

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

Teil 3<sup>1)</sup>

### Polare und Redox-Reaktionen von 1,2,3-Trionen mit Enaminen unterschiedlichen Typs – Neues über Oxonol-Farbstoffe, Radikale und Biradikale

von Kurt Schank\*, Robert Lieder<sup>2)</sup>, Carlo Lick<sup>3)</sup> und Rebecca Glock<sup>4)</sup>

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

---

#### Chemistry of Free Cyclic Vicinal Tricarbonyl Compounds (‘1,2,3-Triones’). Part 3. Polar and Redox Reactions of 1,2,3-Triones with Enamines of Different Types – News on Oxonol Dyes, Radicals, and Biradicals

The central C=O groups of cyclic 1,2,3-triones possess outstanding electrophilic (electron-pair-accepting) as well as oxidizing (one-electron-accepting) properties. Thus, 1,2,3-triones are chemically related to 1,2- and 1,4-benzoquinones. Whereas polar reactions with carbanion-like (electron rich) species give rise to nucleophilic addition reactions to C=O groups under exclusive C,C-bond formation, SET (single-electron transfer) or redox reactions effect a partial ‘*carbonyl Umpolung*’ via ketyl intermediates (C,C- and/or C,O-bond formation). Here, we report on numerous reactions between electron-rich, more- or less-polar enamines with 5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione (**9a**) and 1*H*-indene-1,2,3-trione (**9b**). Various new derivatives of basic oxonol dyes were formed, including the first oxonol dye incorporating a 1,3-dioxocyclohexyl moiety. A novel stable radical, **50/50'**, was obtained from **9b** and **11a** via addition, hydrolysis, and treatment with conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Radical **50/50'** represents a vinylogous ‘monodehydroreductone’ and is, thus, related to monodehydroascorbic acid (**143**), to Russell’s radical cation (**144**), to indigo (**141/141'**), and to quinhydrone.

---

**1. Einleitung.** – 1,2,3-Trione stellen, ebenso wie z. B. Chloral oder Hexachloroacetone, Ausnahmen von der *Erlenmeyer*-Regel dar, nach der die Hydrate normaler Carbonyl-Verbindungen selbst in Gegenwart von H<sub>2</sub>O in sehr geringer Konzentration neben den reinen Carbonyl-Verbindungen vorliegen. Prinzipiell wird die polare Addition von Nucleophilen an C=O C-Atome durch elektronenabziehende Substituenten gefördert. Andererseits können solche C-Atome aber auch Einelektronen-Reaktionen eingehen (an einer Kathode, mit einem unedlen Metall, reduzierenden Molekülen wie etwa Phosphor(III)-Verbindungen sowie mit geeigneten Carbanionen). Die dabei resultierenden Carbonyl-Radikalanionen wurden schon 1891 im Fall des Benzophenons (und seiner Derivate) von *Beckmann* und *Paul* [5] bei der Umsetzung mit Na in inerten Lösungsmitteln erzeugt, 1911 von *Schlenk* und *Weickel* [6] bestätigt und 1913 [7] als ‚Metallketylen‘ bezeichnet (*Schema 1*). Diese Substanzklasse wurde später zusammenfassend beschrieben [8]. In einer neueren Arbeit [9a] wurden zwei durch eine Ethylen-Brücke *ortho/ortho*-verknüpfte Benzophenon-Ketylene

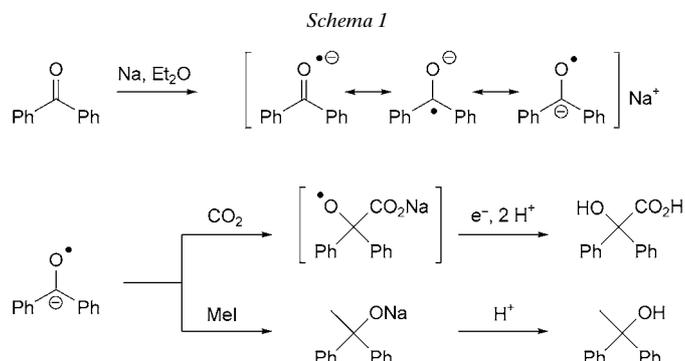
<sup>1)</sup> Für Teil 1, s. [1a], für Teil 2, s. [1b].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von R. L. [2].

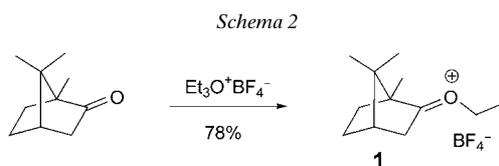
<sup>3)</sup> Teil der Dissertation von C. L. [3].

<sup>4)</sup> Teil der Diplomarbeit von R. G. [4].

mit  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  zum entsprechenden Benzilsäure-methyl-ester umgesetzt; und mit ‚Trioxangulen‘ wurde ein symmetrisches Bisketyl mittels ESR (Elektronen-Spin-Resonanz) als stabiles Triplett- $\pi$ -Biradikal charakterisiert [9b]. Die C,C-Substitutionen stehen in völliger Analogie zu den Umsetzungen nach [6], die zugleich erste Beispiele für die formale ‚Umpolung‘ von Carbonyl-Verbindungen darstellen [10].

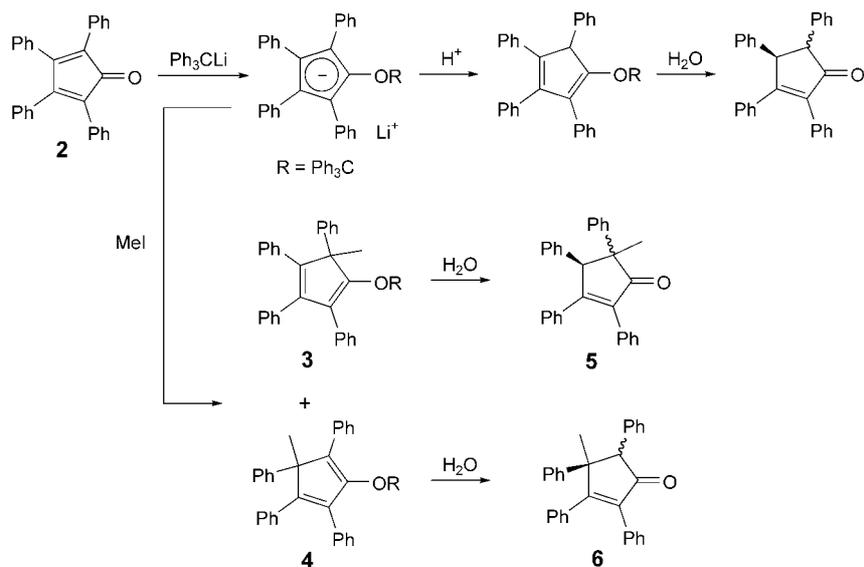


Der intuitiven Benennung ‚Umpolung‘ nach *Seebach* und *Kolb* von 1974 [10a] folgte erst 1987 die wissenschaftliche Begründung durch *Eberson* [10b]. *Meerwein* [11] hat in zahlreichen Arbeiten die Reaktion von (C=O)-Gruppen mit elektrophilen Alkylierungsmitteln beschrieben (Schema 2); dabei erfolgt ausschliessliche O-Alkylierung, beispielsweise zu ‚tertiären Carboxonium-Salzen‘ des Typs **1**. *Meerwein* stellte fest [11]: ‚... die Leichtigkeit der Alkylierung nimmt in der Reihenfolge Aldehyde < Ketone < Carbonsäure-ester < Thiolactone < Lactone < Säureamide < Lactame zu‘.



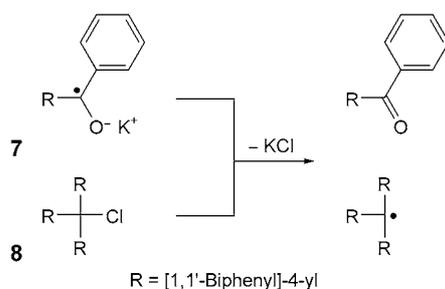
Nucleophile Alkylierungsmittel (Carbanionen, *Grignard*-Verbindungen) führen bei polaren Reaktionen an (C=O)-Gruppen zur ausschliesslichen C,C-Verknüpfung. Demgegenüber wurde von *Dimroth* und *von Laufenberg* [12] – analog zu den Vorstellungen von *Huisgen* und *Horner* (vgl. diesbezügliche Literatur in [1a]) – die dem *Coulomb*'schen Gesetz zuwiderlaufende Vorstellung eines Elektronenpaar-Angriffs vom C-Nucleophil am Carbonyl-O-Atom gegenüber dem üblichen Angriff am Carbonyl-C-Atom formuliert. Auf Basis dieser Annahme erklärten die Autoren auch das Ergebnis der Umsetzung von Tetracyclon (=2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadien-1-on; **2**) mit  $\text{Ph}_3\text{CLi}$  und  $\text{MeI}$  (Schema 3). Die resultierenden instabilen Enol-trityl-ether **3** und **4** wurden als Hydrolyseprodukte **5** bzw. **6** abgefangen [12]. Im Fall der Umsetzung von **2** mit *t*-BuMgCl konnten die entsprechenden Enol-ether hingegen isoliert werden.

Schema 3



Bereits 1964 hatten *Russell et al.* [13] sowie, 1968, *Forrester et al.* [8c] erwähnt: ‚Ketyls are generated by electron transfer from suitable carbanions‘. Auf eine intermediäre Ketyl-Bildung aus Benzophenon und *t*-BuLi, die letztlich aber im Gegensatz zu [12] zu C,C-Verknüpfungen führte, haben später *Olah et al.* [14] hingewiesen. Dass Ketylen wie z.B. Benzil-ketyl prinzipiell auch am O-Atom acyliert werden können, hatte schon *Bauld* 1965 [15] gezeigt. Für das mechanistische Verständnis der Reaktion von Ketylen mit Alkyl-halogeniden war im Prinzip schon die von *Schlenk* und *Thal* [7] 1913 beschriebene Reaktion zwischen der Ketyl-Form **7** von ([1,1'-Biphenyl]-4-yl)(phenyl)methanon und Tri([1,1'-biphenyl]-4-yl)chloromethan (**8**) wegweisend gewesen (Schema 4).

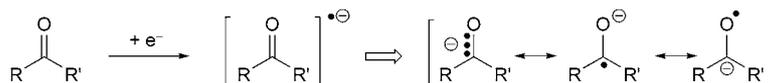
Schema 4



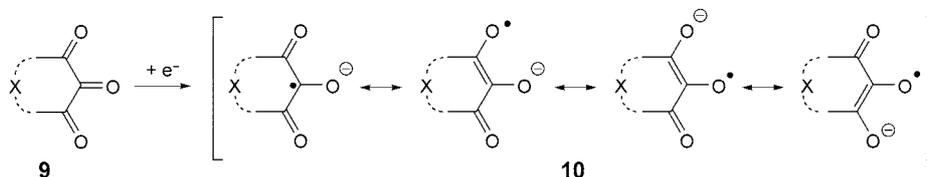
Die Zweideutigkeit bezüglich möglicher C,C- und C,O-Verknüpfungen bei Ketyl-Reaktionen wäre schon 1964 ausgeräumt gewesen, wenn man dem Vorschlag von *Linnett* der intermediären Bildung von Drei-Elektronen-Bindungen [16] gefolgt wäre

(*Schema 5*). Eine solche Drei-Elektronen-Bindung steht im Einklang mit der MO-Theorie, wonach das dritte Elektron vom LUMO der (C=O)-Gruppe aufgenommen werden kann. Sie lässt sowohl eine negative Ladung als auch radikalischen Charakter am C- und am O-Atom zu, was bereits von *Mile* [17] für einfache aliphatische Ketylen 1968 durch Tieftemperatur-ESR-Messungen nachgewiesen worden war. Analog zu einfachen Ketylen und Semidionen sind die aus vicinalen Trionen des Typs **9** gebildeten ‚Semitrione‘ **10** [18] aufgrund ausgedehnter Mesomerie (*Schema 6*) besonders stabilisiert und daher wenig reaktiv, wie z. B. auch das Anion der Monodehydroascorbinsäure (MDA; s. **143** in *Schema 44*) [1b].

Schema 5



Schema 6

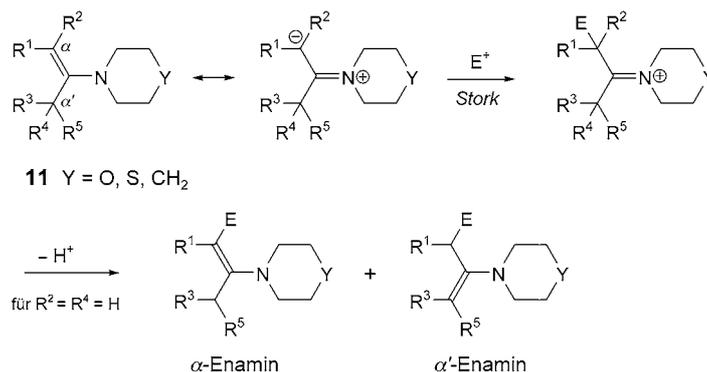


*A priori* ist beim Zusammentreffen von 1,2,3-Trionen mit elektronenreichen Doppelbindungen sowohl mit polaren als auch mit SET-(*single-electron-transfer*) Reaktionen zu rechnen. Für Reaktionen in der organischen Chemie ganz allgemein hat dazu *Pross* 1985 [19] das Werk ‚*The Single Electron Shift as a Fundamental Process in Organic Chemistry: The Relationship Between Polar and Electron-Transfer Pathways*‘ veröffentlicht. Als dirigierende Faktoren stehen dabei die elektronische Struktur sowohl des Akzeptors als auch die des Donors im Vordergrund.

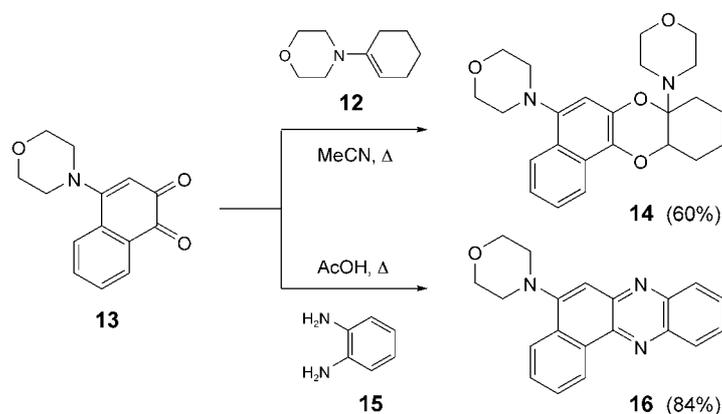
In der vorliegenden Arbeit wurden als elektronenreiche Verbindungen Enamine des Typs **11** [20] als präparative Äquivalente für Enolat-Ionen eingesetzt (*Schema 7*). Zahlreiche C,C-Verknüpfungen von **11** bei Alkylierungen und Acylierungen wurden unter dem Namen *Stork-Reaktion* bekannt [21] und basieren auf der Dipolarität der Enamin-Funktion.

Bei der hohen Polarität *unsymmetrischer* Enamine und der Reaktivität von vicinalen Oligocarbonyl-Verbindungen war für deren Umsetzungen nicht unbedingt mit SET-Reaktionen zu rechnen; die von *Ukhin et al.* [22] beschriebene [4+2]-Cycloaddition von 4-(Cyclohex-1-enyl)morpholin (**12**) mit dem 1,2-Naphthochinon **13** zum Dibenzo[1,4]dioxin **14** kann als Ausnahmefall angesehen werden, zumal in einer Parallelreaktion selbst das leicht oxidierbare Benzen-1,2-diamin (**15**) mit **13** zum Chinoxalin-Derivat **16** kondensiert (*Schema 8*).

Schema 7



Schema 8

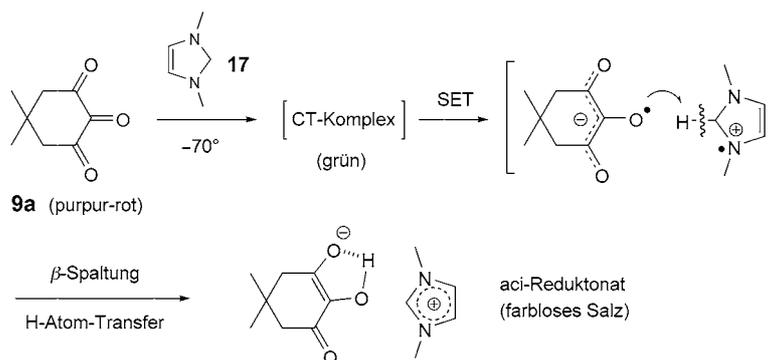


Prinzipiell reagieren Enamine mit  $^3\text{O}_2$  unter C,C-Spaltung [23]; wegen ‚Spinverbotes‘ kann diese Reaktion jedoch nicht über einen polaren sondern nur über einen SET-Mechanismus erfolgen. Ungeachtet dessen wurde aber auch für die  $^1\text{O}_2$ -sensibilisierte Photooxidation von Enaminen durch Foote *et al.* [24] auch eine radikal-ionische Enaminium-Peroxid-Zwischenstufe ins Auge gefasst.

In der letzten Mitteilung [1b] war die Reaktion des symmetrischen, ‚protoaromatischen‘ Endiamins **17** mit dem vicinalen Trion **9a** *via* CT- (*charge-transfer*) Komplexbildung unter ‚scheinbarem Hydrid-Austausch‘ zum entsprechenden 1,3-Dimethylimidazolium-*aci*-Reduktonat beschrieben worden (*Schema 9*).

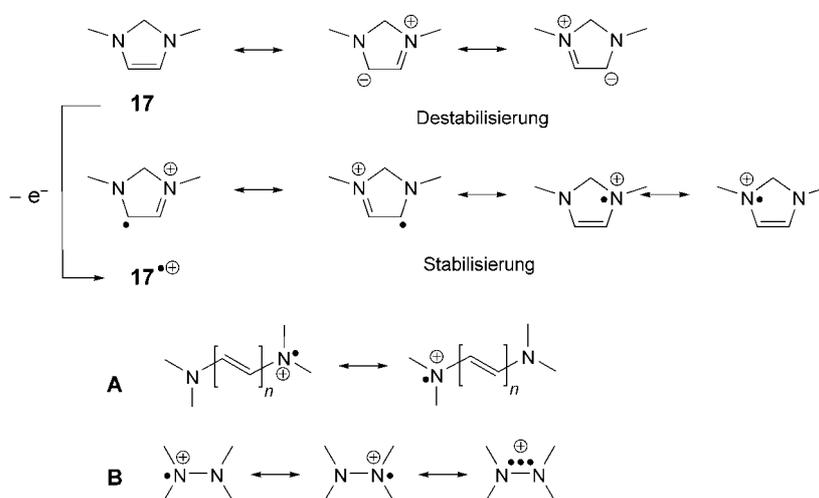
Abgesehen von der reduzierenden Eigenschaft als Endiol-Derivat wird die Neigung von **17** zu SET-Reaktionen auch darin gesehen, dass das Molekül  $C_{2v}$ -symmetrisch ist. Die beiden Molekülhälften behindern sich daher gegenseitig in der Bildung zwitterionischer Grenzformeln, ohne dabei die hohe Elektronendichte an der (C=C)-Bindung zu mindern, was zu leichter Elektronenabgabe unter Bildung eines mesomeriestabilisierten Radikalkations führt. Solche Radikalkationen zählen nach Hünig *et al.* [25] zu den vinylogenen Hydrazinylium-Salzen (*Schema 10*;  $n=1$ ). Letztere

Schema 9



sind Vinyloge (**A**) der von *Nelsen* [26] beschriebenen Hydrazin-Radikalkationen (**B**), welche als Kationen wie Ketyl-Radikalanionen durch eine Drei-Elektronen-Bindung [16] stabilisiert sind.

Schema 10

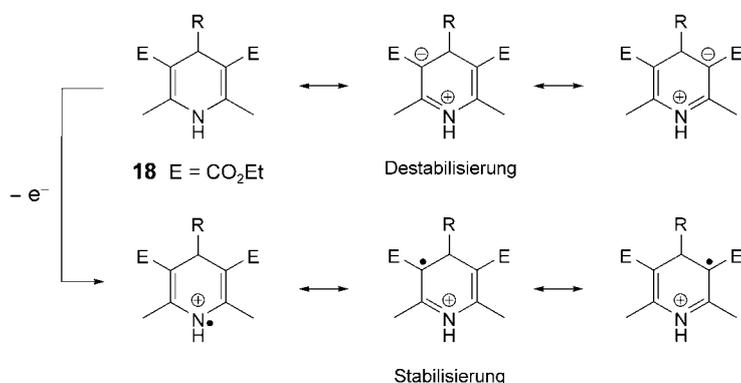


Besonders leicht werden vierfach *N,N*-disubstituierte ‚Tetraaminoethylene‘,  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$ , durch  $^3\text{O}_2$  zu Radikalkationen oxidiert, die dann unter Chemilumineszenz und zweifacher Oxygenierung entweder Oxalsäureamide und/oder, unter völliger C,C-Spaltung, Harnstoff-Derivate liefern [27]. Die Radikalkation-Zwischenstufe liess sich besonders einfach für den Ein-Elektronen-Transfer von Tetrakis(dimethylamino)ethylen<sup>5)</sup> auf die *Lewis*-Säuren  $\text{SbF}_5$  und  $\text{SnCl}_4$  abfangen [28].

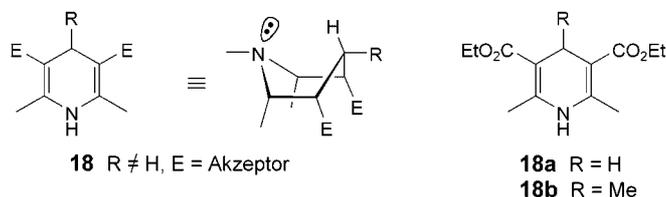
<sup>5)</sup> Systematischer Name: *N,N,N',N'',N''',N''',N''''*-Octamethyl-1,1,2,2-ethylentetramin.

Eine andere Art von Enaminen, bei denen zwitterionische Grenzformeln durch ‚Symmetrie parallel zur (C=C)-Bindung‘ behindert werden, sind protoaromatische Divinylamine vom *Hantzsch*-Ester-Typ (**18**). Auch in diesen Fällen sind polare Reaktionen analog *Stork* [21] nicht begünstigt; mit den unterschiedlichsten Oxidationsmitteln können jedoch durch SET leicht mesomeriestabilisierte, *cisoid*e  $5\pi$ -Elektronen-Radikalkationen entstehen (*Schema 11*).

Schema 11



Durch Photo-CIDNP- (*photochemically-induced dynamic nuclear polarization*) Messungen wurde ein reversibler SET zwischen **18** (*Schema 11*; R = H, Me, Ph) und Onium-Salzen (Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> oder Ph<sub>3</sub>S<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) nachgewiesen und damit die Existenz des Radikalkations **18**<sup>•+</sup> [29]. Gemäss Konformationsregeln für heterocyclische Sechsringe sollten Dihydropyridine wie **18** in einer *Wannenform* vorliegen, wobei in der stabileren Konformation die grösseren Reste an N(1) und C(4), gemäss Untersuchungen am verwandten Nikotinamid-Cofaktor [30], quasi-equatorial angeordnet sein sollten. Demgegenüber wurde aber der *Hantzsch*-Ester **18a** als *planares* Ringsystem beschrieben [31a].



Bezüglich des Reaktionsmechanismus der Oxidation 1,4-dihydroaromatischer Benzole und Pyridine durch Chinone diskutierten *Höfler* und *Rüchardt* [32a] vier verschiedene Reaktionsmechanismen: 1) direkter Hydridtransfer (DHT); 2) konzentrierter pericyclischer H-Transfer (PHT); 3) SET, gefolgt von H<sup>+</sup>-Transfer, gefolgt von SET (ECE); sowie 4) retro-Disproportionierung (RD). Für ihre eigenen Versuchsergebnisse schlossen die Autoren die Möglichkeiten 1–3 aus und favorisierten 4. Demgegenüber kamen *Klärner* und *Wurche* [32b] bei ihren Studien zum Druckeffekt bei organisch-chemischen Reaktionen zwar für 1 und 2 zum gleichen Schluss, liessen

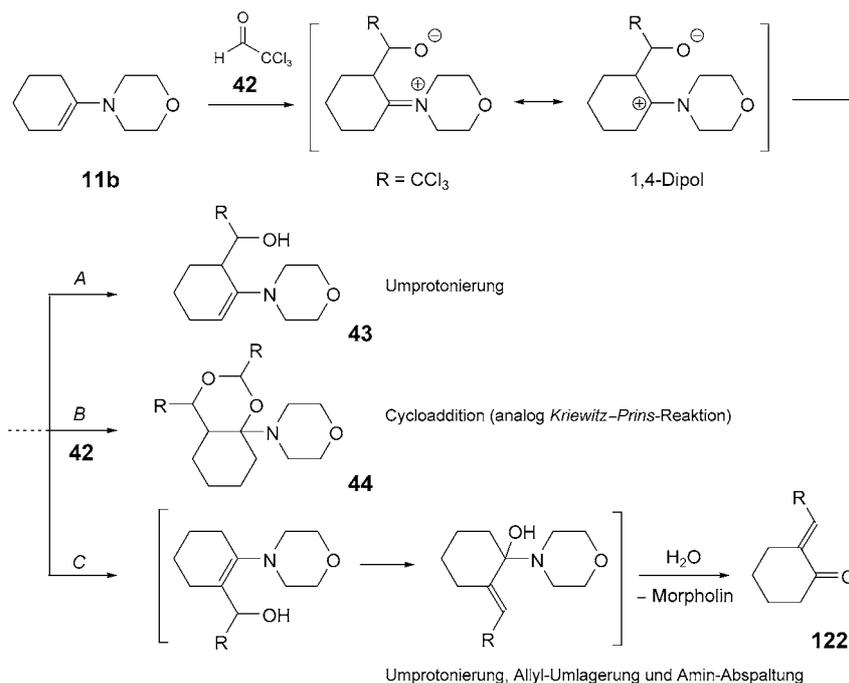
aber für entsprechende Reaktionen eine Entscheidung zugunsten von **3** oder **4** offen. Ungeachtet der Ablehnung des klassischen (*closed shell*) Hydridtransfer-Mechanismus durch eine kaum mehr überschaubare Zahl von Publikationen wird ein solcher erst wieder in einer neueren Arbeit [32c] beschrieben und einem SET-Mechanismus gegenübergestellt. Grundvoraussetzung für einen solchen Mechanismus sollte ein planarer Sechsring für **18a** sein, wie er in der Tat beschrieben wurde [31]. In ihrem auf ESR-Messungen basierenden Artikel mit dem Titel ‚*Isolation of Radical Anion of Alloxan, Derived from the Reactions of Alloxan or Alloxantin with 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH)*‘ schlossen Endo und Okawara [33a] jeglichen Hydridtransfer aus; ihre späteren Untersuchungen mit Ninhydrin [33b] zeigten die selben Ergebnisse. Allerdings erscheint ein unmittelbarer Vergleich zwischen NADH und **18a** wegen unterschiedlicher Ring-Geometrien nicht ganz gerechtfertigt. Für den unkatalysierten ‚*Mechanism of Hydride Transfer from an NADH Model Compound to p-Benzoquinone Derivatives*‘ kommen Fukuzumi *et al.* [34a] zum Schluss: ‚*With regard to the controversy concerning hydride-transfer reactions from NADH and its model compounds to substrates being whether one-step or multistep, such a distinction may simply depend on the lifetime of the radical ion pair in the reaction mechanism and, thus, a continuous spectrum between one-step and multistep may be most probable for the hydride-equivalent transfer from the NADH model compound to a series of substrates*‘. Entsprechende photochemisch initiierte [34b] oder H<sup>+</sup>-katalysierte [34b,c] Reaktionen wurden erst später diskutiert. Der klassische Hydridtransfer wurde insgesamt ausgeschlossen [32]. Die in [32] nicht erwähnten Arbeiten von Fukuzumi *et al.* [34a–d] beschrieben indes aufgrund umfangreicher physikalisch-chemischer Messungen eine strukturabhängige Zuordnung zum DHT- oder ECE-Mechanismus bei NADH-Modellverbindungen.

Nimmt man für die Reaktionen von NADH und verwandten *Hantzsch*-Estern als ‚Protoaromaten‘ mit 1,4-Dihydropyridin-System mit oxidierenden Carbonylverbindungen die oben erwähnten vier Reaktionsmechanismen [32a] als Grundlage (DHT, PHT, ECE, RD), dann scheint es sinnvoll, noch einen fünften hinzuzufügen: Dieser basiert auf einem SET, gefolgt von H-Atom-Transfer (EHT), was gemäss *Schema 9* zu energetisch besonders günstiger Salzbildung führt; eine neuere Arbeit von Parker und Mitarbeitern [34e] kommt prinzipiell zum gleichen Ergebnis.

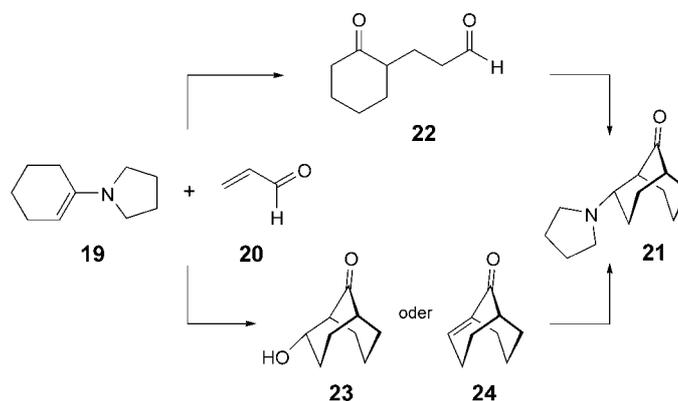
Auch polare Reaktionen von Enaminen mit reaktiven Carbonyl-Verbindungen, die mit sich selbst keine Aldol-Reaktionen eingehen können, sind bekannt. Von besonderem Interesse sind hier die Reaktionen von *N,N*-Dialkylcyclohex-1-en-1-amin mit 2-Hydroxyarylaldehyden nach Paquette [35a], mit Benzaldehyd nach Birkofer *et al.* [35b], mit Chloral nach Nolde und Lawesson [35c] oder von acyclischen Enaminen mit Chloral nach Brannock *et al.* [36]. In all diesen Fällen folgt die erste Reaktionsstufe *Schema 7*, unter Bildung eines formalen 1,4-Dipols [37], wobei das Carbonyl-C-Atom als Elektrophil fungiert. Je nach Aldehyd kann sich der gebildete 1,4-Dipol auf unterschiedliche Art und Weise stabilisieren, wie in *Schema 12* für das Morpholin-Derivat **11b** exemplarisch gezeigt wird.

Die Umsetzung des Enamins **19** mit Acrolein (**20**), welches in der Reaktivität vicinalen Trionen kaum nachsteht, gemäss Stork und Landesman [38] ist im Hinblick auf die spontane Bildung des bicyclischen Aminoketons **21** von besonderem Interesse, zumal beide Verbindungen, **11b** und **20**, die gleiche Reaktion zeigen (*Schema 13*) [39].

Schema 12



Schema 13

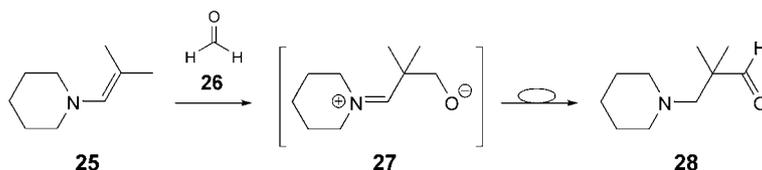


Eine mechanistische Deutung dieser Reaktion wurde von *Cook* unter Annahme von **22** als Zwischenprodukt gegeben [40]. Unsere eigenen Untersuchungen mit unabhängig hergestelltem **22** [41] sowie mit **23** [41] (oder dem wahrscheinlich bei Gegenwart der Base Pyrrolidin im Gleichgewicht in Spuren vorhandenen *Bredt*-Olefin **24** [41c]) wiesen aus, dass **23** mit Pyrrolidin binnen 24 h quantitativ zu **21** reagiert, während **22**

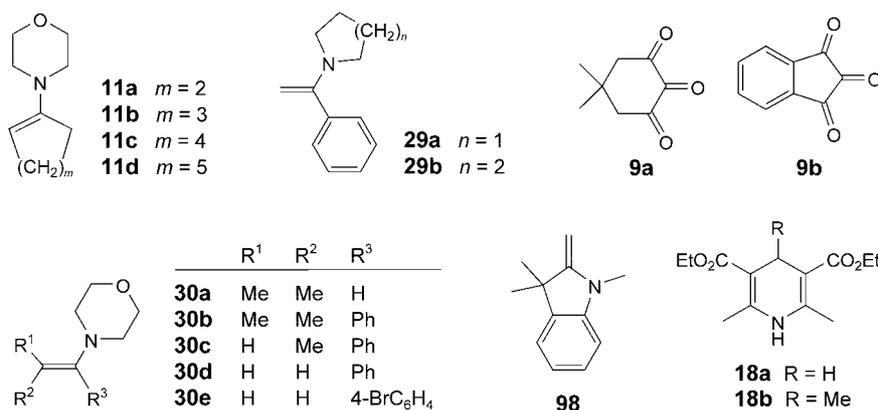
auch nach 3 d nur eine teilweise Umsetzung zu **21** zeigte, so dass **22** vermutlich keine unmittelbare Zwischenstufe darstellt.

*Brannock et al.* [36] beschrieben bei der Umsetzung von 1-(2-Methylprop-1-enyl)piperidin (**25**) mit Formaldehyd (**26**; das ähnlich reaktiv ist wie vicinale Trione) die Bildung des 1,4-dipolaren Zwischenproduktes **27**, welches unter formaler 1,3-Hydridverschiebung zum Aldehyd **28** abreagiert (*Schema 14*). Eine solche Reaktion ist jedoch nur bei Verwendung von Aldehyden als reaktive Carbonyl-Verbindungen möglich.

Schema 14

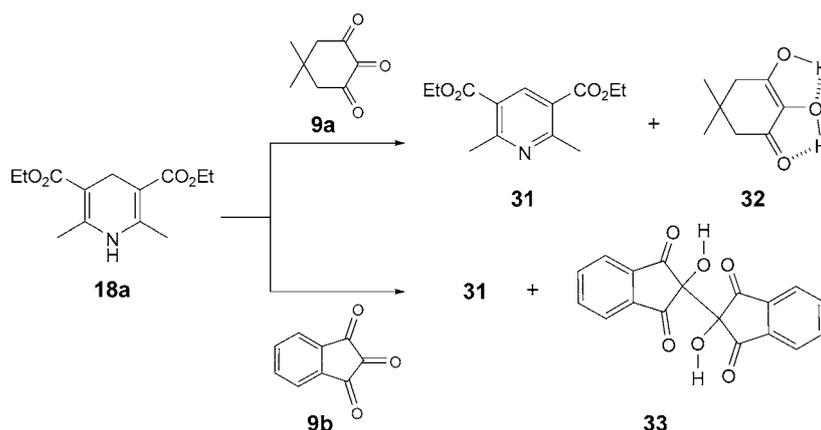


In dieser Arbeit berichten wir über die Reaktion der vicinalen Trione **9a** und **9b** mit 1) ‚protoaromatischen‘ *Hantzsch*-Estern des Typs **18**, 2) Enaminen des Typs **29** sowie **30** und **98**, sowie 3) cyclischen Enaminen des Typs **11**, dies alles im Lichte der oben erwähnten Mechanismen (SET vs. polare Reaktion).



**2. Ergebnisse.** – 2.1. *Umsetzungen der freien vicinalen Trione 9a,b mit den 1,4-Dihydropyridinen 18a,b.* Die katalytische Hydrierung von vicinalen Trionen unter Normalbedingungen [3] verliefen sehr langsam. Rührte man jedoch eine 10- bis 20-mm-Lösung von **9** und **18a** in abs. CCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder MeCN während ca. 2–5 min, so erfolgte die Hydrierung praktisch quantitativ unter Bildung von Diethyl-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarboxylat (**31**) und des Dimedon-Reduktions (**32**) (*Schema 15*). Im Falle von **9b** wurde neben **31** die Reduktionstufe spontan durch noch nicht umgesetztes **9b** als Hydrindantin **33** abgefangen. Andere freie cyclische vicinale Tricarbonyl-Verbindungen reagierten entsprechend [3].

Schema 15



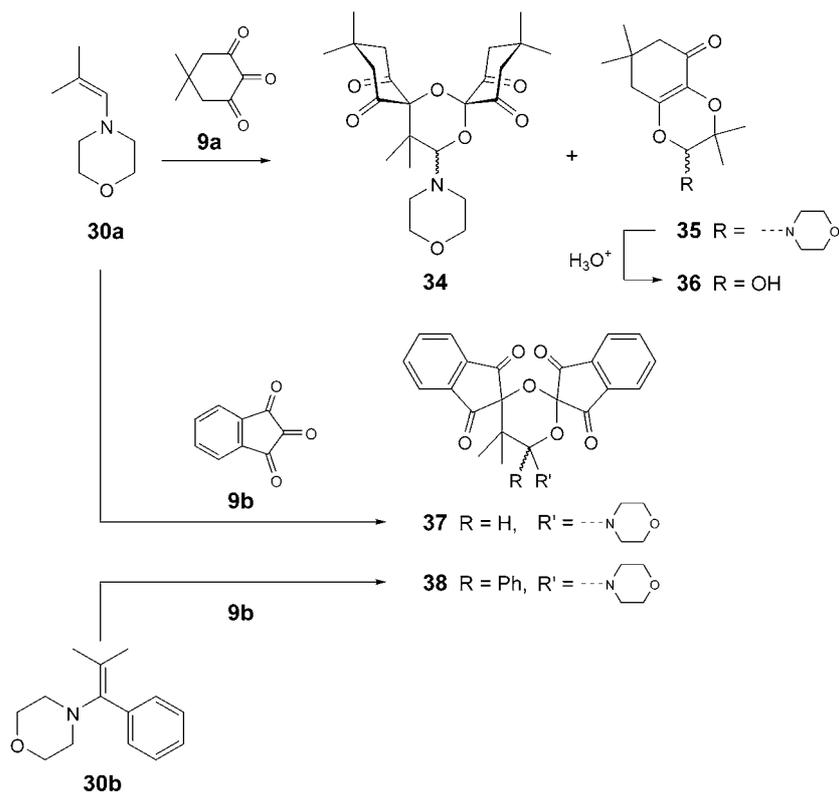
Völlig überraschend reagierte der Dihydrocollidin-ester **18b** unter obigen Reaktionsbedingungen nicht einmal spurenweise (DC-Kontrolle) mit **9a** oder **9b**. Da **9a** sehr empfindlich gegen Wärme und Säure [42] ist, wurde auf weitere Untersuchungen mit **18b** verzichtet. Während die Azidität der gebildeten Reduktone nicht ausreichte, um mit der sehr schwachen Base **31** in Lösung ein Salz zu bilden (vergleichbar mit *Schema 9*), kristallisierten **32** und **33** unmittelbar aus den Reaktionslösungen aus. Die gut lösliche Verbindung **31** konnte aus der Mutterlauge säulenchromatographisch isoliert werden.

2.2 *Umsetzungen der freien vicinalen Trione 9a,b mit dem Enamin 30a.* Das von Isobutyraldehyd abgeleitete Enamin **30a**, das weder  $\alpha$ - noch  $\alpha'$ -ständige H-Atome besitzt, sollte nur ein einziges polares Reaktionsprodukt mit **9a** bilden, nämlich das cyclische [2 + 2 + 2]-Addukt **34** (*Schema 16*). Überraschend wurde jedoch bei äquimolarer Umsetzung ein (1 : 1)-Gemisch von **34** und **35** gefunden, wobei letzteres nach Hydrolyse in Form von **36** isoliert wurde. Die Bildung von **35** kann mit einer [4 + 2]-Addition erklärt werden (in Analogie zu **14** in *Schema 8*). Da die Hydrolyse auf der Stufe des Redukton-ethers **36** stehenblieb und nicht zum freien Redukton **32** führte, konnte eine isomere, umgekehrte Adduktstufe ausgeschlossen werden. Im Vergleich zur Umsetzung von **30a** mit **9a** konnte bei jener mit **9b** ausschliesslich das [2 + 2 + 2]-Addukt **37** isoliert werden. Gleiches galt auch für die Umsetzung von **9b** mit **30b**, bei der eigentlich ein intermediäres Radikalkation durch den Ph-Ring hätte stabilisiert werden sollen. Auch in diesem Fall entstand ausschliesslich das Addukt **38**.

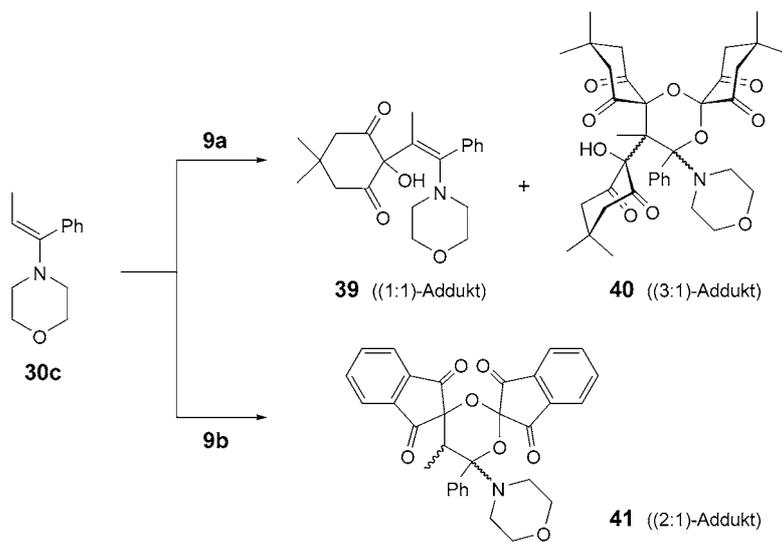
2.3. *Umsetzung der freien vicinalen Trione 9a,b mit Enamin 30c.* Während **30c** mit **9a** die beiden Reaktionsprodukte **39** (aldolartiges Addukt) und **40** ([2 + 2 + 2]-Addukt) bildete, wurde bei der Umsetzung mit **9b** nur das [2 + 2 + 2]-Addukt **41** gefunden (*Schema 17*). Die Konfiguration der Produkte **39**–**41** wurde nicht weiter aufgeklärt.

2.4. *Reaktionen mit Morpholin-Derivaten des Typs 11.* 2.4.1. *Umsetzung von 4-(Cyclohex-1-enyl)morpholin (11b) mit Chloral (Trichloroacetaldehyd; 42; s. *Schema 12*).* Diese Reaktion ist schon von *Nolde* und *Lawesson* [35c] beschrieben worden. Die Autoren wiesen darauf hin, dass dabei nur ein Isomeres stereoselektiv entsteht, welches das N-Atom *cis*-ständig zur OH-Gruppe trägt. Da aber keine  $^1\text{H-NMR}$ -

Schema 16

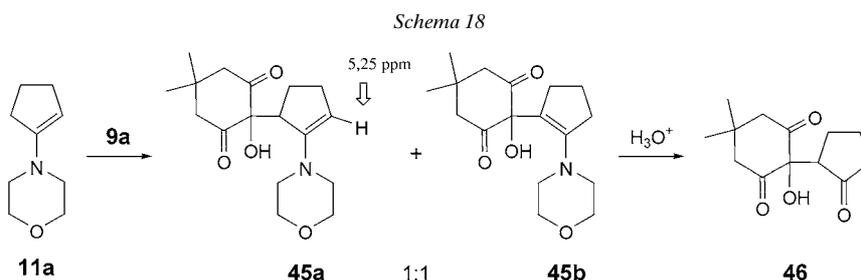


Schema 17



spektroskopischen Daten für das Addukt **43** angegeben worden waren, wurde die Reaktion (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anstatt in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) wiederholt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von isoliertem **43** trat das diagnostisch relevante olefinische H-Atom bei  $\delta(\text{H})$  5,3 (*t*,  $\text{H-C=C}$ ) in Erscheinung. Die Aussage von *Nolde* und *Lawesson* [35c], dass der erhaltene sekundäre Alkohol **43** nicht mit einem weiteren Molekül von **42** zum 1,3-Dioxan **44** reagiert, konnten wir nicht bestätigen. Tatsächlich reagierte **43** sehr wohl mit einer äquimolaren Menge an **42** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach 12 h bei Raumtemperatur zu **44** in 43% Ausbeute. Der angebliche Ausschluss von **43** zugunsten eines nicht nachgewiesenen Oxetan-Zwischenprodukts gemäss [35c] erscheint daher nicht schlüssig.

2.4.2. *Reaktion von 4-(Cyclopent-1-enyl)morpholin (11a) mit 5,5-Dimethylcyclohexan-1,2,3-trion (9a)*. Durch Zugabe von **9a** (1 Äquiv.) in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Enamin **11a** bildete sich ein (1:1)-Gemisch der beiden Isomeren **45a** und **45b** (gemäss  $^1\text{H-NMR}$ ), welches sich sauer zum entsprechenden einheitlichen Ketol **46** hydrolysieren liess (*Schema 18*).

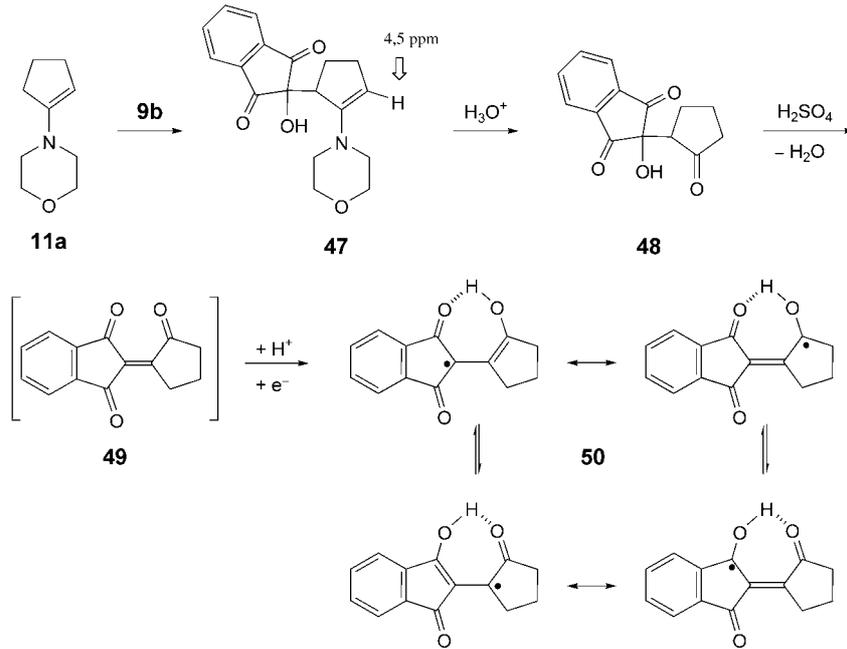


2.4.3. *Reaktion von 4-(Cyclopent-1-enyl)morpholin (11a) mit Indan-1,2,3-trion (9b)*. Während in *Schema 18* das formale ‚Hofmann-Olefin‘ **45a** ( $\delta(\text{H})$  5,25 für  $\text{H-C=C}$ ) und das formale ‚Zajcev-Olefin‘ **45b** etwa im Verhältnis 1:1 anfielen, wurde für die analoge Reaktion mit **9b** ausschliesslich, wie bereits für die Umsetzung mit **42** berichtet [35c], das entsprechende ‚Hofmann-Olefin‘ **47** gefunden ( $\delta(\text{H})$  4,5 für  $\text{H-C=C}$ ), das sich leicht zum Ketol **48** hydrolysieren liess (*Schema 19*). Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Trion-Monoaddukten erschien das olefinische H-Atom ( $\delta(\text{H})$  4,5) von **47** in einem Bereich, der auch für unsubstituierte 4-(Cycloalken-1-yl)morpholine charakteristisch ist (vgl. *Fig. 1* weiter unten).

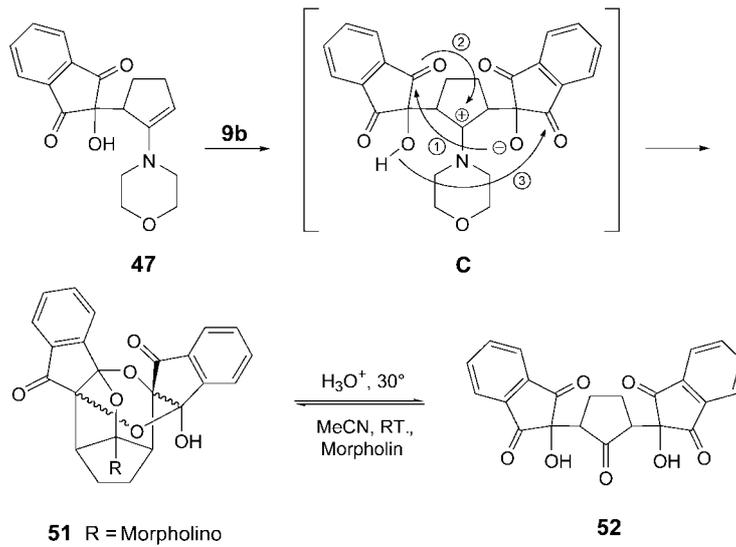
Das Ketol **48** war von besonderem Interesse, weil es beim Versuch der Dehydratisierung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu **49** das stabile Radikal **50** bildete (s. a. [43]), welches Redox-Eigenschaften ähnlich jener der Küpenfarbstoffe (z. B. Indigo) zeigte. Lösungen von **50** in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind tiefviolett. Die kristalline Substanz **50** war violett-schwarz und zeigte als Festkörper eine breite, nicht aufgespaltene ESR-Absorption. Eine ähnliche Radikalbildung war bereits in den 70er-Jahren bei der Behandlung von Ninhydrin mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschrieben worden [44].

Die weitere Reaktion des Monoadduktes **47** mit einem zweiten Äquivalent **9b** führte *via* Polycyclus **51** zum aldolartigen Bisaddukt **52** (*Schema 20*) [2]. Die Bildung des Zwischenproduktes **51** lässt sich mechanistisch wie folgt erklären: *I*) nucleophile Addition von **47** an die mittlere ( $\text{C=O}$ )-Gruppe von **9b** unter Bildung des 1,4-Dipols **C**;

Schema 19



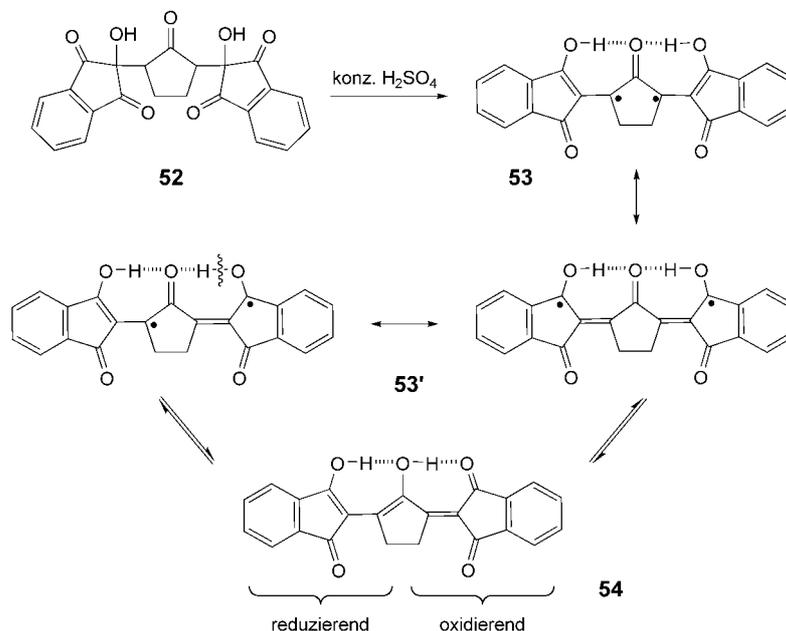
Schema 20



2) formale intramolekulare [4+2]-Addition von **C** an eine der beiden peripheren (C=O)-Gruppen unter Bildung eines 1,3-Dioxan-Rings; 3) intramolekulare Bildung eines Sechsring-Halbacetals.

Das farblose Bisaldol **52** zeigte in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (tiefrote Lösung, breite ESR-Absorption im schwarzroten Festkörper) Radikalbildung (analog zu **48**), wobei hier das Diradikal **53'** (vermutlich *via* **53**) durch formalen Verlust zweier OH-Gruppen analog *Schema 19* entstand (*Schema 21*; s. auch [44]).

Schema 21



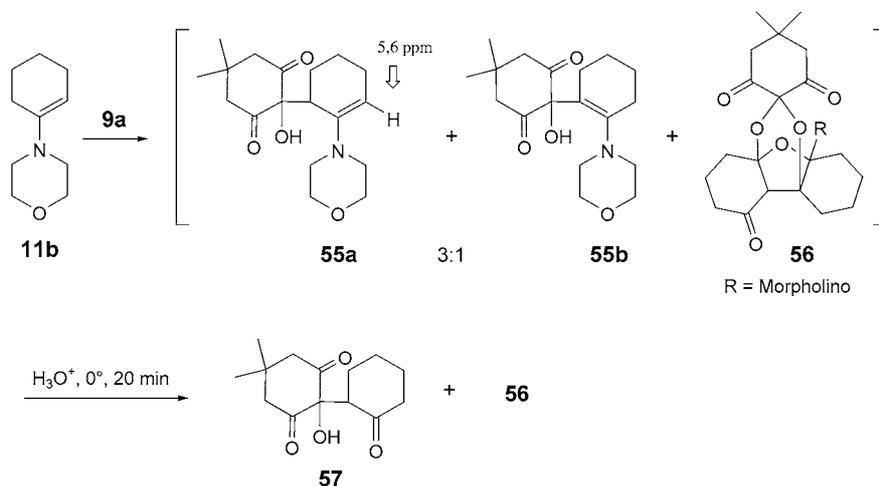
Diradikale wie **53** wurden von *Borden* und Mitarbeitern [45] aus bicyclischen Cyclopropanonen durch Homolyse bei tiefer Temperatur erzeugt und mittels NMR studiert. Radikale wie **50** oder **53** sind formal einfache Dehydrierungsprodukte von 1,3-Dien-1,4-diolen, die zu den vinylogenen Reduktionen zählen [46]. Sowohl Monodehydrierungsprodukte wie z.B. MDA (**143**; s. *Schema 44*) [1b] als auch im Besonderen die beiden Radikale **50** und **53** profitieren von capto-dativer Radikalstabilisierung. Diese ist bei Chinhydron besonders gut bekannt; während jedoch Chinhydron nur durch intermolekulare H-Brücken stabilisiert wird, können **50** und **53** zusätzlich auch intramolekulare H-Brücken bilden. Vollzieht man an **53'** eine radikalische  $\beta$ -Spaltung mit gekoppeltem 1,6-H-Atom-Transfer, so stellt die resultierende Grenzformel **54** einen vinylogenen Oxonol-Farbstoff dar [47]<sup>6)</sup>, der zur Klasse der Cyanine gehört [47c].

2.4.4. *Reaktion von 4-(Cyclohex-1-enyl)morpholin (11b) mit 5,5-Dimethylcyclohexan-1,2,3-trion (9a)*. Während das Fünfring-Enamin **11a** mit **9a** bei äquimolarer Umsetzung ein 1:1-Gemisch von **45a** und **45b** lieferte (s. *Schema 18*), reagierte das

<sup>6)</sup> Die in [47b] unter '3)' angeführte Referenz zu Oxonolen müsste richtig heißen: B. D. Akehurst, J. R. Bartels-Keith, *J. Chem. Soc. (London)* **1957**, 4798. Diese bezieht sich jedoch nur auf die Formylierung an C(2) von Cyclohexan-1,3-dionen mit Orthoformiat, d.h. auf eine (1:1)-Umsetzung, nicht aber auf die Oxonol-Bildung als (2:1)-Umsetzung.

homologe Sechring-Enamin **11b** unter gleichen Bedingungen zum Gemisch **55a/55b/56** (Schema 22). Dabei stellt **55a/55b** ein (3:1)-Gemisch der entsprechenden isomeren (1:1)-Addukte dar, welche durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden und hydrolytisch zu **57** umgesetzt werden konnten. Verbindung **56** hingegen entspricht dem (1:2)-Addukt aus **11b** und **9a** und erwies sich gegenüber wässriger Säure bei tiefen Temperaturen als stabil, während energischere Hydrolyse nicht **57** lieferte.

Schema 22

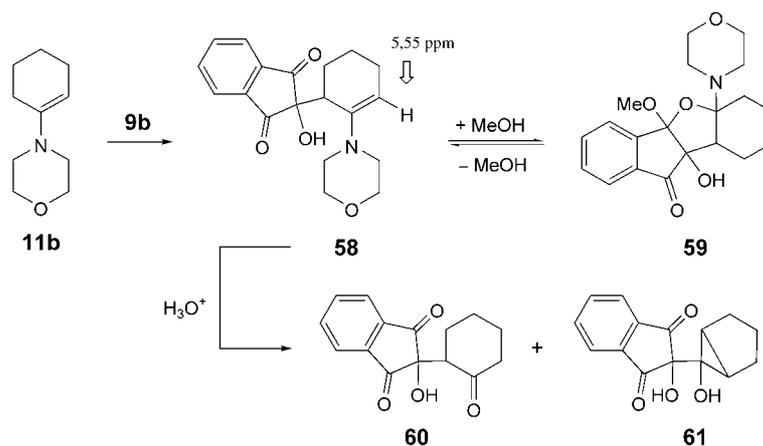


2.4.5. *Reaktion von 4-(Cyclohex-1-enyl)morpholin (11b) mit 1 Äquiv. Indan-1,2,3-trion (9b)*. Wie schon bei der entsprechenden Umsetzung von **11a** mit **9b** beobachtet (s. Schema 19), entstand auch bei der analogen (1:1)-Umsetzung von **11b** mit **9b** ein einziges Isomer, das sich aufgrund seiner olefinischen Methin-Gruppe ( $\delta(\text{H})$  5,55) als das ‚Hofmann-Olefin‘ **58** zu erkennen gab (Schema 23). Einfaches Aufbewahren von **58** in MeOH führte zu reversibler, konjugierter Addition unter Bildung von **59**. Die routinemässig durchgeführte saure Hydrolyse von **58** lieferte insofern eine Überraschung, als nicht nur die für den Strukturnachweis erwartete Verbindung **60** resultierte sondern auch das bicyclische 1,2-Glykol **61**<sup>7)</sup>.

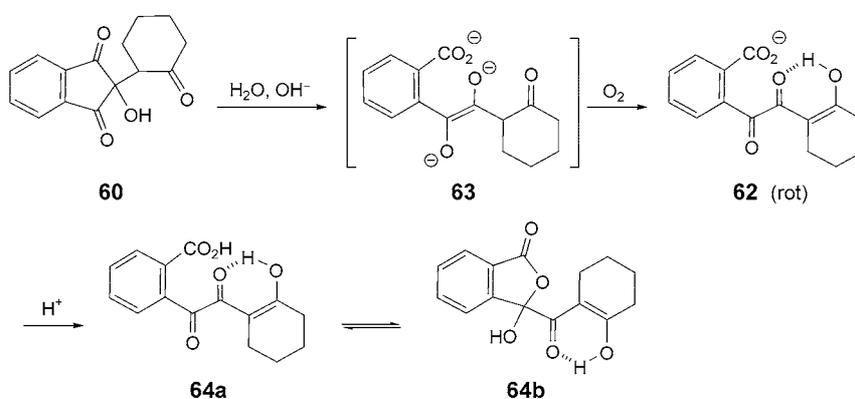
Durch Austausch des Morpholino-Restes gegen einen Pyrrolidino-Rest in **58** wurde sichergestellt, dass dessen saure Hydrolyse nicht von der Art der N-haltigen Gruppe abhängt, was nicht der Fall war. Überraschend wurde jedoch festgestellt, dass bei der sauren Hydrolyse von **58** das Verhältnis **60/61** eine Funktion der gewählten Säure ist. Verdünnte wässrige HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führten zu einem Verhältnis von ca. 5:2, während verdünnte wässrige HClO<sub>4</sub> überwiegend und verdünnte wässrige AcOH ausschliesslich zu **61** führten. Das Gemisch **60/61** liess sich einfach trennen, indem man es einige Zeit bei Raumtemperatur an der Luft mit gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung rührte (Schema 24). Dabei wurde **60** oxidativ zum löslichen, roten Diketo-carboxylat **62** abgebaut, während **61** unverändert zurückblieb. Diese quantitativ verlaufende

7) Eine mechanistische Erklärung wird in Abschn. 3.4 und Schema 43 gegeben.

Schema 23



Schema 24



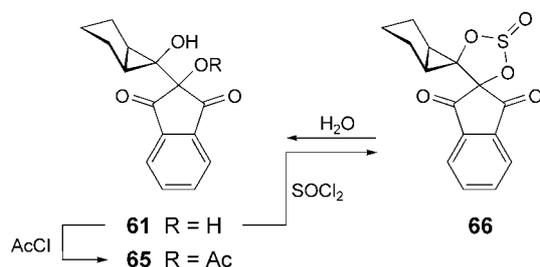
Abbaureaktion durch Acyl-Spaltung dürfte *via* Endiolat **63** verlaufen, welches, ähnlich einer alkalischen Pyrogallol-Lösung, spontan mit Luft-O<sub>2</sub> reagiert. Ansäuern lieferte sodann die gelbe Diketocarbonsäure **64a**, die, gemäss IR-Spektrum (KBr) und Enol-Test (Rotverfärbung in Gegenwart von Pyridin/FeCl<sub>3</sub>), vermutlich zum Teil als Lacton **64b** vorliegt.

Verbindung **60** löste sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grünroter Farbe, während mit **61** keine sichtbare Veränderung auftrat. Aus der grünroten Lösung von **60** liessen sich dunkelrote Kristalle isolieren, die sich von einem unbekanntem Dimerisierungsprodukt unter Verlust von 3 Äquiv. H<sub>2</sub>O ableiteten (EI-MS (*m/z* (rel.-%)): 464 (2,8), 463 (6,8), 462 (15,4), 317 (9), 105 (100)). Das Signal für das Homologe C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> von Radikal **50** bei *m/z* 241 trat nur zu 0,7% auf. Dagegen war die Elementaranalyse der roten Kristalle nur mit [**60** – H<sub>2</sub>O] bzw. [2 · **60** – 2 H<sub>2</sub>O] im Einklang.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurden Folgereaktionen mit **61** durchgeführt. Umsetzung mit AcCl im Überschuss acetylierte nur die OH-Gruppe am Indan-Ring

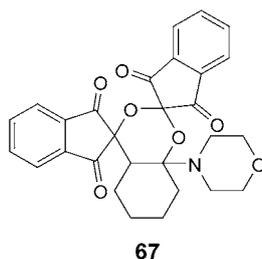
(→ **65**; *Schema 25*), während Reaktion mit  $\text{SOCl}_2$  erwartungsgemäss das cyclische Sulfid **66** lieferte, welches sich beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung wieder zu **61** zurückverwandeln liess.

Schema 25



Das in  $\text{H}_2\text{O}$  relativ gut lösliche Glykol **61** zeigte sich  $\text{NaHCO}_3$  gegenüber resistent. In wässriger  $\text{KOH}$ -Lösung an der Luft hingegen verfärbte es sich rot. Nach Ansäuern zeigte DC-Kontrolle die Anwesenheit von **60** und **64a**. Mit anderen Worten: Verbindung **60** war durch starke Base intermediär aus **61** gebildet worden.

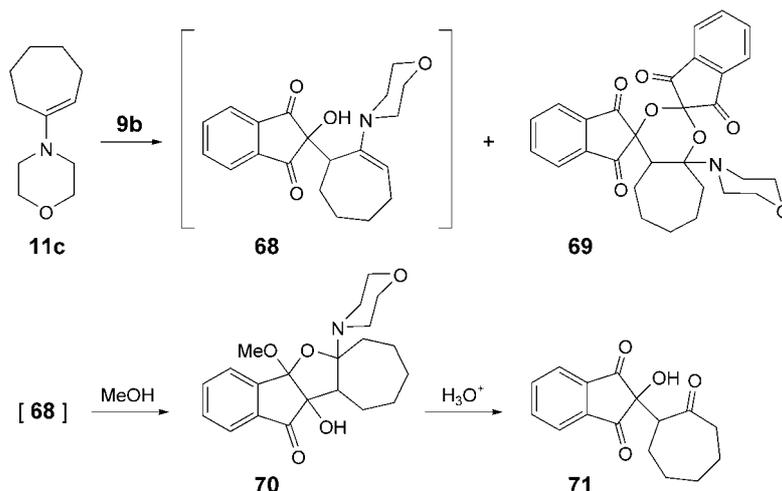
2.4.6. *Reaktion von 4-(Cyclohex-1-enyl)morpholin (11b) mit 2 Äquiv. Indan-1,2,3-trion (9b)*. Die Umsetzung von **11b** mit 2 Äquiv. **9b** führte zu einem Gemisch, in dem das [2 + 2 + 2]-Addukt **67** dominierte [2]. Da dessen Hydrolyse nur **60** (jedoch nicht **61**) neben dem Halbaminal **90** lieferte (s. *Schema 32* unten), werden hier keine weiteren Details gegeben. Die Thermolyse des *Prins*-analogen (2:1)-Adduktes **67** in siedendem Toluol lieferte in schlechter Ausbeute einen dem *Prolinrot* verwandten azalogen Oxonol-Farbstoff mit integriertem Morpholin-Ring (s. **91** in *Schema 32*).



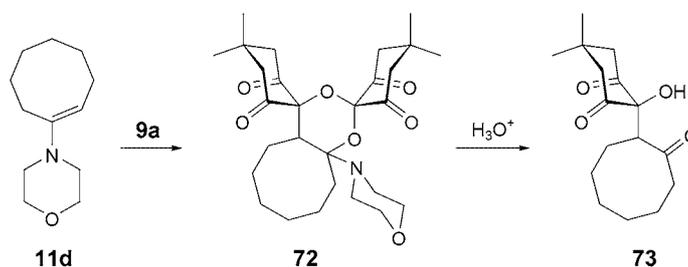
2.4.7. *Reaktion von 4-(Cyclohept-1-enyl)morpholin (11c) mit Indan-1,2,3-trion (9b)*. Um das Monoaddukt **68** zu erhalten, wurde ein geringer Überschuss von **11c** mit **9b** umgesetzt. Trotzdem kristallisierte aus dem Reaktionsgemisch nur das [2 + 2 + 2]-Addukt **69** aus; das (1:1)-Addukt **68** wurde nicht rein erhalten (*Schema 26*). Ein Hinweis auf dessen Existenz in der Mutterlauge nach Abtrennung von **69** fand sich jedoch nach Zugabe von  $\text{MeOH}$ , wodurch **70** als gemischtes Acetal/Halbaminal in 30% Ausbeute auskristallisierte (vgl. Bildung von **59** in *Schema 23*), aus dem seinerseits das erwartete Ketol **71** durch saure Hydrolyse erhältlich war.

2.4.8. *Reaktion von 4-(Cyclooct-1-enyl)morpholin (11d) mit 5,5-Dimethylcyclohexan-1,2,3-trion (9a)*. Unabhängig vom jeweils gewählten gegenseitigen Verhältnis (1:1 oder 1:2) wurde bei der Umsetzung von **11d** mit **9a** nur das [2 + 2 + 2]-Cycloaddukt **72**

Schema 26



Scheme 27



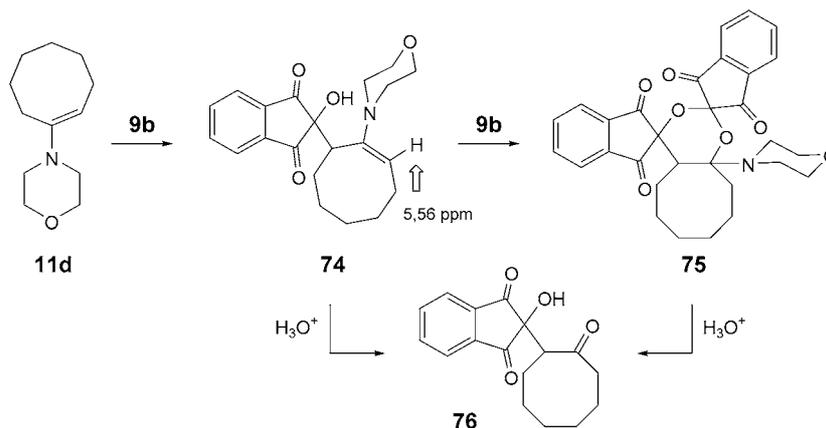
erhalten, das mit wässriger Säure zum entsprechenden 3-Hydroxy-keton **73** hydrolysierte wurde (Schema 27).

2.4.9. *Reaktion von 4-(Cyclooct-1-enyl)morpholin (11d) mit Indan-1,2,3-trion (9b)*. Bei der äquimolaren Umsetzung von **11d** mit **9b** wurde das *Hofmann*-analoge Olefin **74** ( $\delta(H)$  5.56 für  $H-C=C$ ) in 53% Ausbeute erhalten (Schema 28). Dieses reagierte mit einem weiteren Äquivalent **9b** zum [2 + 2 + 2]-Addukt **75**, und beide, **74** und/oder **75**, liessen sich mühelos mit verdünnter wässriger Säure zum Ketol **76** hydrolysieren.

Da sich die elektronische Wechselwirkung des N-haltigen Substituenten mit der ( $C=C$ )-Bindung anhand der Lage des olefinischen Methin-H-Atoms zu erkennen gibt, ist ein Vergleich der entsprechenden  $^1H$ -NMR-Signale in Cycloalkenen mit denen in 4-morpholino-substituierten Cycloalkenen (sowie von *Hofmann*-analogen Monoaddukten) von Interesse (Fig. 1). Einerseits bewirkt der N-Rest infolge von Orbitalüberlappung mit der ( $C=C$ )-Bindung eine Hochfeldverschiebung der ( $H-C=C$ )-Resonanz, andererseits wirken mögliche H-Brücken zwischen dem O-Atom der OH-Gruppe und dem N-Atom in die entgegengesetzte Richtung.

2.5. *Reaktion von 4-(1-Arylethenyl)morpholinen mit vicinalen Trionen*. 2.5.1. *Reaktion von 4-(1-Phenylethenyl)morpholin (30d) mit 5,5-Dimethylcyclohexan-1,2,3-*

Schema 28



trion (**9a**). Die Reaktion zwischen **30d** und **9a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verlief relativ langsam. Erst unter Verwendung von 3 Äquiv. **9a** liess sich das Enamin **30d** quantitativ umsetzen, wobei (vor allem bei grösseren Ansätzen) Gemische aus (1:1)- (**77**), (2:1)- (**78**) und (3:1)-Addukten (**79**) isoliert wurden (Schema 29). Wichtig für die Produktbildung war die Reihenfolge der Zugabe. Das (2:1)-Addukt **78** erwies sich jedoch nicht als das erwartete aldolartige Bisaddukt **80**. In diesem Fall reagierte die intermediäre 1,4-dipolare Zwischenstufe **81** mit einer peripheren (C=O)-Gruppe in einer intramolekularen Kaskadenreaktion zum Polycyclus **78**.

In einer Konkurrenz-Reaktion bildete **81** vermutlich dennoch das 1,3-Diol **80** durch Umprotonierung, jedoch eliminierte das dritte Äquivalent **9a** aus dem Diol **80** *in situ*  $\text{OH}^-$  unter Bildung des tautomeren Kationenpaares **82a/82b** und von **83**. Abschliessende Cycloaddition von **83** an **82b** lieferte dann als Endprodukt das (3:1)-Addukt **79** (Schema 29).

Der Morpholino-Rest in den Additionsprodukten **77**, **78** und **79** liess sich mit wässriger Mineralsäure leicht entfernen, dabei entstanden die N-freien Reaktionsprodukte **84**, **85a** (bzw. **85b**) und **86** (Schema 30). Das Bisaddukt **85a** lag dabei vorzugsweise als cyclisches Halbacetal (**85b**) vor. Die zu **85a/85b** isomere Verbindung **86** trat, abhängig von den Reaktionsbedingungen, gemäss IR-Spektren (KBr) in unterschiedlichen kristallinen Formen auf; dagegen waren die NMR-Spektren in Lösung einheitlich.

2.5.2. Reaktion von 4-(1-Phenylethenyl)- (**30d**) und 4-[1-(4-Bromophenyl)ethenyl]-morpholin (**30e**) mit Indan-1,2,3-trion (**9b**). Die Umsetzung von **30d** mit **9b** führte unter Verwendung von wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten (mindestens sieben, meist farbige Produkte gemäss DC). Unter Verwendung von MeCN als Lösungsmittel konnte die Zahl der Reaktionsprodukte entscheidend reduziert werden. Zur vollständigen Umsetzung von **30d** waren allerdings 2 Äquiv. **9b** erforderlich. Das entsprechende (1:1)-Addukt konnte indessen nicht nachgewiesen werden; das Bisaddukt **87** und das isomere Farbstoff-Monohydrat **88a** (grün-schwarze Festsubstanz aus violetter Lösung) kristallisierten unmittelbar aus der Reaktionslösung aus (Schema 31). Dem IR-Spektrum gemäss könnte **88a** auch als Doppeltes Siebenring-Protonenchelat **88'a** vorliegen (Fig. 2).

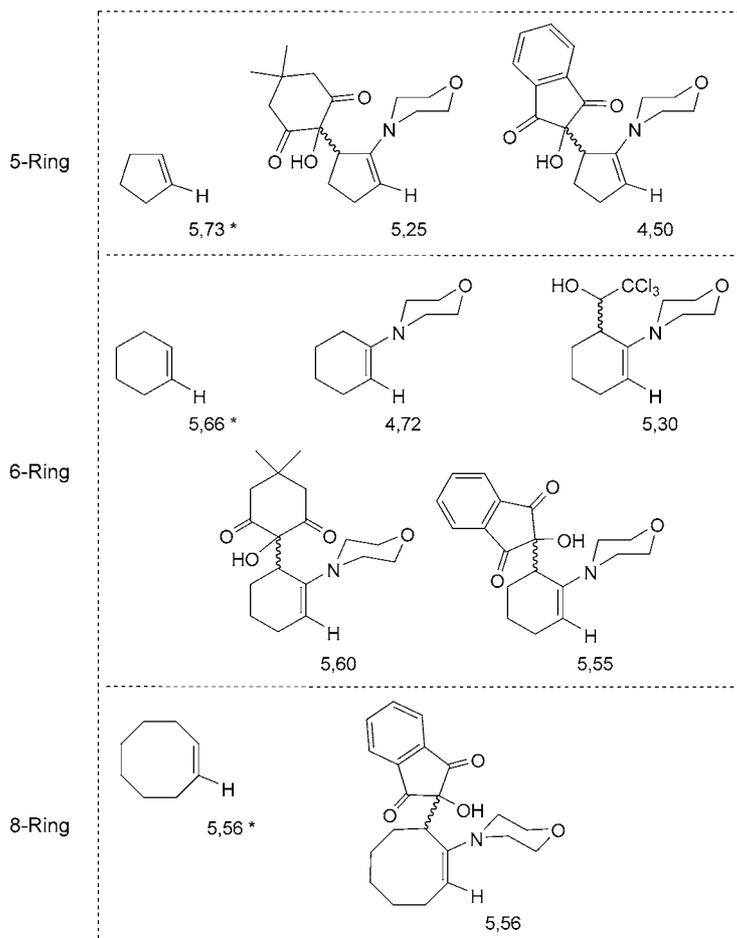
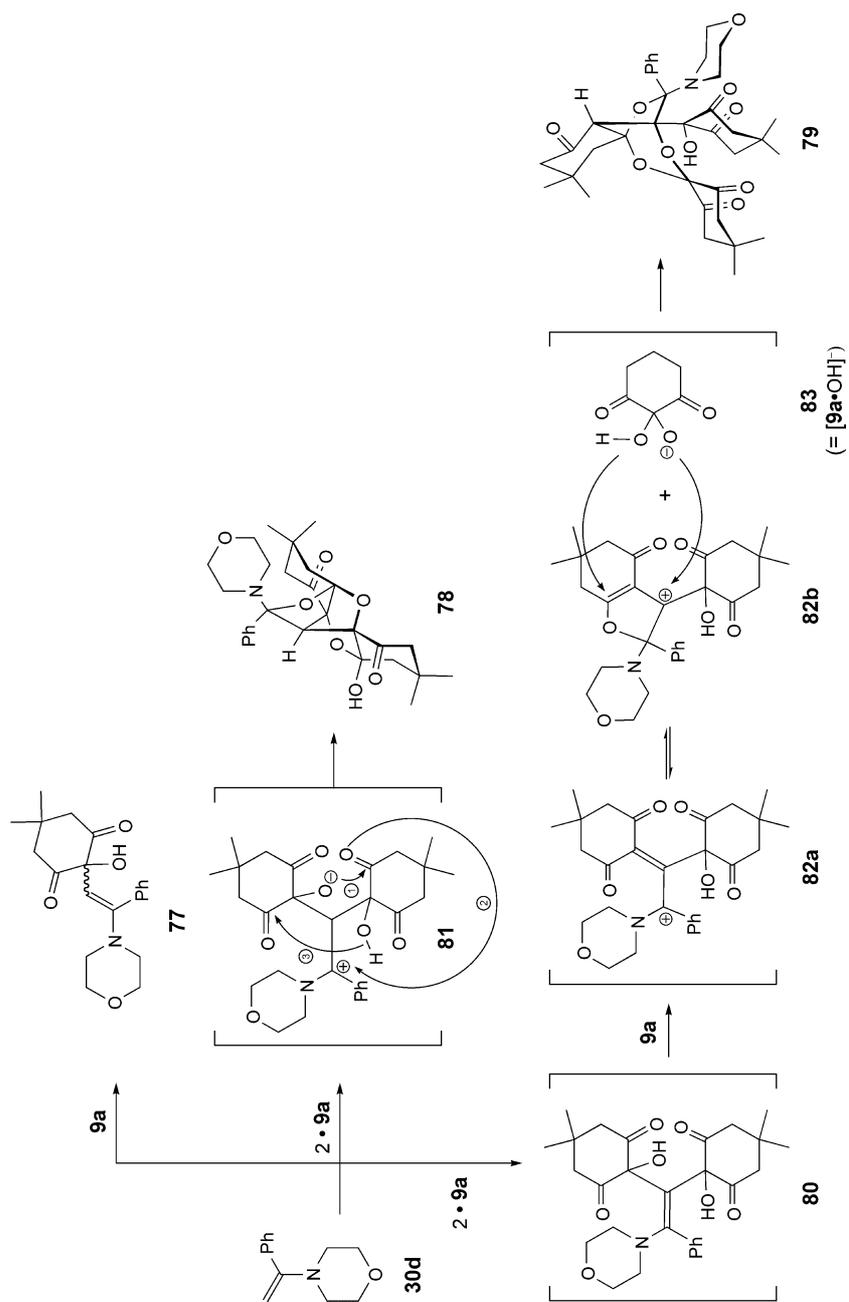


Fig. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta_{\text{H}}$ ; in ppm) olefinischer H-Atome ausgewählter cyclischer Alkene. Mit Stern (\*) markierte Werte gemäss M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 'Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie', 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, N. Y., 2002, S. 197 f.

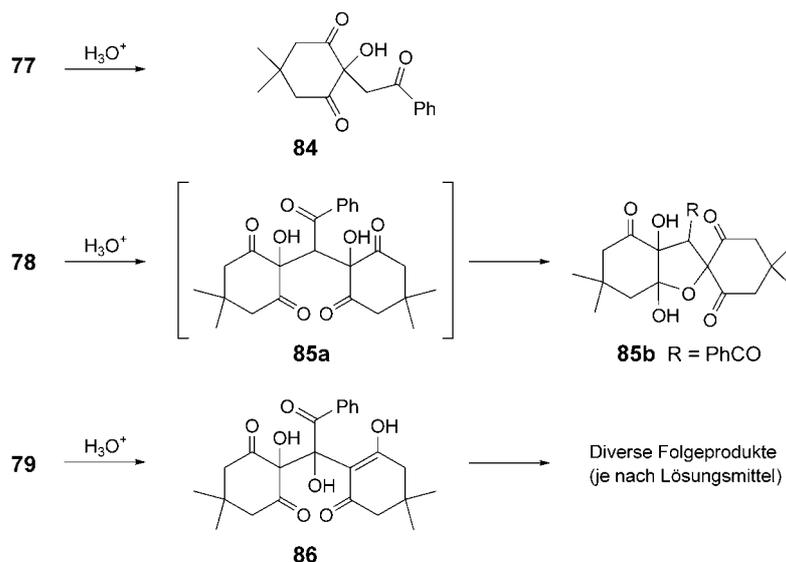
Wurde zur Mutterlauge der abfiltrierten Isomeren **87** und **88a** MeOH gegeben, so kristallisierte das (2:1)-Addukt **89** aus, in dem der Morpholino-Rest eine 1,2-Verschiebung gegenüber der Substitution im Ausgangsprodukt erfahren hatte. Es ist jedoch wichtig festzustellen, dass **89** weder ein Folgeprodukt von **87** noch von **88a** ist. Vermutlich ist **89** ebenso ein Folgeprodukt der entsprechenden 1,4-dipolaren Zwischenstufe der sekundären, kinetisch möglicherweise gehemmten Trion-Addition.

Es zeigte sich, dass die Bildung des Farbstoffes **88a** unabhängig vom verwendeten N-Rest erfolgte; Kontrollreaktionen mit Pyrrolidin- und Piperidin-Derivaten (s. unten) verliefen analog. Die 1,2-Wanderung des Morpholino-Restes bei der Bildung von **89** verlief offenbar nach einer Allyl-Umlagerung der primär gebildeten OH-Gruppe in der 1,4-dipolaren Vorstufe zu **87**–**89** zu einem Halbaminal über intermediäre Freisetzung von Morpholin (vgl. mit *Schema 12*). Dieses addierte dann nicht nur unter Bildung von

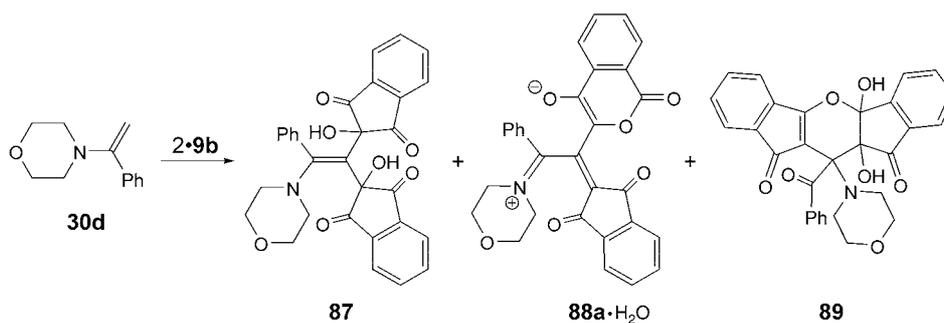
Schema 29



Schema 30



Schema 31. Kristalline Reaktionsprodukte bei der 2:1-Umsetzung von **9b** mit **30d**. Die Gesamtausbeute betrug 65%. Das Verhältnis **87/88a/89** war 4:2:1, wobei **89** erst nach Zugabe von MeOH binnen 5 d aus der Mutterlauge der zuvor auskristallisierten Verbindungen **87** und **88a** erhalten wurde.



**89**, sondern addierte auch an nicht umgesetztes **9b** unter Bildung des Halbaminals **90** (Schema 32). Bekannterweise ist **90** instabil [48] und liefert den purpurroten azavinylogenen Oxonol-Farbstoff **91**, der als Vinyloges von *Ruhemann's Purpur* [49] angesehen werden kann und für dessen schonende Herstellung wir einfache Vorschriften gegeben haben [4]. Der **91** entsprechende Farbstoff mit Pyrrolidin-Baustein ist als *Prolinrot* bekannt [50]. In *Abschn. 3.3* wird ein Überblick über Oxonol-Farbstoffe und deren Azaloge, Vinyloge und Azavinyloge gegeben.

Da bei der Reaktion von **9b** mit **30d** kein Monoaddukt **92** erhalten wurde (Schema 31), wurde die Umsetzung bei  $-35^\circ$  in wasserfreiem MeCN wiederholt (Schema 33). Die resultierende gelbe Lösung enthielt offenbar einen (1:1)-Komplex der gesuchten Verbindung mit einem weiteren Molekül **9b** (Nolde und Lawesson [35c]

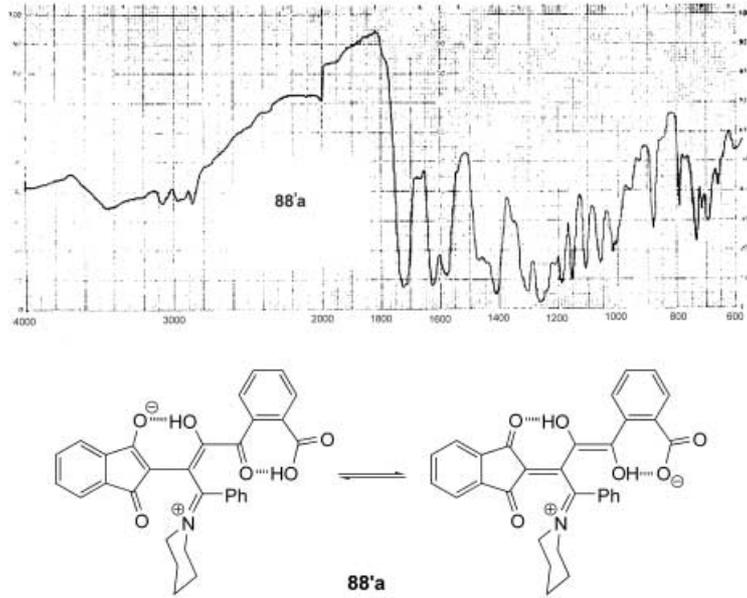
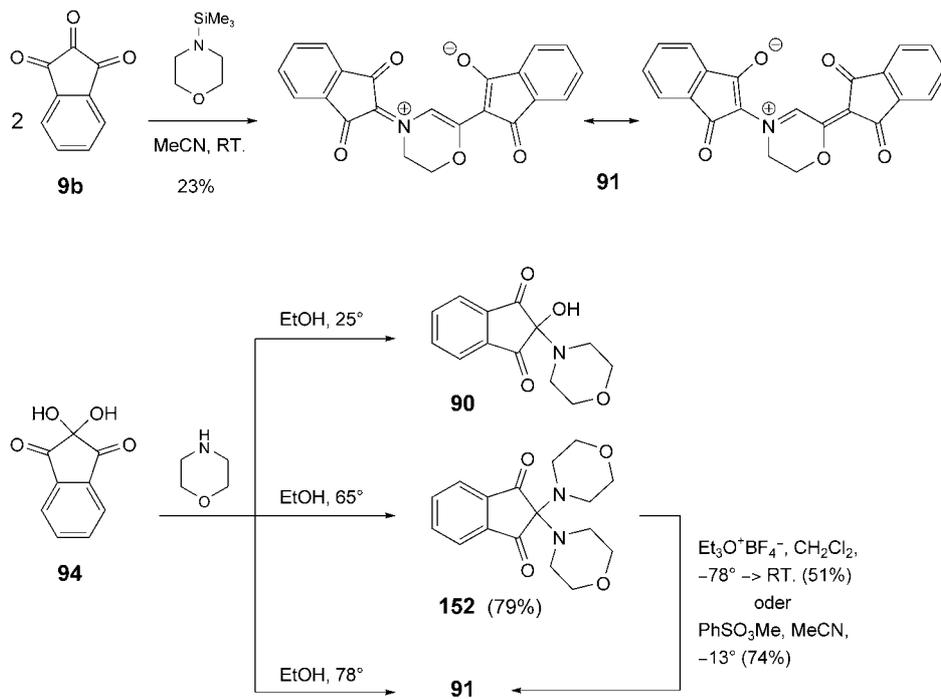
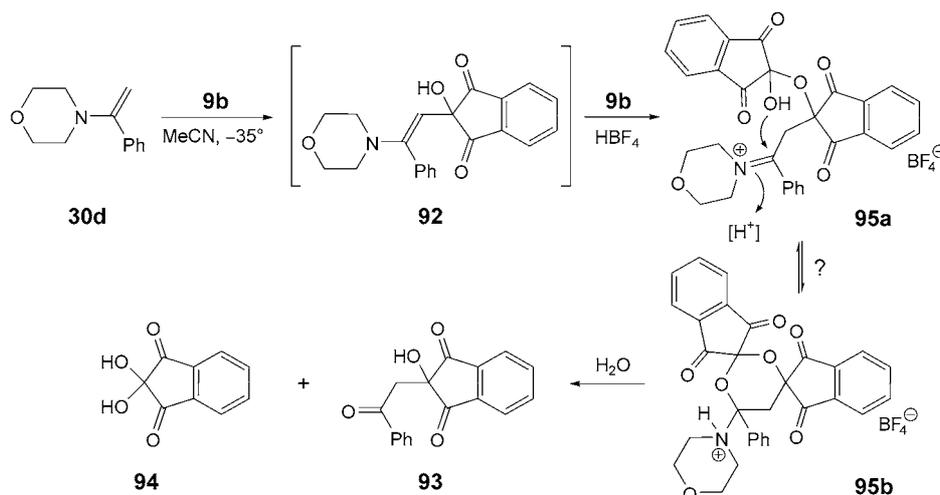


Fig. 2. IR-Spektrum (KBr; in  $\text{cm}^{-1}$ ) des Oxonol-Farbstoffes **88'a** in einer möglichen, doppelten Siebenring-Protonenchelat-Form

Schema 32. Schonende Methoden zur Synthese des azavinylogenen Oxonol-Farbstoffes **91**



Schema 33



vermuteten einen primären CT-Komplex bei der Umsetzung von **11b** mit **42**). Umsetzung mit etherischer HCl-Lösung gefolgt von  $\text{H}_2\text{O}$  lieferte das aldolartige Addukt **93** neben der äquimolaren Menge Ninhydrin (**94**). Wurde der Abfangversuch mit etherischer  $\text{HBF}_4$ -Lösung unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt, so wurden blassgelbe Kristalle erhalten, deren analytische Daten auf das Halbacetal **95a** und/oder das Ammonium-Salz **95b** schliessen liessen, in denen jedoch mit Sicherheit nur eine einzige neue C,C-Bindung geknüpft worden war.

Die komplette Hydrolyse von **95a/95b** lieferte schliesslich **93** und **94** (wie zuvor). Da **93** hydrolytisch sowohl aus dem aldolartigen Monoaddukt **92** als theoretisch auch aus einem [2 + 2 + 2]-Addukt von **30d** und 2 Äquiv. **9b** entstehen kann, sollte versucht werden, das schwächere Oxidationsmittel **9b** im Komplex mit **92** gegen den starken Elektronenakzeptor Tetracyanoethylen (TCNE) auszutauschen. Bei diesem Versuch traten CT-Farben auf (Wechsel von gelb über grün nach violett und zuletzt braun), und es bildeten sich gemäss DC mindestens zehn farbige neue Produkte. Der Farbstoff **88a** als das Hauptprodukt der (2:1)-Umsetzung bei Raumtemperatur gemäss *Schema 31* war jedoch nicht dabei.

Die Strukturabsicherung von **88a** mittels Röntgenstrukturanalyse war infolge von Zwillingskristallen nicht möglich. Die purpurfarbene Lösung von **88a** in  $\text{CHCl}_3$  wurde bei Zugabe von MeOH rotbraun. Dabei öffnete sich das vermutete  $\delta$ -Lacton unter Bildung des Methyl-esters **96** (*Schema 34*), der beim Entfernen des Lösungsmittels in glänzend schwarzen Kristallen anfiel. Aber auch diese waren ungeeignet für eine Strukturanalyse (Zwillingsbildung). Um die beobachtete Bildung von Zwillingskristallen weiter zu hindern, wurde die Kondensation von **9b** neu mit **30e** (zusätzlicher Br-Substituent im Phenyl-Ring) durchgeführt. Der resultierende Methyl-ester **97** konnte nunmehr röntgenkristallographisch analysiert werden (*Fig. 3*). Da die purpurfarbene Lacton-Form in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  (DC-Platte) oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter MeOH-

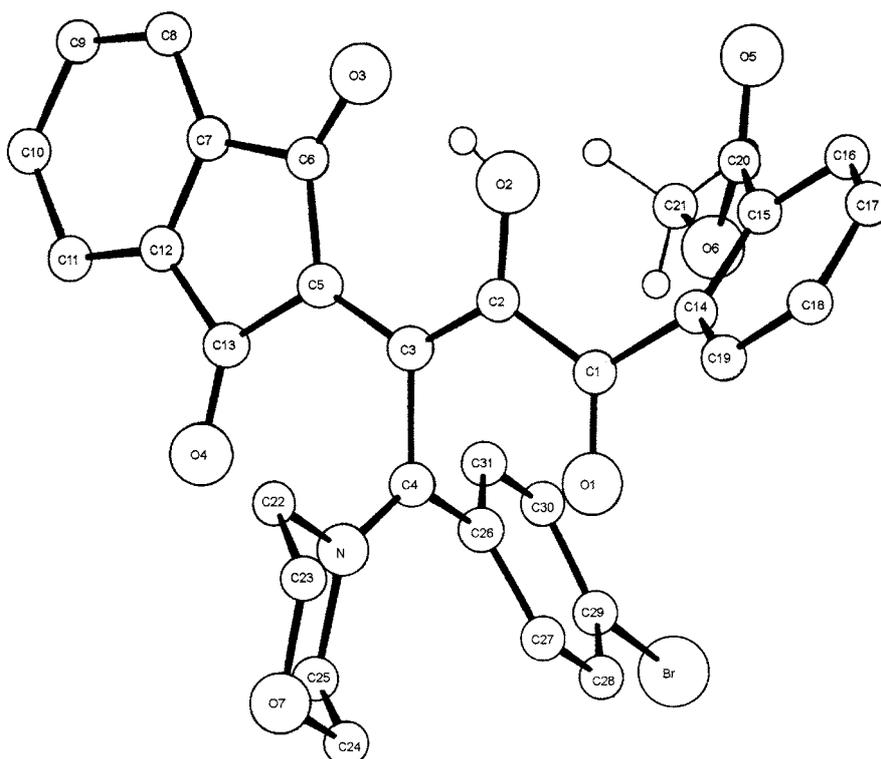
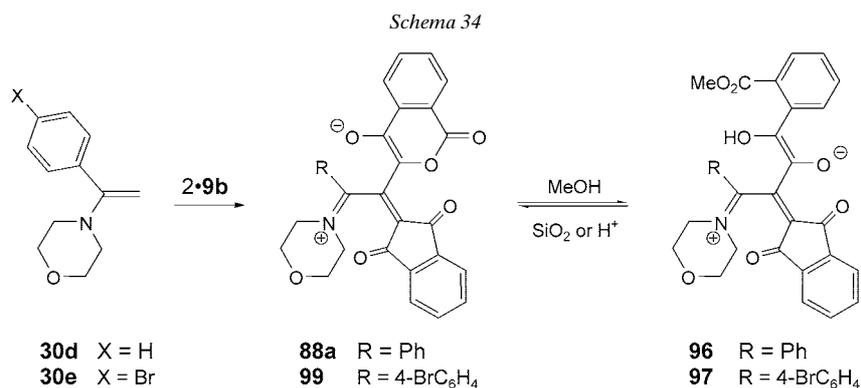
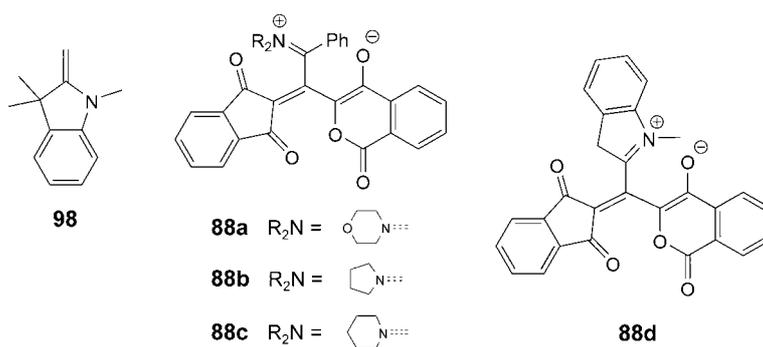


Fig. 3. Röntgenkristallstruktur des Oxonol-Farbstoffes **97** (für weiterführende Details, s. Abschn. 3.3 und Tabellen 1 und 2 im Exper. Teil)

Abspaltung zurückgebildet wurde, war damit auch die Struktur des primär gebildeten Farbstoffes **88a** indirekt abgesichert.

Eine Lösung von **88a** in CHCl<sub>3</sub> zeigte Indikator-Eigenschaften. Mit etherischer HCl erfolgte ein Farbumschlag von purpur nach orange-gelb, der durch Zugabe von Et<sub>3</sub>N

rückgängig gemacht werden konnte. Zudem blieben die chromatischen Eigenschaften erhalten, wenn der Morpholino- gegen einen Pyrrolidino- ( $\rightarrow$  **88b**) oder einen Piperidino-Rest ( $\rightarrow$  **88c**) ausgetauscht wurde. Gleiches galt für die Umsetzung von **98** (Fischer-Base) mit **9b** zum entsprechenden Farbstoff **88d** [2]. Bemerkenswert war in diesem Zusammenhang der unerwartete Paramagnetismus von **88b** und **88c** in ESR-Pulveraufnahmen (**88b**:  $g = 1.99$  (9.427 GHz, 22 dB, 1.4 mW, Verstärkung:  $4 \times 10^5$ ); **88c**:  $g = 2.00$  (9.427 GHz, 19 dB, 2.5 mW, Verstärkung:  $2 \times 10^5$ ). Die breiten ESR-Absorptionen ohne Feinstruktur traten jedoch nur bei Feststoff-Messungen auf, in Lösung konnten keine ESR-Absorptionen registriert werden. Zusätzlich wurde beobachtet, dass der Paramagnetismus im Kristall beim Tempern auf  $80^\circ$  im Verlauf von 12 h schwächer wurde. Ungeklärt blieb, warum nur die Pulver von **88b** und **88c** diese Eigenschaft aufwiesen, während die unmittelbar verwandten Farbstoffe **88a** und **88d** keine ESR-Absorptionen zeigten (**99** wurde nicht untersucht).

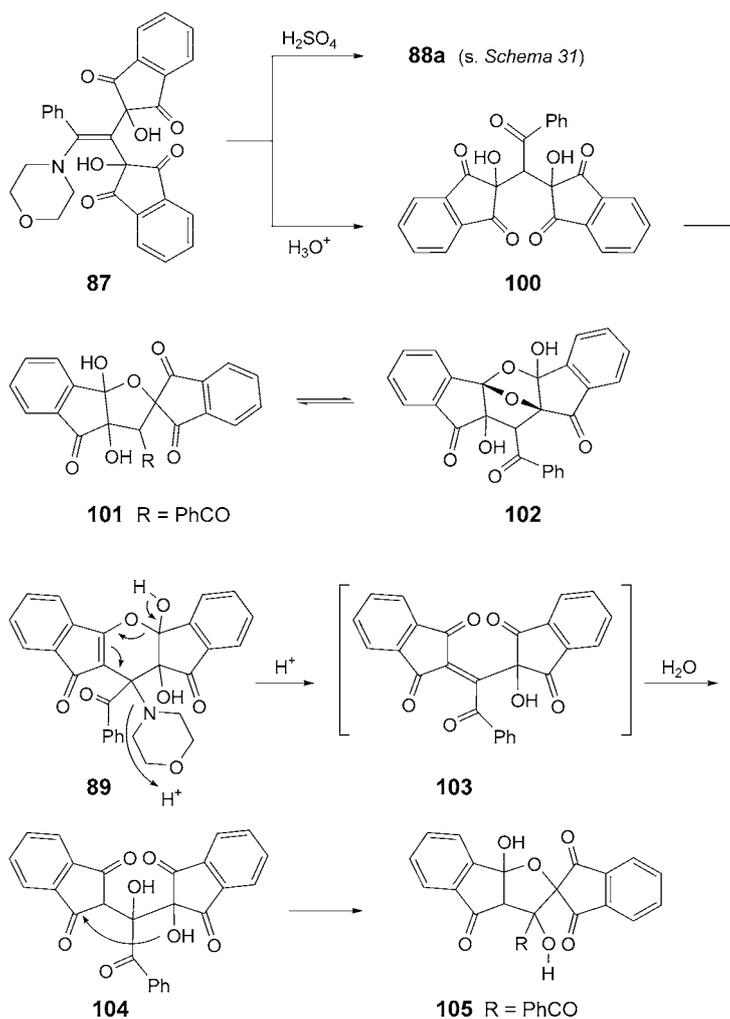


2.5.3. *Reaktionen der Additionsprodukte 87 und 89.* Aus der Addition von 2 Äquiv. **9b** an **30d** waren die Produkte **87–89** hervorgegangen (Schema 31). Während das farbige Isomer **88a** mit starken Mineralsäuren reversible Salz-Bildung zeigte, liess sich die farblose Verbindung **87** mit konz.  $H_2SO_4$  zu **88a** isomerisieren. Durch verdünnte (5%) wässrige  $H_2SO_4$  wurde **87** jedoch in die N-freie Verbindung **100** übergeführt, bzw. in das einfache bzw. doppelte Halbacetal **101** oder **102** (Schema 35). Typisches Merkmal dieser Hydrolyse-Produkte war die Verknüpfung der beiden substituierten Indanyl-Reste über eine benzoyl-substituierte Methin-Brücke.

Das zu **87** isomere Addukt **89** verhielt sich unter obigen Hydrolyse-Bedingungen ganz anders. Der Morpholino-Ring wurde vermutlich *via Grob-Fragmentierung* abgespalten, gefolgt von einer regioselektiven Addition von  $H_2O$  an die neugebildete (C=C)-Bindung von **103**, und das daraus resultierende 1,2-Diol **104** cyclisierte anschliessend zum Halbacetal **105**.

2.6. *Derivate von Oxonol-Farbstoffen durch Kondensation mit 1,2,3-Trionen des Typs 9a,b.* 2.6.1. *Herstellung einfacher Oxonole nach einer neuen Methode.* Der intensiv rote (*fortemente colorato in rosso*) Oxonol-Farbstoff **106** wurde 1903 von Errera [47a] aus Triethyl-orthoformiat und Indan-1,3-dion hergestellt (Schema 36). Die Methode liess sich jedoch nicht zur Synthese von Oxonolen aus Cyclohexan-1,3-dionen verwenden, weil dabei (1:3)-Addukte des Typs **107** entstanden, vermutlich *via*

Schema 35

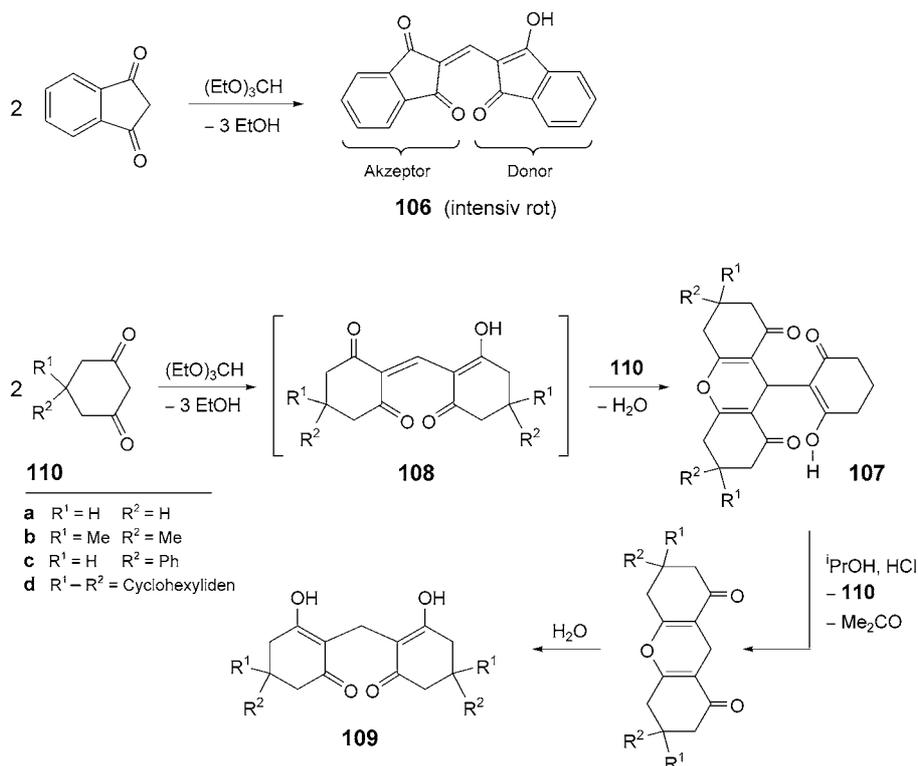


*Michael*-Addition des dritten Äquivalents des 1,3-Diketons an das hypothetische Zwischenprodukt **108** bei gleichzeitiger Kondensation zu einem Octahydroxanthren-Ring [51] (s. auch [47b]). Durch Reduktion mit *i*-PrOH/Mineralsäure liessen sich diese (3:1)-Produkte leicht zu  $\text{CH}_2$ -verbrückten Verbindungen des Typs **109** umsetzen [51]. Auf einfachere Weise können solche (2:1)-Addukte, die als formale Dihydroxonole anzusehen sind, direkt bei der Kondensation von HCHO mit Cyclohexan-1,3-dionen erhalten werden<sup>8)</sup>; höhere Aldehyde reagieren auf gleiche Weise [52].

Bislang konnten Oxonole des Typs **108** weder aus Dimedon (= 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion; **110b**) noch aus einem anderen Cyclohexan-1,3-dion nach der

<sup>8)</sup> Anwendung z.B. bei der gravimetrischen Bestimmung von HCHO mittels Dimedon.

Schema 36

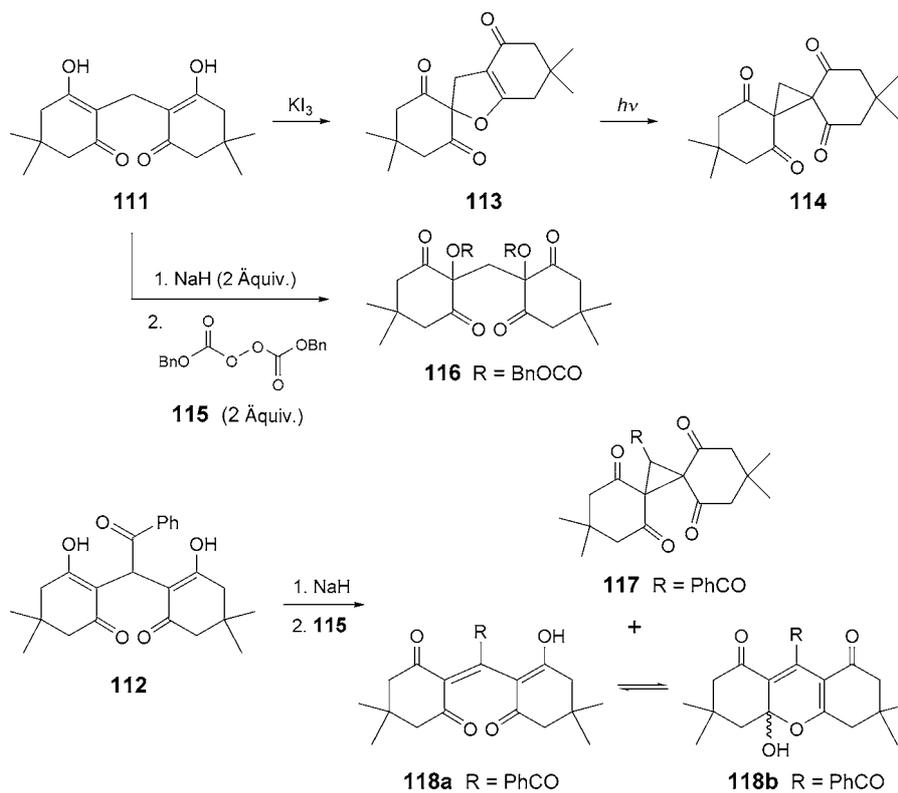


Orthoformiat-Methode oder durch Iod-Oxidation des Dianions von **109b** erhalten werden [53]. Bei der Iod-Oxidation von **111** entstand dabei die isomere Verbindung **113**, die zu einem weiteren Isomeren, dem Cyclopropanderivat **114** photo-isomerisiert werden konnte (Schema 37) [53]. Wurde anstelle von Iod als Ein-Elektronen-Oxidans **115** (Dibenzyl-peroxydicarbonat) verwendet, so entstand nicht **108b** sondern das doppelt benzyloxycarbonylierte Derivat **116**.

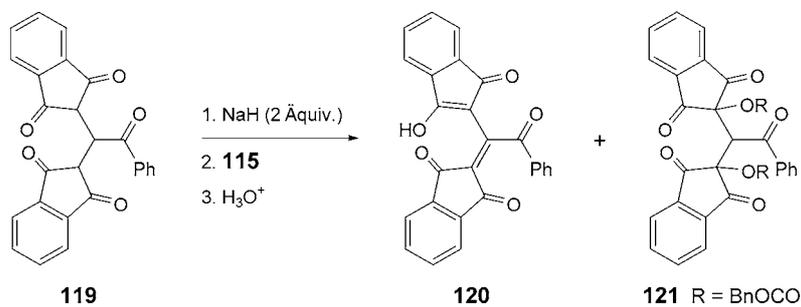
Im Falle der benzylierten Verbindung **112** (durch Kondensation von Dimedon mit Phenylglyoxal anstatt mit HCHO), entstanden als Reaktionsprodukte bei der Umsetzung mit Dibenzylperoxydicarbonat neben **117** (4%; sowie einer Reihe weiterer, nicht aufgeklärter Produkte) der dunkelrote Oxonol-Farbstoff **118a** (18%; im Gleichgewicht mit **118b**). Das Oxonol **118a** ist der erste bekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse auf Cyclohexan-1,3-dion-Basis. Interessanterweise wurde die CH-acide Verbindung **117** von starker Base (<sup>t</sup>BuOK) zu **118a** isomerisiert.

Als nächstes stellten wir aus Phenylglyoxal und 2 Äquiv. **9b** das Kondensat **119** her und unterwarfen dieses obigen Reaktionsbedingungen: 1. NaH, 2. [BnOC(O)O]<sub>2</sub>, 3. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Schema 38). Dabei entstand der dem bekannten Oxonol-Farbstoff **106** von Errera [47a] verwandte Farbstoff **120** in geringer Ausbeute (8%) sowie das

Schema 37



Schema 38



entsprechende doppelt benzyloxycarbonylierte, farblose Derivat **121** (11%), jedoch kein Cyclopropan-Derivat in Analogie zu **114** oder **117** (s. Schema 37).

**3. Diskussion.** – 3.1. *Typische Reaktionen von Enaminen mit reaktiven (C=O)-Gruppen.* Enamine können strukturabhängig mit den Cycloalkan-1,2,3-trionen **9a,b**

folgende Reaktionen eingehen: *a*) Mit symmetrischen ‚protoaromatischen‘ Enaminen wie **17** oder **18** kann ein formaler Hydrid-Austausch erfolgen; mechanistisch wird dabei eine Folge von SET- und H-Atom-Transfer- (EHT) Reaktionen unter Salz-Bildung angenommen. *b*) Mit unsymmetrischen (d. h. dipolaren) Enaminen (als Ersatzreagentien für Enolate) ist kaum mit SET auf **9** zu rechnen; tatsächlich wurde nur in einem einzigen Fall ein Nebenprodukt (**35** in *Schema 16*) gefunden, bei dem eine [4 + 2]-Addition über ein Radikationenpaar wahrscheinlich ist, wie sie bei langlebigeren Radikationen schon früher beschrieben wurde [54]. Die beobachteten Regelfälle verliefen zumindest bei Reaktionsbeginn den in *Schema 12* beschriebenen Reaktionsfolgen mit Chloral (**42**) analog. Ein dipolares Enamin bildet zunächst mit der reaktivsten, mittleren (C=O)-Gruppe von **9** ein 1,4-dipolares Addukt vom *Stork*-Typ. Dieses kann sich anschliessend stabilisieren durch A) Umprotonierung zu einem Homoallylalkohol (analog zu **43**; *Schema 12*); B) eine der *Prins*-Reaktion verwandte Cycloaddition mit einer weiteren (C=O)-Gruppe zu einem 1,3-Dioxan (analog zu **44**); C) Umprotonierung zu einem Allyl-alkohol, gefolgt von einer Allyl-Umlagerung mit abschliessender Abspaltung des N-Teils (analog der Bildung von **122** in *Schema 12*).

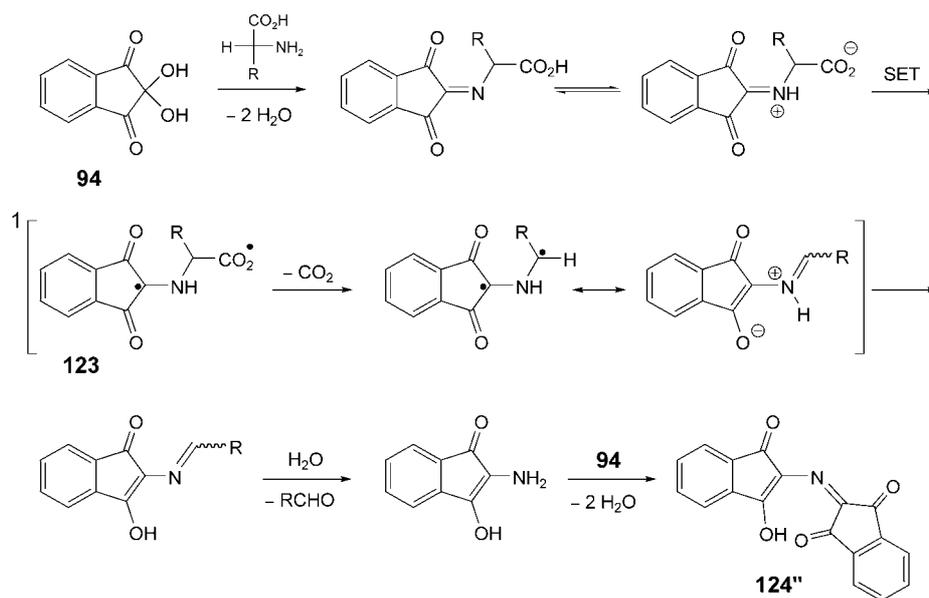
Durch Beteiligung der peripheren (C=O)-Gruppen an Folgereaktionen können polycyclische Folgeprodukte (z. B. **70**; *Schema 26*) auftreten, die eine Analyse des Reaktionsverlaufes erschweren. Während die Kondensation von **9a** und **9b** mit Enaminen des Typs **11** weitgehend analog verlaufen, unterscheiden sich die Reaktionsabläufe bei der Umsetzung mit Enaminen des Typs **29** und **30**, wo formal zwei H-Atome nach *Stork* ersetzt werden können. Das erste H-Atom wird zu einem Allyl-alkohol umprotoniert, das zweite kann, muss aber nicht entsprechend reagieren. Auf der Vorstufe der 1,4-dipolaren Verbindung, gebildet durch Zweitaddition an das aldolartige Monoaddukt, können entweder intramolekulare Folgacyclisierungen unter Beteiligung peripherer (C=O)-Gruppen oder intermolekulare Cyclisierungen mit einem weiteren Äquivalent Trion (s. *Schema 29*) mit einer Umprotonierung konkurrieren. Bei den einfachen und doppelten Additionsprodukten von **9a** an dipolare Enamine bleibt das N-Atom mit dem ursprünglichen C-Atom der Enamino-Funktion verbunden; erst saure Hydrolyse bewirkt eine Spaltung an dieser Stelle. Bei den Zweitadditionen von **9b** an **29**, **98** und **30d,e** kann das sekundär gebildete 1,4-dipolare Zwischenprodukt auf drei verschiedene Arten weiterreagieren: 1) Umprotonierung zum doppelten Aldol-Addukt; 2) Allyl-Umlagerung der bei der Erstaddition gebildeten OH-Gruppe aus dem Halbaminal, gefolgt von Abspaltung des N-Teils, der (partiell) wieder am benachbarten, nunmehr elektrophileren  $\beta$ -C-Atom (des ursprünglichen Enamins) angelagert wird; oder 3) C,O-Umacylierung zu einem Oxonol-Betain wie **88a** (s. *Schema 31*).

3.2. *Oxonol-Farbstoffe und Derivate*. In Gegenwart von Indan-1,2,3-trion (**9b**) erfolgt die Umaminierung nicht quantitativ vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -C-Atom, die sekundäre Amino-Gruppe (Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin) reagiert teilweise auch mit dem Trion im Verhältnis 1:2 zu vinylogenen Azaoxonolen wie **91** (*Schema 32*), dessen Pyrrolidin-Analogon als *Prolinrot* bekannt ist [49][50].

Im Zusammenhang mit der Bildung des *Ruhemanns* Purpur (s. unten) [49] zugrundeliegenden Azaoxonols **124** nach der Ninhydrin-Reaktion von  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren (*Strecker*-Abbau) [55a], welche zur Sichtbarmachung von Fingerabdrücken benutzt wird [55b], soll hier zum Bildungsmechanismus kurz Stellung bezogen

werden. In den Lehrbüchern der organischen Chemie wird die Ninhydrin-Reaktion über ‚geschlossenschalige‘ Reaktionsschritte formuliert, was aber die relativ leichte Decarboxylierung von  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren in Gegenwart von Ninhydrin nicht zu erklären vermag. Zwar können  $\alpha$ -Oxocarbonsäuren unter drastischen Bedingungen auch decarboxylieren, es sei jedoch an die *Knoop–Oesterlin*-Methode zur Synthese von  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Oxocarbonsäuren durch katalytische Hydrierung in wässrigem  $\text{NH}_3$  erinnert [56], bei der keine Decarboxylierung erfolgt. Da es sich bei der Ninhydrin-Reaktion eindeutig um eine Redox-Reaktion handelt, d. h. Reaktionen die generell über SET-Schritte ablaufen, postulieren wir den in *Schema 39* gezeigten Reaktionsverlauf. Die Decarboxylierung von Carboxy-Radikalen (wie **123**) selbst unter schonenden Bedingungen ist übrigens die Basis der Elektrosynthese nach *Kolbe* [57].

Schema 39. Redox-Variante zur Erklärung der Decarboxylierung bei der Ninhydrin-Reaktion



Wie *Grigg et al.* [58] durch Röntgenstrukturanalyse erkannten, liegt *Ruhemanns* Purpur in der *N*-protonierten Form **124** als symmetrisches Betain vor (*Fig. 4*; s. auch [49b]), wobei der 1,3-Diketonat-Hälfte die Donor- (D) Funktion<sup>9)</sup> zukommt, während die Akzeptor- (A) Funktion von der 1,3-Dioxoindan-2-yliden-Hälfte übernommen wird. Gleichberechtigt mit der mesomerie-stabilisierten Betain-Struktur lässt sich jedoch auch durch intramolekularen  $\text{D} \rightarrow \text{A}$  SET ein Singulett-1,3-diyli oder Biradikaloid **124'** formulieren, in dem sich die Symmetrie mit einer einzigen Formel beschreiben lässt (*Fig. 4*).

<sup>9)</sup> Für weiterführende Literatur zu Donor/Akzeptor-Chromogenen, s. Kap. 6 in [47c].

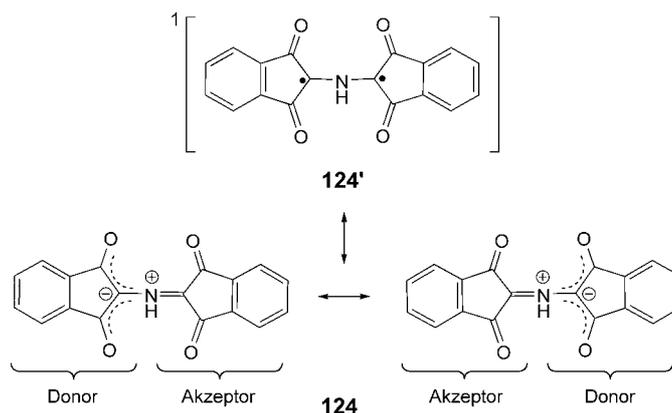


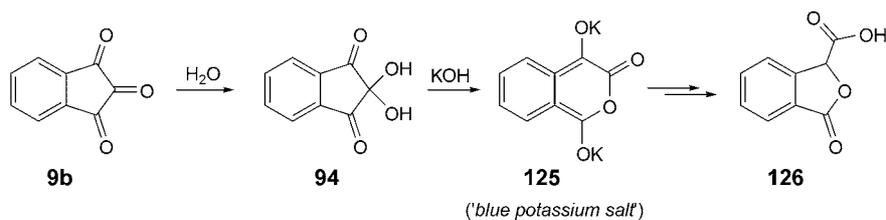
Fig. 4. Ruhemanns Purpur als Azaoxonol-Farbstoff mit symmetrischen Molekülhälften, entweder als Zwitterion (**124**) oder als Singulett-1,3-diyli (**124'**)

Die Beziehung zwischen organisch-chemischer Struktur und Farbe haben *Fabian* und *Zahradnik* in ihrem Übersichtsartikel ‚Auf der Suche nach tieffarbigen organischen Verbindungen‘ verständlich beschrieben [59]. Statt der Bezeichnung SET oder CT bevorzugen die Autoren allerdings die ungewohnte Bezeichnung CR (*charge resonance*). Auf das Zwitterion/Diradikal-Paradigma, das sowohl Singulett- als auch Triplett-Elektronen-Anordnungen für den Sonderfall der Entartung einschliesst, ging *Turro* [60a] im Detail ein. Obwohl bereits 1973 *Cram* und Mitarbeiter [60b] darauf hingewiesen hatten, dass Cyclopropane, je nach Substitution, thermisch zu rein zwitterionischen, zu zwitterionischen/singulett-diradikalischen- oder nur zu singulett-diradikalischen Zwischenstufen gespalten werden können, gingen diese Ergebnisse an der Farbstoffchemie (mit Ausnahme von [59]) vorbei. Noch 1990 kritisierten *Chanon et al.* [60c] in Bezug auf SET: ‚It seems as if chemists are unable to count one by one, and all these counting techniques involve only even numbers‘.

Die oben beschriebene C,O-Umacylierung 1,4-dipolarer Verbindungen mag zunächst ungewöhnlich erscheinen<sup>10)</sup>, weil der umgekehrte Weg wesentlich bekannter ist (z. B. Ester-Kondensation); jedoch schliesst sie an einen kuriosen Befund an, den schon *Ruhemann* beschrieben hatte und der von *McCaldin* [49a] gemäss *Schema 40* formuliert wurde. Dabei wird Indan-1,2,3-trion (**9b**) als Oxidationsmittel über das Ninhydrin **94** (Hydrat) unter Einfluss von KOH zum vinylogenen *aci*-Reduktion **125** (bekannt als ‚blue potassium salt‘) isomerisiert, das seinerseits zur Phthalid-carbonsäure **126** isomerisiert, welche weder oxidierende noch ausgeprägt reduzierende Eigenschaften besitzt. Auf gleiche Weise wurde bei der Umsetzung der Enamine **30d,e** mit dem oxidierenden Trion **9b** eine reduzierende Molekülhälfte zu den (in diesem Fall nicht mehr symmetrischen) Oxonol-Farbstoffen des Typs **88a** gebildet (s. *Schemata 31* und *34*).

<sup>10)</sup> Für weitere Beispiele aus der Literatur, s. [2].

Schema 40



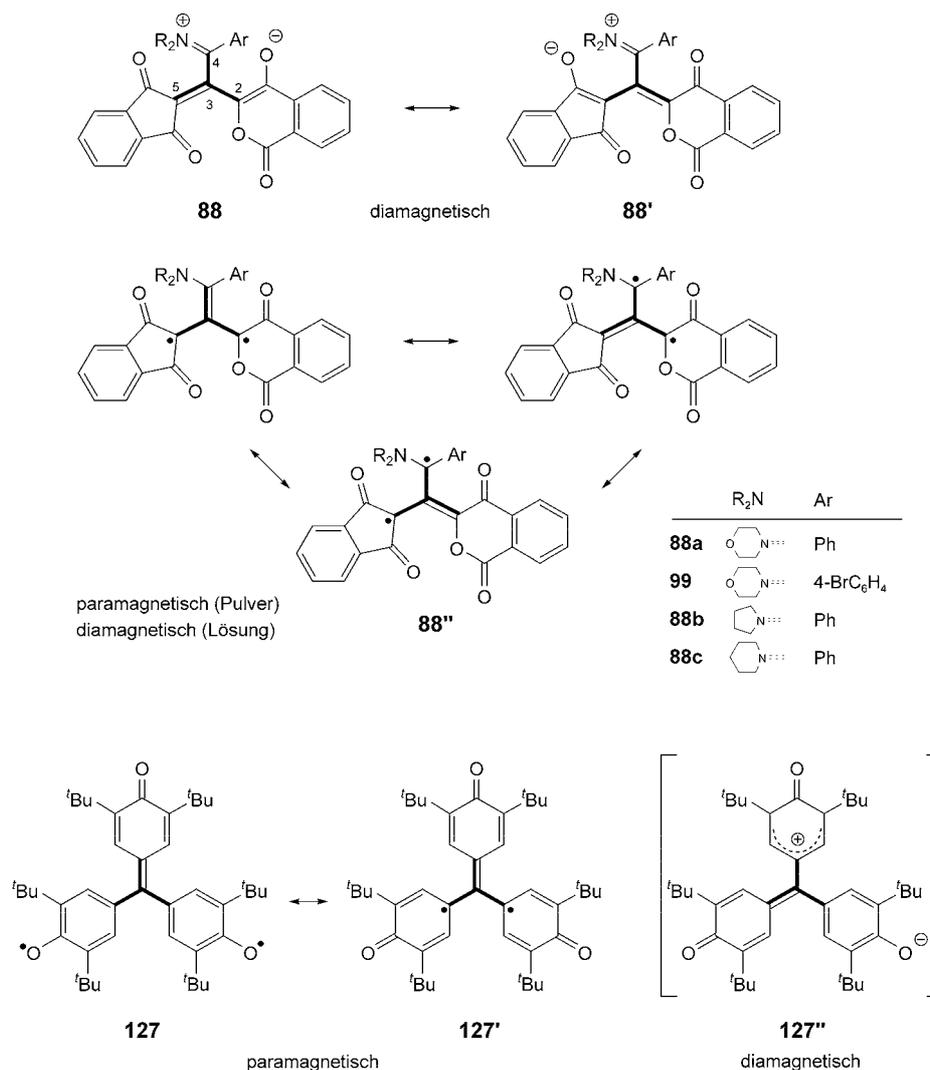
Man beachte, dass die Molekülsymmetrie der bekannten Oxonol-Farbstoffe lediglich eine Folge der Herstellungsmethode und keine Voraussetzung für die chromogenen Eigenschaften eines solchen Farbstoffes ist [47c]. Oxonole sind definitionsgemäss [47e] vinyloge Carboxylate des Typs **D** und gehören zur Gruppe der Polymethin-Farbstoffe [47b], bei denen einzelne konjugierte CH-Gruppen durch N-Atome ersetzt sein können.



In der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt folgende farbige Oxonole beschrieben: **54** ( $n=3$ ; Schema 21); **88a** ( $n=2$ ; Schema 31); **91** ( $n=3$ , N-Atom anstelle einer CH-Gruppe; Schema 32); **96** ( $n=2$ ; Schema 34); **106** und **108** ( $n=2$ ; Schema 36), **118a** ( $n=2$ ; Schema 37); **120** ( $n=2$ ; Schema 38); sowie *Ruhemann's* Purpur (**124''**;  $n=2$ , N-Atom ersetzt eine CH-Gruppe; Schema 39).

3.3. *Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Oxonolen.* Schreibt man die Oxonol-Farbstoffe **88a–d**, **99** und **96** in einer diradikalischen Form [59] analog zu **124'** (s. Fig. 4), dann wird als zentrales Biradikal-System ein substituiertes Trimethylenmethan- (TMM) Gerüst erkennbar. Über den diradikalischen Charakter von TMM informieren diverse Literaturstellen [61]. Das ‚Tris[3,5-di(*tert*-butyl)-4-oxophenyl]-methan‘ Diradikal (**127** bzw. **127'**) beispielsweise, das in zwitterionischer Schreibweise (**127''**) zu den Oxonolen gehören würde, liegt im Kristall als  $D_3$ -symmetrisches Triplett-Diradikal vor [61f], das mit Valenzstrichformeln nicht korrekt beschrieben werden kann. Alle Sechsringe sind erheblich verzerrt in Richtung Chinon-Struktur. Die Bindungswinkel um das zentrale C-Atom betragen  $120^\circ$ , und die zentralen (C–C)-Abstände sind jeweils 144 pm. Diese Daten lassen sich mit dem vermeintlichen zwitterionischen Oxonol **127''** nicht vereinbaren. Dass dieses nicht vorliegt, dürfte auf eine Destabilisierung des kationischen Teils zurückzuführen sein.

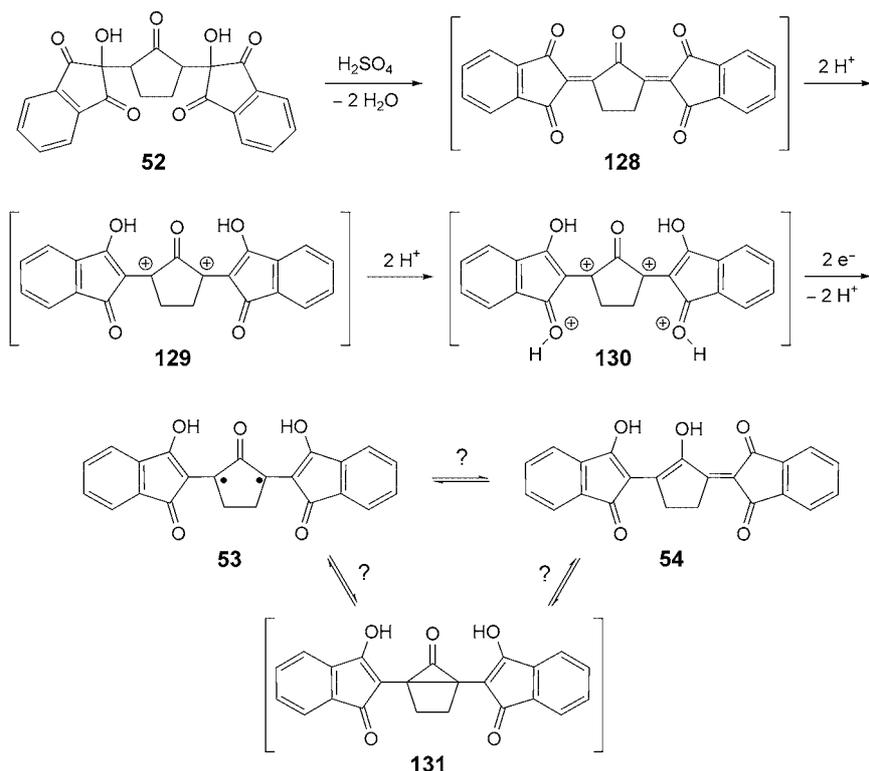
Die Verbindungen **88a** und **96** gehören klar zu den Oxonolen (Schema 34), auch wenn die Kristallstruktur des Derivates **97**, stellvertretend für **88a**, propellerartige Verdrillungen wie bei **127/127'** zeigte und die Lacton-Formen **88b** und **88c** im Kristall paramagnetische Eigenschaften aufwiesen. Der zentrale Bindungswinkel C(2)–C(3)–C(5) in **97** (Fig. 3) war auf  $127^\circ$  aufgeweitet, während die Winkel C(2)–C(3)–C(4) mit  $117^\circ$  und C(5)–C(3)–C(4) mit  $116^\circ$  kleiner als  $120^\circ$  waren. Was die Bindungslängen betraf, so war C(2)–C(3) mit 137 pm deutlich kürzer als



C(3)–C(5) mit 144 pm oder C(3)–C(4) mit 150 pm, was der Grenzformel **88'a**, unter der Voraussetzung gleicher Verhältnisse wie bei **97**, besonderes Gewicht verleiht.

Wurde eine dunkelrote H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung von **52** mit Eis gekühlt, sonderten sich schwarz-rote, paramagnetische Kristalle der Verbindung **53** ab (s. *Schema 21*). Dabei dürfte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine mehrfache Funktion erfüllen: 1) Protonen-katalysierte Abspaltung von 2 Äquiv. H<sub>2</sub>O unter Bildung des doppelseitigen Aldol-Kondensationsproduktes **128** (*Schema 41*); 2) zweifache Protonierung an den beiden (Indan-2-yliden)-Hälften unter Bildung des Dikations **129**, das durch erneute zweifache Protonierung zum Tetrakation **130** reagieren könnte – einem sicherlich sehr starken Oxidationsmittel. Durch Aufnahme von zwei Elektronen aus der Reaktionslösung und Abgabe von zwei

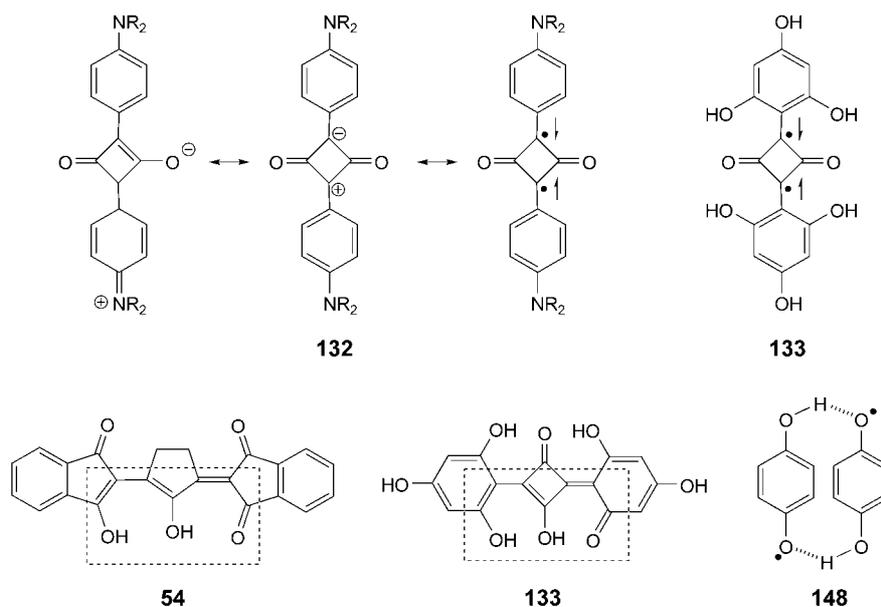
Schema 41



Protonen sollte dann der Oxonol-Farbstoff **54** (mit den diradikalischen Grenzformeln **53** und **53'**; s. *Schema 21*) gebildet werden.

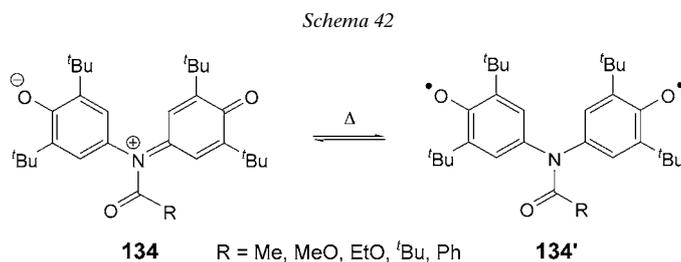
In der älteren Literatur [62] existierte offenbar eine charakteristische Farbreaktion für den Nachweis  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone (wie z. B. Dibenzalacetone, im Gegensatz zu  $\gamma$ -Pyronen); in zeitgenössischen Lehrbüchern konnte jedoch kein solcher Hinweis mehr gefunden werden. Eine Radikal-Kombination aus der gebildeten Singulett-diradikalischen Formel für **53** würde das (vermutlich instabile) Bicyclo[2.1.0]pentan-5-on-Derivat **131** liefern (*Schema 41*), welches wir jedoch nicht gefunden haben.

Statt eines zentralen TMM-Systems wie in **127'** tritt in **53** ein zentrales Oxyallyl-(OA) System auf [63], zu dessen Struktur und Stabilität am Basissystem eine MCSCF-Studie durchgeführt worden ist [63b]. Entgegen einem Triplett-Grundzustand im unsubstituierten TMM [61] wurde für das unsubstituierte 2-Oxocyclopentan-1,3-diyl-Radikal als ethano-verbrücktes OA ein Singulett-Grundzustand berechnet (*ab initio* SCF-C1) [64]; darüberhinaus wurde in einer NMR-Studie [45] gefunden, dass das unsubstituierte 2-Oxocyclopentan-1,3-diyl-System stabiler ist als das ringgeschlossene 5-Oxobicyclo[2.1.0]pentan-Fragment. In noch stärkerem Masse sollte die Diyl-Form bei den Quadrain-Farbstoffen **132** und **133** im Hinblick auf die Berechnungen am Basissystem [64] stabilisiert sein, was jedoch in der Literatur [65] [66] nicht diskutiert wurde.



Farbstoffe dieser Art werden auch aus Quadratsäure und Phloroglucin [67][68] hergestellt.

Ein interessantes diamagnetisch-paramagnetisches Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen die mit den Farbstoffen **91** (Schema 32) und **124** (Fig. 4) verwandten azalogen Oxonol-Farbstoffe des Typs **134** (Schema 42). Bei erhöhter Temperatur liegen die Verbindungen vorwiegend als Triplett-Diradikale des Typs **134'** vor [66b].



Wie die paramagnetischen Eigenschaften der kristallinen Verbindung **53** zeigen, kann auch hier trotz zentralem OA-System ein Triplett-Zustand vorliegen. Zieht man die ausgedehnte Mesomerie-Möglichkeit der beiden Radikal-Elektronen in den beiden gleichen 1,3-Diketon/Keto–Enol-Substituenten von **53** in Betracht, welche sowohl eine ‚through-space‘ (TS)- als auch eine ‚through-bond‘ (TB)-Wechselwirkung zwischen den beiden Radikal-Elektronen im Fünfring-System behindern dürften, so sollten bei Verdrillung der beiden Indan-Ringsysteme um 90° zwei energiegleiche, voneinander unabhängige Radikale vorliegen, die gemäss der Hund’schen Regel als

Triplett auftreten sollten. Die Frage, inwieweit **53** partiell noch im Singulett-Zustand vorliegen kann und ob die Oxonol-Form **54** eine realistische Erklärung für den gefundenen Küpenfarbstoff-Charakter geben würde, stellt sich für den diamagnetischen Zustand von **53** in Lösungen nicht mehr.

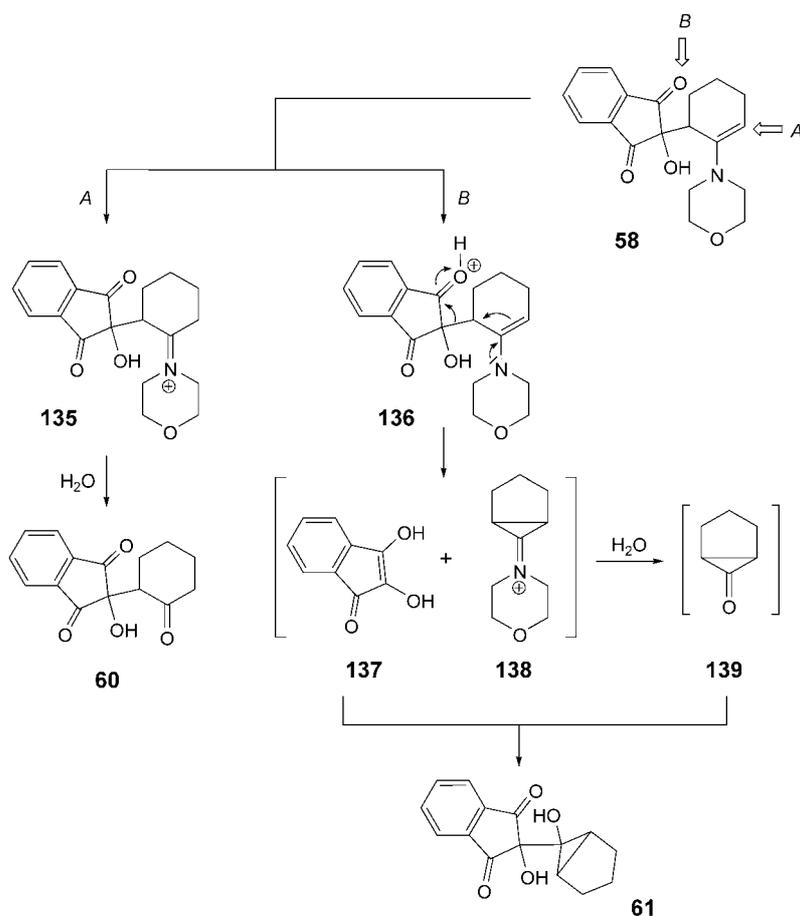
3.4. *Mechanistische Betrachtungen zur säurekatalysierten Hydrolyse des Enamin/Trion-Adduktes 58.* Als Strukturbeweis für die intermediär gebildeten Enamin/Trion-Addukte wurde jeweils eine saure Hydrolyse zu den entsprechenden N-freien Verbindungen durchgeführt. Ausser im Falle des Adduktes **58** führten diese Experimente erwartungsgemäss zu einem *einzigem* Hydrolyse-Produkt. Bei **58** wurden, je nach der Art der verwendeten wässrigen Säure, die Isomere **60** und **61** erhalten (*Schema 23*). Während **60** die gleiche C,C-Verknüpfung wie das Enamin **58** aufwies, war im Isomeren **61** eine formale anionotrope 1,2-Verschiebung des 2-Hydroxy-1,3-dioxo-indan-2-yl-Restes unter Bildung eines Glykols erfolgt. Dieser unerwartete Reaktionsverlauf lässt sich mit Hilfe von *Schema 43* erklären.

Verbindung **58** kann prinzipiell C- oder O-protoniert werden (s. Pfeile in *Schema 43*). Die reversible N-Protonierung ist hier nicht von Interesse. C-Protonierung (*A*) führt zum erwarteten Produkt **60**, vermutlich über die Zwischenstufe **135**, und O-Protonierung *via* **136** führt zum Indano-*aci*-Redukton **137**, dem hier offenbar die besondere Rolle eines C-Nucleofugs zukommt. Addition von **137** an das aus **138** gebildete Bicyclo[3.1.0]hexanon **139** sollte dann zu **61** führen. In diesem Zusammenhang, der Bildung von Bicyclo[3.1.0]hexanen aus Enaminen, die gemäss *Schema 7* am  $\alpha'$ -ständigen C-Atom ein Nucleofug tragen (z. B. ein Cl-Atom [69] oder einen  $\text{Me}_2\text{S}^+$ -Rest [70]), sei auf entsprechende Ergebnisse aus der Literatur hingewiesen. Über die formale Addition von Malonestern (anstelle von **137**) an **139** unter entsprechender C,C-Verknüpfung wurde berichtet [71]. Auch die analoge Bildung von Bicyclo[4.1.0]heptan-Systemen aus Cl-substituierten Enaminen ist bekannt [72]. In dieser Arbeit wurde beim Siebenring-Enamin **68** (s. *Schema 26*) jedoch keine Analogreaktion zu **58** gefunden. Unabhängige Versuche, bei der Thermolyse von Ethyl-(2-morpholinocyclohex-2-enyl)-carbonat das Zersetzungsprodukt **139** abzufangen [2], blieben erfolglos.

3.5. *Betrachtungen zu Radikalen und Diradikalen aus der Redukton-Chemie.* Wie oben erwähnt, handelt es sich bei der Verbindung **50/50'** um ein stabiles Radikal mit Eigenschaften ähnlich jenen des vermutlich ältesten bekannten Küpenfarbstoffes, dem Redukton/Dehydroreduktion-Paar Leukoindigo/Indigo (**140/141**; *Schema 44*). Leukoindigo (**140**; auch Indigoweiss oder Dihydroindigo genannt) besitzt ein 1,4-Dihydroxy-1,3-dien-System und gehört damit zu den vinylogenen Reduktonen [46]; unter Berücksichtigung der N-Gruppen (Amino-Reduktone) kann **140** auch als doppeltes Redukton betrachtet werden. Entsprechend leicht wird **140** durch Luft- $\text{O}_2$  zu Indigo (**141**) oxidiert. Vergleicht man dazu die Oxidation von Ascorbinsäure (**142**) zu Monodehydroascorbinsäure (MDA; **143**) [73][1b], dann sollte Indigo zunächst gemäss der Grenzformel **141'** als Diradikal gebildet werden.

Die direkte Verwandtschaft von **141'** mit **50/50'** sowie mit *Russells* Radikalkation **144** [44] ist offenkundig. Die nichtprotonierte Form **145** besitzt das gleiche radikalische ‚Chelat‘-System wie **50/50'**. *Russell* und Mitarbeiter [44][74] beschrieben zwar das Radikalkation **144** (sowie das entsprechende Radikalanion), hergestellt aus **146b** *via* **147b** (*Schema 45*), das Monodehydrierungsprodukt **145**, welches **50/50'** direkt entsprechen würde, wurde jedoch nicht erwähnt.

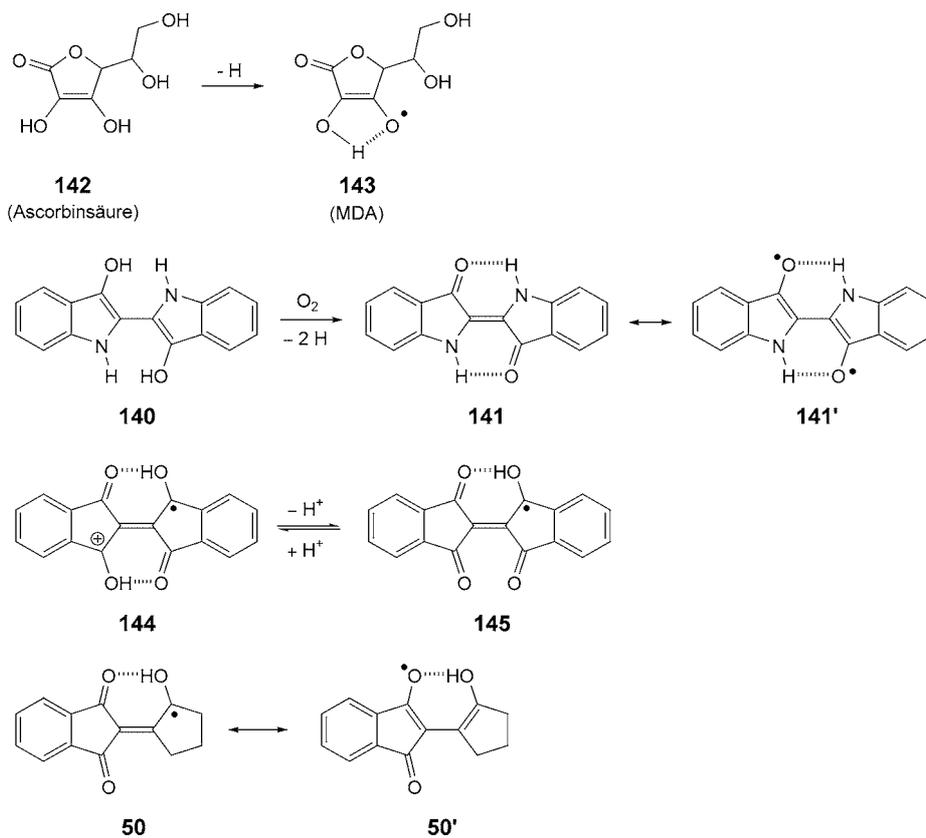
Schema 43. Bildung der Isomeren **60** und **61** via C-Protonierung (Weg A) oder O-Protonierung (Weg B). Die kinetisch kontrollierte N-Protonierung ist reversibel und führt zu keiner Reaktion.



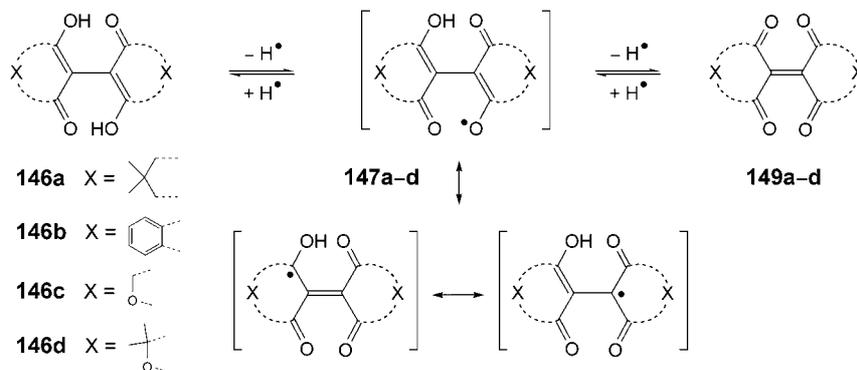
Die *cis*-Form von **50'** lässt sich auch mit dem intermolekularen (1:1)-Sandwichkomplex **148** (partielles Dehydrierungsprodukt von Hydrochinon) vergleichen, das unter dem Namen *Chinhydron* bekannt ist. Das tieffarbige Radikal **50/50'** steht somit strukturell in direkter Verbindung sowohl mit Indigo **141/141'** als auch mit Chinhydron **148**.

Die bekannteste Methode zur Erzeugung von C-Radikal-Paaren ist die Homolyse schwacher (C–C)-Bindungen, z. B. die Bildung von Trityl ( $Ph_3C$ )-Radikalen aus der entsprechenden dimeren Verbindung. Bei solchen Prozessen in Lösung wird in der Regel mit abnehmender Konzentration sowie steigender Temperatur eine Zunahme der paramagnetischen Eigenschaften beobachtet (Bildung paramagnetischer, farbiger Radikale aus diamagnetischen, farblosen Ausgangsprodukten). Die Farbstoffe **88b** und **88c** hingegen waren nur in kristalliner Form, nicht aber in Lösung, paramagnetisch. Zudem führte Temperaturerhöhung überraschenderweise zu einer Abnahme des

Schema 44



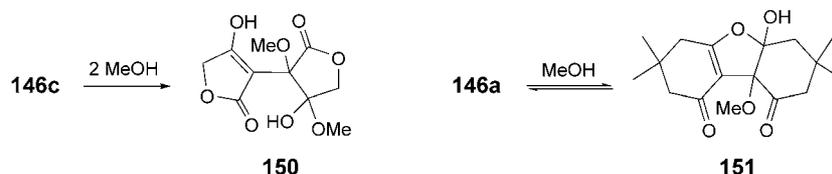
Schema 45



Paramagnetismus. Diese ungewöhnlichen Eigenschaften veranlassten uns dazu, nach Parallelen in der ESR-Literatur [75] zu suchen, die indes nicht gefunden wurden. Von weitergehendem Interesse waren dort jedoch Grenzwerte für den  $g$ -Wert unterschiedlicher organischer Radikale in Lösung und bei Kristallpulver-Aufnahmen mit Werten von  $2,0023 \pm 0,01$  (s. [75d], S. 11), sowie Angaben zu H-Brückenbindungen in Radikalen (s. [8c], S. 86; [75d], S. 91). Solche H-Brücken in Radikalen wurden schon früh von *Michaelis* und *Granick* [76] und anderen [77] besprochen.

Die Ergebnisse von Radikaluntersuchungen über Semitrione und ihre Vinylogen wurden leider nicht ins etablierte Wissen über Reduktone [46] eingebracht, wodurch wertvolle Zusammenhänge über stabile Radikale sowie über capto-dative Radikalstabilisierung unerkannt blieben. Unsere eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet waren anfänglich rein präparativer Natur. Wir beschäftigten uns zunächst mit der Synthese von **149a** [53] und **149c** aus den entsprechenden vinylogen Reduktonen des Typs **146** (Schema 45). Dabei erwies sich die Herstellung von **149c** als problematisch. Die dimerisierende Dediazotierung der Diazo-dimethyl-tetronsäure zum entsprechenden Tetraacyclethylen **149d** war bereits *Eistert* und *Urtel* trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen [78]. Auch die oxidative Dehydrierung<sup>11)</sup> des vinylogen Reduktions **146c** (mit dem schon vorgebildeten Grundgerüst eines Tetronsäure-Dimers) mittels DDQ gelang nur in Gegenwart von MeOH [79] und führte zum zweifachen MeOH-Addukt **150**, aus dem MeOH jedoch nicht ohne Gerüstersetzung zu entfernen war. Demgegenüber verlief die MeOH-Addition an **149a** zum Monoaddukt **151** reversibel [53][80]. In Abwesenheit von MeOH trat zwar bei **146c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Zugabe von DDQ intensive Grünfärbung auf, die jedoch ebensogut auf das Chinhydron von DDQ zurückgeführt werden kann. Bei MeOH-Zugabe kristallisierte jedenfalls  $\text{DDQH}_2$  aus, und die Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte das zweifache MeOH-Addukt **150**.

Schema 46



Unser Dank gebührt der *BASF Ludwigshafen* für die Bereitstellung von **98**, Herrn Dr. V. *Schramm* für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalyse von **97**, sowie Herrn Dr. W. *Maret* für die Messung der ESR Spektren von **88b** und **88c**.

#### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Lsgm. aus Reaktionsgemischen wurden mittels Rotationsverdampfer *in vacuo* entfernt. Kurzwegdestillation: *Leybold-Heraeus KDL 1*. Dünnschichtchromatographie (DC): Fertigplatten (*Merck* Kieselgel 60  $F_{254}$  oder *Macherey Nagel* Kieselgel  $UV_{254}$ ). Säulenchromatographie (SC): Kieselgel (*Macherey Nagel*; 0.05–0.2 mm, 70–270 mesh). Schmp.: *Kofler-Bank (Heraeus)*, *Fus-O-mat (Heraeus)* und/oder Kupferblock. UV/VIS: *Beckman DU-8*;  $\lambda_{\text{max}}$  in nm ( $\log \epsilon$ ). ESR: *Bruker B-ER 420*. IR: *Beckman IR-33*; in

<sup>11)</sup> Im Gegensatz zu **146c** ist **146d** resistent gegen Oxidation durch *Tillmans'* Reagenz, Iod oder Chinone (s. [75], S. 46).

cm<sup>-1</sup>. NMR: *Varian A-60* und *EM-360* (<sup>1</sup>H), *Bruker WP-80-CW* oder *AM-400* (<sup>1</sup>H: 400 MHz; <sup>13</sup>C: 100 MHz); δ in ppm rel. zu Me<sub>4</sub>Si (=0 ppm), *J* in Hz. EI-MS: *Varian MAT-311* (70 eV); *m/z* (rel. %). Elementaranalysen: Methode nach *Walisch* [81].

2. *Ausgangsprodukte*. *Fischer's Base* (**98**) wurde von der *BASF Ludwigshafen* bereitgestellt. Folgende Verbindungen wurden gemäss Literaturangaben hergestellt: **11b** und **19** nach *Stork* [21]; **29a,b** [82]; **30c,d** [83]; **30a** [84]; **30b** [85]; **18a** und **31** [86]; **43** [35c]; **44** [35c]; **21** [38]; **22** [41]; **23** [41]; **32** [87]; **90** [49a]; **91** [49a]; **106** [47a]; **111** [88]; **115** [89]; **119** [90].

4-(*Cyclopent-1-enyl*)morpholin (**11a**), 4-(*Cyclohept-1-enyl*)morpholin (**11c**) und 4-(*Cyclooct-1-enyl*)morpholin (**11d**) wurden in Analogie zu **11b** und **19** gemäss [21] hergestellt.

5,5-Dimethylcyclohexan-1,2,3-trion (**9a**). Die Herstellung dieser Verbindung [91] wurde wegen deren Empfindlichkeit gegenüber Säure- und Basespuren sowie Temp. und Grösse des Ansatzes neu optimiert. Dimedon (**110b**; 40 g, 0,29 mol), gelöst in ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (500 ml), wurde portionsweise mit Diacetoxyiodbenzol (92 g, 0,29 mol) [92], gelöst in möglichst wenig MeOH bei einer Temp. von weniger als 60°, versetzt. Durch Kühlung wurde die Temp. bei ≤ 40° gehalten. Nach 10 min wurde das teilweise ausgefallene 2-Phenylidonio-1,3-diketonat mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 200 ml) extrahiert und die vereinigten Extrakte getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Das Lsgm. wurde bei schwachem Vakuum abdestilliert, der Ylid-Rückstand wurde in abs. Et<sub>2</sub>O suspendiert, abfiltriert und im Exsikkator bei 0° (Kühlschrank) über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Bei der Ozon-Spaltung des trockenen, nicht umkristallisierten Ylids in trockenen Glasgeräten [91] sollte die Ansatzgrösse 30 g (88 mmol) an Ylid nicht übersteigen.

Indan-1,2,3-trion (**9b**) wurde aus handelsüblichem Ninhydrin (**94**) hergestellt durch Entwässerung mit SOCl<sub>2</sub> oder mittels Molekularsieb (3 Å) [93].

4-[1-(4-Bromophenyl)ethenyl]morpholin (**30e**). 4-Bromacetophenon (25,0 g, 126 mmol) wurde mit Morpholin (17,0 g, 198 mmol) in Toluol (100 ml) nach Zusatz von *K-10* Katalysator (2 g; *Südmilch AG*, München) 3 d unter H<sub>2</sub>O-Abscheidung gekocht. Nach Abdestillieren des Schlepper-Lsgm. wurde fraktioniert destilliert: 17,5 g (52%). Fast farbloses Öl. Sdp. 131–134° (0,3 Torr). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,70–3,05 (*m*, 4 H); 3,60–4,00 (*m*, 4 H); 4,35 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 1, 2 H); 7,40–7,75 (*m*, 4 H). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>BrNO (268,2): C 53,75, H 5,26, N 5,22; gef.: C 53,40, H 5,35, N 5,14.

3. *Umsetzung von En- und Dienaminen mit reaktiven (C=O)-Gruppen*. 3.1. *Reduktionen mit dem Hantzsch-Ester 18a* (= *Diethyl-1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarboxylat*). 3.1.1. *Redox-Reaktion zwischen 9a* (= 5,5-Dimethylcyclohexan-1,2,3-trion) und **18a**. Die Verbindungen **9a** (1,85 g, 12 mmol) und **18a** (3,04 g, 12 mmol) wurden in abs. CCl<sub>4</sub> (50 ml) 2 min bei RT. gerührt. Danach war die rote Farbe von **9a** verschwunden, und das farblose Dimedon-Redukton **32** (= 2,3-Dihydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on) begann auszukristallisieren. Die Kristallisation wurde durch 30 min Kühlung im Eisbad beendet, das Redukton wurde abfiltriert und mit wenig kaltem abs. CCl<sub>4</sub> gewaschen und im Exsikkator getrocknet: 1,16 g (62%) an **32**. Schmp. 119° (Lit. 120° [87]; 121° [94]).

3.1.2. *Redox-Reaktion zwischen 9b* (= *1H-Inden-1,2,3-trion*) und **18a**. Zu einer Lsg. von **9b** (1,0 g, 6,25 mmol) in abs. MeCN (50 ml) wurde unter Rühren und N<sub>2</sub> bei RT. **18a** (1,58 g, 6,25 mmol) in abs. MeCN (20 ml) gegeben. Nach 2 min war die Lsg. entfärbt, und das farblose Hydrindantin (= 2,2'-Dihydroxy[2,2'-bi-1H-inden]-1,1',3,3'(2H,2'H)-tetron; **33**) kristallisierte aus: 0,6 g (60%) an **33**. Schmp. 234° (Zers.; [18a]: 235–236° (Zers.)).

3.1.3. *Redox-Reaktion zwischen ,Oxo-meldrumsäure' (= 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,5,6-trion) [95] und 18a*. Oxo-meldrumsäure (2,40 g, 15,2 mmol) und **18a** (3,84 g, 15,2 mmol) wurden in abs. MeCN (100 ml) 5 min bei RT. gerührt. Die blassgelbe Lsg. wurde *in vacuo* eingeengt, und der Rückstand wurde mittels SC (SiO<sub>2</sub>; Toluol/AcOEt 1:1) getrennt. Das gebildete Redukton der Meldrumsäure zersetzte sich spontan auf der Säule, so dass nur das Lutidin-dicarboxylat **31** (= *Diethyl-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarboxylat*) ausgewaschen wurde: 3,4 g (89%) an **31**. Schmp. 71° ([86]: 71,2–71,5°).

3.2. *Ergänzende Umsetzungen*. 3.2.1. *Reaktion von 11b* (= 4-(*Cyclohex-1-enyl*)morpholin) mit Chloral (= *Trichloroacetaldehyd*; **42**). Zunächst wurde das 1:1-Addukt **43** (= 2,2,2-Trichloro-1-[2-(morpholin-4-yl)cyclohex-2-enyl]ethanol) gemäss [35c] hergestellt. Schmp. 97° (Lit. 98° [35c]). <sup>1</sup>H-NMR: 1,50–3,30 (*m*, 5 CH<sub>2</sub>, 1 CH); 3,73 (*t*, CH); 4,05 (*t*, CH); 5,30 (*t*, H–C=C); 7,03 (*d*, *J* = 10, OH). Danach wurde **43** (3,50 g, 10 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 ml) mit **42** (1,70 g, 10 mmol) 12 h bei RT. gerührt. Nach Zusatz von abs. Et<sub>2</sub>O (25 ml) kristallisierte 4-[2,4-Bis(trichloromethyl)hexahydro-8aH-[1,3]benzodioxin-8-yl]morpholin (**44**) im Verlauf von 12 h aus: 2,0 g (45%) an **44**. Schmp. 98° ([35c]: 98–100°). Die Spektraldaten waren im Einklang mit denjenigen in [35c].

3.2.2. *Aufklärung der Reaktion von 19* (= 1-(*Cyclohex-1-enyl*)pyrrolidin) mit Acrolein (s. *Schema 13*). Das vermeintliche Zwischenprodukt **22** (= 3-(2-Oxocyclohexyl)propanal; 1,95 g, 12,7 mmol) [41] und Pyrrolidin

(0,9 g, 12,7 mmol) wurden in abs. Benzol (30 ml) anfangs bei 0°, danach über Nacht bei RT. gerührt (gleiche Reaktionsbedingungen wie bei der Umsetzung von **19** mit Acrolein (**20**) gemäss [38]). Gemäss DC-Analyse war dabei nur eine geringe Menge an **21** (= 2-(Pyrrolidin-1-yl)bicyclo[3.3.1]nonan-9-on) gebildet worden. Auch nach weiteren 2 d war die Umsetzung noch nicht vollständig. 2-Hydroxybicyclo[3.3.1]nonan-9-on (**23**; 1,95 g, 12,7 mmol) [41] wurde analog umgesetzt. Nach Rühren über Nacht konnte in der gelblichen Lsg. kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Isoliert wurde Verbindung **21** in nahezu reiner Form. Deren IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stimmten mit einer unabhängig nach [38] hergestellten Substanzprobe überein.

3.2.3. *Schonende Herstellung des azavinylgen Oxonol-Farbstoffs 91* (= 3,4-Dihydro-2-[4-(1,3-dihydro-1,3-dioxo-2H-inden-2-yliden)-2H-1,4-oxazin-4-ium-6-yl]-1-oxo-1H-inden-3-olat) [48][49a]. *Methode A*: Eine Lsg. von **9b** (1,80 g, 11,2 mmol) in abs. MeCN (100 ml) wurde bei RT. unter Rühren zu 4-(Trimethylsilyl)morpholin (1,80 g, 11,2 mmol) [96] in abs. MeCN (20 ml) getropft und 8 h gerührt. Dabei kristallisierte **91** als dunkelvioletter Farbstoff aus: 0,55 g (23%) an **91**. Schmp. 258° (Zers.; [48]: 258–260°).

*Methode B*: a) 2,2-Bis(morpholin-4-yl)-1H-inden-1,3(2H)-dion (**152**): Ninhydrin (**94**; 8,0 g, 45 mmol) wurde mit Morpholin (8,0 g, 92 mmol) in EtOH (30 ml) bei 65–70° während 36 h gerührt. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig kaltem EtOH gewaschen: 1,3 g (79%) an **152**. Schmp. 126° (Zers.; EtOH). IR (KBr): 1735, 1710, 1695 (C=O); 1260, 1250, 1110. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,76 (t, J = 4,7, 4 NCH<sub>2</sub>); 3,63 (t, J = 4,7, 4 CH<sub>2</sub>O); 7,93 (m, 4 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 46,9 (NCH<sub>2</sub>); 67,3 (CH<sub>2</sub>O); 122,5, 136,7, 140,6 (arom. C); 201,3 (C=O). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (316,0): C 64,55, H 6,32, N 8,86; gef.: C 64,48, H 6,35, N 8,83.

b) Eine Lsg. von **152** (1,0 g, 3,2 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) wurde bei –78° unter Rühren zu Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>–</sup> (1,2 g, 6,4 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) getropft. Beim anschliessenden Erwärmen auf RT. trat ein Farbwechsel über rot nach violett auf, gleichzeitig begann **91** auszufallen: 0,3 g (51%) an **91**.

c) Benzolsulfonsäure-methylester (0,76 g, 4,4 mmol) wurde bei –13° unter Rühren mit einer Lsg. von **152** (0,7 g, 2,2 mmol) in abs. MeCN (20 ml) versetzt. Aufarbeitung wie zuvor führte zum gewünschten Produkt: 0,3 g (74%) an **91**. Mit Benzolsulfonsäure-methylester zusammen vorgelegter 4-Nitrobenzaldehyd führte trotz der reaktiven (C=O)-Gruppe zu keinem gekreuzten Kondensationsprodukt.

3.2.4. *Ein neuer Weg zur Herstellung von Oxonol-Farbstoffen. Benzyl-[[1-[(1-(Benzylloxy)carbonyl)oxy]-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)methyl]-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl]-carbonat (116)*. 3-Hydroxy-2-[(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxocyclohex-1-enyl)methyl]-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on (**111**; 10,0 g, 34 mmol) in abs. MeCN (200 ml) wurden mit NaH-Dispersion (80%; 2,04 g, 68 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde bei 10° (Eiskühlung) Dibenzyl-peroxydicarbonat (**115**; 20,5 g, 68 mmol) in MeCN (100 ml) zügig zugegeben, wobei sich eine hellgelbe Suspension bildete. Nach Rühren bei RT. für 2 d war kein Peroxid mehr nachweisbar. Das Gemisch wurde filtriert, das Filtrat wurde eingengt, und der resultierende Rückstand wurde mit CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wässr. Phase mehrmals mit wenig CHCl<sub>3</sub> extrahiert, und die vereinigten Extrakte wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lsgm. wurde der Rückstand aus MeOH umkristallisiert: 7,0 g (35%) an **116**. Schmp. 179°. IR (KBr): 1775, 1745, 1725 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,07 (s, 2 Me); 1,12 (s, 2 Me); 2,70 (s, 2 CH<sub>2</sub>); 2,77 (s, 2 CH<sub>2</sub>); 5,19 (s, 2 OCH<sub>2</sub>); 7,42 (s, 10 arom. H). Anal. ber. für C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub> (592,6): C 66,88, H 6,12; gef.: C 67,08, H 6,09.

3-Hydroxy-2-[1-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxocyclohex-1-enyl)-2-oxo-2-phenylethyl]-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on (**112**). Frisch destilliertes Phenylglyoxal (= 2-Oxo-2-phenylacetaldehyd; 21,7 g, 0,16 mol) und Dimedon **108a** (50,0 g, 0,36 mol) wurden in EtOH/H<sub>2</sub>O 1:1 (150 ml) während 10 min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich ein Öl ab, das beim Rühren im Eisbad kristallisierte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit EtOH/H<sub>2</sub>O 1:1 gewaschen und im Exsikkator getrocknet: 56 g (78%) an **112**. Schmp. 156° (EtOH). IR (KBr): 3600–2200 br. (OH), 1690 (C=O), 1650–1550 (O=C–C=C und Ph). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,97 (s, 4 Me); 2,30 (s, 4 CH<sub>2</sub>); 5,55 (s, CH); 7,30–7,95 (m, 5 arom. H). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (396,5): C 72,70, H 7,12; gef.: C 72,60, H 6,98.

13-Benzoyl-3,3,10,10-tetramethyldispiro[5.0.5.1]tridecan-1,5,8,12-tetron (**117**) und 2-[1-(2-Hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxocyclohex-1-enyl)-2-oxo-2-phenylethylidene]-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (**118a**). Verbindung **112** (5,0 g, 12,6 mmol) in abs. THF (200 ml) wurde unter Rühren und N<sub>2</sub> mit NaH-Dispersion (80%; 0,75 g, 25 mmol) unter leichtem Erwärmen deprotoniert, dabei bildete sich eine gelbe Suspension. Bei RT. und weiterem Rühren wurde festes Dibenzyl-peroxydicarbonat (**115**; 7,5 g, 25 mmol) in mehreren Portionen zugegeben, wobei sich eine dunkelrote Lösung bildete. Danach wurde nochmals eine geringe Menge an **115** zugegeben, und das Gemisch wurde 12 h bei RT. gerührt. Das Lsgm. wurde *in vacuo* abdestilliert, der Rückstand wurde in H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit dem gleichen Volumen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unterschichtet. Nach kräftigem Rühren wurde konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugetropft, bis die wässr. Phase farblos und die org. Phase orange-rot geworden waren. Dann wurden die Phasen getrennt, und der rote Farbstoff wurde aus der org. Phase mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. extrahiert. Die wässr. rote Phase wurde nun in mehreren kleinen Portionen vorsichtig mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

neutralisiert, wobei ein rosaroter Niederschlag gebildet wurde (Säureüberschuss vermeiden!), der abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wurde: 900 mg (18%) an **118a**. Schmp. 138° (EtOH). IR (KBr): 3260 br. (OH); 1670, 1650 (O=C–C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,07 (s, 4 Me); 2,30 (br. s, 4 CH<sub>2</sub>); 7,30–8,20 (m, 5 arom. H). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (394,5): C 73,07, H 6,64; gef.: C 72,90, H 6,49.

Nach dem Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) der fast farblosen org. Phase aus obiger Reaktion wurde das Lsgm. *in vacuo* abdestilliert. Das zurückbleibende blassrote Öl (5–6 Produkte gemäss DC) wurde in Et<sub>2</sub>O und wenig Petrolether aufgenommen und 5 d bei –20° gelagert, was zu farblosen Kristallen führte: 200 mg (4%) an **117**. Schmp. 192°. IR (KBr): 1730, 1705 (sh), 1680 (sh) (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,05 (s, 2 Me); 1,10 (s, 2 Me); 2,73 und 2,78 (AB, *J*<sub>AB</sub> = 12, 2 CH<sub>2</sub>); 2,89 und 2,97 (AB, *J*<sub>AB</sub> = 12, 2 CH<sub>2</sub>); 3,96 (s, CH); 7,42–7,96 (m, Ph). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (394,5): C 73,07, H 6,64; gef.: C 73,35, H 6,66. Die farblose Verbindung **117** liess sich mittels *t*-BuOK in abs. THF in das dunkelrote K-Salz des Oxonol-Farbstoffs **118a** umwandeln. Der Farbstoff **118a** besass die Eigenschaften eines (Säure/Base)-Indikators. Eine wässr. Lsg. von **118a** war im sauren Bereich farblos, im nahezu neutralen bzw. alkalischen Bereich rot, wobei der Farbumschlag zwischen pH 3,5 und 4,0 erfolgte.

2-[1-(3-Hydroxy-1-oxo-1H-inden-2-yl)-2-oxo-2-phenylethyliden]-1H-inden-1,3(2H)-dion (**120**) und Benzyl-[2-[1-(2-[[benzyloxy]carbonyloxy]-2,3-dihydro-1,3-dioxo-1H-inden-2-yl)-2-oxo-2-phenylethyl]-2,3-dihydro-1,3-dioxo-1H-inden-2-yl]-carbonat (**121**). Verbindung **119** (= 2-[1-(2,3-Dihydro-1,3-dioxo-1H-inden-2-yl)-2-oxo-2-phenylethyl]-1H-inden-1,3(2H)-dion) [90] lieferte bei der Umsetzung mit **115** kein Cyclopropan-Derivat mehr, in diesem Fall entstanden der zu **118a** analoge Oxonol-Farbstoff **120** und das zu **116** analoge Derivat **121**. Methode 1 (für kleine Mengen): Verbindung **119** (0,6 g, 1,47 mmol) in abs. MeCN (30 ml) wurde mit NaH-Dispersion (80%; 90 mg, 3 mmol) unter Rühren 1 h bei RT. deprotoniert (orange-braune Suspension). Nach portionsweiser Zugabe von **115** (0,9 g, 3 mmol) wurde noch 1 h gerührt. Das Lsgm. wurde *in vacuo* abdestilliert, der Rückstand wurde mit etherischer HCl versetzt und 12 h gerührt. Die gebildete orange-rote Suspension wurde in H<sub>2</sub>O suspendiert, der Festkörper wurde abfiltriert und aus AcOH umkristallisiert: 50 mg (8%) an **120**. Leuchtend roter Festkörper. Schmp. 240°. IR (KBr): 1715 (C=O); 1690, 1615 (O=C–C=C); 1585 (Ph). MS: 406 (28,3, M<sup>+</sup>), 301 (7,9, [M–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO]<sup>+</sup>), 105 (100, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (406,4): C 76,84, H 3,47; gef.: C 76,35, H 3,52.

Methode 2 (für grössere Mengen): Verbindung **119** (7,0 g, 17,2 mmol) in abs. MeCN (50 ml) wurde mit NaH-Dispersion (80%; 1,03 g, 34,4 mmol) und **115** (10,39 g, 34,4 mmol) wie oben umgesetzt. Nach Ansäuern mit etherischer HCl wurde der orangefarbene Niederschlag abfiltriert, in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und nacheinander mit H<sub>2</sub>O und ges. wässr. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. extrahiert. Die org. Phase wurde getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingengt, und der Rückstand wurde mit MeOH aufgeköcht. Beim Kühlen kristallisierte das farblose Produkt **121** aus: 1,3 g (11%) an **121**. Schmp. 205°. IR (KBr): 1760–1720, 1670 (C=O); 1600, 1580 (Ph); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4,80 (s, 2 CH<sub>2</sub>); 5,38 (s, CH); 6,80–8,20 (m, 23 arom. H). Anal. ber. für C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub> (708,6): C 71,18, H 3,98; gef.: C 71,14, H 3,98.

3.3. Reaktionen zwischen den 1,2,3-Trionen **9a,b** und diversen Enaminen. 3.3.1. Reaktion zwischen 4-(2-Methylprop-1-enyl)morpholin (**30a**) und **9a**. Variante 1 ((2:1)-Umsatz): Zu **9a** (1,5 g, 9,7 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren **30a** (0,68 g, 4,8 mmol) [84] gegeben. Die gebildete hellgelbe Lsg. wurde *in vacuo* eingengt und mit wenig abs. Et<sub>2</sub>O versetzt. Dabei begann das (2:1)-Addukt **34** (= 3,3,11,11,16,16-Hexamethyl-15-morpholino-7,14-dioxadispiro[5.1.5.3]hexadecan-1,5,9,13-tetraon) auszukristallisieren; bei tropfenweiser Zugabe von abs. Petrolether zur Mutterlauge bis zur Trübung und durch Kühlen kristallisierte eine zweite Fraktion aus: Gesamtausbeute: 1,15 g (53%) an **34**. Schmp. 127° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 1750, 1720 (C=O); 1140, 1115, 1100, 1070 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,83, 0,89, 1,00, 1,03, 1,17, 1,27 (6s, 6 Me); 1,75–3,25 (m, 6 CH<sub>2</sub>); 3,69 (t, 2 OCH<sub>2</sub>); 4,59 (s, CH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 18,4, 19,0 (Me); 48,7 (C<sub>q</sub>); 51,3, 67,3 (CH<sub>2</sub>); 97,4, 101,4, 106,8 (C–O); 115,2, 123,9, 124,09, 124,3, 131,2, 136,4, 136,5, 137,2, 137,4, 139,6, 139,9, 146,5 (C=C); 192,0, 194,2, 195,5 (C=O). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>7</sub> (449,5): C 64,12, H 7,85, N 3,11; gef.: C 64,14, H 7,78, N 3,21.

Variante 2 (1:1-Umsatz): Zu **30a** (0,55 g, 3,9 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren **9a** (0,6 g, 3,9 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) rasch getropft. Das Lsgm. wurde entfernt, und der Rückstand wurde nach Zugabe von wenig abs. Et<sub>2</sub>O mit einem Glasstab zur Kristallisation angerieben: 100 mg (9%)<sup>12</sup> an **35** (= 2,3,7,8-Tetrahydro-3,3,7,7-tetramethyl-2-morpholino-1,4-benzodioxin-5(6H)-on). Schmp. 152° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 1670, 1645 (O=C–C=C); 1270, 1240, 1210, 1065 (=C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,11 (s, 2 Me); 1,26, 1,46 (2s, 2 Me); 2,32, 2,41 (2s, 2 CH<sub>2</sub>); 2,50–2,60, 3,04–3,14 (2m, 2 CH<sub>2</sub>N); 3,66 (br. s, 2 CH<sub>2</sub>O). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (295,4): C 65,06, H 8,53, N 4,74; gef.: C 64,70, H 8,39, N 4,89. Das Produktverhältnis **34/35** ((1:1)-Ansatz) wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (1:1 Gemisch).

<sup>12</sup>) Die schlechte Ausbeute geht auf die geringe Kristallisationsneigung des Rohproduktes zurück.

**Hydrolyse von 35.** Verbindung **35** (90 mg, 0,31 mmol) wurde mit 5% wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (5 ml) hydrolysiert. Das Hydrolyseprodukt **36** (=2,3,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-3,3,7,7-tetramethyl-1,4-benzodioxin-5(6H)-on) wurde abfiltriert und über KOH getrocknet: 42 mg (60%) an **36**. Schmp. 138° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3330 (OH); 1665, 1625 (O=C–C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10 (s, 2 Me); 1,28, 1,33 (2s, 2 Me); 2,32, 2,38 (2s, 2 CH<sub>2</sub>); 3,80 (br. s, OH); 5,05 (s, CH). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (226,3): C 63,70, H 8,00; gef.: C 63,32, H 7,85.

**3.3.2. Reaktion zwischen 30a und 9b.** Unabhängig von der Verfahrensweise wurde bei der Umsetzung des Enamins **30a** mit dem Trion **9b** ausschliesslich **38** (=2,2',3,3''-Tetrahydro-5',5'-dimethyl-6'-morpholino-6'-phenylldispiro[1H-inden-2,2'-[1,3]dioxan-4,2''(1H)-inden]-1,1'',3,3'''-tetron) erhalten. Typische Bedingungen: Zu **9b** (1,0 g, 6,3 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) wurde **30a** (0,45 g, 3,2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) rasch unter Rühren getropft. Danach wurde das Lsgm. bei RT. *in vacuo* abdestilliert. Der Rückstand wurde in wenig MeOH suspendiert, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Erwärmen in MeOH zum Umkristallisieren führte bereits zu Zersetzung. Ausbeute: 1,3 g (90%) an **38**. Schmp. 180° (Zers.). IR (KBr): 1755, 1725 (C=O); 1160, 1110, 1090 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,88 (s, Me); 1,33 (s, Me); 2,82–2,90 (m, CH<sub>2</sub>N); 3,00–3,08 (m, CH<sub>2</sub>O); 3,72 (t, 2 CH<sub>2</sub>); 5,40 (s, CH); 7,60–8,06 (m, 8 arom. H). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub> (461,4): C 67,67, H 5,02, N 3,04; gef.: C 67,27, H 4,85, N 3,10.

**3.3.3. Reaktion zwischen 4-(2-Methyl-1-phenylprop-1-enyl)morpholin (30b) und 9b.** Zu **30b** (0,68 g, 3,2 mmol) wurde **9b** (1,0 g, 6,3 mmol) in abs. MeCN (70 ml) rasch getropft. Die Verbindung **38** kristallisierte aus dem Gemisch aus, wurde abfiltriert, mit wenig MeOH/Aceton gewaschen, und im Exsikkator getrocknet: 1,3 g (77%) an **38**. Schmp. 210° (Zers.). IR (KBr): 1765, 1730, 1725 (C=O); 1160, 1110, 1090 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,56 (s, Me); 1,70 (s, Me); 2,60–3,35 (m, 2 NCH<sub>2</sub>); 3,68–4,10 (m, 2 OCH<sub>2</sub>); 7,10–8,15 (m, 13 arom. H). Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub> (537,5): C 71,49, H 5,06, N 2,60; gef.: C 71,49, H 5,03, N 3,00.

**3.3.4. Reaktion zwischen 4-(1-Phenylprop-1-enyl)morpholin (30c) und 9a. Variante 1 (1:1-Umsatz):** Zu **30c** (1,32 g, 6,49 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) wurde **9a** (1,0 g, 6,49 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) unter Rühren getropft. Nach Entfernen des Lsgm. und Zugabe von wenig Et<sub>2</sub>O kristallisierte durch Anreiben mit einem Glasstab das (1:1)-Addukt **39** (=2-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(1-methyl-2-morpholino-2-phenylethenyl)cyclohexan-1,3-dion) aus: 500 mg (22%) an **39**. Schmp. 137° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3360 (OH); 1740, 1705 (C=O); 1640 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,56 (s, Me); 1,17 (s, Me); 1,92 (s, Me); 2,75–3,12 (m, 2 NCH<sub>2</sub>); 3,61–3,92 (m, 2 OCH<sub>2</sub>); 7,51 (br. s, Ph). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub> (357,4): C 70,56, H 7,62, N 3,92; gef.: C 70,10, H 7,51, N 3,88.

**Variante 2 (1:2-Umsatz):** Zu **9a** (2,0 g, 12,98 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) wurde unter Rühren **30c** (1,32 g, 6,49 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) getropft. Nach Aufarbeitung wie oben wurde ein Gemisch aus 1:1-Addukt **39** (43%) und 3:1-Addukt **40** (51%) erhalten (total 1,5 g Rohprodukt). Aus der etherischen Mutterlauge kristallisierte nach 12 h bei –20° reines **40** (=14-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)-3,3,11,11,14-pentamethyl-15-morpholino-15-phenyl-7,16-dioxadispiro[5.1.5.3]hexadecan-1,5,9,13-tetron), das mit wenig MeOH gewaschen wurde: 300 mg (d.h. Gesamtausbeute 42%) an **40**. Schmp. 156° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3570 (OH); 1760, 1725 (C=O); 1115–1070 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,89–1,30 (mehrere s, 7 Me); 1,97–4,19 (mehrere m, 10 CH<sub>2</sub>); 7,38 (br. s, Ph). Anal. ber. für C<sub>37</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>10</sub> (665,8): C 66,74, H 7,12, N 2,10; gef.: C 66,94, H 7,03, N 2,45.

**3.3.5. Reaktion zwischen 30c und 9b.** Zu **30c** (1,27 g, 6,3 mmol) in abs. MeCN (10 ml) wurde unter Rühren **9b** (1,0 g, 6,3 mmol) in MeCN getropft<sup>13</sup>. Danach wurde das Lsgm. bei RT. *in vacuo* abdestilliert. Wegen der Empfindlichkeit des Produktes **41** (=2,2',3,3''-Tetrahydro-5'-methyl-6'-morpholino-6'-phenylldispiro[1H-inden-2,2'-[1,3]dioxan-4,2''(1H)-inden]-1,1'',3,3'''-tetron) wurde der Rückstand nur in wenig MeOH suspendiert und die gebildeten Kristalle abfiltriert: 1,0 g (61%) an **41**. Schmp. 125° (Zers.). IR (KBr): 1755, 1730 (C=O); 1160, 1115, 1090 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,17 (d, J = 7, Me); 2,00–4,06 (mehrere m, 9 H, CH<sub>2</sub>, CH); 7,22–8,30 (m, 13 arom. H). Anal. ber. für C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub> (523,5): C 71,12, H 4,81, N 2,67; gef.: C 71,06, H 4,92, N 2,85.

**3.3.6. Reaktion zwischen 4-(Cyclopent-1-enyl)morpholin (11a) und 9a in äquimolarem Verhältnis.** Zu **11a** (0,49 g, 3,2 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren **9a** (0,5 g, 3,2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) getropft. Während der exothermen Reaktion verschwand die Farbe des Triketons sofort. Nach Entfernen des Lsgm. wurde ein gelbes Öl erhalten, aus dem bei Anreiben mit Et<sub>2</sub>O/Petrolether unter Kühlung das kristalline (1:1)-Addukt **45** als (1:1)-Isomergemisch **45a/45b**<sup>14</sup> erhalten wurde: 0,3 g (30%) an **45a/45b**. Schmp. 122° (Zers.; Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3450 br. (OH); 1730, 1695 (C=O); 1642 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,82 (s, Me); 1,23 (s, Me); 1,67–4,20 (mehrere m, 9,5 H, CH<sub>2</sub>, CH von **45b**); 5,25 (t, 0,5 H, CH von **45a**). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>

<sup>13</sup>) Wegen der leicht eintretenden säurekatalysierten Bildung von **91** schied CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hier als Lsgm. aus (s. weiter unten).

<sup>14</sup>) Syst. Name von **45a**: 2-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(2-morpholinocyclopent-2-enyl)cyclohexan-1,3-dion.

(307,4): C 66,42, H 8,19, N 4,55; gef. C 66,12, H 7,98, N 4,75. Das Gemisch **45a/45b** wurde nicht aufgetrennt, ebenso wurde auf Trennung und Reinigung von in der Mutterlauge noch vorhandenen 2:1-Addukten verzichtet.

*Hydrolyse von 45a/45b zu 2-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(2-oxocyclopentyl)cyclohexan-1,3-dion (46).* Das (1:1)-Gemisch **45a/45b** (0,3 g, 0,98 mmol) wurde 30 min in einem Zweiphasengemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wässr. halbkonz. HCl-Lsg. (je 20 ml) kräftig gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wässr. Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 20 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden mit verd. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. entsäuert und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), und das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt: 150 mg (60%) an **46**. Schmp. 156° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3890 (OH); 1750, 1730, 1710 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,82 (s, Me); 1,22 (s, Me); 1,50–3,47 (mehrere *m*, 11 H, CH<sub>2</sub>, CH); 4,28 (br. s, OH). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (238,3): C 65,53, H 7,61; gef. C 65,43, H 7,48.

3.3.7. *Reaktion von 11a mit 9b.* Verbindung **9b** (3,0 g, 19 mmol) in abs. MeCN (50 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren zum Enamin **11a** (5,0 g, 33 mmol) in MeCN (10 ml) getropft. Nach beendigter Zugabe begann das (1:1)-Addukt **47** (=2-Hydroxy-2-(2-morpholinocyclopent-2-enyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion) auszukristallisieren. Die Kristallisation wurde durch 12 h Aufbewahren bei 0° vervollständigt und die Mutterlauge aufgearbeitet: 4,7 g (80%) an **47**. Schmp. 162° (Zers. unter Rotverfärbung). IR (KBr): 3400 (OH); 1740, 1695 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,73–3,53 (mehrere *m*, 13 H, CH<sub>2</sub>, CH); 4,5 (br. s, CH); 5,95 (br. s, OH); 7,75–8,05 (*m*, 4 arom. H). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (313,3): C 68,99, H 6,11, N 4,47; gef.: C 68,71, H 6,18, N 4,72.

*Hydrolyse von (1:1)-Addukt 47 unter Bildung von 2-Hydroxy-2-(2-oxocyclopentyl)indan-1,3-dion (48).* Verbindung **47** (2,0 g, 6,4 mmol; Isomerenmischung) wurde mit 5% wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (20 ml) 12 h bei RT. gerührt, wobei **48** auszukristallisieren begann: 1,4 g (90%) an **48**. Schmp. 140° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 3390 (OH); 1750, 1730, 1700 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–3,03 (mehrere *m*, 7 H, CH<sub>2</sub>, CH); 5,38 (br. s, OH); 7,81–8,20 (*m*, 4 arom. H). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (244,2): C 68,84, H 4,95; gef.: C 68,85, H 4,85.

*Behandlung von 48 mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bildung des Monoradikals 50.* Verbindung **48** (530 mg, 2,2 mmol) wurde in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 ml) zu einer blau-violetten Lsg. verrührt, welche nach 10 min auf Eis/H<sub>2</sub>O gegeben wurde. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und im Exsikkator getrocknet (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>): 400 mg (82%) an **50**. Schwarzes Pulver. Schmp. ca. 170°. IR (KBr): uncharakteristisch breite OH-Absorption; 1750, 1705 (C=O); 1660, 1600 (O=C–C=C). ESR (Pulver;  $\nu = 9748$  GHz, 17 dB, 4,3 mW, Verstärkung: 10<sup>5</sup>): breites, nicht aufgespaltenes Signal bei 3505 G ( $g = 1.987$ ). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub> (227,2): C 73,99, H 4,88; gef.: C 74,14, H 4,75.

3.3.8. *Reaktion von 47 mit 9b.* Das (1:1)-Addukt **47** (1,0 g, 3,2 mmol) wurde mit **9b** (0,51 g, 3,2 mmol) in abs. MeCN (30 ml) bei RT. gerührt. Die zunächst gelbe Lsg. verfärbte sich im Verlauf von 12 h auberginefarben; gleichzeitig bildete sich **51** (=11-Hydroxy-24-morpholino-10,25,26-trioxaocyclo-[17.6.1.0<sup>1,9</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,23</sup>.0<sup>11,19</sup>.0<sup>12,17</sup>.0<sup>20,24</sup>]hexacosa-2(7),3,5,12(17),13,15-hexaene-8,18-dion) als farbloser Niederschlag: 0,81 g (54%) an **51**. Schmp. 226° (Zers.; Aceton). IR (KBr): 3480 (OH); 1735, 1710 (C=O); 1120, 1090, 1070 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,70–1,85 (*m*, CH<sub>2</sub>); 2,1–2,3 (*m*, CH<sub>2</sub>); 2,7–2,8 (*m*, CH<sub>2</sub>N); 2,95–3,05 (*m*, CH<sub>2</sub>N); 3,60–3,75 (*m*, 2 CH<sub>2</sub>O); 2,89, 3,43 (*AB*,  $J_{AB} = 8$ , CH); 3,8 (*s*, OH); 7,57–7,90 (*m*, 8 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 47,22, 47,63 (CH); 20,48, 27,73, 46,31, 67,03 (CH<sub>2</sub>); 81,95, 94,73, 115,61, 117,42, 120,93 (C–O); 124,39, 124,73, 125,40, 125,73, 131,21, 135,04, 135,80, 136,52, 137,01, 143,56, 144,20 (arom. C); 194,28, 194,46 (C=O). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub> (473,5): C 68,49, H 4,89, N 2,96; gef.: C 68,22, H 4,94, N 2,81.

*Hydrolyse des (2:1)-Adduktes 51.* Die versuchte Hydrolyse von **51** in Analogie zu **47** (s. oben) führte auch nach mehreren Tagen zu keiner Umsetzung. Thermostatisierte Versuche bei 60, 40 oder 30° führten zur ausschliesslichen Bildung von **52** (=2-Hydroxy-2-[3-(2,3-dihydro-2-hydroxy-1,3-dioxo-1H-inden-2-yl)-2-oxocyclopentyl]-1H-inden-1,3(2H)-dion): quant. Farblose Kristalle. Schmp. 218° (Zers.; MeOH). IR (KBr): 3480, 3440 (OH); 1745, 1725, 1700 (C=O); 1120, 1090, 1070 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 2,10–2,25, 2,55–2,70, 3,15–3,28 (3*m*, 6 H, CH<sub>2</sub>, CH); 6,33 (*s*, OH); 7,70–7,90 (*m*, 8 arom. H). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (404,4): C 68,31, H 3,99; gef.: C 68,28, H 4,03. Wurde **52** in abs. MeCN mit Morpholin bei RT. gerührt, so bildete sich eine rote Lsg., in der die reversible Bildung von **51** erkannt werden konnte (DC).

*Behandlung von 52 mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bildung eines Diradikals.* Verbindung **52** (500 mg, 1,2 mmol) wurde in Analogie zu **48** mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt (s. oben). Aus der resultierenden dunkelroten Lsg. wurde ein Festkörper mit Eis/H<sub>2</sub>O ausgefällt, welcher isoliert und mit MeOH/CHCl<sub>3</sub> 1:1 aufgekocht, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wurde: 275 mg (60%) an **53**. Fast schwarzes Pulver. Schmp. 250° (Zers.). IR (KBr): 1700 (C=O); 1650–1600 (O=C–C=C). ESR (Pulver;  $\nu = 9461$  GHz, 15 dB, 6,2 mW, Verstärkung: 5 × 10<sup>5</sup>): breites, nicht aufgespaltenes Signal bei 3402 G ( $g = 1.990$ ). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (370,4): C 74,59, H 3,81; gef.: C 74,54, H 3,86.

3.3.9. *Reaktion zwischen 9a und 11b im äquimolaren Verhältnis.* Zur einer Lsg. von **11b** (0,54 g, 3,2 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren **9a** (0,5 g, 3,25 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) getropft. Die Farbe des Triketons verschwand spontan bei der exothermen Reaktion. Nach Entfernen des Lsgm. blieb ein gelbes Öl zurück, das durch Anreiben unter Et<sub>2</sub>O/Petrolether kristallisierte: 0,7 g (67%) an **55a/55b** (3:1-Gemisch)<sup>15</sup>. Farblose Kristalle. Schmp. 131° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3510 (OH), 1735 (C=O), 1695 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,8 (s, Me (äquatorial)); 1,23 (s, Me (axial)); 1,45–4,10 (mehrere *m*, < 20 H, CH<sub>2</sub> und CH von **55a**); 5,65 (*t*, 0,75 H, H–C=C von **55a**). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub> (321,4): C 67,26, H 8,47, N 4,36; gef.: C 66,84, H 8,53, N 4,40.

*Hydrolyse des Gemisches 55a/55b.* Das (3:1)-Isomergemisch **55a/55b** (2,0 g, 6,2 mmol) wurde 30 min lang in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/halbkonz. HCl 1:1 (je 20 ml) bei RT. kräftig gerührt. Die Mischung wurde wie gewohnt aufgearbeitet: 0,9 g (62%) an **57** (= *1-Hydroxy-4,4-dimethyl[1,1'-bicyclohexyl]-2,6,2'-trion*). Farbloser Festkörper. Schmp. 166° (Toluol). IR (KBr): 3400 (OH); 1740, 1700 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,83 (s, Me); 1,22 (s, Me); 1,60–3,40 (mehrere *m*, 13 H, CH<sub>2</sub>, CH); 4,25 (br. *s*, OH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; ausgewählte Signale): 90,2 (C–OH); 203,1, 204,1, 208,7 (C=O). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (252,3): C 66,64, H 7,99; gef.: C 66,93, H 8,14.

*Isolierung des Nebenproduktes 56 aus der Reaktion von 9a und 11b durch selektive Hydrolyse.* Zu **9a** (1,4 g, 9,1 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren **11b** (0,76 g, 4,6 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde bis zur Entfärbung der Lsg. gerührt (*ca.* 1 h), unter Eiskühlung mit halbkonz. wässr. HCl-Lsg. (20 ml) versetzt und 20 min kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässr. Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, und die vereinigten org. Phasen wurden mit wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingeeengt. Der resultierende farblose Rückstand bestand gemäss DC- (SiO<sub>2</sub>; Toluol/AcOEt 1:1; Iodkammer) und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (CDCl<sub>3</sub>) aus dem Gemisch **57/56** 4:1. Das viel besser lösliche (2:1)-Addukt **56** (= *1',2',3',4',4'a,4'b,5',6',7',8',8'a,9'a-Dodecahydro-4,4-dimethyl-9'a-morpholinospiro[cyclohexan-1,11'-[4a,8a]propano[9,10,12]trioxo[9H]fluoren]-2,5',6'-trion*) wurde aus dem Rückstand mit einem Minimum an Toluol selektiv herausgelöst (Filtration), was zum schwer löslichen Hydrolyse-Produkt **57** (0,58 g (50%); Daten: s. oben) führte. Das Filtrat wurde *in vacuo* eingeeengt, und der Rückstand wurde aus Et<sub>2</sub>O umkristallisiert: 170 mg (8%) an **56**. Schmp. 148°. IR (KBr): 1760, 1730 (C=O); 1140, 1120, 1090 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,95 (s, 2 Me); 1,20–3,05 (mehrere *m*, 21 H, CH<sub>2</sub>, CH); 3,68 (*t*, 2 OCH<sub>2</sub> (Morpholin)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 26,4, 27,7, 28,7, 32,4 (4 Me); 20,9, 21,1, 21,9, 28,9, 44,8, 46,4, 50,7, 51,9, 52,6, 67,5 (10 CH<sub>2</sub>); 44,6 (CH); 30,3, 33,8, 95,3, 99,5, 109,6, 115,7 (6 C<sub>q</sub>). MS: 475 (0,4, M<sup>+</sup>), 389 (0,44, [M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO]<sup>+</sup>), 167 (57,5), 41 (100). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>7</sub> (475,6): C 65,66, H 7,84, N 2,94; gef.: C 65,95, H 7,82, N 2,74. Die Konfiguration von **56** wurde nicht ermittelt.

3.3.10. *Reaktion von 9a und 11b in subäquimolarem Verhältnis.* Eine Lsg. von **9b** (0,5 g, 3,1 mmol; 0,65 Äquiv.) in abs. MeCN (50 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren langsam zu einer Lsg. von **11b** (0,8 g, 4,8 mmol; 1 Äquiv.) in abs. MeCN (10 ml) getropft. Kurz nach beendeter Zugabe begann das einheitliche, farblose (1:1)-Addukt **58** (= *2-Hydroxy-2-(2-morpholinocyclohex-2-enyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion*) auszukristallisieren. Die Kristallisation wurde durch Lagerung bei 0° während 12 h vervollständigt: 0,7 g (69%) an **58**. Schmp. 164° (Rotverfärbung und Zers.). IR (KBr): 3280 (OH); 1742, 1710 (C=O); 1650 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,00–3,50 (mehrere *m*, 11 H, CH<sub>2</sub>, CH); 3,77 (*m*, 2 OCH<sub>2</sub>); 5,55 (*t*, H–C=C); 8,00–8,17 (*m*, 4 arom. H). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (327,4): C 69,71, H 6,47, N 4,28; gef.: C 69,63, H 6,39, N 4,59.

*Konjugierte MeOH-Addition an 58.* Das (1:1)-Addukt **58** (200 mg, 0,6 mmol) wurde bei RT. in MeOH (10 ml) gerührt. Aus der anfänglichen Suspension wurde nach *ca.* 10 min eine klare Lsg., aus der bei –20° nach einigen Tagen das Addukt **59** (= *4b,5a,6,7,8,9,9a,9b-Octahydro-9b-hydroxy-4b-methoxy-5a-morpholino-10H-indeno[1,2-b][1]benzofuran-10-on*) kristallisierte: 100 mg (48%) an **59**. Schmp. 180° (MeOH). IR (KBr): 3600–3200 br. (OH), 1710 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Dissoziation zu **58** und MeOH binnen weniger Minuten. Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (359,4): C 66,83, H 7,01, N 3,89; gef.: C 66,49, H 6,95, N 3,73.

*Hydrolyse von 58 mit wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.* Das Addukt **58** (3,0 g, 9,2 mmol) wurde 12 h bei RT. mit wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (5%; 20 ml) gerührt. Das Enamin **58** ging dabei zunächst in Lsg., danach kristallisierte **60** (= *2-Hydroxy-2-(2-oxocyclohexyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion*) aus: 1,1 g (48% Rohausbeute). Die Mutterlauge wurde mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert und die org. Phase wurde wie üblich aufgearbeitet: 0,44 g (19%) an **61** (= *2-Hydroxy-2-(6-hydroxybicyclo[3.1.0]hex-6-yl)-1H-inden-1,3(2H)-dion*).

<sup>15</sup>) Verhältnis gemäss <sup>1</sup>H-NMR Integral für H–C=C von **55a**. Die Isolierung des Nebenproduktes **56** wird unten separat beschrieben.

**Daten von 60:** Schmp. 104° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 3460 (OH); 1745, 1700 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,55–1,70 (*m*, CH<sub>2</sub>); 1,90–2,13, 2,24–2,40 (*2m*, 3 CH<sub>2</sub>); 3,30 (*dd*, *J* = 6, CH); 3,82 (*br. s.*, OH); 7,81–8,00 (*m*, 4 arom. H). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (258,3): C 69,76, H 5,46; gef.: C 69,54, H 5,31.

**Daten von 61:** Schmp. 148° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 3330 (OH); 1755, 1710 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,54–1,60, 1,94–2,12, 2,19–2,26, 2,49–2,75 (*4m*, 8 H, Verhältnis 1:2:1:4, CH<sub>2</sub>, CH); 3,59 (*s.*, OH); 4,08 (*s.*, OH); 7,46–7,78 (*m*, 4 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 18,4, 33,7, 33,8 (CH<sub>2</sub>); 55,1, 58,9 (CH); 78,4, 80,2 (C–O); 129,8, 132,6, 137,0, 156,9 (arom. C); 205,2, 216,2 (C=O). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (258,3): C 69,76, H 5,46; gef.: C 69,86, H 5,30.

**Hydrolyse von 58 mit wässr. AcOH.** Das Addukt **58** (1,5 g, 4,6 mmol) wurde mit wässr. AcOH (5%; 20 ml) behandelt und analog aufgearbeitet wie oben: 500 mg (42%) an **61**. Das Isomer **60** war nur noch in Spuren nachweisbar (DC).

**Hydrolyse von 58 mit wässr. HClO<sub>4</sub> oder HCl.** Das Addukt **58** (3,0 g, 9,2 mmol) wurde 12 h bei RT. entweder mit wässr. HClO<sub>4</sub>- oder HCl-Lsg. (je 5%; 20 ml) gerührt und wie oben aufgearbeitet: Gemisch aus **60/61** 1:10 bzw. 2,3:1.

**Derivatisierung des Hydrolyse-Produktes 60.** Verbindung **60** (0,95 g, 3,68 mmol) wurde mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (300 ml) 36 h lang an der Luft bei RT. kräftig gerührt, wobei **60** überwiegend in Lsg. ging. Die rote Lsg. wurde mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Farbumschlag nach gelb angesäuert. Das Gemisch wurde mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die org. Phase getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingeeengt, und der Rückstand wurde aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert: 0,15 g (15%) an **64a/64b**. Stark gelber Festkörper. Schmp. 154°. IR (KBr): 3360 (OH), 3200–2400 br. (COOH), 1710 (C=O), 1650 (C=C von **64b**), 1595 (Ar). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 1,46–1,64 (*m*, 2 CH<sub>2</sub>); 2,25 (*t*, *J* < 2, CH<sub>2</sub>); 2,52 (*t*, *J* < 2, CH<sub>2</sub>); 3,50 (*br. s.*, OH); 7,70–8,15 (*m*, 4 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 20,8, 22,9, 25,7, 32,0 (CH<sub>2</sub>); 122,3, 123,8, 124,1 (H–C=C); 153,6 (=C–OH); 172,8 (COOH); 179,2, 182,7 (C=O). MS: 274 (24, M<sup>+</sup>), 105 (64), 104 (100, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (274,3): C 65,69, H 5,15; gef.: C 65,29, H 5,04.

**Derivatisierung des Hydrolyse-Produktes 61. a) Acetat-Bildung.** Verbindung **61** (260 mg, 0,96 mmol) wurde in AcCl (10 ml) zum Sieden erhitzt, wobei zunächst eine Lsg. vorlag, bevor sich ein Niederschlag bildete. Das AcCl wurde *in vacuo* abdestilliert, der Rückstand wurde in abs. Et<sub>2</sub>O suspendiert, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet (KOH): 200 mg (69%) an **65** (= [2,3-Dihydro-2-(6-hydroxybicyclo[3.1.0]hex-6-yl)-1,3-dioxo-1H-inden-2-yl]acetat). Schmp. 243°. IR (KBr): 3480 (OH); 1740, 1739 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 1,37–2,93 (*m*, 8 H, CH<sub>2</sub>, CH); 2,15 (*s.*, Ac); 5,77 (*br. s.*, OH); 7,49–7,97 (*m*, 4 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 18,2, 20,2, 33,7, 34,5, 54,9, 59,9; 78,3, 85,5 (C–O); 123,0, 125,8, 129,7, 132,9, 136,2, 154,3 (arom. C); 169,8, 200,1, 214,3 (C=O). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (300,3): C 67,98, H 5,37; gef.: C 68,28, H 5,29.

**b) Cyclisierung mit SOCl<sub>2</sub>.** Verbindung **61** (500 mg, 1,94 mmol) und SOCl<sub>2</sub> (400 mg, 3,4 mmol) wurden in abs. MeCN (20 ml) 2,5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Einengen (Entfernung von flüchtigen Bestandteilen) wurde ein gelbes Öl erhalten, das beim Rühren mit wenig abs. Et<sub>2</sub>O einen farblosen Niederschlag bildete: 500 mg (85%) an **66** (= 2'',3''-Dihydrodispiro[bicyclo[3.1.0]hexan-6,4'-[1,3,2]dioxathiolan-5',2''-[1H]inden]-1'',2'',3''-trion). Schmp. 194°. IR (KBr): 1760, 1730 (C=O); 1045 (S=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,55–1,65, 1,72–1,88, 2,23–2,37, 2,55–2,67, 3,00–3,10 (*5m*, 8 H, CH<sub>2</sub>, CH); 7,55–7,80 (*m*, 4 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 16,5, 33,2 (CH<sub>2</sub>); 52,5, 57,3 (CH); 93,3, 94,6 (C–O); 125,7, 125,9, 131,9, 132,1, 137,8, 151,5 (arom. C); 196,3, 213,2 (C=O). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S (304,3): C 59,21, H 3,98, S 10,52; gef.: C 59,01, H 3,98, S 10,45.

**3.3.11. Reaktion zwischen 9b und 11b im Verhältnis 2:1.** In eine Lsg. von **11b** (2,6 g, 15,6 mmol) in abs. MeCN (30 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren festes **9b** (5,0 g, 31,6 mmol) in mehreren Portionen bei RT. eingetragen. Es bildete sich nach kurzer Zeit ein hellgelber Niederschlag. Nach 15 min wurde wenig MeOH zugegeben. Der Festkörper wurde abfiltriert, in MeOH/Aceton suspendiert<sup>16)</sup> und erneut filtriert: 5,2 g (68%) an **67** (= 2,2',2'',3,3'',4',4'a,5',6',7',8',8'a-Dodecahydro-8'a-morpholinodispiro[1H-inden-2,2'-[1,3]benzodioxin-4',2''-[1H]inden]-1,1'',3,3''-tetron). Schmp. 140° (Zers.). IR (KBr): 1760, 1730 (C=O); 1155, 1140, 1125, 1075 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,07–3,77 (mehrere *m*, 17 H, CH<sub>2</sub>, CH); 7,57–8,33 (*m*, 8 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>17)</sup>: 21,8, 22,6, 22,8, 28,4, 45,5, 66,7 (CH<sub>2</sub>); 41,7 (CH); 97,0, 109,2, 117,6 (C–O); 124,1, 124,2, 124,3, 124,4,

<sup>16)</sup> In Lsg., besonders in Gegenwart von MeOH, führt bereits eine geringe Temperaturerhöhung zur Zersetzung von **67**.

<sup>17)</sup> Eine NMR-CDCl<sub>3</sub>-Lsg. von **67** verfärbte sich bei RT. nach einiger Zeit tiefrot bis violett, wobei der rote Farbstoff, der sich als **91** erwies, auskristallisierte.

130,7, 135,2, 136,3, 137,1, 137,4, 139,3, 140,1, 148,4 (arom. C); 191,1, 193,3, 195,3 (C=O). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub> (487,5): C 68,98, H 5,17, N 2,87; gef.: C 68,71, H 5,17, N 2,80.

*Thermolyse des Addukts 67.* Verbindung **67** (2,5 g, 5,1 mmol) wurde in Toluol (20 ml) während 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lsgm. wurde entfernt, und der Rückstand wurde aus wässr. MeOH umkristallisiert: 100 mg (10%) an **91** (identisch mit einer Substanzprobe hergestellt gemäss Abschn. 3.2.3).

*Hydrolyse von 67.* Verbindung **67** (500 mg, 1,03 mmol) wurde mit wässr. AcOH (5%; 20 ml) während 12 h bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde wie üblich aufgearbeitet: 160 mg (60%) an **60**. Gemäss DC war in der Mutterlauge noch **90**, jedoch nicht **61** vorhanden.

3.3.12. *Reaktion von 9b und 4-(Cyclohept-1-enyl)morpholin (11c).* Zu **11c** (1,5 g, 8,3 mmol) in abs. MeCN (10 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren bei RT. **9b** (1,0 g, 6,3 mmol) in MeCN (70 ml) langsam getropft. Nach der Zugabe wurde das Gemisch mit Eis gekühlt, was im Verlauf von 24 h zur Auskristallisation des praktisch reinen [2+2+2]-Adduktes **69** führte<sup>18</sup>): 800 mg (51% bzgl. **9b**) an **69**. Schmp. 150° (Zers.). IR (KBr): 1755, 1730 (C=O); 1130, 1100, 1070 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,05–3,55 (mehrere *m*, 19 H, CH<sub>2</sub>, CH); 7,46–8,11 (*m*, 8 arom. H). Anal. ber. für C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub> (501,5): C 69,45, H 5,43, N 2,79; gef.: C 69,98, H 5,45, N 2,90.

Isolierung von *5a,6,7,8,9,10a,10b-Octahydro-10b-hydroxy-4b-methoxy-5a-morpholinocyclohepta[b]jindeno[2,1-d]furan-11(4bH)-on (70)*. Das Filtrat aus obiger Reaktion zwischen **9b** und **11c** wurde eingengt, der Rückstand wurde in MeOH (20 ml) aufgenommen und 2 d bei 0° aufbewahrt, was zu Kristallbildung führte: 690 mg (30%) an **70**. Farblose Kristalle. Schmp. 172° (Zers.; MeOH). IR (KBr): 3350 (OH), 1725 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,15–3,26 (mehrere *m*, 19 H, CH<sub>2</sub>, CH); 3,75 (*s*, MeO); 7,35–7,88 (*m*, 4 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 23,3, 23,8, 27,3, 29,7, 31,3, 46,3, 65,9 (CH<sub>2</sub>); 48,7 (CH); 52,6 (MeO); 85,3, 106,7, 112,7 (C–O); 124,0, 125,0, 130,0, 134,5, 136,7, 150,0 (arom. C); 199,0 (C=O). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub> (373,4): C 67,54, H 7,29, N 3,75; gef.: 67,43, H 7,30, N 3,80.

*Hydrolyse des MeOH-Adduktes 70.* Verbindung **70** (400 mg, 1,1 mmol) wurde mit wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5%) wie oben beschrieben hydrolysiert: 200 mg (67%) an **71** (=2-Hydroxy-2-(2-oxocycloheptyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion. Schmp. 110° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 3420 (OH); 1750, 1705, 1690 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,24–2,53 (mehrere *m*, 5 CH<sub>2</sub>); 3,34 (*dd*, 1 H, CH<sub>2</sub>); 4,2 (*br. s.*, OH); 7,82–8,00 (*m*, 4 arom. H). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (272,3): C 70,57, H 5,92; gef.: C 70,63, H 5,95.

3.3.13. *Reaktion zwischen 9a und 4-(Cyclooct-1-enyl)morpholin (11d).* Zu einer Lsg. von **9a** (3,0 g, 19,5 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) wurde unter Rühren **11d** (1,9 g, 9,7 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) getropft. Das Lsgm. wurde entfernt, und der Rückstand wurde in wenig MeOH aufgenommen, was beim Kühlen zur Bildung farbloser Kristalle<sup>19</sup>) führte: 3,0 g (61%) an **72** (=2',4',4'a,5',6',7',8',9',10',10'a,-Decahydro-4,4,4',4''-tetramethyl-10'a-morpholinodispiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]cyclooctadioxin-4',1''-cyclohexan]-2,2'',6,6''-tetron). Schmp. 134°. IR (KBr): 1760, 1730 (C=O); 1150, 1125, 1095, 1970 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,90, 0,95, 1,05, 1,13 (4s, 4 Me); 1,24–3,18 (mehrere *m*, 25 H, CH<sub>2</sub>, CH); 3,68 (*t*, 2 OCH<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>7</sub> (503,6): C 66,77, H 8,21, N 2,78; gef.: C 66,55, H 8,01, N 2,81.

*Hydrolyse von 72.* Verbindung **72** (500 mg, 1 mmol) wurde während 12 h bei RT. mit wässr. AcOH (5%; 20 ml) gerührt: 40 mg (15%) an **73** (=2-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(2-oxocyclooctyl)cyclohexan-1,3-dion). Schmp. 128°. IR (KBr): 3410 (OH); 1740, 1710, 1690 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,90, 1,15 (2s, 2 Me); 1,20–3,20 (mehrere *m*, 17 H, CH<sub>2</sub>, CH); 4,34 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (280,4): C 68,54, H 8,63; gef.: C 68,12, H 8,45. In der Mutterlauge waren nicht umgesetztes **72** sowie das Morpholino-Halbaminal von **9a** nachweisbar; die Reaktion wurde nicht weiter optimiert.

3.3.14. *Reaktion zwischen 9b und 11d in äquimolarem Verhältnis.* Zu einer Lsg. von **11d** (1,3 g, 6,7 mmol) in abs. MeCN (30 ml) wurde unter N<sub>2</sub> und Rühren langsam eine Lsg. von **9b** (1,0 g, 6,3 mmol) in abs. MeCN (100 ml) getropft. Beim Kühlen kristallisierte das 1:1-Addukt **74** (=2-Hydroxy-2-(2-morpholinocyclooct-2-enyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion) aus: 1,55 g (69%) an **74**. Schmp. 155° (Rotverfärbung und Zers.). IR (KBr): 3290 (OH); 1740, 1710 (C=O); 1650 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–3,90 (mehrere *m*, 19 H, CH<sub>2</sub>, CH); 4,60 (*br. s.*, OH); 5,56 (*t*, *J* = 2,3, H–C=C); 7,86–8,40 (*m*, 4 arom. H). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (355,4): C 70,96, H 7,09, N 3,94; gef.: C 70,57, H 7,03, N 3,65.

*Hydrolyse des 1:1-Adduktes 74.* Verbindung **74** (1,0 g, 2,8 mmol) wurde mit wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5%; 20 ml) 12 h bei RT. gerührt. Aus der zunächst klaren Lsg. kristallisierte **76** (=2-Hydroxy-2-(2-oxocyclooctanyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion) aus: 0,42 g (53%) an **76**. Schmp. 192° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 3370 (OH); 1695, 1675

<sup>18</sup>) Verbindung **69** zersetzte sich beim Versuch einer Umkristallisation aus MeOH. Ebenfalls in der Mutterlauge vorhanden war **68** (s. Schema 26), welches als MeOH-Addukt **70** isoliert wurde (s. unten).

<sup>19</sup>) Die Verbindung zersetzte sich rasch beim Versuch des Umkristallisierens aus MeOH.

(C=O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,00–2,45 (mehrere *m*, 6  $\text{CH}_2$ ); 3,49 (*dd*,  $J=4$ , CH); 6,4 (br. *s*, OH); 7,53–8,00 (*m*, 4 arom. H). Anal. ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (286,3): C 71,31, H 6,34; gef.: C 71,24, H 6,52.

3.3.15. *Reaktion zwischen 9b und 11d im Verhältnis 2:1*. Zu einer Lsg. von **11d** (0,61 g, 3,1 mmol) in abs. MeCN (30 ml) wurden unter  $\text{N}_2$  und Rühren 2 Äquiv. an festem **9b** (1,0 g, 6,2 mmol) in mehreren Portionen zugegeben. Nach kurzer Zeit bildete sich ein hellgelber Niederschlag. Nach 15 min wurde wenig MeOH zugesetzt, und der Festkörper wurde abfiltriert und mit etwas kaltem MeOH bei RT. gewaschen: 1,17 g (73%) an **75** (= 2,2',2'',3,3'',4',4'a,5',6',7,8',9,10',10'a,-Tetradecahydro-10'a-morpholinodispiro[[1H-inden-2,2'-[1,3]cyclooctadioxin-4',2''-[1H]inden]-1,1'',3,3''-tetron]). Leicht zersetzlicher, farbloser Festkörper. Schmp. 164° (Zers.). IR (KBr): 1755, 1730 (C=O); 1120, 1085, 1070 (C–O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,05–3,50 (mehrere *m*, 21 H,  $\text{CH}_2$ , CH); 7,43–8,11 (*m*, 8 arom. H). Anal. ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{NO}_7$  (514,5): C 70,03, H 5,49, N 2,72; gef.: C 69,49, H 5,82, N 2,70.

3.3.16. *Reaktion zwischen 4-(1-Phenylethyl)morpholin (30d) und 9a in äquimolarem Verhältnis*. Zu **30d** (4,0 g, 21,1 mmol) in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) wurde unter  $\text{N}_2$  und Rühren eine Lsg. von **9a** (3,25 g, 21,1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) bei RT. getropft, was zu spontaner Reaktion führte. Das Lsgm. wurde entfernt, und der ölige Rückstand wurde mit abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  zur Kristallisation angerieben: 4,1 g (57%) an **77** (= 2-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(2-morpholino-2-phenylethyl)cyclohexan-1,3-dion). Schmp. 125° ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). IR (KBr): 3470 (OH); 1743, 1705 (C=O); 1620 (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,59, 1,17 (2*s*, 2 Me); 2,17, 3,08 (*AB*,  $J_{AB}=13$ , 2  $\text{CH}_2$ ); 2,69–2,85 (*m*, 2  $\text{CH}_2$ ); 3,57–3,72 (*m*, 2  $\text{CH}_2$ ); 4,13 (*s*, OH); 4,73 (*s*, CH); 7,47 (br. *s*, 5 arom. H). Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_4$  (343,4): C 69,95, H 7,34, N 4,08; gef.: C 69,90, H 7,18, N 4,19.

3.3.17. *Reaktion zwischen 30d und 9a im Verhältnis 2:1*. Verbindung **9a** (2,15 g, 11,4 mmol) wurde in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) bei  $-5^\circ$  vorgelegt und tropfenweise mit einer Lsg. von **30d** (3,5 g, 22,7 mmol) unter Rühren versetzt. Nach Aufarbeitung und fraktionierter Kristallisation in drei Stufen wurden drei Produkte isoliert: 1,5 g (39%) an **77**; 780 mg (16%) an **79** (= 2',4',4'a,5',6',7,8',8'a-Octahydro-4'-(1-hydroxy-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)-4,4,7',7'-tetramethyl-9'-morpholino-9'-phenylspiro[cyclohexan-1,2'-[8a,4]epoxymethano[1,3]benzodioxin]-2,5',6-trion); und (nach Versetzen des zweiten Filtrats mit MeOH und Kühlen) 60 mg (11%) an **78** (= 8-Hydroxy-3,3,10,10-tetramethyl-15-morpholino-15-phenyl-7,16,17-trioxapentacyclo[[1.3.1.0<sup>1,6</sup>.0<sup>6,14</sup>.0<sup>8,13</sup>]heptadecan-5,12-dion]).

Daten von **77**: s. Abschn. 3.3.16.

Daten von **78**: Schmp. 228° ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). IR (KBr): 3570 (OH); 1735, 1720 (C=O); 1155, 1120 (C–O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,94, 1,07, 1,11, 1,21 (4*s*, 4 Me); 1,72–3,75 (mehrere *m*, 17 H,  $\text{CH}_2$ , CH); 4,59 (*s*, OH); 7,03–7,34 (*m*, 5 arom. H). Anal. ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NO}_7$  (497,6): C 67,59, H 7,09, N 2,81; gef.: 67,64, H 7,09, N 2,92.

Daten von **79**: Schmp. 87° ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). IR (KBr): 3460 (OH); 1760, 1730 (C=O); 1145, 1120, 1080 (C–O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,810, 0,813, 1,00, 1,03, 1,10, 1,27 (6*s*, 6 Me); 1,95–3,63 (mehrere *m*, 22 H,  $\text{CH}_2$ , CH, OH); 7,13–7,35 (*m*, 5 arom. H). Anal. ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{NO}_{10}$  (651,7): C 66,34, H 6,96, N 2,15; gef.: C 66,52, H 7,03 N 2,25.

*Reaktion des (1:1)-Addukts 77 mit 1 Äquiv. 9a*. Eine Lsg. von **9a** (0,67 g, 4,4 mmol) in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) wurde unter Rühren tropfenweise mit einer Lsg. von **77** (1,5 g, 4,4 mmol) versetzt. Das Lsgm. wurde entfernt, und der Rückstand wurde in abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und 12 h bei  $-20^\circ$  aufbewahrt, was zu **79** (500 mg, 35%) und, nach Aufarbeitung der Mutterlauge, zu **78** (130 mg, 6%) führte. Die anal. Daten dieser Substanzen waren mit jenen der zuvor hergestellten identisch.

*Hydrolyse des (1:1)-Addukts 77*. Verbindung **77** (1,0 g, 2,9 mmol) wurde 30 min lang in einem Zweiphasengemisch aus halbkonz. wässr. HCl und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (je 20 ml) kräftig gerührt: 550 mg (70%) an **84** (= 2-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(2-oxo-2-phenylethyl)-1,3-cyclohexandion). Schmp. 138° ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). IR (KBr): 3530 (OH); 1735, 1700 (C=O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,04, 1,08 (2*s*, 2 Me); 2,77, 3,03 (*AB*,  $J_{AB}=13,5$ , 2  $\text{CH}_2$ ); 3,66 (*s*,  $\text{CH}_2$ ); 5,00 (br. *s*, OH); 7,50–8,25 (*m*, Ph). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (274,3): C 70,05, H 6,61; gef.: C 69,75, H 6,62.

*Hydrolyse des (2:1)-Addukts 78*. Verbindung **78** (70 mg, 0,14 mmol) wurde mit verdünnter wässr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5%, 10 ml) unter Zusatz von Aceton (2 ml) bei  $60^\circ$  während 12 h gerührt. Nach Verdunsten des Acetons kristallisierte **85b** (= 3-Benzoyl-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahydro-3a,7a-dihydroxy-4,4',6,6-tetramethylspiro[[1]benzofuran-2,1'-cyclohexan]-2',4,6'-trion) aus: 25 mg (42%) an **85b**. Schmp. 144° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 3340 (OH); 1755, 1725 (C=O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,73, 0,92, 1,06, 1,16 (4*s*, 4 Me); 2,00–2,80 (*m*, 4  $\text{CH}_2$ ); 4,29, 4,98 (2*s*, 2 OH); 5,53 (*s*, CH); 7,40–7,95 (*m*, Ph). Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_7$  (428,5): C 67,27, H 6,59; gef.: 67,49, H 6,52.

*Hydrolyse des (3:1)-Addukts 79*. Verbindung **79** (480 mg, 0,74 mmol) wurde in einem Zweiphasengemisch aus halbkonz. wässr. HCl und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (je 20 ml) während 2 d bei RT. kräftig gerührt: 100 mg (31%) an **86** (= 2-Hydroxy-2-[1-hydroxy-1-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexenyl)-2-oxo-2-phenylethyl]-5,5-dimethylcy-

*clohexan-1,3-dion*)<sup>20</sup>). Schmp. 175° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr; Kristallisiert aus Et<sub>2</sub>O)<sup>21</sup>): 3360 (OH); 1760, 1735, 1720, 1695 (C=O); 1150, 1110, 1095 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): nicht aussagekräftig. Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub> (428,5): C 67,27, H 6,59; gef. C 67,75, H 6,56.

3.3.18. *Reaktion zwischen 30d und 9a im Verhältnis 1:3*. Eine Lsg. von **9a** (2,0 g, 13 mmol) in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) wurde unter Rühren tropfenweise mit einer Lsg. von **30d** (0,8 g, 4,2 mmol) versetzt. Nach ca. 1 h des Rührens war die rote Farbe des Triketons verschwunden. Das Lsgm. wurde entfernt, und der Rückstand wurde in abs. Et<sub>2</sub>O aufgenommen und zur Kristallisation 2 d bei –20° aufbewahrt: 1,0 g (36%) an **79** und (aus der Mutterlauge) 400 mg (19%) an **78**. Die anal. Daten dieser Substanzen waren mit jenen der zuvor hergestellten identisch.

3.3.19. *Reaktion zwischen 30d und 9b im Verhältnis 1:2. Variante 1 (T=4°)*: Eine Lsg. von **9b** (8,0 g, 50 mmol) in abs. MeCN (50 ml) wurde unter Eiskühlung und Rühren mit **30d** (4,72 g, 25 mmol) in MeCN (20 ml) tropfenweise versetzt. Bereits nach kurzer Zeit entstand eine dunkle, purpurfarbene Lsg., die unter Lichtausschluss 3 d gerührt wurde. Der ausgefallene grün-schwarze Niederschlag bestand aus einem 4:1-Gemisch (6,0 g) aus **88a** (= 3-[1-(1,3-Dihydro-1,3-dioxo-2H-inden-2-yliden)-2-(1,4-oxazinan-4-ium-4-yliden)-2-phenylethyl]-1-oxo-1H-2-benzopyran-4-olat) und **87** (= 2-Hydroxy-2-[1-(2,3-dihydro-2-hydroxy-1,3-dioxo-1H-inden-2-yl)-2-morpholino-2-phenylethyl]-1H-inden-1,3(2H)-dion). Das Gemisch wurde in kleinen Ansätzen mittels SC (SiO<sub>2</sub>; AcOEt) oder durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton getrennt, wobei der Farbstoff **88a** zuerst auskristallisierte. Die Mutterlauge wurde nach dem Abfiltrieren von **87/88a** eingeeengt, und der Rückstand wurde in MeOH aufgenommen und 5 d bei RT. gerührt. Aus der rotbraunen Lsg. in der nur noch **96** (= 3-(1,3-Dihydro-1,3-dioxo-2H-inden-2-yliden)-1-hydroxy-1-[2-(methoxycarbonyl)phenyl]-4-(1,4-oxazinan-4-ium-4-yliden)-4-phenyl-1-buten-2-olat) mittels DC nachweisbar war, hatte sich ein blassgelber Niederschlag (2,2 g) abgeschieden, der aus den Isomeren **87** und **89** (= 6-Benzoyl-5a,12a-dihydro-5a,12a-dihydroxy-6-morpholino-5H-diindeno[1,2-b:2,1-e]pyran-5,7(6H)-dion) bestand. Beim Umkristallisieren aus MeOH/CHCl<sub>3</sub> wurde daraus als erstes Kristallisiert das Umlagerungsprodukt **89** (1,22 g; 10%) erhalten, die Mutterlauge bestand überwiegend aus **87** (60 mg, 0,5%).

*Daten von 87*: Schmp. 212° (Zers.; MeOH/CHCl<sub>3</sub>). IR (KBr): 3360 (OH); 1735, 1710, 1685 (C=O); 1610 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 1,80–3,00 (*m*, 4 CH<sub>2</sub>); 5,26 (*s*, OH); 7,16–8,13 (*m*, 13 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 49,0, 63,7 (CH<sub>2</sub>); 83,8, 84,0 (C–O); 110,4, 123,0, 123,7, 123,8, 124,3, 126,5, 127,6, 129,7, 130,3, 130,7, 133,8, 134,8, 135,9, 136,6, 137,1, 139,4, 142,1, 148,3, 150,2 (arom. C und C=C); 195,4, 195,5, 196,9 (C=O). MS: 509 (36, M<sup>+</sup>), 491 (3, [M–H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), danach Zerfallsmuster von **88a**. Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub> (509,5): C 70,72, H 4,55, N 2,75; gef.: C 70,66, H 4,65, N 2,70.

*Daten von 88a*: Schmp. 110° (Aceton). UV/VIS: 562 (3.54)<sup>22</sup>). IR (KBr): 3450 br. (OH), 1730 br. (C=O), 1670w (C=C–C=O), 1630 br. (R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>=C, C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,70–4,29 (*m*, 4 CH<sub>2</sub>); 7,28–8,30 (*m*, 13 arom. H). MS: 491 (0,4, [M–H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 475 (0,8, [M–34]<sup>+</sup>), 405 (81, [M–H<sub>2</sub>O–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (509,5): C 70,72, H 4,55, N 2,75; gef.: C 70,76, H 4,74, N 2,35.

*Daten von 89*: Schmp. 200° (Zers.; MeOH/CHCl<sub>3</sub>). IR (KBr): 3600–2400 (OH); 1732, 1715, 1665 (C=O); 1630 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 2,60–2,67 (*m*, CH<sub>2</sub>); 3,26–3,33 (*m*, CH<sub>2</sub>); 3,80–3,90 (*m*, 2 CH<sub>2</sub>); 2,80 (br. *m*, 2 OH); 6,30–8,50 (mehrere *m*, 13 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 52,1, 66,2 (CH<sub>2</sub>); 83,4, 83,5, 107,0 (C–O); 122,9, 123,3, 123,5, 127,1, 127,3, 128,4, 129,7, 129,9, 130,8, 131,9, 133,4, 134,9, 135,5, 135,9, 140,3, 140,8, 149,9, 152,7 (arom. C, C=C); 195,4, 195,5, 196,9 (C=O). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub> (509,5): C 70,72, H 4,55, N 2,75; gef.: C 70,30, H 4,41, N 2,79.

*Variante 2 (T=–35°)*: Eine Lsg. von **30d** (0,6 g, 3,15 mmol) in abs. MeCN (10 ml) wurde bei –35° unter Rühren zu einer Lsg. von **9b** (1,0 g, 6,3 mmol) in abs. MeCN (70 ml) getropft. Die resultierende gelbe Lsg. wurde mit etherischer HBF<sub>4</sub> (54%; 0,52 g, 3,2 mmol) versetzt, und das Lsgm. wurde entfernt. Beim Verrühren des Rückstands mit abs. Et<sub>2</sub>O wurde **95** als blassgelbes Kristallisiert erhalten: 1,9 g (quant.) an **95**. Schmp. 140° (Zers.). IR (KBr): 3350 br. (OH oder R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H); 1767, 1730, 1720 (C=O); 1630 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 3,73–4,25 (*m*, 5 CH<sub>2</sub>); 7,45–8,00 (*m*, 13 arom. H). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>7</sub> (597,3): C 60,32, H 4,05, N 2,34; gef.: C 59,80, H 4,05, N 2,44.

*Methanolyse von 88a*. Das (4:1)-Gemisch **88a/87** aus der Reaktion von **30d** mit **9b** wurde mehrere Tage (DC-Kontrolle) bei RT. in MeOH gerührt (Farbumschlag von purpur nach rotbraun), bis kein **88a** mehr

<sup>20</sup>) Diverse Folgeprodukte (je nach Lsgm.; Schema 30).

<sup>21</sup>) Im Hydrolyse-Rohprodukt war die intensivste Bande bei 1660 cm<sup>–1</sup> zu finden, welche beim Kristallisiert aus Et<sub>2</sub>O völlig zugunsten einer (C=O)-Bande verschwunden war.

<sup>22</sup>) Zum Vergleich: **88b**: 570 (2,98), 475 (3,20); **88c**: 560 (3,61); **88d**: 569 (4,22).

nachweisbar war. Das Gemisch wurde wie üblich aufgearbeitet: 0,55 g (67%) an **96**. Glänzend schwarze Kristalle. Schmp. 224° (MeOH). IR (KBr): 3450 br. (OH); 1730, 1680 (C=O); 1655, 1633 (C=N<sup>+</sup>R<sub>2</sub>, C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,80 (s, MeO); 3,95–4,45 (m, 4 CH<sub>2</sub>); 7,20–8,10 (m, 13 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 52,4 (MeO); 54,2, 66,0 (CH<sub>2</sub>); 101,3, 116,2, 119,3, 127,6, 128,4, 129,0, 129,8, 130,3, 130,9, 131,5, 131,7, 132,1, 132,3, 140,3, 140,7 (arom. C, C=C); 166,9 (COO); 183,6, 193,8 (C=O). Anal. ber. für C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub> (523,5): C 71,12, H 4,81, N 2,68; gef.: C 71,13, H 4,92, N 2,62.

*Hydrolyse von 95.* Obiges Reaktionsgemisch (analoger Ansatz) wurde auf RT. erwärmt und 12 h mit H<sub>2</sub>O im Überschuss gerührt. Danach wurde das Gemisch mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und wie üblich aufgearbeitet: 0,6 g (68%) an **93** (= 2-Hydroxy-2-(2-oxo-2-phenylethyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion). Schmp. 108° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 3450 br. (OH); 1750, 1715, 1680 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4,0 (s, CH<sub>2</sub>), 4,8 (br. s, OH); 7,33–8,30 (m, 4 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 44,1 (CH<sub>2</sub>); 73,3 (C–OH); 124,1–141,1 (6 arom. C); 197,1, 198,6 (C=O). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (280,3): 72,85, H 4,32; gef.: C 72,53, H 4,27.

*Hydrolyse von 87.* Verbindung **87** (210 mg, 0,4 mmol) wurde mit verdünnter wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (5%; 15 ml) unter Zusatz von etwas Aceton während 12 h bei RT. gerührt. Aus der zunächst klaren Lsg. fiel **101/102**<sup>23)</sup> aus: 120 mg (68%). Schmp. 224° (Aceton). IR (KBr): 3400 (OH); 1730, 1710, 1680 (C=O); 1140, 1110 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 4,78, 5,08 (2s, 1 H, CH); 6,22, 6,44, 6,40 (3s, 1 H, OH); 6,83 (s, OH); 6,73–8,25 (mehrere m, 13 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 61,2, 61,7 (CH); 81,3, 85,3, 85,7, 87,2, 108,7, 111,9 (C–O); 123,0–150,4 (28 Signale, arom. C); 194,1, 194,7, 196,0, 196,5, 197,6, 197,9 (C=O). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (440,7): C 70,85, H 3,66; gef.: C 70,81, H 3,70.

*Hydrolyse von 89.* Verbindung **89** (560 mg, 1,1 mmol) wurde mit verdünnter wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (5%; 15 ml) unter Zusatz von etwas Aceton während 12 h bei RT. gerührt: 120 mg (25%) an **105** (= 3'-Benzoyl-2,3,3',3'a,4',8'b-hexahydro-3',8'b-dihydroxyspiro[1H-inden-2,2'-[2H]indeno[2,3-b]furan]-1,3,4'-trion). Schmp. 226° (Aceton); IR (KBr): 3490, 3200 (OH); 1750, 1730, 1710, 1670 (C=O); 1100, 1080 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 5,22 (s, CH); 6,83 (s, OH); 6,73–8,25 (mehrere m, 13 arom. H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/

Tab. 1. Bindungslängen [Å] im Oxonolbetain-Farbstoff **97** (s. Fig. 3)

O(1)–C(1)	1,236(0,012)	C(17)–C(18)	1,339(0,015)
C(1)–C(2)	1,468(0,012)	C(18)–C(19)	1,396(0,014)
C(1)–C(14)	1,508(0,012)	C(19)–C(14)	1,389(0,013)
O(2)–C(2)	1,338(0,009)	O(5)–C(20)	1,215(0,011)
C(2)–C(3)	1,368(0,011)	O(6)–C(20)	1,330(0,011)
C(3)–C(4)	1,504(0,011)	O(6)–C(21)	1,455(0,012)
C(3)–C(5)	1,439(0,011)	N–C(4)	1,290(0,010)
C(5)–C(6)	1,411(0,011)	N–C(22)	1,459(0,011)
C(5)–C(13)	1,464(0,012)	N–C(25)	1,477(0,010)
C(6)–C(7)	1,492(0,012)	C(22)–C(23)	1,527(0,013)
O(3)–C(6)	1,249(0,010)	O(7)–C(23)	1,441(0,011)
C(7)–C(8)	1,376(0,013)	O(7)–C(24)	1,399(0,012)
C(7)–C(12)	1,361(0,011)	C(24)–C(25)	1,511(0,013)
C(8)–C(9)	1,392(0,015)	C(26)–C(4)	1,480(0,011)
C(9)–C(10)	1,373(0,014)	C(26)–C(27)	1,410(0,012)
C(10)–C(11)	1,400(0,014)	C(27)–C(28)	1,389(0,013)
C(11)–C(12)	1,394(0,012)	C(28)–C(29)	1,363(0,014)
C(12)–C(13)	1,470(0,012)	Br–C(29)	1,910(0,010)
O(4)–C(13)	1,231(0,010)	C(29)–C(30)	1,364(0,013)
C(14)–C(15)	1,393(0,011)	C(30)–C(31)	1,379(0,012)
C(15)–C(16)	1,394(0,013)	C(31)–C(26)	1,384(0,012)
C(15)–C(20)	1,474(0,013)	O(2)–H(1)	0,909(0,079)
C(16)–C(17)	1,398(0,015)	O(3)···H(1) <sup>a)</sup>	1,626(0,079)

<sup>a)</sup> Intramolekulare H-Brücke.

<sup>23)</sup> Systematischer Name von **102**: 12-Benzoyl-3,13-dihydroxy-2,21-dioxahehexacyclo[9.9.1.0<sup>1,13</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>15,20</sup>]-henicosa-4(9),5,7,15(20),16,18-hexaen-10,14-dion.

Tab. 2. Bindungswinkel [°] im Oxonolbetain-Farbstoff **97** (s. Fig. 3)

C(2)–C(1)–O(1)	120,8(0,7)	C(15)–C(14)–C(1)	124,1(0,7)
C(14)–C(1)–O(1)	118,7(0,7)	C(19)–C(14)–C(1)	116,3(0,7)
C(14)–C(1)–C(2)	120,3(0,7)	C(19)–C(14)–C(15)	119,5(0,8)
O(2)–C(2)–C(1)	112,3(0,7)	C(16)–C(15)–C(14)	120,0(0,8)
C(3)–C(2)–C(1)	122,9(0,7)	C(20)–C(15)–C(14)	122,4(0,8)
C(3)–C(2)–O(2)	124,8(0,8)	C(20)–C(15)–C(16)	117,6(0,8)
C(4)–C(3)–C(2)	117,0(0,7)	C(17)–C(16)–C(15)	118,6(0,9)
C(5)–C(3)–C(2)	127,2(0,7)	C(18)–C(17)–C(16)	121,7(1,0)
C(5)–C(3)–C(4)	115,7(0,6)	C(19)–C(18)–C(17)	120,2(1,0)
N–C(4)–C(3)	118,1(0,7)	C(18)–C(19)–C(14)	119,9(0,8)
C(26)–C(4)–C(3)	117,1(0,7)	O(5)–C(20)–C(15)	123,9(0,9)
C(26)–C(4)–N	124,4(0,7)	O(6)–C(20)–C(15)	112,0(0,7)
C(6)–C(5)–C(3)	129,0(0,7)	O(6)–C(20)–O(5)	124,0(0,9)
C(13)–C(5)–C(3)	123,7(0,7)	C(21)–O(6)–C(20)	116,7(0,7)
C(13)–C(5)–C(6)	107,1(0,7)	C(22)–N–C(4)	123,2(0,7)
O(3)–C(6)–C(5)	129,7(0,8)	C(25)–N–C(4)	126,1(0,7)
C(7)–C(6)–C(5)	108,6(0,7)	C(25)–N–C(22)	110,6(0,6)
C(7)–C(6)–O(3)	121,7(0,9)	C(23)–C(22)–N	108,3(0,7)
C(8)–C(7)–C(6)	130,4(0,8)	O(7)–C(23)–C(22)	112,3(0,8)
C(12)–C(7)–C(6)	107,6(0,7)	C(24)–O(7)–C(23)	110,0(0,7)
C(12)–C(7)–C(8)	122,0(0,8)	C(25)–C(24)–O(7)	111,7(0,8)
C(9)–C(8)–C(7)	118,0(0,9)	C(24)–C(25)–N	108,6(0,7)
C(10)–C(9)–C(8)	120,6(1,0)	C(27)–C(26)–C(4)	122,6(0,7)
C(11)–C(10)–C(9)	121,1(1,0)	C(31)–C(26)–C(4)	119,5(0,7)
C(12)–C(11)–C(10)	117,4(0,8)	C(31)–C(26)–C(27)	117,8(0,8)
C(11)–C(12)–C(7)	120,9(0,8)	C(28)–C(27)–C(26)	119,4(0,8)
C(13)–C(12)–C(7)	109,8(0,7)	C(29)–C(28)–C(27)	120,0(0,9)
C(13)–C(12)–C(11)	129,3(0,8)	C(28)–C(29)–Br	119,0(0,7)
C(12)–C(13)–C(5)	106,8(0,7)	C(30)–C(29)–Br	118,9(0,7)
O(4)–C(13)–C(5)	128,3(0,8)	C(31)–C(30)–C(29)	118,1(0,8)
O(4)–C(13)–C(12)	124,9(0,8)	C(30)–C(31)–C(26)	122,5(0,8)

(D<sub>6</sub>)DMSO): 64,1 (CH); 79,5, 82,5, 104,3 (C–O); 121,8–147,4 (16 Signale, arom. C); 193,79, 193,82, 194,5 (C=O). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (440,7): C 70,85, H 3,66; gef.: C 70,45, H 3,81.

3.3.20. *Methanolyse des Farbstoffes 99*. Das aus der Kondensation von **30e** und 2 Äquiv. **9b** erhaltene Addukt **99** (0,65 g, 0,9 mmol; s. *Schema 34*) wurde in Analogie zu **88a** (s. oben) mit MeOH umgesetzt: 0,3 g (57%) an **97** (= 3-(1,3-Dihydro-1,3-dioxo-2H-inden-2-yliden)-1-hydroxy-1-[2-(methoxycarbonyl)phenyl]-4-(1,4-oxazinan-4-ium-4-yliden)-4-(4-bromophenyl)-1-buten-2-olat). Glänzende, schwarze Kristalle. Schmp. 215° (Zers.; MeOH). IR (KBr): 3440 br. (OH); 1730 (C=O); 1655, 1630, 1611 (C=N<sup>+</sup>R<sub>2</sub>, C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,80 (s, MeO); 3,90–4,40 (m, 4 CH<sub>2</sub>); 7,20–8,00 (m, 12 arom. H). Anal. ber. für C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>BrNO<sub>7</sub> (602,4): C 61,80, H 4,02, N 2,32; gef.: C 61,80, H 4,05, N 2,64. Röntgenstrukturanalyse: s. *Fig. 3* und *Abschn. 4*.

4. *Röntgenstrukturanalyse von Farbstoff 97* (s. *Fig. 3*). Monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten: *a* = 12,75(8), *b* = 10,47(3), *c* = 19,9(3) Å,  $\gamma$  = 93,60(5)°; *D*<sub>exp</sub> = 1,42 g/cm<sup>3</sup>, Raumgruppe: *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*b* (Nr. 14). Für Bindungslängen und -winkel, s. *Tab. 1* bzw. *Tab. 2*.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) K. Schank, L. La Vecchia, C. Lick, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2071; b) K. Schank, G. Bouillon, M. Fünfroeken, C. Lick, R. Lieder, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1295.  
 [2] R. Lieder, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1985.  
 [3] C. Lick, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1983.  
 [4] R. Glock, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1988.

- [5] E. Beckmann, T. Paul, *Liebigs Ann. Chem.* **1891**, 266, 1.
- [6] W. Schlenk, T. Weickel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1182.
- [7] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 2840.
- [8] a) M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 236; b) W. A. Waters, 'The Chemistry of Free Radicals', 2. Aufl., Oxford, 1948, S. 203–205; c) A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, 'Organic Chemistry of Stable Free Radicals', Academic Press, London, New York, 1968, S. 82–90; d) R. A. Rossi, R. H. de Rossi, in 'Aromatic Substitution by the  $S_{RN}1$  Mechanism', ACS Monograph 178, Washington DC, 1983, S. 85–89; e) B. Giese, 'Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon–Carbon Bonds', Pergamon Press, 1986, S. 122–124, 185–188, 271; f) J. W. Huffman, W.-P. Liao, R. H. Wallace, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3315; g) V. Rautenstrauch, *Tetrahedron* **1988**, 44, 1613; h) Z. Jedlinsky, A. Misiolek, H. Janecek, A. Wolinska, *Tetrahedron* **1990**, 46, 3547.
- [9] a) J. B. Tao, J. N. Timberlake, *Synthesis* **2000**, 1449; b) G. Allinson, R. J. Bushby, J.-L. Paillaud, D. Oduwale, K. Sales, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2062.
- [10] a) D. Seebach, M. Kolb, *Chem. Ind.* **1974**, 687; b) L. Ebersson, 'Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry', Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1987, S. 210.
- [11] H. Meerwein, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben–Weyl–Müller)', 4. Aufl., Bd. VI/3 (Sauerstoff-Verbindungen I, Teil 3), Thieme, Stuttgart, 1965, S. 325, auf S. 346.
- [12] K. Dimroth, J. von Laufenberg, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1044.
- [13] G. A. Russell, E. G. Janzen, E. T. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1807.
- [14] G. A. Olah, A. Wu, O. Farooq, *Synthesis* **1991**, 1179.
- [15] N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4788.
- [16] J. W. Linnett, 'The Electronic Structure of Molecules', Methuen, London, J. Wiley & Sons, New York, 1964; R. A. Firestone, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2621; W. Buratti, G. P. Gardini, F. Minisci, F. Bertini, R. Galli, M. Perchinunno, *Tetrahedron* **1971**, 27, 3655; R. F. Hudson, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 63.
- [17] B. Mile, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 519.
- [18] a) G. A. Russell, M. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2007; b) G. A. Russell, S. A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6623; c) J. D. Kokinski, B. E. Forch, G. R. Stevenson, L. Echegoyen, C. A. Castillo, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 793.
- [19] A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 212.
- [20] 'Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions', Hrsg. A. G. Cook, Marcel Dekker, New York, London, 1969; P. W. Hickmott, H. Suschitzky, *Chem. Ind.* **1970**, 1188; P. W. Hickmott, *Tetrahedron* **1982**, 38, 1975, 3363; P. W. Hickmott, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2989.
- [21] J. March, 'Advanced Organic Chemistry', 4. Aufl., Wiley-Interscience, 1998, S. 601; H. Krauch, W. Kunz, 'Reaktionen der Organischen Chemie', 5. Aufl., Hüthig, Heidelberg, 1976, S. 232; T. Laue, A. Plagens, 'Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie', Teubner, 1995, S. 295; G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuzkovicz, R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 207.
- [22] L. Y. Ukhin, L. V. Belousova, Z. I. Orlova, O. Y. Borbulevich, O. V. Shishkin, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, 49, 732 (*ChemInform* **2000**(46), Artikel 051).
- [23] K. Blau, U. Kapst, V. Voerkel, *J. Prakt. Chem.* **1989**, 331, 671.
- [24] C. S. Foote, A. A. Dzakpsu, J. W.-P. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1247.
- [25] S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 676, 32, 36; P. Erk, S. Hünig, G. Klebe, T. Metzenthin, H. P. Werner, J. U. von Schütz, *Liebigs Ann. Recl.* **1997**, 1235.
- [26] S. F. Nelsen, in 'Organic Free Radicals', Hrsg. W. A. Pryor, ACS Symposium Series 69, Washington DC, 1978, Kap. 19, S. 309–320.
- [27] D. M. Lemal, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1761; C. A. Heller, in 'Oxidation of Organic Compounds', Band 1, Advances in Chemistry Series 75, Hrsg. R. F. Gould, American Chemical Society, Washington DC, 1968, Chapt. 17, p. 225; F. Roeterdink, J. W. Scheeren, W. H. Laarhoven, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2307; Z. Shi, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5935.
- [28] J. F. Hershberger, Y. D. Huh, J. J. McAndrew, R. J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1104.
- [29] S. Ulrich, D. Pfeifer, H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.* **1990**, 332, 563.
- [30] S. A. Benner, *Chem. Eng. News* **1985**, 63(19), 18.
- [31] a) A. T. H. Lenstra, G. H. Petit, R. A. Dommissie, F. C. Alderweireldt, *Bull. Chem. Soc. Belg.* **1979**, 88, 133; b) G. R. Hays, R. Huis, B. Coleman, D. Clague, J. W. Verhoeven, F. Rob, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5140.
- [32] a) C. Höfler, C. Rüdhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 183; b) F.-G. Klärner, F. Wurche, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 609; c) X.-Q. Zhu, H.-L. Zou, P.-W. Yuan, Y. Liu, L. Cao, J.-P. Cheng, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1857.

- [33] a) T. Endo, M. Okawara, *Chem. Lett.* **1977**, 1487; b) T. Endo, M. Okawara, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2663.
- [34] a) S. Fukuzumi, N. Nishizawa, T. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3571; b) S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 305; c) M. Ishikawa, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1353; d) S. Fukuzumi, M. Ishikawa, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1811; e) Y. Lu, Y. Zhao, K. L. Handoo, V. D. Parker, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 173.
- [35] a) L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1291; b) L. Birkofer, S. M. Kim, H. D. Engels, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1495; c) C. Nolde, S.-O. Lawesson, *Bull. Chem. Soc. Belg.* **1977**, *86*, 313.
- [36] K. C. Brannock, R. D. Burpitt, H. E. Davis, H. S. Pridgen, J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2579.
- [37] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 117, 199.
- [38] G. Stork, H. K. Landesman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5129.
- [39] C. S. Foote, R. B. Woodward, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 687.
- [40] ,Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions', Hrsg. A. G. Cook, Marcel Dekker, New York, London, 1969, S. 129.
- [41] a) R. D. Allan, B. G. Cordiner, R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6055; b) W. Kraus, W. Rothenwöhler, R. Chassin, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4581; c) B. G. Cordiner, M. R. Vegar, R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2285.
- [42] K. Schank, R. Blattner, G. Bouillon, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1951.
- [43] R. Akaba, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 665.
- [44] a) G. A. Russell, R. Tanikaga, E. R. Talaty, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6125; b) A. Schönberg, E. Singer, *Tetrahedron* **1978**, *14*, 1285.
- [45] D. A. Hrovat, A. Rauk, T. S. Sorensen, H. K. Powell, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4159.
- [46] H. von Euler, B. Eistert, ,Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate', F. Enke, Stuttgart, 1957, Kap. X, S. 275–297; G. Hesse, in ,Methoden der Organischen Chemie (Houben–Weyl)', 4. Aufl., Bd. VI/1d, ,Enole, Endiole (Reduktone), Biosynthese von Hydroxy-Verbindungen', Hrsg. H. Kropf, G. Hesse, Thieme, Stuttgart, 1978, Kap. A2, S. 283–286.
- [47] a) G. Errera, *Gazz. Chim. Ital.* **1903**, *33*, 417; b) O. S. Wolfbeis, H. Junek, *Z. Naturforsch.* **1976**, *B31*, 95; c) J. Griffiths, ,Colour and Constitution of Organic Molecules', Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976, Kap. 9.4., S. 257; d) E. Breitmaier, G. Jung, ,Organische Chemie II: Spezielle Verbindungsklassen, Naturstoffe, Synthesen, Strukturaufklärung', Thieme, Stuttgart, New York, 1983, S. 277; e) S. Hauptmann, ,Organische Chemie', H. Deutsch, Thun, Frankfurt/M., 1985, S. 768.
- [48] A. W. Johnson, D. J. McCaldin, *J. Chem. Soc.* **1958**, 817.
- [49] a) D. J. McCaldin, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 39; b) L. Preu, W. Kliegel, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 738.
- [50] W. Grassmann, K. v. Arnim, *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *509*, 288; S. Ramachandran, M. S. Newman, *Org. Synth.* **1961**, *41*, 38; L. F. Fieser, M. Fieser, ,Reagents for Organic Synthesis', Band 1, 1967, S. 973.
- [51] O. S. Wolfbeis, H. Junek, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4905.
- [52] L. Gattermann, H. Wieland, in ,Die Praxis des Organischen Chemikers', 43. Aufl., Hrsg. Th. Wieland, W. Sucrow, de Gruyter, Berlin, New York, 1982, S. 705.
- [53] K. Schank, M. Fünfroeken, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 675.
- [54] M. Dern, H. G. Korth, G. Kopp, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 324.
- [55] a) A. Schönberg, R. Moubasher, *Chem. Rev.* **1952**, *50*, 261; b) J. Almog, A. Hirshfeld, J. T. Klug, *J. Forensic Sci.* **1982**, *27*, 912.
- [56] H. Krauch, W. Kunz, ,Reaktionen der Organischen Chemie', 5. Aufl., Hüthig, Heidelberg, 1976, S. 512.
- [57] H. Krauch, W. Kunz, ,Reaktionen der Organischen Chemie', 5. Aufl., Hüthig, Heidelberg, 1976, S. 383.
- [58] R. Grigg, J. F. Malone, T. Mongkolaussavaratana, S. Thianpatanagul, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 421.
- [59] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 693.
- [60] a) N. J. Turro, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 872; b) E. W. Yankee, F. D. Badea, N. E. Howe, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4210; N. E. Howe, E. W. Yankee, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4230; A. B. Chmurny, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4237; c) M. Chanon, M. Rajzmann, F. Chanon, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6193.
- [61] a) W. T. Borden, E. R. Davidson, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 69; b) W. T. Borden, ,Diradicals', Wiley-Interscience, 1982, Kap. 4, S. 151; c) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1; d) M. R. Bryce, M. A. Coffin, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 867; e) J. March, ,Advanced Organic Chemistry', 4. Aufl., Wiley-Interscience, 1992, S. 192; f) H. Bock, A. John, Z. Havlas, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 416; g) C. J. Cramer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1007; h) M. Abe, W. Adam, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1063.
- [62] E. Müller, ,Neuere Anschauungen der Organischen Chemie', 2. Aufl., Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1957, S. 147.

- [63] a) D. H. Hunter, J. B. Stothers, E. W. Warnhoff, in 'Rearrangements in Ground and Excited States', Hrsg. P. de Mayo, Band 1, Academic Press, 1980, S. 391, auf S. 437; b) Y. Osamura, W. T. Borden, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5112.
- [64] A. S. Ichimura, P. M. Lahti, A. R. Matlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2868.
- [65] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 937.
- [66] a) J. Griffiths, S. Park, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 7669; b) W. G. Espersen, R. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3894.
- [67] A. Treibs, K. Jakob, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 153.
- [68] A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961, auf S. 986.
- [69] J. Smuszkowicz, E. Cerda, M. F. Grosic, J. F. Zieserl, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3969; D. Cantacuzène, M. Tordeux, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4807; N. de Kimpe, N. Schamp, *Org. Prep. Proc. Int.* **1983**, *15*, 71, auf S. 118.
- [70] E. Vilsmaier, C. M. Klein, W. Tröger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2795.
- [71] T. Sakai, H. Tabata, A. Takeda, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4618.
- [72] J. Smuszkowicz, D. J. Duchamp, E. Cerda, C. G. Chidester, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1309; H. H. Wasserman, M. S. Baird, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3721.
- [73] I. Yamazaki, H. S. Mason, L. Piette, *J. Biol. Chem.* **1960**, *235*, 2444; C. Lagercrantz, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 562; W. Weis, H. Staudinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *754*, 152 und zit. Lit.
- [74] G. A. Russell, F. A. Neugebauer, *Org. Magn. Reson.* **1969**, *1*, 125.
- [75] a) D. J. Pasto, C. R. Johnson, 'Organic Structure Determination', Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1969; b) K. Scheffler, H. B. Stegmann, 'Elektronenspinresonanz – Grundlagen und Anwendung in der Organischen Chemie', Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1970; c) J. E. Wertz, J. R. Bolton, 'Electron Spin Resonance – Elementary Theory and Practical Applications', McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1972; d) M. C. R. Symons, 'Chemical and Biochemical Aspects of Electron-Spin Resonance Spectroscopy', Van Nostrand, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, 1978; e) F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, in 'Physikalische Methoden in der Chemie', Hrsg. B. Schröder, J. Rudolph, VCH, Weinheim, 1985.
- [76] L. Michaelis, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1747.
- [77] K. Nakasuji, K. Sugiura, T. Kitagawa, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, A. Kawamoto, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1862.
- [78] B. Eistert, R. Urtel, unveröffentlichte Daten; R. Urtel, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1970.
- [79] K. Schank, N. Schott, unveröffentlichte Daten; N. Schott, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1992.
- [80] M. Fünfroeken, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1991, S. 122.
- [81] W. Walisch, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2314.
- [82] M. E. Munk, Y. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2213.
- [83] S. Hünig, K. Hübner, E. Benzing, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 926.
- [84] E. Benzing, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 521.
- [85] R. Carlson, O. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *B38*, 49.
- [86] B. E. Norcross, G. Clement, M. Weinstein, *J. Chem. Educ.* **1969**, *10*, 694.
- [87] K. Schank, R. Blattner, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1958.
- [88] E. C. Horning, M. G. Horning, *J. Org. Chem.* **1946**, *11*, 95.
- [89] R. Criegee, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben–Weyl–Müller)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1952, Bd. 8, S. 1.
- [90] G. Duburs, G. Vanags, *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Ser. Kim.* **1961**, 229 (*Chem. Abstr.* **1963**, *58*, 4509b).
- [91] K. Schank, C. Lick, *Synthesis* **1983**, 392.
- [92] J. G. Sharefkin, H. Saltzman, *Org. Synth., Coll. Vol. V* **1973**, 660.
- [93] A. Schönberg, E. Singer, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4571; A. Schönberg, E. Singer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3871.
- [94] K. Schank, G. Bouillon, unveröffentlichte Daten; G. Bouillon, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1982, S. 14, 114.
- [95] K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2000.
- [96] R. A. Pike, R. L. Schank, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2190.

Eingegangen am 9. Mai, 2003