraten. Tetramin **7b** wurde durch die vicinalen Trione oxidativ gespalten, als ein Spaltstück konnte 1,3-Diphenylimidazolidin-2-on (**33**) isoliert werden, das zweite war jedoch so Feuchtigkeits- und Sauerstoff-empfindlich, dass nur im Fall der Umsetzung mit **4h** ein Folgeprodukt rein isoliert werden konnte (*Schema 17*). Bei Einsatz von **4h** wurde ein braunes Reaktionsprodukt ($> 90\%$) isoliert, aus dem nach wiederholtem Umkristallisieren an der Luft gelbe Kristalle (12%) erhalten wurden, denen zunächst die Struktur des ringgespaltenen Produkts **34a** zugeordnet wurde. Da es jedoch mit FeCl_3 in MeOH eine recht beständige Grünfärbung zeigte, dürfte die isomere Struktur eines 1-Naphthol-Analogons **34b** wahrscheinlicher sein. Bezüglich der ringgeöffneten Imidazolidin-Molekülhälfte waren die Spektren jedoch eindeutig.

3. Diskussion der Ergebnisse. – Die Chemie vicinaler Trione und ihrer Dihydro-Vorstufen (= *aci*-Reduktone) ist durch den Ablauf polarer Reaktionen einerseits (z.B. Hydratisierung der vicinalen Trione zu *anti-Erlenmeyer*-Produkten entsprechend *Schema 4* oder $\text{p}K_a$ -Werte und nucleophile Reaktivität der Ascorbinsäure [23]) sowie durch den Ablauf von Redox-Reaktionen (CT-Komplex- und Radikationenpaarbildung neben intermediärer Bildung von Radikal- oder Ionenpaaren) andererseits (vgl. *Schema 2, 16* und *17*) gekennzeichnet. In einer für den Mechanismus der Reaktion des *aci*-Reduktions Ascorbinsäure **1f** mit seinem zugehörigen Didehydro-Produkt als vicinales Trion **4f** wichtigen Mitteilung [24a] (s. auch [5f][24b,c,d]) wird berichtet, dass (gemäss *Schema 2*) die Monodehydroascorbinsäure (MDA) als Radikalpaar gebildet wird (anstelle eines Nucleophil-Addukts des Endiols an die besonders elektrophile mittlere Carbonyl-Gruppe des vicinalen Trions gemäss *Schema 7*). Diese Reaktion ist analog zur Vorstufe der Bildung von Chinhydron aus **2a** und **6a** zu sehen.

Untersuchungen der Wechselwirkungen beliebiger Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren (EDA-Komplexe, CT-Farben) wurden schon vor langer Zeit von *Mulliken* [25] beschrieben. Im Zusammenhang damit und den Ergebnissen dieser

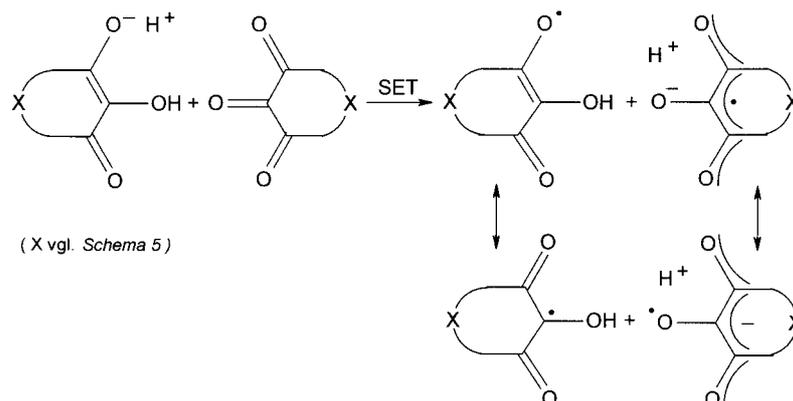
Schema 17. Redox-Reaktion zwischen dimerem ‘Wanzlicks Carben’ **7b** und den 1,2,3-Trionen **4a,h** über CT-Komplexe und mögliche Heteroring-geöffnete Produkte **34** aus **4h** und **7b**



Arbeit ist auch die Feststellung wichtig: „Enolate reduzieren (sogar!) Dione durch Elektronen-Transfer zu Semidionen [26]“. Aufgrund ihrer Acidität als hydroxyvinylige Carbonsäuren, die bei den 5- und 6-Ring-Derivaten in der Regel grösser als die der Essigsäure ist, liegen die *aci*-Reduktionen (und ihre 2-*O*-Alkyl-Derivate) im neutral-wässrigem Medium schon als Enolate vor. Entsprechend können diese dann mit vicinalen Trionen über SET (vgl. *Schema 1*) Semitrione liefern (*Schema 18*).

Diese Zwischenstufen der Monooxidation von *aci*-Reduktionen **1** bzw. der Monohydrierung der vicinalen Trione **4** erfüllen die Kriterien für einen altbekannten Radikal-Stabilisierungseffekt in der organischen Chemie, der zunächst ‘Push-Pull’-Stabilisierung (*Balaban* 1971), dann Mero-Stabilisierung (*Katritzky* 1974) und letztlich captodativer Substituenten-Effekt (*Viehe* 1978 [27]) bezeichnet wurde. Historisch gesehen dürfte dieser Effekt lange Zeit unerkannt zur Herstellung von Indigo durch Luftoxidation von Indoxyl (*Heumann*’sche Synthesen ab 1890) praktisch genutzt worden sein (*Schema 19*). Der captodative Effekt wurde in mehreren Übersichtsartikeln beschrieben [28] und in diesen Arbeiten renommierten Organikern für ‘nützliche Diskussionen und kritische Kommentare’ Dank gesagt. Trotzdem erfordern diese Zusammenfassungen Kritik: Obwohl aus der Chemie der dreifach substituierten C-Radikale bekannt ist, dass diese als σ -Radikale (d.h. überwiegend sp^3 -hybridisierte C-Radikale) oder als π -Radikale (d.h. überwiegend sp^2 -hybridisierte C-Radikale) vorkommen können, gaben obige Übersichtsartikel keine konkreten Hinweise auf die Konfiguration der C-Radikale mit captodativer Substitution. Zwar erwähnte die letzte Übersicht (s. [28d], dort S. 133): “Even though the central carbon atoms may be of different hybridization and charge character being therefore of different effective negativity, more or less general substituent scales can nevertheless be defined”; konkrete Sachpunkte wurden jedoch nicht angesprochen. In der Kohlenstoff-Radikalchemie wird dem Methyl-Radikal (infolge pyramidalen Inversion) eine *planare* (d.h. überwiegend sp^2 -) Struktur zugeordnet, dem *tert*-Butyl-Radikal mit seiner gegenüber dem Methyl-Radikal bekannten Radikal-Stabilisierung über Hyperkonjugation jedoch

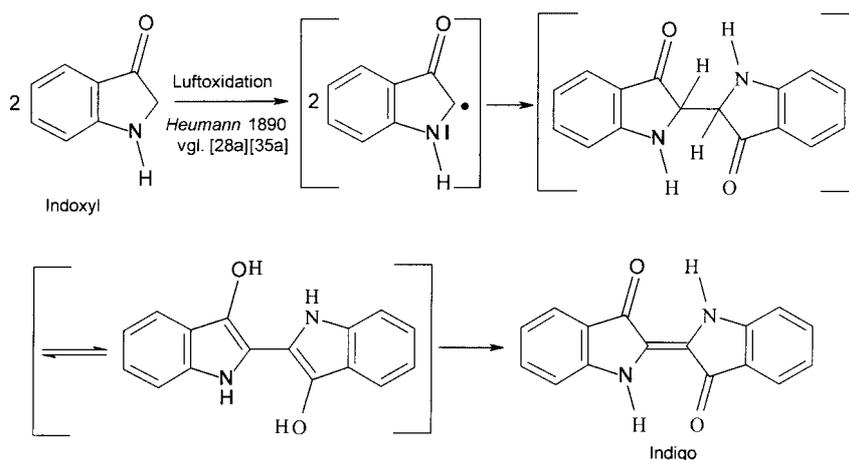
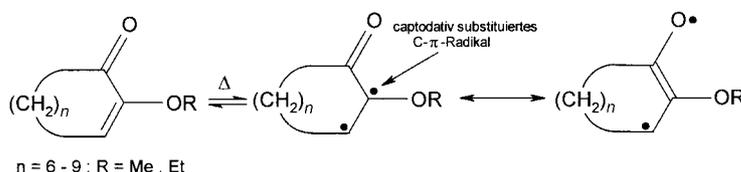
Schema 18. SET-Reaktionen zwischen 1,2,3-Trionen und ihren zugehörigen aci-Reduktionen



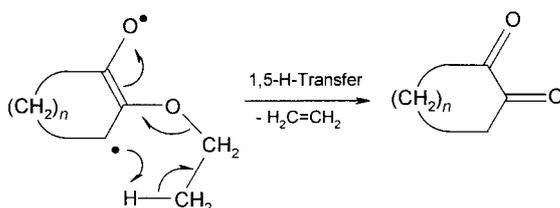
eine *pyramidale* (d.h. überwiegend eine sp^3 -) Struktur [29]. Bei der Behandlung unterschiedlich substituierter C-Radikale fehlt ein Hinweis darauf, dass bei Substitution durch elektronegative RO-Substituenten (ebenso wie bei noch elektronegativerer F-Substitution) das radikalische C-Atom pyramidalisiert wird [30]. Prinzipiell läuft dieser Pyramidalisierungseffekt einem Konjugationseffekt über ein längeres π -Elektronensystem entgegen, weswegen mit einem synergetischen Effekt von RO-Gruppen als Donor über das Radikal-C-Atom hinweg zu einem geeigneten Akzeptor als 'captor' nur dann zu rechnen ist, wenn der Energiegewinn durch Mesomerie den Pyramidalisierungseffekt kompensiert. Auf Grundlage dieser Details hätten in der Vergangenheit verwirrende Diskussionen pro oder contra synergetischen Effekt vermieden werden können. Insbesondere ist im Zusammenhang mit dem Indigo-Chromophor die Bildung eines captodativ stabilisierten doppelten π -Radikals von Interesse [31]. Gemäss der HMO-Theorie wird dabei nach *Klessinger* der π -Anteil der zentralen (C=C)-Bindung infolge Anhebung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO durch *Anregung mit sichtbarem Licht* entkoppelt. Vom heutigen Kenntnisstand her würden wir ein früheres Ergebnis unserer Arbeitsgruppe von 1969 [32] als eine verwandte *thermische* Entkopplung des π -Anteils einer (C=C)-Bindung (*Schema 20*) unter Bildung eines captodativ substituierten π -Radikals und eines zur 1,5-H-Verschiebung befähigten σ -Radikals interpretieren. Im Hinblick auf den Grenzfall captodative Substitution und captodative Stabilisierung ist es erstaunlich, dass die sog. 'Reorganisationsenergie' [33], die ein Mass für das Erreichen des Übergangszustands ist, in die theoretischen Betrachtungen nicht einbezogen wurde. Im Zusammenhang mit dem Indigo-Chromophor ist auch die Arbeit von *Bordwell* und *Lynch* [34] über Mesomerie-stabilisierte Phenacyl/Enoxy-Radikale (als Verwandte der Phenoxy-Radikale) von Interesse, selbst wenn diese nicht auf ungeteilte Zustimmung stiess (s. [28d], dort S. 184): 'The separation and different interpretation of the terms synergetic (synergistic) and captodative by these authors seems rather artificial and does not follow the intention of *Viehe*.' Ergänzend zu den Ergebnissen von *Bordwell* und *Lynch* sollte hier lediglich erwähnt werden, dass α -Acyl- α -alkoxy-C-Radikale⁵⁾ nicht

⁵⁾ Für eine Übersicht über α -Acyl-C-Radikale, s. [35].

Schema 19. Captodativ-substituierte Radikal-Zwischenstufen (vgl. [28a][35a]) während der letzten Stufe der Indoxyl-Oxidation bei den Heumann'schen Indigo-Synthesen


 Schema 20. Cyclische 1-Acyl-1-enol-ether als geeignete Vorstufen für die Bildung von captodativ-substituierten C- π -Radikalen bei der Thermolyse?


Beim Versuch der Destillation der cyclischen Mono-enolether von 1,2-Diketonen mit R = Et trat schon im Ölpumpenvakuum thermische Fragmentierung nach dem Schema einer radikalischen 1,5-H-Verschiebung auf [32]:

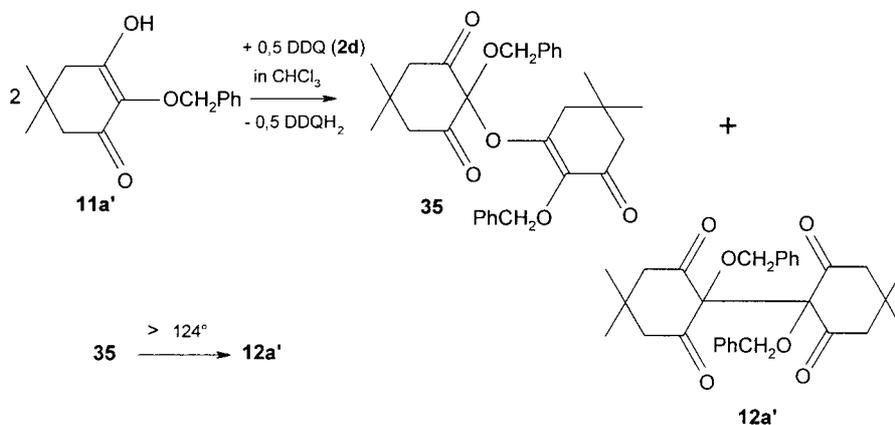


unbedingt in Mesomerie mit ihren isomeren Enoxy-Radikalen stehen müssen, wenn eine zusätzliche Stabilisierung der (C=C)-Bindung innerhalb eines konjugierten Systems nicht gegeben ist. So haben *Mattay* und Mitarbeiter [36] Untersuchungen an *chiralen* α -Acyl- α -alkoxy-C-Radikalen durchgeführt.

Auf den Ausgangspunkt zurückkommend, stellen Monodehydro-reduktone, die nach *Viehe* prinzipiell als dicaptodative C-Radikale einzuordnen sind, mit MDA das biologisch wichtigste captodativ stabilisierte Radikal (als Fänger für schädliche reaktive Radikale) [5f]. Erstaunlicherweise wird dieses wichtige, sog. harmlose

Radikal in keiner der Übersichten über die captodative Substitution [28] benannt, im Gegenteil wird noch 1990 (s. [28d], dort S. 142) erwähnt: ‘Poly-substituted radicals. In these cases no additivity of substituent effects is found.’ Ergänzend zu den Monodehydro-Reduktionen, zu denen MDA gehört, ist zu erwähnen, dass in der Vergangenheit durch H₂S- oder Ascorbinsäure-Reduktion aus Ninhydrin Hydrindantin [15] und aus Alloxan Alloxantin [37] hergestellt wurden; das Dimere des MDA-Acetonids (vgl. *Schema 10*) wurde analog gebildet. Da die captodative Stabilisierung ein rein π -elektronischer Effekt ist, müssen hierzu zuerst die strukturellen Voraussetzungen gegeben sein. Dies ist für die hier untersuchten Systeme mit ihren ‘starrten’ Fünf- und Sechsringen der Fall, sodass bei den in Frage kommenden Radikal-Zwischenstufen von Mesomerie-stabilisierten Enoxy/Acyl-C- π -Radikalen ausgegangen wird. Diese sind die aliphatischen Analoga zu Phenoxy-Radikalen, deren C,C- und C,O-Verknüpfungsreaktionen wohlbekannt sind [38]. Während die radikalischen C,C-Verknüpfungen bei der Oxidation der 2-O-Alkyl-substituierten *aci*-Reduktone unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen auftraten (vgl. *Schema 8*), konnten hier C,O-Verknüpfungen wie bei den Phenoxy-Radikalen [38] nur an zwei Beispielen gefunden werden. So lieferte **11a'** (vgl. *Schema 11*) bei einer Umsetzung mit der halbmolaren Menge DDQ (**2d**) in siedendem abs. CH₂Cl₂ das C,C-Dimere **12a'** und als kinetisch kontrolliertes Produkt das C,O-Dimere **35** im Verhältnis 1:1 nebeneinander (*Schema 21*). Die IR-Spektren (*Fig. 1*) und die ¹H-NMR-Spektren (*Fig. 2*) wiesen die zu erwartenden markanten Unterschiede auf. Thermoanalytisch (*Fus-O-mat*, *Heraeus*, Hanau) konnte beobachtet werden, wie sich das C,O-Dimere **35** >124° exotherm in das thermodynamisch stabilere C,C-Dimere umlagerte. Die Nichtreproduzierbarkeit dieses nur einmal erhaltenen experimentellen Befundes konnte nicht geklärt werden, bei Wiederholungen dieses Experiments unter gleichen oder abgewandelten Versuchsbedingungen wurde danach immer nur noch die Bildung des C,C-Dimeren **12a'** beobachtet. Eine entsprechende, ebenfalls nicht reproduzierbare Bildung des C,O-Dimeren neben dem C,C-Dimeren – in diesem Falle in siedendem abs. CHCl₃ – wurde

Schema 21. Bildung von C,O- und C,C-Dimeren aus Enoxy-Radikalen bei der Dehydrierung von 2-(Benzyloxy)dimedon **11a'** mit DDQ (**2d**)



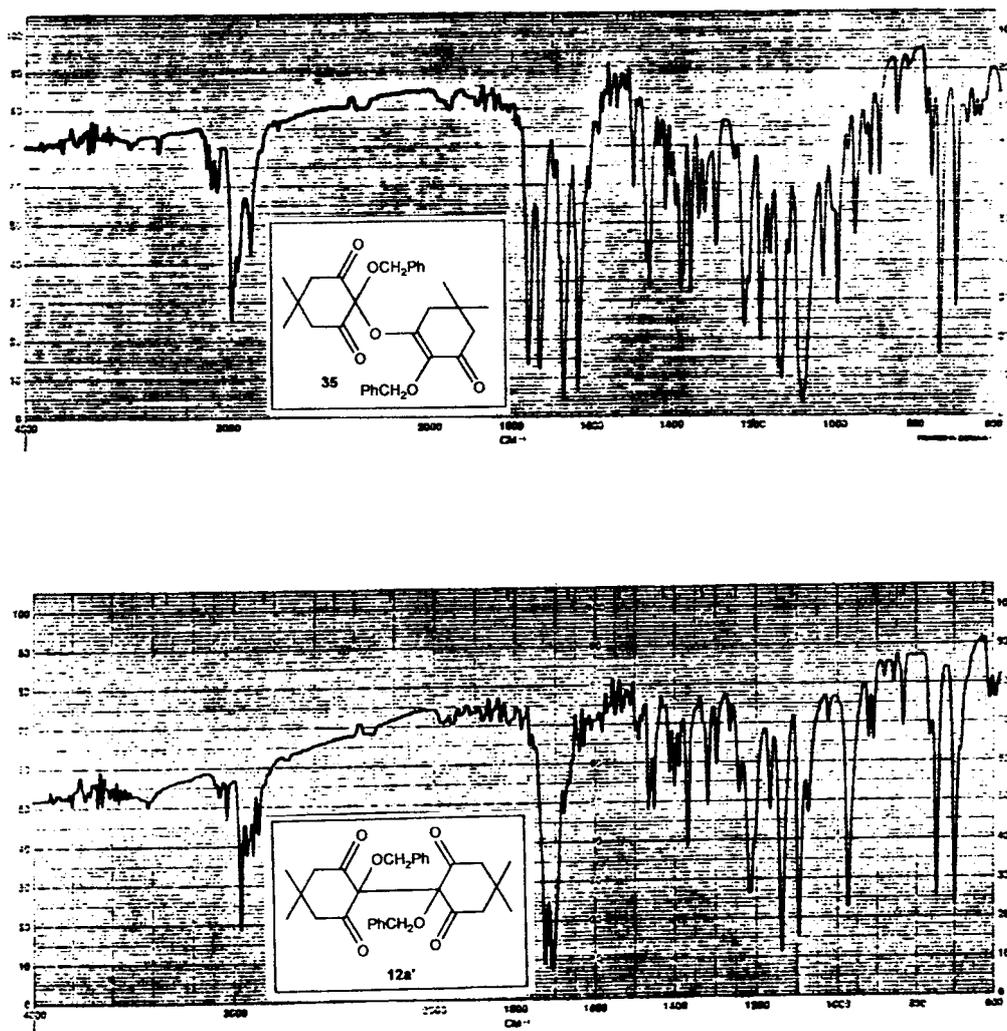


Fig. 1. IR-Spektren (KBr) der C,O- und C,C-Enoxy/Diacyl-alkoxy-Dimeren **35** und **12a**

bei der Oxidation von 2-(Benzyloxy)cyclohexan-1,3-dion (analog *Formel 11k* in *Schema 14*, mit $R^3 = \text{PhCH}_2$ anstatt Me) gemacht⁶⁾. In diesem Fall lagerte sich aber das C,O-Dimere beim Erhitzen nicht mehr in das C,C-Dimere um, bei $>200^\circ$ trat Zersetzung auf. Auch die oxidativen Dimerisierungen von **11a** mit den Tetrahalogen-1,4-benzochinonen **2b,c** in CHCl_3 (vgl. *Schema 8*, *Methoden c* und *d*) zum C,C-Dimeren **12a** zeigten einen unerwarteten Verlauf. Die Reaktionen verliefen relativ langsam und

⁶⁾ Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser C,O- und C,C-Dimeren sind den in *Fig. 1* bzw. *2* abgebildeten sehr ähnlich.

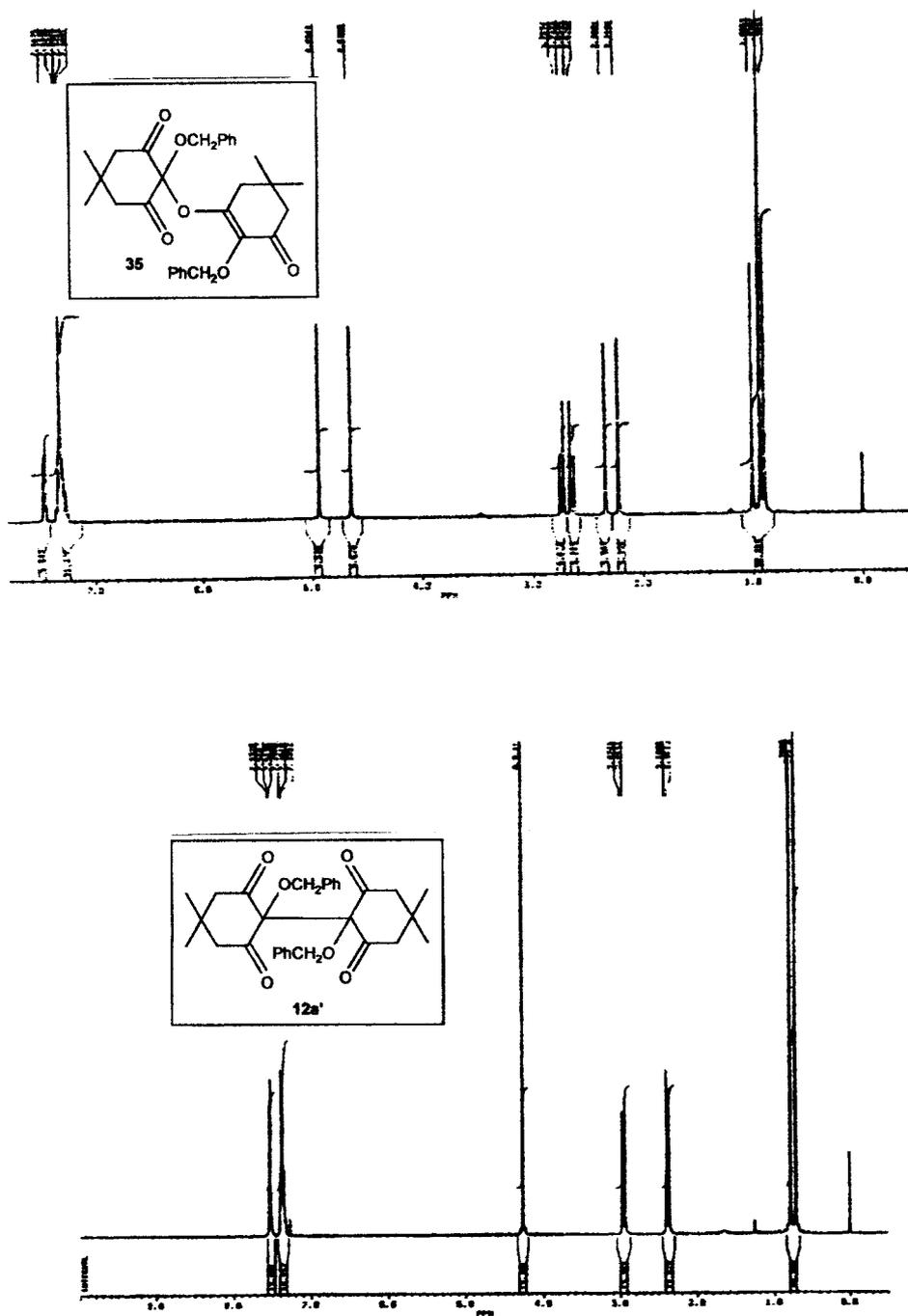


Fig. 2. ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) der C,O- und C,C-Enoxy/Diacyl-alkoxy-alkyl-Dimeren 35 und 12a'

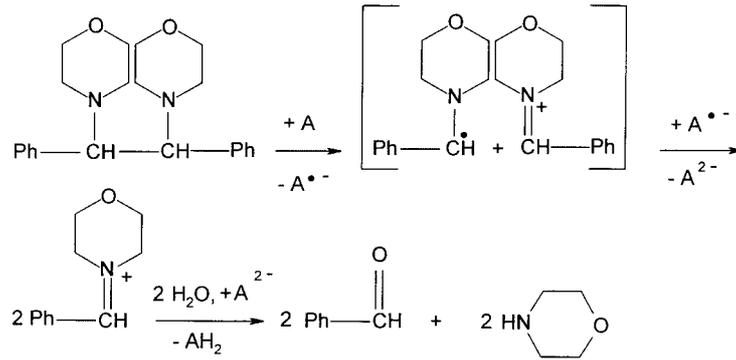
nur in Gegenwart von Luftsauerstoff, die eingesetzten Chinone wurden danach wieder nahezu quantitativ zurückgewonnen, die zugehörigen Hydrochinone entstanden nicht. Obwohl diesen Chinonen somit nur die Eigenschaft eines Katalysators zukam, reichte eine 1/10-molare Menge bei 4 h Kochen in CHCl_3 nicht aus, um einen nennenswerten Umsatz zu bewirken. Bei Einsatz molarer Mengen trat jedoch sofortige Reaktion ein.

Zusammenfassend kann zu den bisher besprochenen Beispielen die Aussage getroffen werden, dass die C,C-Verknüpfungen sowohl über polare Nucleophil-Elektrophil-Wechselwirkungen (vgl. *Schemata 6, 9 und 11*) als auch infolge von Redox-Reaktionen über Radikal-Kombinationen möglich sind. Entstehen bei der Umsetzung von *aci*-Reduktonen **1** mit vicinalen Trionen **4**, die sich im Molekülgerüst voneinander unterscheiden, symmetrische C,C-Verknüpfungsprodukte, so scheidet die direkte nucleophile Addition des Redukton-Enols an die elektrophile mittlere 1,2,3-Trion-Carbonyl-Gruppe aus, wie diese als solche schon früher bei der Addition von Dimedon-Redukton an Oxomeldrumsäure [18] beschrieben worden war. Entsprechende eindeutige Aussagen zu den C,O-Verknüpfungen lassen sich nicht machen.

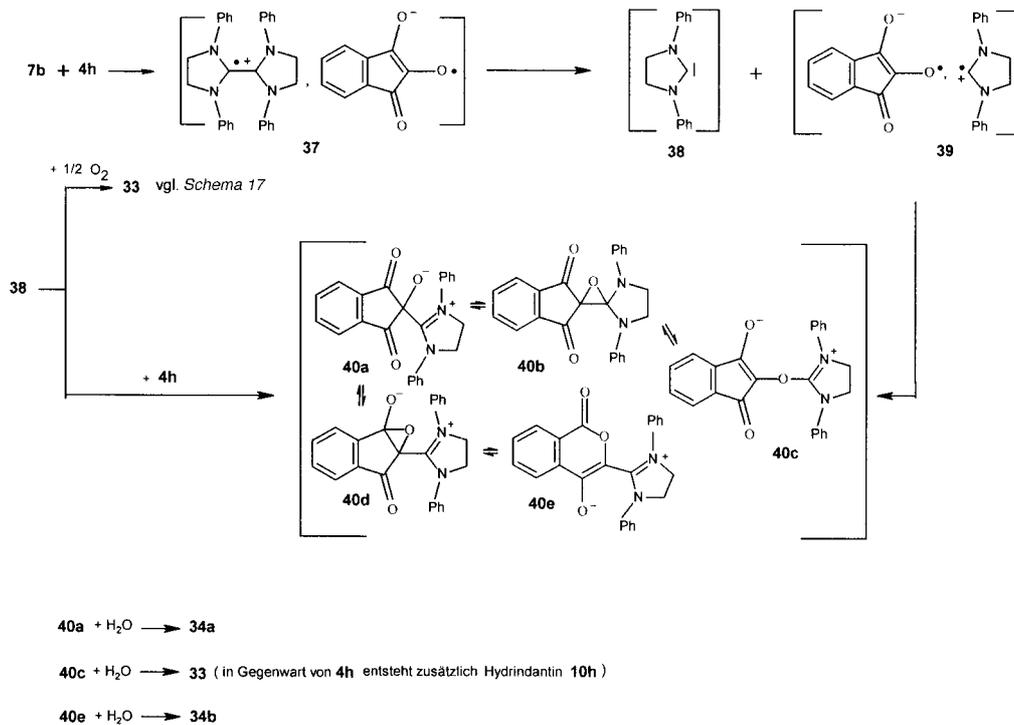
Diels-Alder-Reaktionen, die über vorgelagerte CT-Komplexe ablaufen können, sind auch schon an anderen Beispielen beobachtet worden [39]. Bei vicinalen Trionen werden solche [4 + 2]-Cycloadditionen (vgl. *Schemata 3, 5 und 15*) erst nach SET vom elektronenreichen Doppelbindungssystem unter Umpolung eines Carbonyl-O-Atoms möglich (vgl. [40]). Ohne Umpolung reagiert sonst die mittlere Carbonyl-Gruppe allein als Dienophil [41a,b]. Photocycloaddition von Biacetyl (= Butan-2,3-dion) als 1,2-Dion an elektronenreiches 1,2-Dimethoxyethylen liefert nur [2 + 2]-Addukte [41c]. Das Dimere von ‘Wanzlicks Carben’ (*Schema 17*) zeigt keine Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion mehr, weil die schon im Neutramolekül thermisch leicht spaltbare zentrale (C=C)-Bindung [22] nach Oxidation zum Radikal-Kation offenbar eine sofortige Spaltung erfährt⁷⁾. Eine zu der vermuteten (C=C)-Bindungsspaltung (*Schema 17*) analoge (C–C)- σ -Spaltung [43] ist in *Schema 22* wiedergegeben). Im abschliessendem *Schema 23* wird der Versuch gemacht, die experimentellen Ergebnisse aus *Schema 17* mit *Formel 1* in Einklang zu bringen. Zunächst wird aufgrund der violetten Färbung die Bildung eines CT-Komplexes aus **7b** und **4h** angenommen. Entsprechende Komplexe aus verwandten tertiären Ethylentetraminen mit **4h** konnten sogar in Substanz isoliert werden [10] (vgl. *Schema 3*). Die Fragmentierung von **7b** über sein Radikal-Kation wird in Analogie zu *Schema 22* gesehen. Dabei gebildetes ‘Wanzlicks Carben’ **38** kann dann sowohl mit Luftsauerstoff zum Harnstoff-Derivat **33** als auch mit weiterem **4h** in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit zu **34a** oder **34b** reagieren. Nach Elektronen-Rücktransfer (BET) ergibt sich für das Radikal-Ionen-Paar **39** die gleiche Reaktionsmöglichkeit neben einer direkten Wechselwirkung (*Schema 23*).

Wie die CT-Komplex-Bildung bei der Umsetzung des Endiamins **31** mit den vicinalen Trionen **4a,e** ausweist (*Schema 16*), läuft auch in diesen Fällen eine Redox-Reaktion über einen primären SET ab, eine Hydrid-Übertragung (d.h. eine Addition von Hydrid als Nucleophil an ein ebenfalls nucleophiles Carbonyl-O-Atom) wäre hier ebensowenig realistisch wie bei der Erzeugung von **31** aus dem 1,3-Dimethyl-1H

⁷⁾ Vgl. dazu ‘A New Method in Radical Chemistry: Generation of Radicals by Photo-Induced Electron Transfer and Fragmentation of the Radical Cation’ [42] (dort auf S. 600: ‘Oxidative Fragmentation of σ Bonds’).

Schema 22. Oxidative (C–C)- σ -Spaltung nach Kellert und Whitten [43]

imidazolium-(*p*-toluolsulfonat) **29**. Letzteres reagierte zwar mit NaH unter Bildung von Natrium-(*p*-toluolsulfonat), **31** entstand dabei jedoch ebensowenig wie bei der Umsetzung von **29** mit NaBH₄. Erst die Komplexbildung der harten Base Hydrid mit Borsäure-trimethylester zur weichen Base Trimethoxyborhydrid machte – vermutlich über einen primären SET – die Bildung von **31** möglich (Schema 16), das sich sofort an seinem widerlichen Geruch zu erkennen gab. Auf die Reaktion von **4a,e** mit **31**

Schema 23. Erklärungsversuch für die Bildung von **33** und **34** aus **7b** und **4h** über die möglichen Zwischenstufen **37–40**

(*Schema 16*) soll nochmals im Zusammenhang mit den Umsetzungen von cyclischen freien vicinalen Trionen mit Enaminen und mit dem *Hantzsch*-Ester (im Zusammenhang mit dessen Verwandtschaft zu NAD und NADH) in der geplanten Mitteilung über die Reaktionen von freien vicinalen Trionen [44] zurückgekommen werden.

4. Schlussfolgerung und Ausblick. – Die untersuchten Beispiele der Reaktionen zwischen elektronenreichen (C=C)-Bindungen und elektronenarmen Carbonyl-Gruppen zeigten, dass innerhalb strukturell enger Grenzen sowohl Elektronenpaar-Reaktionen als auch SET-Reaktionen gefolgt von üblichen Radikal-Folgereaktionen (d.h. Redox-Reaktionen) auftreten können. Als qualitative Aussagen zur Beurteilung eines Reaktionsablaufs über Elektrophil-Nucleophil-Wechselwirkungen oder Redox-Wechselwirkungen lassen sich folgende Ergebnisse heranziehen:

1) Oxomeldrumsäure **4c** + Dimedon-Redukton **1a**: Die Bildung des unsymmetrischen (C–C)-Verknüpfungsprodukts **9** weist auf eine Elektronenpaar-Reaktion hin.

2) Hydroxy-spiro-Derivat **1d** der Meldrumsäure + Oxo-spiro-Derivat **4b**: Die Bildung des symmetrischen (C–C)-Verknüpfungsprodukts **10d** weist auf eine Redox-Reaktion hin.

3) Oxo-spiro-Derivat **4b** + Spiro-Redukton **1b**: Die Bildung des Bis-hemiacetals **8b** könnte im klassischen Sinn einerseits als doppelte A_N -Reaktion der vicinalen Endiol-Gruppe an zwei vicinale Carbonyl-Gruppen gesehen werden; da jedoch **4b** andererseits in der Lage ist, bei **1d** eine Monodehydrierung (als notwendige Voraussetzung für die Bildung von **10d**) zu bewirken, sollte dies prinzipiell auch bei **1b** möglich sein. Im ersten Reaktionsschritt ist somit die Bildung des ambidenten Enoxy-Radikals aus **1b** nicht auszuschliessen. Primäre radikalische C,O-Kombination gefolgt von einer sekundären klassischen Hemiacetal-Bildung zu **8b** kann somit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Vgl. hierzu auch die Bildung von **25**.

4) Oxodimedon **4a** + 2-Methoxydimedon **11a**: Die Bildung des A_N -Produkts in reversibler Reaktion weist aus, dass die Oxidationskraft von **4a** nicht dazu ausreicht, um **11a** zu dehydrieren, weswegen hier die symmetrische Dimethoxy-Verbindung **12a** als radikalisches C,C-Kombinationsprodukt nicht gebildet wird.

5) 2-Methoxydimedon **11a** + Chloranil (**2b**): Die unter 4) nicht erfolgte Redox-Reaktion erfolgt leicht mit dem stärkeren Oxidationsmittel **2b**. DDQ (**2d**) vermag das aus **11a** durch Dehydrierung gebildete Radikal sogar unter direkter C,O-Kombination zu **15a** abzufangen. Aus **15b** entstand mit **11b** leicht **12b** durch reduktive Dimerisierung. In nicht sicher reproduzierbaren Fällen konnte das verwandte ambidente 2-(Benzyl-oxy)dimedonyl sogar in Form der isomeren C,C- und C,O-Verknüpfungsdimere **35** und **12a'** isoliert werden.

6) a) Oxodimedon **4a** + Tetraethoxyethylen (**7a**); b) Oxodimedon **4a** + tertiäres Ethylentetramin **7b**: Die Bildung des formalen (1:1)-Hetero-*Diels-Alder*-Addukts **26a** weist einerseits auf die Rekombination mit dem intakten Radikal-Kation aus **7a** hin, die (2:1)-Stöchiometrie bei der Umsetzung von **4a** mit **7b** verlangt eine vorangehende oxidative C,C-Spaltung von **7b** über sein Radikal-Kation, bevor die Bruchstücke zu den Endprodukten reagieren.

Um die geschilderten Ergebnisse quantifizieren zu können, hätten die Redox-Potentiale der insgesamt *extrem* hygroskopischen und z.T. auch thermisch instabilen und gegenüber Protonen (z.B. OH-Gruppen sorgfältig getrockneter Glasoberflächen)

empfindlichen cyclischen vicinalen Trione in aprotischen Lösungsmitteln bekannt sein sollen. Hier besteht noch organisch-physikalisch-chemischer Nachholbedarf. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit darauf hinzuweisen, dass die in der organischen Chemie allgemein übliche Elektronenpaar-Verschiebungspraxis in solchen Fällen sorgfältig überdacht werden muss, in denen Redox-Reaktionen mit ihren unvermeidlichen Ein-Elektronen-Übertragungen (SET) im Bereich des Möglichen liegen.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Schmp.: Kofler-Bank (Heraeus), Fus-O-mat (Heraeus) und/oder Kupferblock; DC: Fertigplatten Merck (Kieselgel 60F-254) oder Macherey & Nagel (Kieselgel/UV₂₅₄). Säulenchromatographie (SC): Glassäulen unterschiedlicher Länge und Durchmesser, stationäre Phase Kieselgel Macherey & Nagel (0,05–0,2 mm, 70–270 mesh ASTM). UV-Spektren: λ_{\max} (ϵ) in nm. IR-Spektren: Geräte Beckman IR-33 und 4230; 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; δ in ppm rel. zu SiMe₄ (=0 ppm), J in Hz. MS: Varian MAT-311 (70 eV); m/z (rel. %). Elementaranalysen: Gerät Carlo Erba Elemental Analyzer 1106, Fehlergrenze: C \pm 0,5%, H \pm 0,2%, N \pm 0,3%.

2. *Ausgangssprodukte*. 2.1. *Vicinale Trione 4*. 2.1.1. Die Herstellung der freien vicinalen Trione **4** erfolgte mit Ausnahme derjenigen mit 'Tetron'-Gerüst (Furan-2,3,4(5H)-trione **4e.g**, vgl. Schema 5) wie in [1] beschrieben. Das für die Herstellung von **4e** erforderliche Dihydroxy-'tetron'-Derivat **1e** ist zwar schon lange bekannt [45], zur reproduzierbaren Herstellung präparativer Mengen aus einfachen Substanzen wurde jedoch hier eine alternative Synthese entwickelt.

2.1.2. *Trion 4e*. 3,4-Dihydroxyfuran-2(5H)-on (**1e**). Unter Rühren wurden langsam 46,0 g (2 mol) Na in 600 ml abs. EtOH gelöst. Dazu wurden zunächst bei RT. 321,5 g (2,2 mol) Diethyl-oxalat gegeben und dann 208,2 g (2 mol) Methyl-methoxyacetat ohne Kühlung getropft. Danach wurde 1 h unter Rückfluss gekocht und über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne 620 ml EtOH/MeOH abdestilliert. Nach Entfernen der Kolonne wurden weitere 50 ml Diethyl-oxalat zugegeben und unter Durchleiten von N₂ im Ölbad von 130° weitere 60 ml EtOH abdestilliert. Unter mechanischem Rühren wurde der viskose, warme Rückstand bei RT. langsam zu einem zuvor unter Eis-Kochsalz-Kühlung bereiteten Gemisch aus 1200 ml EtOH und 110 g (1,1 mol) H₂SO₄ gegeben. Die gebildete braune Suspension wurde zu dem im Kolben verbliebenen Rest gegeben und 30 min kräftig gerührt. Vom ausgefallenen Na₂SO₄ wurde abgenutscht, mit wenig EtOH gewaschen und die flüssige Phase bei 50° eingedampft. Nach Zugabe von 1,5 l Et₂O, Entfernung einer zweiten Fraktion an Na₂SO₄, Auswaschen mit gesättigter wässr. (NH₄)₂SO₄-Lsg., Trocknen (MgSO₄) und fraktionierter Destillation, zuletzt im Ölpumpenvakuum, wurden 310–313 g (71–72%) schwach verunreinigtes Diethyl-(1-hydroxy-2-methoxyethen-1,2-dicarboxylat) (Enol-Form) vom Sdp. 98°/0,1–0,2 Torr erhalten.

Bei Verwendung von MeOH als Lösungsmittel und Dimethyl-oxalat wurde der entsprechende Dimethylester vom Sdp. 88°/0,2 Torr in 62% Ausbeute erhalten.

Zu 400 g (1,83 mol) Diethyl-ester (Rohprodukt) in 1200 ml abs. MeCN wurden 60,39 g (0,72 mol) 1,3,5-Trioxan (als Ersatz für Formaldehyd) gegeben, danach bei 0° nach und nach 7 g (0,13 mol) 80% NaH-Suspension. Zur Aldol-Addition und Lactonisierung wurde 7 h unter Rückfluss gekocht, nach Abkühlen mit 12,4 g (0,13 mol) H₂SO₄ neutralisiert, vom ausgefallenen Na₂SO₄ abgesaugt und wie zuvor aufgearbeitet. Destillation, zuletzt im Ölpumpenvakuum lieferte 265,6 g (ca. 73%) Ethyl-(tetrahydro-3-methoxy-4,5-dioxyfuran)-3-carboxylat als intensiv gelbgrünes, hygroskopisches Öl. Sdp. 112–125°/0,1 Torr.

Der entsprechende Methyl-ester wurde in ca. 66% Ausbeute bei 96–103°/0,1–0,2 Torr erhalten. Er bildete beim Stehen an der Luft ein farbloses Monohydrat vom Schmp. 90° (Zers.).

Zur Verseifung und Decarboxylierung des Ethyl-furancarboxylats wurden 222,4 g (1,1 mol) desselben zu einem Gemisch von 250 ml H₂O und 300 g H₂SO₄ gegeben und 3 h auf 80–90° erwärmt (heftige CO₂-Entwicklung). Nach beendeter CO₂-Entwicklung wurde auf 0° gekühlt, wobei 3-Hydroxy-4-methoxy-furan-2(5H)-on auskristallisierte. Da die Substanz nicht quantitativ auskristallisierte, musste der gelöste Rest mit AcOEt extrahiert werden, woraus auch umkristallisiert wurde. Die erhaltenen farblosen Kristalle, 103,6 g (72,4%), zeigten den bekannten Schmp. 139° [46].

Darauf wurden 40 g (0,31 mol) des Hydroxymethoxyfuranons in einem Glas-Autoklaven in 500 ml konz. HCl-Lsg. gelöst und im verschlossenen Gefäß 3,5 h auf 70° erwärmt. Nach Abkühlen auf 0° wurde mit 500 ml H₂O verdünnt und die schwarzbraune Lsg. wiederholt mit Aktivkohle bei 50° zur Entfärbung behandelt. Die erhaltene blassgelbe Lsg. wurde eingedampft: 25,5 g (71%) **1e**. Schmp. 154° ([45b]: 153°).

Über weitere Arbeiten mit **1e** und seinen Alkylethern, vgl. [47].

3,4-Bis[(trimethylsilyl)oxy]furan-2-(5H)-on. Zu einer Lsg. von 45,0 g (0,39 mol) **1e** in 600 ml abs. THF wurden 90,0 g (0,89 mol) Et₃N gegeben. Bei RT. wurden unter Rühren 96,6 g (0,89 mol) Me₃SiCl zugegeben und 1 h auf 40° erwärmt. Nach Abkühlen wurde vom ausgefallenen Et₃N·HCl abgetrennt und unter Feuchtigkeitsausschluss i. V. destilliert. Der Bis(trimethylsilyl)ether von **1e** destillierte als farblose, extrem hygroskopische Flüssigkeit vom Sdp. 73–76°/0,005 Torr.

Furan-2,3,4-(5H)trion (4e): Zu einer Lsg. von 11,3 g (0,084 mol) SO₂Cl₂ in 200 ml abs. MeCN wurden 20,0 g (0,077 mol) 3,4-bis[(trimethylsilyl)oxy]furan-2-(5H)-on gegeben und 3 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde die violette Lsg. unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluss eingedampft und die gebildeten rotvioletten Kristalle 1 h mit wenig abs. Et₂O bei 0° gerührt. Absaugen unter trockenem N₂ und Trocknen (P₂O₅) lieferten 6,8 g (77,5%) **4e**. Schmp. 198° (Zers.). IR (abs. MeCN): 1818, 1780, 1760 (C=O); ¹H-NMR (CD₃CN): 5,07 (s, CH₂). ¹³C-NMR (CD₃CN): 73,0 (CH₂); 154,8 (C(2)=O); 180,3 (C(4)=O); 190,0 (C(3)=O).

Eine Anal. für **4e** (C₄H₂O₄, 114,0) liess sich wegen der extrem hygroskopischen Eigenschaften nicht durchführen. Es konnte in diesem Fall auch kein kristallines Monohydrat erhalten werden; bei der Hydratisierung entstand ein farbloses Öl, das sich sofort unter Gasentwicklung zersetzte.

2.1.3. (+)-Didehydro-5,6-O-isopropyliden-L-ascorbinsäure (4g): Unter N₂ wurden 32,5 g (150 mmol) (+)-5,6-O-Isopropyliden-L-ascorbinsäure (**1g**) [20a] unter mechanischem(!) Rühren in 300 ml abs. THF suspendiert und mit 32,4 g (320 mmol) Et₃N versetzt. Nach Zugabe von 34,8 g (320 mmol) Me₃SiCl bei RT. wurde 2 h unter Rückfluss gekocht. Vom Niederschlag Et₃N·HCl wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit abgesaugt und fraktioniert destilliert: 54 g (80%) 5,6-O-Isopropyliden-2,3-O-bis(trimethylsilyl)-L-ascorbinsäure (**14**). Farbloses Öl vom Sdp. 124–125°/0,005 Torr, das beim Aufbewahren im Kühlschrank erstarrte. IR (KBr): 1780, 1750, 1695 (C=O), 1660 (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,31 (s, 1 Me₃Si); 0,32 (s, 1 Me₃Si); 1,36 (s, 1 Me); 1,38 (s, 1 Me); 4,03 (dd, J = 6,7, 6,8, 1 H); 4,13 (dd, J = 6,7, 6,8, 1 H); 4,22 (dt, J = 6,7, 3,8, 1 H); 4,47 (d, J = 3,8, H–C(5')). ¹³C-NMR (CDCl₃): 0,6, 0,9 (Me₃Si); 25,6, 25,9 (Me); 65,2, 74,2, 75,9 (C–O); 109,9 (O–C–O); 121,7, 150,6 (=C–O); 169,8 (C=O).

Eine Lsg. von 3,5 g (9,7 mmol) **14** in 100 ml abs. MeCN wurde bei RT. unter N₂ mit 2 ml SO₂Cl₂ versetzt. Die violette Lsg. wurde 30 min bei RT. gerührt und danach unter Feuchtigkeitsausschluss eingedampft. Das als violette Öl resultierende **4g** konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und zersetzte sich langsam selbst bei –20°. Für Folgeumsetzungen wurde das Rohprodukt verwendet. ¹H-NMR (CD₃CN): 1,26 (s, Me); 1,27 (s, Me); 4,06 (m, 1 H, CH₂); 4,17 (m, 1 H, CH₂); 4,59 (m, 1 CH); 5,20 (m, 1 CH). ¹³C-NMR (CD₃CN): 25,1; 25,8; 65,5; 76,0; 82,6; 111,7.

2.1.4. aci-Reduktone 1a–h und Trione 4a–g. Die aci-Reduktone **1** und Trione **4** waren auf folgenden Wegen zugänglich: **1a** [48], **1b** [48], **1c** [19], **1d** [19], **1e** gemäss 2.1.2, **1f** handelsüblich, **1g** [20a] und **1h** [5e] (dort S. 276); **4a** [49], **4b** [49], **4c** [50] alternativ [19], **4d** [50] alternativ [19], **4e** gemäss 2.1.2, **4f** [51] und **4g** gemäss 2.1.3.

2.2. Mono-O-alkyl-substituierte aci-Reduktone 11 und 22 mit Cyclohexen-Gerüst. **2.2.1.** Wegen ihrer zentralen Bedeutung (vgl. Schemata 8,9,11,12,14,18 und 21) wurden insgesamt 7 Alternativ-Synthesen zu ihrer Herstellung getestet [52]. Dabei erwies sich die Methode der Funktionalisierung von Cyclohexan-1,3-dionen in 2-Stellung über 3-Aminocyclohex-2-en-1-one, Acyloxylierung [53], regioselektive Hydrolyse, Alkylierung und abschliessende Hydrolyse [48a] an allen untersuchten Beispielen als erfolgreich, auch wenn sich in Einzelfällen andere Methoden als günstiger erwiesen. Mono-O-alkyl-Derivate **11a**, **11a'** und **11b** wurden nach [48a][53] hergestellt. In völliger Analogie dazu wurden aus den bekannten Cyclohexan-1,3-dionen 5-Methylcyclohexan-1,3-dion [54], 5-Phenylcyclohexan-1,3-dion [55] und Cyclohexan-1,3-dion (handelsübliches Dihydroresorcin) **11i**, **11i'**, **11j** und **11k** erhalten.

2.2.2. 3-Hydroxy-2-methoxy-5-methylcyclohex-2-en-1-on (11i). Über die Zwischenstufen 5-Methyl-3-(morpholin-4-yl)cyclohex-2-en-1-on (70%), Ethyl-[4-methyl-2-(morpholin-4-yl)-6-oxocyclohex-1-en-1-yl]carbonat (78%), 2-Hydroxy-5-methyl-3-(morpholin-4-yl)cyclohex-2-en-1-on (48%), 2-Methoxy-5-methyl-3-(morpholin-4-yl)cyclohex-2-en-1-on (73%) in 87% Ausbeute. Schmp. 98° (Et₂O/MeOH). IR (KBr): 3200–2900 (OH), 1630, 1610, 1550 (O=C–C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,08 (d, J = 5,9, Me); 2,25 (m, CH); 2,25 (m, 1 CH₂); 2,51 (d, J = 12,6, 1 CH₂); 3,71 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 20,6; 28,0; 40,4; 60,0; 134,5. Anal. ber. für C₈H₁₂O₃ (156,2): C 61,52, H 7,74; gef.: C 61,54, H 7,66.

2.2.3. 2-(Benzyloxy)-3-hydroxy-5-methylcyclohex-2-en-1-on (11i'): Über die gleichen Zwischenstufen wie **11i** in Stufenausbeuten von 70, 78 und 48% bis, in diesem Fall, zum 2-(Benzyloxy)-5-methyl-3-(morpholin-4-yl)cyclohex-2-en-1-on (74%) und dann daraus in 83% Ausbeute. Schmp. 95° (Et₂O). IR (KBr): 3100–2800 (OH), 1650, 1610 (C=C–C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,04 (d, J = 5,8, Me); 2,18 (m, CH); 2,18, 2,45 (d, J = 12,7, 2 CH₂); 4,96 (m, PhCH₂O); 7,36 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 20,7; 28,1; 73,8; 128,5; 128,6; 128,7; 132,6; 137,2. Anal. ber. für C₁₄H₁₆O₃ (232,3): C 72,39, H 6,94; gef.: C 72,57, H 6,99.

2.2.4. *3-Hydroxy-2-methoxy-5-phenylcyclohex-2-en-1-on (11j)*. In Analogie zu [48a][53] wurde 3-(Morpholin-4-yl)-5-phenylcyclohex-2-en-1-on [56] ethoxycarbonyloxyliert (85% als Rohrprodukt, 58% kristallin und rein; für die Hydrolyse-Folgestufe war jedoch das Rohrprodukt völlig ausreichend [52]), gebildetes Ethyl-[2-(morpholin-4-yl)-6-oxo-4-phenylcyclohex-1-en-1-yl]-carbonat in 78% Ausbeute zu 2-Hydroxy-3-(morpholin-4-yl)-5-phenylcyclohex-2-en-1-on alkalisch hydrolysiert [52], dieses in 85% Ausbeute zu 2-Methoxy-3-(morpholin-4-yl)-5-phenylcyclohex-2-en-1-on alkyliert [52] und letzteres in 95% Ausbeute sauer zu **11j** hydrolysiert [52]. Schmp. 84° (Et₂O/MeOH). IR (KBr): 3200–2400 (OH), 1610, 1560 (C=C–C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,68 (*m*, 2 CH₂), 3,36 (*m*, CH); 3,66 (*s*, MeO); 7,23 (*m*, 2 arom. H); 7,33 (*m*, 3 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 37,9; 59,3; 126,0; 126,3; 128,0; 134,2; 142,1. Anal. ber. für C₁₃H₁₄O₃ (218,2): C 71,54, H 6,47; gef.: C 71,53, H 6,37.

2.2.5. *3-Hydroxy-2-methoxycyclohex-2-en-1-on (11k)*. Gemäss [53] wurde 3-(Morpholin-4-yl) cyclohex-2-en-1-on ethoxycarbonyloxyliert (40%), erhaltenes 2-Ethyl-[2-(morpholin-4-yl)cyclohex-1-en-1-yl]-carbonat nach [48a] alkalisch zu 2-Hydroxy-3-morpholin-4-yl)cyclohex-2-en-1-on (78%) hydrolysiert [52], dieses nach [48a] zu 2-Methoxy-3-(morpholin-4-yl)cyclohex-2-en-1-on (82%) alkyliert [52] und letzteres nach [48a] sauer zu **11k** in 73% Ausbeute hydrolysiert [52]. Schmp. 111° (Et₂O/Benzin A). IR (KBr): 3400–3100 (OH), 1660, 1640, 1610 (C=C–C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,96 (*quint.*, *J* = 6,4, 1 CH₂); 2,49 (*t*, *J* = 6,4, 2 CH₂–C=); 3,7 (*s*, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 20,2; 32,1; 60,1; 134,8; 179,5 (sehr br., C=O). Anal. ber. für C₇H₁₀O₃ (142,2): C 59,14, H 7,09; gef.: C 59,22, H 6,89.

2.2.6. *2,2'-Oxybis[5,5-dimethyl-3-hydroxycyclohex-2-en-1-on] (22)*. *4,4'-[Oxybis(1-oxoethan-2,1-diy)]bis[morpholin] (18)*. Eine Suspension von 10,15 g (70 mmol) 4-(Hydroxyacetyl)morpholin (**16**) [57] in 70 ml abs. THF wurde durch Zugabe von 2,10 g (70 mmol) NaH (80% in Mineralöl) und 30 min Rühren bei RT. anionisiert. Dazu wurde eine Lsg. von 11,45 g (70 mmol) 4-(Chloroacetyl)morpholin (**17**) [58] in 70 ml abs. THF getropft und dann 12 h unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen wurde der Rückstand 3-mal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert und von der Salz-Fraktion abgetrennt. Der nach erneutem Eindampfen verbliebene Rückstand wurde aus AcOEt umkristallisiert: 12,2 g (64%) **18**. Schmp. 127° (AcOEt). IR (KBr): 1670 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 3,53 (*m*, 2 CH₂); 3,62 (*m*, 2 CH₂); 3,66 (*m*, 2 CH₂); 4,29 (*s*, 4 CH₂). Anal. ber. für C₁₂H₂₀N₂O₅ (272,3): C 52,93, H 7,40, N 10,28; gef.: C 53,08, H 7,27, N 10,19.

1,1'-Oxybis[4-methylpent-4-en-2-on] und Isomere 20. Aus 38,60 g (1,6 mol) Mg in 100 ml abs. THF wurde durch langsame Zugabe von 113,20 g (1,25 mol) 3-Chloro-2-methylprop-1-en in 900 ml abs. THF bei <20° eine *Grignard*-Lsg. hergestellt. Dann wurden unter Rühren im Verlauf von 1 h 68,0 g (0,25 mol) **18** portionsweise zugegeben und 12 h bei RT. gerührt. Danach wurde wie bei *Grignard*-Umsetzungen üblich aufgearbeitet und über eine 40-cm-*Vigreux*-Kolonnen destilliert. Die bei 110–130°/0,01 Torr erhaltene Fraktion (38 g, 72%) wurde redestilliert. Das erhaltene Isomerengemisch (komplexe NMR-Spektren) wurde direkt weiterverarbeitet. Sdp. 165–185°/15 Torr. IR (Film): 1740 (C=O), 1660 (C=C).

Malonester-Synthese von 20 zu 22. Zu einer Lsg. von 8,80 g (0,69 mol) Na in 300 ml abs. EtOH wurden in der Hitze 111,8 g (0,69 mol) Diethyl-malonat (**21**) und 72,8 g (340 mmol) **20** als Isomerengemisch aus 2 Ansätzen (s. oben) gegeben. Danach wurde 3 h unter Rückfluss gekocht, dann eine Lsg. von 86,5 g (1,52 mol) KOH in 380 ml H₂O zugegeben und weitere 5 h erhitzt. Abschliessend wurde mit halb-konz. HCl-Lsg. auf pH 4–5 gebracht und der Alkohol abdestilliert. Der erkaltete Rückstand wurde 5-mal mit je 100 ml AcOEt extrahiert und der vereinigte Extrakt getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Der Rückstand wurde durch Anreiben mit 5 ml abs. Et₂O bei –20° zur Kristallisation gebracht: 10 g (10%) **22**. Schmp. 188° (Et₂O/MeOH). UV (CH₂Cl₂): 257,0 (23059). IR (KBr): 3200–2400 (OH), 1620, 1600 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,10 (*s*, 4 Me); 2,41 (*s*, 4 CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 27,5; 29,9; 32,1; 46,3; 133,9; 184,0. MS (70 eV): 294 (11,8, *M*⁺). Anal. ber. für C₁₆H₂₆O₅ (294,4): C 65,29, H 7,53; gef.: C 65,26, H 7,48.

2.3. *Elektronenreiche En-Systeme*. 2.3.1. *Verbindungen 7a [59] und 7b [60b]*. Sie wurden gemäss den Literaturangaben hergestellt; **31** war auf nachfolgende Weise zugänglich [61].

2.3.2. *2,3-Dihydro-1,3-dimethyl-1H-imidazol (31)*. *1,3-Dimethyl-1H-imidazolium-(p-toluolsulfonat) (29)*. Zu einer siedenden Lsg. von 37,2 g (0,2 mol) Methyl-(*p*-toluolsulfonat) in 200 ml abs. THF wurden 16,4 g (0,2 mol) 1-Methyl-1H-imidazol getropft. Nach 15 min liess man abkühlen, wobei sich 2 flüssige Phasen bildeten. Die Lsgm.-Phase wurde entfernt und das Produkt mit abs. Et₂O unter Anreiben zur Kristallisation gebracht. Abnutschen und Trocknen (P₂O₅) ergaben 49,1 g (92%) **29**. Farblose, hygroskopische Kristalle. Schmp. 92,5° (THF). IR (KBr): 1580, 1200. ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 2,35 (*s*, Me); 3,88 (*s*, 2 Me); 7,25 (*d*, *J*_{AB} = 4, 2 arom. H); 7,62 (*s*, CH(im)); 7,83 (*d*, *J*_{AB} = 4, 2 arom. H); 9,5 (*s*, CH(im)). Anal. ber. für C₁₂H₁₆N₂O₃S (268,3): C 53,71, H 6,01, N 10,43; gef. C 53,25, H 5,96, N 10,38.

Reduktion zu 31. Zu einer siedenden Suspension von 13,4 g (0,45 mol) NaH (80% in Mineralöl) in 400 ml abs. THF wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 51 ml (0,45 mol) Trimethylborat so eingetropt, dass die heftige

Reaktion kontrollierbar blieb. Nach Abkühlen wurden zur trüben Lsg. des gebildeten Natrium-trimethoxyborhydrids (**30**) 40,0 g (0,15 mol) **29** gegeben und 12 h unter N₂ bei RT. gerührt, danach 3 h unter Rückfluss gekocht. Lsgm. und gebildetes **31** wurden i.V. in eine mit MeOH/Trockeneis gekühlte Vorlage überkondensiert. Dabei wurde gegen Ende bei ca. 15 Torr aus einem Bad von 50° überdestilliert. Nach Füllen der Apparatur mit N₂ wurde das farblose, übelriechende(!) Kondensat bei Normaldruck destilliert. Bei 105° wurden 5,8 g (40%) eines blassgelben, äusserst O₂-empfindlichen Öls erhalten. Für Umsetzungen, bei denen **31** in THF-Lsg. weiter umgesetzt werden konnte, wurde der Gehalt an **31** im Rohdestillat mit 0,1N HCl gegen Methylorange titriert und dabei annähernd quantitative Ausbeute ermittelt. IR: nicht aussagekräftig. ¹H-NMR (CDCl₃): 2,42 (s, 2 Me); 3,22 (s, CH₂); 5,45 (s, 2 CH). Weitere Daten wurden wegen der problematischen Eigenschaften nicht bestimmt.

3. Reaktionen. 3.1. Bildung von Dihydrodioxinen **8**, unsymmetrischen Glycolen **9** und symmetrischen Glycolen **10** durch Reaktion von *aci*-Reduktionen **1** mit vicinalen Trionen **4**. 3.1.1. Allgemeine Vorschrift. Equimolare Mengen (5–50 mmol) des *aci*-Reduktions **1** und des vicinalen Trions **4** wurden je nach Löslichkeit in 20–50 ml abs. CH₂Cl₂ (im Fall von **1g** in 200 ml abs. MeCN) gelöst und bei RT. solange gerührt, bis sich die anfänglich stark farbige Lsg. entfärbt hatte (3 min bis 2 h), vgl. [18]. Danach wurde eingedampft und der ölige Rückstand durch Zugabe von 5 ml abs. Et₂O unter Kühlung zur Kristallisation angerieben. Lediglich zwischen **1c,d** und **4c,d** trat dabei keine Reaktion (zu den hier erwarteten **10c,d**) ein.

Für die allgemeine Struktur-Zuordnung der Reaktionsprodukte aus **4** und **1** eigneten sich vor allem die IR-Spektren. Die Glycole **10** zeigten keine (C=C)-Absorption < 1665 cm⁻¹, sondern nur (C=O)-Absorptionen > 1665 cm⁻¹, während die vicinalen Bis-hemiacetale **8** die charakteristische (C=C)-Absorption bei < 1665 cm⁻¹ aufwiesen.

3.1.2. 5-Hydroxy-5-(1-hydroxy-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**9**). Dioxandion **9** war bereits in einer früheren Arbeit aus Oxomeldrumsäure **4c** und Dimedon-Reduktion **1a** rein erhalten worden [18]. Bei einer A_x-Reaktion eines Endiols an eine Carbonyl-Gruppe hätte das gleiche Produkt **9** auch bei vertauschten Funktionalitäten, d.h. durch Addition von Hydroxymeldrumsäure **1c** an Oxodimedon **4a** entstehen sollen. Aus 0,75 g (5 mmol) **4a** und 0,75 g (5 mmol) **1c** in 30 ml abs. CH₂Cl₂ wurde nach 3 h Rühren und Aufarbeiten 0,73 g eines Produktgemischs erhalten, das gemäss ¹H-NMR aus einem (1:1)-Gemisch zweier Substanzen bestand, deren eine **9** war (¹H-NMR: nur ein OH-Signal). Das Gemisch zeigte ein sehr ungünstiges Kristallisationsverhalten. Deshalb wurde die entsprechende Umsetzung mit den Spirocyclohexan-Analoga **1d** von Hydroxymeldrumsäure und Spiroundecantrion **4b** durchgeführt (s. 3.1.3).

3.1.3. 3,3'-Dihydroxy[3,3'-bi-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan]-2,2',4,4'-tetron (**10d**). Aus 0,37 g (19 mmol) **4b** und 0,76 g (38 mmol) **1d** in 30 ml abs. CH₂Cl₂ wurden nach 2 h Reaktionszeit als Produkt einer oxidativen Dimerisierung von **1d** durch **4b** 0,62 g (83%) **10d** erhalten. Schmp. 147° (Zers.; Et₂O). IR (KBr): 3370 (OH), 1760, 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,51 (m, 2 CH₂); 1,72 (m, 2 CH₂); 1,80 (m, 2 CH₂); 2,04 (m, 2 CH₂); 2,33 (m, 2 CH₂); 7,03 (s, 2 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,8; 22,5; 23,8; 36,6; 37,4; 71,6; 110,3; 166,3. Anal. ber. für C₁₈H₂₂O₁₁ (398,4): C 54,27, H 5,57; gef.: C 54,33, H 5,56.

3.1.4. 1,1'-Dihydroxy-4,4,4',4'-tetramethyl[1,1'-bicyclohexyl]-2,2',6,6'-tetron (**10a**). 3.1.4.1. Oxidative Dimerisierungen von **11a** nach Schema 8. 1,1'-Dimethoxy-4,4,4',4'-tetramethyl[1,1'-bicyclohexyl]-2,2',6,6'-tetron (**12a**). Methode a: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 1,70 g (10 mmol) 2-Methoxydimedon **11a** mit 10 ml SO₂Cl₂ versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung (HCl, SO₂) bei RT. gerührt (ca. 10 min). Der Überschuss SO₂Cl₂ sowie leicht flüchtige Bestandteile wurden bei RT. und zwischengeschaltetem Trockenrohr i.V. entfernt. Das zurückbleibende, leicht zersetzliche Chlorierungsprodukt wurde unter N₂ mit 0,64 g (10 mol) Cu-Pulver und 40 ml abs. Toluol versetzt und 4 h unter Rückfluss gekocht. Danach wurde eingedampft, der Rückstand mit 50 ml CHCl₃ extrahiert und vom beigefarbenen CuCl abfiltriert. Die Lsg. wurde nochmals eingedampft und der Rückstand mit 5 ml abs. Et₂O zur Kristallisation angerieben. Dabei kristallisierte nach Eiskühlung 0,86 g (51%) **12a**. Schmp. 247° (AcOEt). IR (KBr): 1730, 1710 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,83 (s, 2 Me); 1,14 (s, 2 Me); 2,50 (d, J_{AB} = 13,8, 2 CH₂); 3,10 (d, J_{AB} = 13,8, 2 CH₂); 3,22 (s, 2 MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 27,5; 30,1; 30,9; 54,6; 55,0; 92,9; 203,0. Anal. ber. für C₁₈H₂₆O₆ (338,4): C 63,88, H 7,74; gef.: C 63,70, H 7,61.

Methode b: Unter N₂ wurden 1,70 g (10 mmol) **11a** in 30 ml abs. Dioxan bei RT. unter Rühren (ca. 30 min) mit 0,30 g (10 mmol) 80% NaH in Mineralöl bis zur Beendigung der Gas-Entwicklung anionisiert. Zur Suspension wurden danach 1,27 g (5 mmol) I₂ in 30 ml abs. Dioxan getropft und solange unter Rückfluss gekocht, bis die Iodfarbe verschwunden war (2 h). Dann wurde eingedampft und der Rückstand sukzessiv mit 20 ml 10% Na₂SO₃-Lsg. und 50 ml CHCl₃ versetzt. Ausschütteln und übliche Aufarbeitung ergaben 1,35 g (80%) **12a**.

Methoden c und d: Unter Rückfluss wurden 6,81 g (40 mmol) **11a** und 40 mmol Chloranil (=2,3,5,6-Tetrachloro-1,4-benzochinon; **2b**) (Methode c) bzw. 40 mmol Bromanil (=2,3,5,6-Tetrabromo-1,4-benzochinon; **2c**) (Methode d) bei Luftzutritt in 160 ml abs. CHCl₃ 3 d bzw. 20 h gekocht. Vom jeweils weitgehend

unveränderten Chinon wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand durch Zugabe von 5 ml abs. Et₂O, Anreiben und Eiskühlung zur Kristallisation gebracht: **12a** (73 bzw. 89% Ausbeute).

3.1.4.2. *Doppelte Etherspaltung von 12a zu 10a*: Die Lsg. von 3,38 g (10 mmol) **12a** in 20 ml abs. CH₂Cl₂ wurde bei –78° mit 40 ml 1M BCl₃-Lsg. in abs. CH₂Cl₂ versetzt. Nach Rühren bei –78° (1 h) und danach bei 0° (1 h) wurden 5 ml MeOH zugetropft und dann 1 h unter Rückfluss gekocht. Die leicht flüchtigen Anteile wurden i.V. entfernt und der Rückstand mit wenig abs. Et₂O bei –20° zur Kristallisation angerieben: 0,62 g (20%) **10a**. Schmp. 171° (abs. Et₂O). IR (KBr): 3440 (OH), 1730, 1710 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,75 (s, 2 Me); 1,22 (s, 2 Me); 2,58 (d, *J*_{AB} = 14,1, 2 CH₂); 3,23 (d, *J*_{AB} = 14,1, 2 CH₂); 4,39 (s, 2 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 27,5; 30,5; 31,3; 53,8; 87,0; 204,4. CI-MS: 311 (3,37, [M + H]⁺), 310 (10,63, M⁺), 157 (100), 156 (44,18). Anal. ber. für C₁₆H₂₂O₆ (310,4): C 61,92, H 7,14; gef.: C 61,90, H 6,98.

3.1.5. *3,4,4a,7,8,10a-Hexahydro-4a,10a-dihydroxy-3,3,7,7-tetramethyldibenzo[b,e][1,4]dioxin-1,9(2H,6H)-dion (8a)*. Ein Gemisch von 3,00 g (19,5 mmol) Oxodimedon **4a** und 3,04 g (19,5 mmol) Dimedon-Reduktion **1a** in 50 ml abs. CH₂Cl₂ wurde 3 min gerührt. Übliche Aufarbeitung ergab 4,5 g (75%) **8a**. Schmp. 140–142° (Zers.; AcOEt). IR (KBr): 3380 (OH), 1730, 1660 (C=O), 1640, 1620 (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–1,25 (m, 4 Me); 1,93–2,95 (m, 4 CH₂); 4,05 (br. s, 1 OH); 5,20 (br. s, 1 OH). Anal. ber. für C₁₆H₂₂O₆ (310,3): C 61,92, H 7,15; gef.: C 61,99, H 7,12.

Von **8a** konnten keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden, um die Lage der Carbonyl-Gruppen (1,9- oder 1,6-ständig) abzusichern. Farbloses **8a**, bei 150° auf eine Kofler-Heizbank aufgebracht, zeigte vorübergehend die rote Farbe des bei der thermisch reversiblen Spaltung zurückgebildeten vicinalen Trions **4a**.

3.1.6. *4a,10'a-Dihydro-4'a,10'a-dihydroxydispiro[cyclohexan-1,2'(1'H)-dibenzo[b,e][1,4]dioxin-8,1''(7'H)-cyclohexan]-4',6'(3'H,9'H)-dion (8b)*: Wie in 3.1.5 beschrieben wurden 0,75 g (38,6 mmol) Spiroundecantrion **4b** mit 0,76 g (38,6 mmol) Reduktion **1b** in 30 ml abs. CH₂Cl₂ innert 5 min umgesetzt: 1,03 g (68%) **8b**. Schmp. 162° (Zers.; AcOEt). IR (KBr): 3500–3200, Spitze bei 3470 (OH), 1740, 1670 (C=O), 1640 (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,41–1,74 (m, 20 H, darunter 1,72 (d, *J*_{AB} = 14,3, CH₂); 2,28–2,59 (m), 2,85 (d, *J*_{AB} 14,6, zusammen 8 H, CH₂); 3,87 (s, 1 OH); 5,11 (s, 1 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,4; 21,6; 21,7; 25,6; 26,1; 34,3; 35,2; 35,3; 37,6; 38,8; 40,2; 41,1; 46,6; 48,4; 91,4; 98,5; 125,9; 151,4; 190,9; 201,5. Anal. ber. für C₂₂H₃₀O₆ (390,5): C 67,67, H 7,74; gef.: C 67,70, H 7,55.

3.1.7. *3,5-Bis(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3a,8a-dihydro-3a,8a-dihydroxydifuro[3,4-b:3',4'-e][1,4]dioxin-1,7(3H,5H)-dion (8g)*. Dunkelviolettes 1,2,3-Trion **4g**, hergestellt aus 18,0 g (50 mmol) **14** (s. 2.1.3) und gelöst in 200 ml abs. MeCN, wurde mit 10,8 g (50 mmol) **1g** [20a] versetzt und die Suspension 12 h bei RT. gerührt. Von nicht gelöstem **1g** (ca. 10% der eingesetzten Menge) wurde abfiltriert und wie zuvor aufgearbeitet, wobei allerdings hier bei –20° gearbeitet wurde, weil sich gebildetes farbloses **8g** bei RT. innerhalb weniger Stunden zersetzte: 14,1 g (73%) **8g**. Schmp. 178° (Zers.). IR (KBr): 3400–3000 mit ausgeprägter Spitze bei 3250 (OH), 1750, 1680 (C=O), 1660 (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃(D₆)DMSO): 1,29 (s, 2 Me); 1,30 (s, 2 Me); 3,94 (m, 2 CH); 4,11 (m, 2 CH); 4,26 (m, 2 CH); 4,62 (d, *J* = 3,2, 2 CH); 8,14 (br. s, 1 OH); 11,16 (br. s, 1 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 19,6; 19,9; 59,0; 66,4; 67,8; 103,1; 112,4; 146,1; 164,2.

Die Anal. für **8g** (C₁₈H₂₂O₁₂, 430,4) wurde wegen Zersetzlichkeit bei RT. nicht angefertigt. Eine entsprechende 2,3-Dihydro-2,3-dihydroxy-1,4-dioxin-Struktur (vicinale Bis-hemiacetale) wurde für die verwandten Addukte von L-Ascorbinsäure an substituierte Glyoxale beschrieben [62].

3.2. *(1:1)-Addukte 13 zwischen 1,2,3-Trionen 4 als Elektrophilen und Mono-O-alkyl-substituierten ac-Reduktionen 11 als Nucleophilen*. 3.2.1. *Allgemeine Vorschrift*. Ein Gemisch von 10 mmol **4** und 10 mmol **11** in 40 ml abs. CH₂Cl₂ wurde solange bei RT. gerührt, bis die Farbe von **4** verschwunden war (5–30 min). Die blassgelbe Lsg. wurde wie in 3.1.1 aufgearbeitet.

3.2.2. *2-(1-Hydroxy-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)-2-methoxy-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (13a)*. Aus 1,54 g (10 mmol) **4a** und 1,70 g (10 mmol) **11a**: 2,17 g (67%) **13a**. Schmp. 185° (Zers.; AcOEt). IR (KBr): 3400 (OH), 1730, 1710 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,71 (s, 1 Me); 0,87 (s, 1 Me); 1,16 (s, 1 Me); 1,20 (s, 1 Me); 2,51 (d, *J*_{AB} = 13,6, 1 CH₂); 2,56 (d, *J*_{AB} = 14,8, 1 CH₂); 3,05 (d, *J*_{AB} = 14,8, 1 CH₂); 3,32 (d, *J*_{AB} = 13,6, 1 CH₂); 3,25 (s, MeO), 4,30 (s, 1 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 27,4; 27,6; 30,4; 30,7; 30,9; 31,0; 53,8; 54,7; 55,0; 86,9; 92,9; 203,7; 204,1. MS (70 eV): 324 (3,63, M⁺), 170 (39,41, **11a**⁺), 154 (7,87, **4a**⁺). Anal. ber. für C₁₇H₂₄O₆ (324,4): C 62,95, H 7,56; gef.: C 62,78, H 7,43.

3.2.3. *2-[1-(Benzyloxy)-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl]-2-hydroxy-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (13b)*. Aus 1,54 g (10 mmol) **4a** und 2,46 g (10 mmol) **11b**: 2,88 g (72%) **13b**. Schmp. 204° (Zers.; AcOEt). IR (KBr) 3400 (OH), 1730, 1710 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,62 (s, 1 Me); 0,70 (s, 1 Me); 0,93 (s, 1 Me); 1,19 (s, 1 Me); 2,34 (d, *J*_{AB} = 13,8, 1 CH₂); 2,63 (d, *J*_{AB} = 14,8, 1 CH₂); 3,10 (d, *J*_{AB} = 14,8, 1 CH₂); 3,16 (d, *J*_{AB} = 13,8, 1 CH₂); 4,30 (s, PhCH₂O); 4,35 (s, 1 OH); 7,38 (m, 2 arom. H); 7,52 (m, 3 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 27,5;

27,8; 30,0; 30,5; 30,8; 53,5; 55,1; 69,2; 87,2; 92,8; 128,5; 128,7; 129,6; 136,2; 203,7; 204,2. Anal. ber. für $C_{23}H_{28}O_6$ (400,5): C 68,98, H 7,05; gef.: C 68,80, H 6,95.

3.2.4. *2-Hydroxy-2-(1-methoxy-4-methyl-2,6-dioxocyclohexyl)-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (13c)*. Aus 1,54 g (10 mmol) **4a** und 1,56 g (10 mmol) **11i**: 1,21 g (39%) **13c**. Schmp. 108° (Zers.; AcOEt). IR (KBr): 3420 (OH), 1750, 1720 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃) (4 doppelte Signale wegen *cis/trans*-Isomerengemisch bzgl. 1'-MeO und 4-Me): 0,71 (s, 1 Me); 0,95 (d, $J_{AB} = 6,4$) und 1,16 (d, $J_{AB} = 6,6$) (zusammen 1 Me); 1,20 (s, 1 Me); 1,87 (m, 1 CH); 2,51 (d, $J_{AB} = 13,4$, 2 H, CH₂), zum Teil überlagert von 2,51 (m, CH₂); und 2,74 (m, zusammen 4 H, CH₂); 3,16, 3,24 (2s, 1 MeO); 3,38 (d, $J_{AB} = 14,2$, 1 CH₂); 4,26, 4,30 (2s, 1 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,0, 21,2; 24,0; 24,9; 27,2; 30,7; 31,1; 48,6; 50,0; 53,7; 54,7; 55,1; 87,5; 87,7; 91,7; 92,8; 203,5; 203,7; 204,0; 205,7. Anal. ber. für $C_{16}H_{22}O_6$ (310,4): C 61,92, H 7,15; gef. C 62,14, H 6,95.

3.2.5. *3-Hydroxy-3-(1-methoxy-2,6-dioxocyclohexyl)spiro[5.5]undecan-2,4-dion (13d)*. Aus 1,94 g (10 mmol) **4b** und 1,14 g (10 mmol) **11k**: 1,60 g (52%) **13d**: Schmp. 93° (Zers.; AcOEt). IR (KBr): 3380 (OH), 1730, 1710 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,96 (br. s, 1 CH₂); 1,21 (br. s, 2 CH₂); 1,39 (br. s, 2 CH₂); 1,61 (qt, $J = 13,8, 3,9$, 1 H, CH₂); 2,19 (m, 1 H, CH₂); 2,74 (dt, $J = 16,2, 3,9$, 1 CH₂); 2,79 (m, 1 CH₂); 2,94 (m, 1 CH₂); 3,18 (s, MeO); 3,25 (d, $J_{AB} = 13,4$, 1 CH₂); 4,24 (s, 1 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 16,9; 21,1; 21,6; 25,2; 34,0; 35,1; 39,1; 41,7; 51,1; 55,0; 88,5; 92,9; 203,4; 204,7. Anal. ber. für $C_{18}H_{24}O_6$ (336,4): C 64,27, H 7,19; gef.: C 64,54, H 6,99.

3.3. *Vergleichende Umsetzungen der Chinone 2 und 24 mit den Mono-O-alkyl-substituierten aci-Reduktionen 11 und 22*. 3.3.1. *Dehydrierende Dimerisierung von 11a durch 2b,c* (vgl. Schema 8, Methoden c und d). Diese Dimerisierungen sind in 3.1.4.1 beschrieben. In diesen Fällen wurden **2b,c** nicht in die Produkte eingebaut.

3.3.2. *(1:1)-Addukte aus 11 und den Chinonen 2d und 24b,c unter C,O-Verknüpfung*. 3.3.2.1. *Allgemeine Vorschrift*. Zu einer Suspension von 2,27 g (10 mmol) **2d** in 20 ml abs. CH₂Cl₂ wurde auf einmal die Lsg. von 10 mmol Mono-O-alkyl-substituierten Redukton **11** in 20 ml abs. CH₂Cl₂ gegeben und bis zum Verschwinden der Chinon-Farbe gerührt (5–15 min). Der gebildete farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig abs. Et₂O gewaschen und getrocknet. In 10 Fällen wurden ohne Ausnahme die Addukte **15** in Ausbeuten von 53–86% erhalten. Die Substanzen waren sofort analysenrein, konnten aber aus reichlich abs. Et₂O umkristallisiert werden. Darauf wurde infolge der Thermolabilität bei der Herstellung präparativer Mengen verzichtet.

Als Beispiele werden die Umsetzungen von **2d** mit **11a** (Schema 12), **11a'** (Schema 21), **11b** (Schema 12) und **22** (Schema 13) näher beschrieben.

3.3.2.2. *Umsetzungen mit der molaren Menge DDQ (2d)*. *4,5-Dichloro-3-hydroxy-6-[(1-methoxy-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)oxy]benzol-1,2-dicarbonitril (15a)*: Ausbeute 71%. Schmp. 191° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3350 (OH), 2230 (CN), 1760, 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 0,99 (s, 1 Me); 1,20 (s, 1 Me); 2,59 (d, $J_{AB} = 13,6$, 1 CH₂); 3,02 (d, $J_{AB} = 13,6$, 1 CH₂); 3,60 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 26,1; 28,5; 29,3; 50,8; 52,6; 100,9; 103,5; 106,9; 112,0; 112,2; 127,8; 134,4; 147,5; 197,4. Anal. ber. für $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_5$ (397,2): C 51,40, H 3,55, N 7,05; gef.: C 51,30, H 3,61, N 7,00.

3-[[1-(Benzyloxy)-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl]oxy]-4,5-dichloro-6-hydroxybenzol-1,2-dicarbonitril (15a'): Ausbeute 68%. Schmp. 174° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3350 (OH), 2230 (CN), 1760, 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 0,93 (s, Me); 1,02 (s, Me); 2,56 (d, $J_{AB} = 13,6$, 1 CH₂); 2,81 (d, $J_{AB} = 13,6$, 1 CH₂); 4,82 (s, PhCH₂O); 7,22 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 27,6; 29,5; 30,3; 51,9; 66,9; 101,1; 105,0; 109,1; 111,8; 112,8; 127,2; 128,3; 128,5; 128,8; 135,1; 135,6; 149,2; 152,3; 198,4. Anal. ber. für $C_{23}H_{18}Cl_2N_2O_5$ (473,3): C 58,37, H 3,83, N 5,92; gef.: C 58,50, H 3,80, N 5,70.

4,5-Dichloro-3-hydroxy-6-[(3-methoxy-2,4-dioxospiro[5.5]undec-3-yl)oxy]benzol-1,2-dicarbonitril (15b): Ausbeute 70%. Schmp. 175° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3310 (OH), 2230 (CN), 1740, 1710 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 1,21 (m, 1 CH₂); 1,47 (m, 4 CH₂); 2,80 (d, $J_{AB} = 13,6$, 1 CH₂); 2,90 (d, $J_{AB} = 13,6$, 1 CH₂); 3,61 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 20,7; 20,9; 24,6; 32,7; 34,7; 37,3; 48,9; 53,2; 101,4; 104,4; 107,5; 112,5; 112,7; 128,3; 135,2; 148,1; 153,9; 198,0. Anal. ber. für $C_{20}H_{18}Cl_2N_2O_5$ (437,3): C 54,94, H 4,13, N 6,39.

4,5-Dichloro-3-[(1,2,3,4,4a,6,7,8,9,10a-decahydro-10a-hydroxy-2,2,8,8-tetramethyl-4,6-dioxo-dibenzo[b,e]-[1,4]dioxin-4a-yl)oxy]-6-hydroxybenzol-1,2-dicarbonitril (23). Unter Rückfluss wurden 1,50 g (5 mmol) **22** (s. 2.2.6) und 1,17 g (5 mmol) **2d** in 50 ml abs. CHCl₃ 4 h gekocht. Nach Abkühlung wurde das Rohgemisch (2,2 g) abgenutscht und aus MeCN umkristallisiert: 1,1 g (41%) **23**; (4:3)-Isomerengemisch (4a,10a-*cis* oder 4a,10a-*trans*) Schmp. 193° (MeCN; Zers.). IR (KBr): 3500–3000 mit Spitze bei 3450 (OH), 2260 (CN), 1760, 1680 (C=O), 1640 (C=C). ¹H-NMR (CD₃OD; z.T. doppelte Signale wegen (4:3)-Gemisch): 0,81, 0,82 (2s, 1 Me); 1,06, 1,07 (2s, 1 Me); 1,11, 1,16 (2s, 1 Me); 1,18, 1,23 (2s, 1 Me); 1,92 (d, $J_{AB} = 15,6$, 1 H, CH₂); 2,03–2,49 (m, 13 H, CH₂); 2,73 (d, $J_{AB} = 14,3$, 1 H, CH₂); 2,92 (d, $J_{AB} = 12,4$, 1 H, CH₂). ¹³C-NMR (CD₃OD): 26,6; 26,8; 27,8; 28,1; 28,6; 31,0; 31,6; 32,2; 32,5; 32,8; 33,2; 41,0; 41,6; 43,6; 44,9; 50,5; 50,6; 50,8; 51,0; 97,2; 99,2; 99,8; 99,9;

102,8; 103,0; 109,9; 110,7; 112,6; 112,8; 113,0; 113,8; 117,3; 126,7; 128,5; 128,8; 135,8; 135,9; 145,1; 152,3; 153,3; 154,7; 155,1; 190,3; 190,7; 197,5; 198,7.

3.3.2.3. *Umsetzungen mit der halbmolaren Menge DDQ (2d)*: Methoxydimeon **11a** lieferte unabhängig vom Eduktverhältnis nur das (1:1)-Addukt **15a** (s. 3.3.2.2) und kein C,C-Dimeres **12a** wie mit den Tetrahalogenchinonen **2b,c** (s. 3.1.4.1). 2-(Benzyloxy)dimeon **11a'** verhielt sich dagegen völlig anders:

2-(Benzyloxy)-2-[[2-(benzyloxy)-5,5-dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl]oxy]-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (**35**) [63] und 1,1'-Bis(benzyloxy)-4,4,4',4'-tetramethyl[1,1'-bicyclohexyl]-2,2',6,6'-tetron (**12a'**). Zur siedenden Lsg. von 2,46 g (10 mmol) **11a'** in 10 ml abs. CH₂Cl₂ und 2 Tropfen HCO₂H wurde unter N₂ und Rühren die Lsg. von 1,15 g (5 mmol) **2d** in 70 ml abs. CH₂Cl₂ getropft. Danach wurde 4 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und vom gebildeten 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-hydrochinon (= 4,5-Dichloro-3,6-dihydroxybenzol-1,2-dicarbonitril; **6d**) abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 10 ml abs. Et₂O zur Kristallisation angerieben und das auskristallisierte C,C-Dimere **12a'** abfiltriert. Beim langsamen Eindunsten der Mutterlauge kristallisierte das C,O-Dimere **35**: 0,86 g (35%) **12a'** und 0,86 g (35%) **35**. Bei der Bestimmung des Schmp. zeigte **35** (Et₂O) bei 124° eine exotherme Umwandlung (*Fus-O-mat*, *Heraeus*, Darmstadt) in **12a'**; Schmp. von **12a'** 263° (AcOEt) ([64]: 232° (Et₂O/MeOH). (Anmerkung: In [64] war **12a'** im Gemisch mit 3 weiteren Substanzen bei der Umsetzung des Natrium-Salzes von **11a'** mit Bis(4-nitrobenzoyl)peroxid erhalten und durch Chromatographie abgetrennt worden; möglicherweise war diese Trennung nicht quantitativ erfolgt).

Daten von 35: IR (KBr): 1760, 1730, 1670 (C=O), 1640 (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,89 (s, 1 Me); 0,93 (s, 2 Me); 1,01 (s, 1 Me); 2,22 (s, 1 CH₂); 2,34 (s, 1 CH₂); 2,64 (d, *J*_{AB} = 13,4, 1 CH₂); 2,74 (d, *J*_{AB} = 13,4, 1 CH₂); 4,64 (s, PhCH₂O); 7,38 (m, 8 arom. H); 7,48 (m, 2 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 28,0; 28,6; 30,4; 32,1; 41,6; 51,3; 51,5; 103,6; 127,9; 128,0; 128,1; 128,2; 128,5; 128,9; 136,1; 137,2; 137,5; 158,9; 194,6; 198,7. MS (70 eV): 490 (0,02, M⁺), 245 (0,41, M⁺/2), 91 (100, C₆H₅CH₂⁺). Anal. ber. für C₃₀H₃₄O₆ (490,6): C 73,45, H 6,99; gef.: C 73,30, H 6,97.

Daten von 12a': IR (KBr): 1730, 1710 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,71 (s, 2 Me); 0,79 (s, 3 CH₂); 2,38 (d, *J*_{AB} = 14,5, 2 CH₂); 2,96 (d, *J*_{AB} = 14,5, 2 CH₂); 4,27 (s, 2 PhCH₂O); 7,37 (m, 6 arom. H); 7,52 (m, 4 arom. H). Anal. ber. für C₃₀H₃₄O₆ (490,6): C 73,45, H 6,99; gef.: C 73,37, H 6,81.

3,3'-Dimethoxy[3,3'-bisp[ro]5.5]undecan-2,2',4,4'-tetron (**12b**). Unter Rückfluss wurden 4,21 g (20 mmol) 4-Hydroxy-3-methoxy Spiro[5.5]undec-3-en-2-on (**11b**) [48a][53] und 2,27 g (10 mmol) **2d** oder alternativ 4,37 g (10 mmol) **15b** und 2,10 g (10 mmol) **11b** in 50 ml abs. CHCl₃ 3 h gekocht. Nach Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-hydrochinon (**6d**) abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit wenig abs. Et₂O zur Kristallisation gebracht; jeweils 2,6 g (62%) **12b**. Schmp. 249° (AcOEt). IR (KBr): 1750, 1720 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,11 (m, 2 CH₂); 1,41 (m, 6 CH₂); 1,49 (m, 2 CH₂); 2,76 (d, *J*_{AB} = 14,6, 2 CH₂); 2,95 (d, *J*_{AB} = 14,6, 2 CH₂); 3,19 (s, 2 MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,1; 21,5; 25,2; 33,0; 35,7; 39,1; 52,6; 54,5; 93,5; 202,9. Anal. ber. für C₂₄H₃₄O₆ (418,5): C 68,87, H 8,19; gef.: C 68,71, H 8,27.

3.3.3. (1:1)-Addukte **25a–h** durch C,O-Verknüpfung der Mono-O-alkyl-substituierten Reduktone **11** mit den o-Chinonen **24b,c**. *Allgemeine Vorschrift*. Die Lsg. von 10 mmol **11** in 20 ml abs. CH₂Cl₂ und von 10 mmol **24** in 20 ml abs. CH₂Cl₂ wurden bei RT. zusammen gegeben und so lange gerührt (5–15 min), bis die Chinon-Farbe verschwunden war. In den Fällen, in denen das Reaktionsprodukt spontan auskristallisierte, wurde sofort abfiltriert, sonst wurde eingedampft und der Rückstand aus wenig abs. Et₂O/Petrolether oder Et₂O/MeOH kristallisiert.

6,7,8,9-Tetrachloro-3,4,4a,10a-tetrahydro-4a-hydroxy-10a-methoxy-3,3-dimethyldibenzo[b,e][1,4]dioxin-1(2H)-on (**25a**): Ausbeute 66%. Schmp. 162° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3540 (OH), 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 1,14 (s, 1 Me); 1,18 (s, 1 Me); 2,22 (d, *J*_{AB} = 13,9, 1 H, CH₂); 2,23 (d, *J*_{AB} = 13,3, 1 H, CH₂); 2,39 (d, *J*_{AB} = 13,9, 1 H, CH₂); 2,74 (d, *J*_{AB} = 13,3, 1 H, CH₂); 3,19 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 29,1; 34,1; 34,3; 44,3; 52,3; 52,5; 97,6; 98,2; 121,7; 122,4; 125,5; 126,5; 138,6; 139,9; 199,5. Anal. ber. für C₁₅H₁₄Cl₄O₅ (416,1): C 43,30, H 3,39; gef.: C 43,23, H 3,37.

6,7,8,9-Tetrachloro-3,4,4a,10a-tetrahydro-4a-hydroxy-10a-methoxy-3-methyldibenzo[b,e][1,4]dioxin-1(2H)-on (**25b**): Isomerengemisch. Ausbeute 44%. Schmp. 203° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3590 (OH), 1750 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 1,09, 1,16 (2d, *J*_{AB} = 6,4, Me); 1,74, 2,12–2,68 (2m, 5 H, CH, CH₂); 3,48, 3,50 (2s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 20,5; 20,7; 26,7; 27,0; 39,0; 39,7; 45,6; 46,0; 50,7; 52,1; 95,6; 95,7; 95,9; 98,4; 120,0; 120,3; 120,7; 121,1; 124,2; 124,5; 125,3; 126,3; 134,3; 136,7; 138,0; 139,0; 198,1; 199,4. Anal. ber. für C₁₄H₁₂Cl₄O₅ (402,0): C 41,82, H 3,01; gef.: C 41,83, H 3,05.

6,7,8,9-Tetrachloro-3,4,4a,10a-tetrahydro-4a-hydroxy-10a-methoxy-3-phenyldibenzo[b,e][1,4]dioxin-1(2H)-on (**25c**): Ausbeute 85%. Schmp. 223° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3450 (OH), 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 2,27 (m, 1 CH₂); 2,65 (m, 1 CH); 3,07 (m, 1 CH₂); 3,47 (s, MeO); 7,24 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 34,8; 43,1; 50,2; 94,7; 97,4; 117,7; 119,1; 121,7; 123,8; 124,9; 125,0; 126,7; 133,0; 137,8; 139,7; 197,8. Anal. ber. für C₁₉H₁₄Cl₄O₅ (464,1): C 49,17, H 3,04; gef.: C 49,07, H 3,02.

6,7,8,9-Tetrachloro-3,4,4a,10a-tetrahydro-4a-hydroxy-10a-methoxydibenzo[b,e][1,4]dioxin-1(2H)-on (**25d**): Ausbeute 60%. Schmp. 162° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3520 (OH), 1750 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 1,83–1,96 (m, 1 CH₂); 2,33 (m, 1 CH₂); 2,47–2,68 (m, 1 CH₂); 3,52 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 18,2; 31,1; 36,3; 51,0; 96,9; 98,2; 119,2; 123,1; 123,2; 127,2; 136,4; 137,0; 199,3.

6,7,8,9-Tetrabromo-3,4,4a,10a-tetrahydro-4a-hydroxy-10a-methoxy-3,3-dimethyldibenzo[b,e][1,4]dioxin-1(2H)-on (**25e**): Ausbeute 69%. Schmp. 192° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3560 (OH), 1750 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 1,10 (s, 1 Me); 1,11 (s, 1 Me); 1,91 (d, J_{AB} = 14,5, 1 H, CH₂); 2,11 (d, J_{AB} = 14,5, 1 H, CH₂); 2,36 (d, J_{AB} = 12,5, 1 H, CH₂); 2,85 (d, J_{AB} = 12,5, 1 H, CH₂); 3,52 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 27,6; 31,5; 32,4; 44,0; 51,2; 52,7; 96,3; 98,7; 114,0; 120,2; 122,0; 136,2; 139,7; 200,1. Anal. ber. für C₁₅H₁₄Br₄O₅ (593,9): C 30,34, H 2,38; gef.: C 30,60, H 2,33.

10a-(Benzyloxy)-6,7,8,9-tetrabromo-3,4,4a,10a-tetrahydro-4a-hydroxy-3-methyldibenzo[b,e][1,4]dioxin-1(2H)-on (**25f**): Ausbeute 40%. Schmp. 200° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3430 (OH), 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 1,08 (d, J = 6,5, 1 Me); 1,73 (m, 1 CH); 2,15 (m, 1 CH₂); 4,52 (d, J_{AB} = 11,8, 1 H, CH₂); 5,08 (d, J_{AB} = 11,8, 1 H, CH₂); 7,13–7,20 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 20,8; 26,7; 46,0; 66,8; 96,7; 99,3; 113,3; 114,1; 119,0; 121,2; 127,3; 127,7; 136,2; 136,7; 140,5; 199,9. Anal. ber. für C₂₀H₁₆Br₄O₅ (656,0): C 36,62, H 2,46; gef.: C 36,50, H 2,32.

6,7,8,9-Tetrabromo-3,4,4a,10a-tetrahydro-4a-hydroxy-10a-methoxy-3-phenyldibenzo[b,e][1,4]dioxin-1(2H)-on (**25g**): Ausbeute 75%. Schmp. 203° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3500 (OH), 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 2,22 (m, 1 CH₂); 2,65 (m, 1 CH); 3,17 (m, 1 CH₂); 3,47 (s, MeO); 7,24 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 35,1; 43,5; 50,5; 95,1; 97,7; 111,7; 112,8; 117,5; 119,9; 125,0; 125,2; 127,0; 134,4; 139,1; 139,9; 197,9. Anal. ber. für C₁₉H₁₄Br₄O₅ (642,0): C 35,55, H 2,20; gef.: C 35,37, H 2,11.

6,7,8,9-Tetrabromo-3,4,4a,10a-tetrahydro-4a-hydroxy-10a-methoxydibenzo[b,e][1,4]dioxin-1(2H)-on (**25h**): Ausbeute 78%. Schmp. 157° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3340 (OH), 1750 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,93 (m, 1 CH₂); 2,31 (m, 1 CH₂); 2,54 (m, 1 CH₂); 3,54 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 19,6; 32,5; 37,8; 52,5; 98,4; 98,6; 113,3; 114,2; 120,0; 139,1; 139,2; 200,7. Anal. ber. für C₁₅H₁₀Br₄O₅ (565,9): C 27,59, H 1,78; gef.: C 27,50, H 1,70.

3.4. Cycloadditionen von vicinalen Trionen **4** und Tetraethoxyethylen (**7a**). 2,2,3,3-Tetraethoxy-7,8-dihydro-7,7-dimethylbenzo[b][1,4]dioxin-5(6H)-on (**26a**). Unter Rühren wurden 1,20 g (5,9 mmol) frisch destilliertes Tetraethoxyethylen (**7a**) in 30 ml abs. CH₂Cl₂ portionsweise mit 0,90 g (5,8 mmol) Oxodimedon **4a** versetzt. Dabei begann das Gemisch zu siedeln, und nach beendeter Zugabe war eine hellgelbe Lsg. entstanden. Das nach Eindampfen verbleibende Öl bestand aus einem Haupt- und einem Nebenprodukt, die auch durch Säulenchromatographie (Kieselgel, AcOEt) nicht quantitativ getrennt werden konnten. Deshalb wurde das Rohprodukt (1,6 g) im Ölpumpenvakuum destilliert: 0,7 g (33%) hochviskoses **26a**. Sdp. 157–160°/1,5 Torr. IR (Film): 1670 (C=O), 1650 (C=C), 1200–1020 (C–O–C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,06 (s, 2 Me); 1,06–1,30 (m, 4 MeCH₂O); 2,30 (s, 1 CH₂); 2,38 (s, 1 CH₂); 3,63–4,08 (m, 4 MeCH₂O). Anal. ber. für C₁₈H₃₀O₇ (358,4): C 60,31, H 8,44; gef.: C 60,01, H 8,24.

2,2,3,3-Tetraethoxy-2,3-dihydro-9H-indeno[1,2-b][1,4]dioxin-9-on (**26b**). Ein Gemisch von 0,50 g (3,1 mmol) Indantrion **4h** wurde mit 3,00 g (14,7 mmol) **7a** 1 h im Heizbad auf 80–90° erhitzt. In dem entstandenen roten Gemisch war danach kein **4h** mehr nachweisbar. Der Überschuss **7a** wurde im Ölpumpenvakuum, zuletzt bei 140° (Badtemp.), entfernt und der ölige Rückstand 3 Wochen bei –18° aufbewahrt. Die beginnende Kristallisation wurde durch Zugabe von wenig abs. Petrolether und Verrühren gefördert: 0,7 g (67%) orangegelbes **26b**, das extrem Feuchtigkeits- und O₂-empfindlich war und an der Luft sehr leicht Hydrindantin bildete. Schmp. 83°. IR (KBr): 1718 (C=O), 1660 (C=C), 1600 (Aryl), 1200–1020 (C–O–C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,80–1,60 (m, 4 MeCH₂O); 3,50–4,10 (m, 4 MeCH₂O); 6,80–7,20 (m, 4 arom. H). Anal. ber. für C₁₈H₂₄O₇ (352,4): C 61,35, H 6,86; gef.: C 61,75, H 6,69.

3.5. Umsetzung von vicinalen Trionen **4** mit 'Wanzlicks-Carben'-Dimer **7b** oder mit Endiamin **31**⁸⁾. 4-Hydroxy-1-oxo-N-phenyl-N-[2-(phenylamino)ethyl]-1H-2-benzopyran-3-carboxamid (**34b**). Zur Suspension von 3,30 g (20,6 mmol) **4h** in 100 ml abs. CH₂Cl₂ wurden unter trockenem N₂ 4,57 g (10,3 mmol) **7b** in mehreren Portionen unter Rühren gegeben (→ violett, dann rotbraun). Nach Abfiltrieren von wenig nicht umgesetztem **7b** wurde eingedampft und der Rückstand in EtOH aufgenommen und einige Zeit bei RT. aufbewahrt. Dabei

⁸⁾ Über vergleichbare Umsetzungen von 1,4-Dihydropyrazinen als Elektronendonatoren, die mit **31** direkt verwandt sind, und TCNE (Ethen-1,1,2,2-tetracarboxitril) und anderen Elektronenakzeptoren wurde vor längerer Zeit schon von Kaim [66] berichtet, der die radikal-ionischen Zwischenstufen z.T. sogar abfangen konnte.

kristallisierte 0,7 g farbloses 1,3-Diphenylimidazolidin-2-on (**33**; Schmp. 206° [65], 209–210° [60]), von dem abfiltriert wurde. DC (Kieselgel, Toluol/AcOEt 1:1); gleicher R_F -Wert für **33** und Hauptprodukt **34**. Das nach Entfernung von **33** erhaltene braune Rohkristallat (ca. 90%), wurde mehrfach aus EtOH umkristallisiert: 1,0 g (12%) **34b**. Gelbe Kristalle, die mit FeCl_3 -Lsg. in MeOH eine für Phenole und Enole typische grüne Farbreaktion zeigten (wäre atypisch für **34a**). Schmp. 135° (EtOH). IR (KBr): 3400 (NH), 3400–2000 (br., OH von Protonen-chelaten), 1722 (C=O), 1640 (C=C, Enol), 1600 (stärkste Bande, C=O, chelatisiertes Carboxamid). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,35 (t, 1 CH_2); 4,05 (t, 1 CH_2); 6,50–8,20 (m, 14 arom. H). MS (70 eV): 400 (5,13, M^+), 295 (3,38, $[M - \text{PhCO}]^+$), 106 (100, $[\text{PhCO} + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ (400,4): C 71,98, H 5,04, N 7,00; gef.: C 71,86, H 5,13, N 7,07.

1,3-Dimethyl-1H-imidazolium-(2-hydroxy-5,5-dimethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-olat) (**32a**). Zur roten Lsg. von 0,50 g (3,3 mmol) **4a** in 30 ml abs. CH_2Cl_2 wurde bei -65° unter trockenem N_2 die equimolare Menge **31** in THF getropft, bis die Triketon-Farbe verschwunden war. Die zwischenzeitlich eintretende grüne Farbe verschwand beim Erwärmen auf RT. Nach Eindampfen wurde das verbleibende blassgelbe, zähe Öl mit wenig abs. Petrolether durch Anreiben zur Kristallisation veranlasst. Der Niederschlag von **32a** wurde unter trockenem N_2 abgenutscht (Salz äusserst hygroskopisch und O_2 -empfindlich): 0,41 g (50%) **32g**. Schmp. ca. 144° (Zers.). Redukton-Tests: Blaufärbung mit FeCl_3 -Lsg. in MeOH, Entfärbung von *Tillmans* Reagenz, Bildung von Dimedon-Redukton **1a** beim Ansäuern mit Mineralsäure. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,0 (br. s, 2 Me); 1,9–2,6 (m, 2 CH_2); 4,0 (s, 2 CH_3); 7,2 (s, 2 H, CH); 9,8 (s, 1 H, CH).

1,3-Dimethyl-1H-imidazolium-(2,5-dihydro-4-hydroxy-5-oxofuran-3-olat) (**32e**). Zu 0,50 g (4,4 mmol) Furan-2,3,4(5H)-trion (**4e**) in 20 ml abs. THF wurde bei -50° unter trockenem N_2 und Rühren die equimolare Menge der Lsg. von **31** in THF gegeben (\rightarrow Entfärbung). Bereits während dem Zutropfen von **31** wurde farbloses **32e** kristallin ausgeschieden, löste sich aber zum Teil wieder beim Erwärmen auf RT. Nach Eindampfen wurde der feste, hygroskopische und O_2 -empfindliche Rückstand mit abs. Et_2O /Petrolether 1:1 aufgeschlämmt und wie zuvor unter trockenem N_2 abgenutscht: 0,65 g (70%) **32e**. Redukton-Tests: positiv. Schmp. 100° (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 4,0 (br. s, 8 H, Me, CH_2); 7,7 (s, 2 H, CH); 9,32 (s, 1 H, CH)⁸).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Schank, L. La Vecchia, C. Lick, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2071.
- [2] B. Eistert, H. Elias, E. Kosch, R. Wollheim, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 130; B. Eistert, G. Bock, E. Kosch, F. Spalink, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1451; B. Eistert, D. Greiber, I. Caspari, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *659*, 64; B. Eistert, G. Heck, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *681*, 123.
- [3] a) M. J. S. Dewar, N. Trinajstić, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 4529; b) H. Ulrich, R. Richter, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1977, Bd. 7/3a, S. 1–767 (S. 730–733).; c) R. Gleiter, P. Schang, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 768; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 715; d) E. Bilman, H. Lund, *Ann. Chim., 9ème Série* **1923**, *19*, 137.
- [4] G. R. Stevenson, Z. Y. Wang, R. C. Reiter, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 78.
- [5] a) B. Eistert, *Ark. Kemi* **1950**, *2*, 129; b) H. v. Euler, H. Hasselquist, in 'Reduktone, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge', F. Enke, Stuttgart, 1950, Neue Folge, Heft 50; c) H. v. Euler, B. Eistert, in 'Biochemie der Reduktone und Reduktonate', F. Enke, Stuttgart, 1957; d) K. Schank, *Synthesis* **1972**, 176; e) G. Hesse, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1978, Bd. 6/1d, S. 217–298; f) P. A. Seib, in 'Oxidation, Monosubstitution and Industrial Synthesis of Ascorbic Acid', *Int. J. Vitamin Nutrition Res.* **1985**, *Supplement 27*, 259–306.
- [6] M. Schmittel, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 183.
- [7] N. S. Isaacs, R. van Eldik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1465.
- [8] Ref. [5c], S. 204.
- [9] a) G. Hesse, in [5e], S. 224; b) G. Hesse, H. Zech, unveröffentl.; H. Zech, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1959.
- [10] E. Winberg (*E.I. du Pont de Nemours & Co*), US Pat. 3239518, 1966; *Chem. Abstr.* **1966**, *64*, 15898c.
- [11] C. Lick, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1983, S. 64–71; K. Bowden, S. Rumpal, *J. Chem. Res.* **1997**, (S) 35, (M) 0355.
- [12] J. March, in 'Advanced Organic Chemistry', 4. Aufl., Wiley-Interscience, 1992, S. 893.
- [13] Ref. [5c], S. 116, 127, 128, 161, 189, 197.
- [14] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 1271.

- [15] S. Ruhemann, *J. Chem. Soc. (London)* **1911**, 99, 797, 1309, 1310.
- [16] M. B. Rubin, R. Gleiter, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1121.
- [17] H. R. Christen, F. Vögtle, in 'Organische Chemie (Von den Grundlagen zur Forschung)', 1. Aufl., O. Salle, Frankfurt/Main, und Sauerländer, Aarau-Frankfurt/Main-Salzburg, 1990, Bd. 2, S. 475.
- [18] K. Schank, Chr. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3032.
- [19] G. Bouillon, K. Schank, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2620.
- [20] a) M. E. Jung, T. J. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6304; b) K. R. Bharucha, C. K. Cross, L. J. Rubin, *J. Agric. Food Chem.* **1980**, 28, 1274; c) P. H. J. Carlsen, K. Misund, J. Roce, *Acta Chem. Scand.* **1995**, 49, 297.
- [21] C. G. Bakker, J. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, 102, 96.
- [22] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129; M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 791; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 725; A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913.
- [23] J. Shaskus, P. Haake, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 197.
- [24] a) W. Weis, H. Staudinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 754, 152; b) Y. Kirino, T. Kwan, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, 19, 718, 831; c) H. B. Stegmann, K. Scheffler, P. Schuler, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 392; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, 17, 365; d) B. H. J. Bielski, A. O. Allen, H. A. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3516.
- [25] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811; M. Klessinger, J. Michl, in 'Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle', 'Systeme mit CT-Übergängen', Verlag Chemie, Weinheim, 1990, Kap. 2.6, S. 117.
- [26] R. A. Carey, R. J. Sundberg, in 'Organische Chemie', Hrsg. H. J. Schäfer, D. Hoppe und G. Erker, Verlag Chemie, Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo, 1995, S. 647.
- [27] L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 741; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, 17, 691.
- [28] a) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 982; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1979**, 18, 917; b) H. G. Viehe, R. Merényi, Z. Janousek, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 148; c) H. G. Viehe, R. Merényi, Z. Janousek, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1635; d) R. Sustmann, H.-G. Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 131 sowie in a)–d) zit. Lit.
- [29] J. E. Leffler, in 'An Introduction To Free Radicals', Wiley-Interscience, 1993, Kap. 9.5, S. 171; J. Pacansky, W. Koch, M. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 317; M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5046; vgl. [26], S. 641.
- [30] P. Rademacher, in 'Strukturen organischer Moleküle, Physikalische Organische Chemie', Hrsg. M. Klessinger, Verlag Chemie, Weinheim, 1987, Bd. 2, Kap. 9.2, S. 201; vgl. [26], S. 642.
- [31] M. Klessinger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 937; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, 19, 908.
- [32] K. Schank, J. H. Felzmann, M. Kratzsch, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 388.
- [33] L. Ebersson, in 'Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry', 'Reorganization Energy', Springer, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 48.
- [34] F. G. Bordwell, T.-Y. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7558.
- [35] a) A. Ghosez, B. Giese, H. Zipse, in 'Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)', 4. Aufl., Hrsg. M. Regitz und B. Giese, Thieme, Stuttgart, 1989, Bd. 19, S. 611, 717, 949; b) L. Yet, 'Tetrahedron Report No. 498', *Tetrahedron* **1999**, 55, 9349 (S. 9375); c) M. P. Sibi, N. A. Porter, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 163 (S. 165); d) A. L. J. Beckwith, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 143 (S. 148).
- [36] G. Kneer, J. Mattay, A. Heidbreder, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 113.
- [37] Vgl. [5c], S. 222; M. C. Nath, E. P. M. Bhattathing, *Nature (London)* **1955**, 176, 787.
- [38] I. Fleming, in 'Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions', Wiley & Sons, 1976, S. 196.
- [39] M. Dern, H. G. Korth, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 324; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, 24, 337.
- [40] L. Ebersson, in 'Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry', Springer, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1987, s. 210.
- [41] a) R. R. Schmidt, K. Vogt, *Synthesis* **1983**, 799; b) H.-J. Lehmler, M. Nieger, E. Breitmaier, *Synthesis* **1996**, 105; c) G. Jones II, M. Santhanam, S. H. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6088.
- [42] A. Albini, M. Mella, M. Freccero, 'Tetrahedron Report No. 348', *Tetrahedron* **1994**, 50, 575 (S. 600).
- [43] M. A. Kellet, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2314.
- [44] K. Schank, C. Lick, R. Lieder, in Vorbereitung.
- [45] a) F. Micheel, F. Jung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 1291; b) F. Micheel, F. Jung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 1660.;
- [46] F. Micheel, W. Schulte, *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 519, 70.

- [47] a) R. Ramage, G. J. Griffiths, F. E. Shutt, J. N. A. Sweeney, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1539; b) K. Schank, J. Umlauf, unveröffentlicht; J. Umlauf, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1985; c) H.-D. Stachel, H. Poschenrieder, J. Redlin, J. Schachtner, K. Zeitler, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 129; d) J. Schachtner, H.-D. Stachel, K. Polborn, *Tetrahedron* **1995**, 51, 9005; e) H.-D. Stachel, H. Poschenrieder, J. Redlin, *Z. Naturforsch., B.* **1996**, 51, 1325.
- [48] a) M. Adler, K. Schank, V. Schmidt, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2324; b) K. Schank, R. Blattner, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1958.
- [49] K. Schank, C. Lick, *Synthesis* **1983**, 392.
- [50] K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2000.
- [51] A. Schönberg, E. Singer, *Tetrahedron* **1978**, 34, 1285.
- [52] M. Fünfroeken, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1991.
- [53] M. Adler, K. Schank, V. Schmidt, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2314.
- [54] J. Szychowski, D. B. MacLean, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 1631.
- [55] K. W. Rosemund, H. Herzberg, H. Schütt, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1258.
- [56] A. Y. Strakov, M. Strautzele, I. A. Strakov, E. Gudriniece, *Latv. PSR Zinat Akad. Vestis Khim. Ser.* **1967**, 563; *Chem. Abstr.* **1968**, 69, 18659f.
- [57] J. M. Klingman, R. K. Barne, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 1153.
- [58] A. Gandini, P. Schiavone, G. Minardi, *Farmaco Ed. Sci.* **1963**, 18, 828; *Chem. Abstr.* **1964**, 60, 9313f.
- [59] J. W. Scheeren, R. J. F. M. Staps, R. J. F. Nivard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, 92, 11.
- [60] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494; b) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2389.
- [61] R. Lieder, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1985.
- [62] G. Fodor, A. Szent-Gyorgyi, Ger. Offen. 3.010.947; *Chem. Abstr.* **1981**, 94, 121557; G. Fodor, J. Butterich, H. Mathelier, R. Arnold, '2nd Chem. Congr. North Amer. Continent', San Francisco, 1980.
- [63] M. Fünfroeken, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1987.
- [64] M. Adler, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1979, S. 160.
- [65] A. Hanssen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 781 (S. 783).
- [66] W. Kaim, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 940; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, 19, 911; W. Kaim, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 621; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, 20, 600; W. Kaim, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 609; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, 23, 614.

Received July 14, 2001