

Einführung von Sauerstoff-Funktionen in die α -Stellung von β -Diketonen, 2¹⁾

Umfunktionalisierungen von 2-Acyloxy-3-sek.-amino-2-cyclohexen-1-onen

Manfred Adler, Kurt Schank* und Volker Schmidt

Fachbereich 14.1 Organische Chemie der Universität Saarbrücken, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 5. Oktober 1978

Die alicyclischen Acyloxyenaminone **1** lassen sich spezifisch an der Estergruppe zu den Enaminolonen **2** oder an der Enaminogruppe zu 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandionen **4** hydrolysieren. Die Enaminolone **2** sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung der *aci*-Reduktone **5** und der 2-Alkoxy-1,3-cyclohexandione **6**.

Introduction of Oxygen Functions into the α -Position of β -Diketones, 2¹⁾

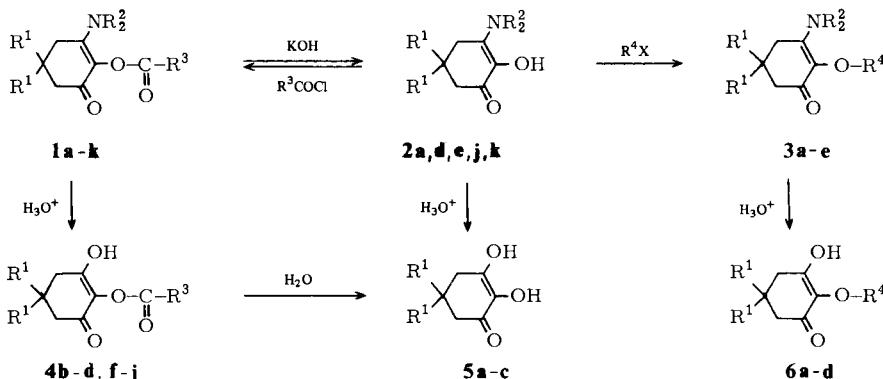
Defunctionalisations of 2-Acyloxy-3-sec.-amino-2-cyclohexen-1-ones

Alicyclic acyloxyenaminones **1** are hydrolyzed specifically either at the ester group to yield enaminolones **2**, or at the enamino group to yield 2-acyloxy-1,3-cyclohexanedi-ones **4**. The enaminolones **2** are useful intermediates with respect to the preparation of *aci*-reductones **5** and of 2-alkoxy-1,3-cyclohexanedi-ones **6**.

Die nach der vorhergehenden Arbeit¹⁾ hergestellten alicyclischen Acyloxyenaminone **1** werden unter geeigneten Bedingungen durch Alkali spezifisch an der Estergruppe solvolytiert, durch Säure spezifisch an der Enaminofunktion. So entstehen durch Hydrolyse von **1** mit Alkali die cyclischen Enaminolone **2** (Tab. 1), die aufgrund ihres positiven Reduktontests mit Tillmans' Reagens als Aminoreduktone²⁾ einzuordnen sind. Einerseits lassen sich diese ebenso wie ihre offenkettigen Vertreter³⁾ leicht zu den entsprechenden *aci*-Reduktonen **5** hydrolysieren, andererseits werden sie durch geeignete Alkylierungsmittel zu **3** alkyliert. Die so einfach zugänglichen Alkoxyenaminone **3** lassen sich ihrerseits wieder leicht zu den in der alicyclischen Reihe bisher nur über die meist schwer zugängliche Reduktonstufe erhältlichen 2-Alkoxy-1,3-cyclohexandionen **6**⁴⁾ (Tab. 3) hydrolysieren.

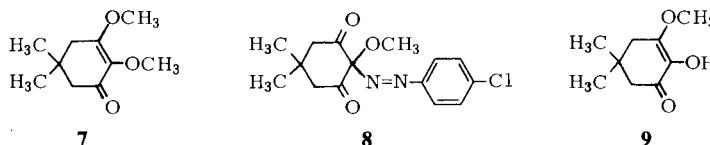
Die Hydrolyse von **1** mit 60proz. Phosphorsäure liefert die 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandione **4** (Tab. 4), welche die erwartete Keto-Enol-Tautomerie zeigen, während bei den 2-Alkoxy-1,3-cyclohexandionen **6** ausschließlich die Enolformen gefunden werden konnten (Tab. 3). In der offenkettigen Reihe sind 2-Acyloxy-1,3-diketone auf verschiedene Weise⁵⁾ relativ leicht zugänglich, in der alicyclischen Reihe versagen jedoch u.W. die gängigen Methoden bei den starren 5- und 6-Ringen. Die wenigen bis jetzt bekannt gewordenen erfolgreichen Synthesen für 2-Acyloxy-1,3-cyclopantan- und -hexandione⁶⁾ haben aufgrund des präparativen Aufwandes keine breitere Bedeutung erlangt. Die *aci*-Reduktone **5** sind aus den 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandionen **4** durch sukzessive Behand-

lung mit Alkali und Säure ebenfalls leicht erhältlich, aus Gründen des Arbeitsaufwandes und der Ausbeute ist jedoch der Darstellung aus **2** der Vorzug zu geben.



1, 2, 4	R^1	R^1	R^2	R^2	R^3	3, 6	R^1	R^1	R^2	R^2	R^4
a	H	H	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		C_6H_5	a	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		CH_3
b	H	H	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		OC_2H_5	b	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		C_2H_5
c	H	H	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		$\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	c	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
d	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_5-$		C_6H_5	d	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		$\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$
e	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		C_6H_5	e	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		CH_2OCH_3
f	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		$4-\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_4$						
g	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		$4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	5	R^1	R^1			
h	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		OC_2H_5	a	H	H			
i	CH_3	CH_3	$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		$\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	b	CH_3	CH_3			
j	$-\text{[CH}_2\text{]}_5-$		$-\text{[CH}_2\text{]}_5-$		C_6H_5	c	$-\text{[CH}_2\text{]}_5-$				
k	$-\text{[CH}_2\text{]}_5-$		$-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{]}_2-$		C_6H_5						

Durch Umsetzung von 2-Methoxydimedon (**6a**) mit Diazomethan wird der Redukton-dimethylether **7** als Derivat der vorliegenden Enolform erhalten, während Azokupplung mit 4-Chlorbenzoldiazoniumsalz den Azofarbstoff **8** als Derivat der nicht beobachteten Ketoform liefert.



Bei der Methylierung von **5b** mit Diazomethan stellten Eistert und Mitarb.^{6a)} die ausschließliche Bildung des Monomethylethers **9** fest. Die Nacharbeitung dieser Umsetzung zeigt nun in der Tat, daß auch nach längerer Einwirkung eines größeren Überschusses an Diazomethan auf **5b** außer dem beschriebenen Monomethylether **9** nur DC-nachweisbare Spuren des hier auf andere Weise erhältlichen Dimethylethers **7** entstehen. Erst unter BF_3 -Katalyse erfolgt hier eine Bismethylierung^{6c)}.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Ausbeuten beziehen sich auf reine Produkte (sofern nicht anders angegeben). – Schmelzpunkte: Kupferblock, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR 4 und IR 33. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 und EM 360. – Elementaranalysen: Nach Walisch⁷⁾.

Enaminolone 2 durch alkalische Solvolyse

Methode A: Zu einer Natriummethanolatlösung, hergestellt durch Auflösen von 23 mmol NaH (ca. 0.8 g 70proz. Dispersion in Mineralöl) in 80 ml absol. Acetonitril und 1 ml absol. Methanol, wurden 20 mmol **1¹¹** gegeben und solange unter Rückfluß und Stickstoffatmosphäre erhitzt, bis die DC-Kontrolle (Fließmittel Benzol/Essigester 1:1, Fertigplatten „Merck“ mit Kieselgel 60 F₂₅₄) kein 1 mehr zeigte. Nach guter Kühlung wurde der Salzrückstand abgenutscht, in wenig Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure neutralisiert. So gebildetes Enaminolon **2** wurde mit Methylenechlorid extrahiert, die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der kristalline Rückstand wurde aus Ether umkristallisiert. Ausbeute um 60%.

Methode B: 20 mmol NaH (ca. 0.7 g einer 70proz. Mineralöldispersion) wurden in 100 ml absol. Morpholin bei 50–60°C gelöst und anschließend 20 mmol **1¹¹** zugegeben. Es wurde solange auf 110–120°C erhitzt, bis kein Ausgangsprodukt mehr DC-nachweisbar war. Danach wurde das Morpholin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand wie unter A weiterbehandelt. Ausbeute um 70%.

Methode C: Die Lösung von 3.1 g (55 mmol) Kaliumhydroxid in 200 ml Wasser wurde mit 50 mmol **1¹¹** 24 h unter Rückfluß gekocht. Bei anschließendem Abkühlen kristallisierte schon sehr reines Enaminolon **2** aus. Ausbeute um 80% (Tab. 1).

Alkoxyenaminone 3: Aus 5.6 g (50 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml absol. THF, 11.26 g (0.050 mol) Enaminolon **2e** in 100 ml absol. THF und 0.30 g Benzyltriethylammoniumchlorid wurde unter Stickstoff bei 40–50°C eine Anionlösung erhalten. Bei gleicher Temp. wurde dann das jeweilige Alkylierungsreagens in 30 ml THF zugetropft und x h gerührt:

a) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, 9.3 g (50 mmol), x = 4

b) Ethylbromid, 5.45 g (50 mmol), x = 5

c) Benzylchlorid, 6.33 g (50 mmol), x = 12

d) Phenacylbromid, 9.95 g (50 mmol), x = 6 (bei 60°C)

e) (Chlormethyl)methylether, 4.03 g (50 mmol), x = 5.

Danach wurde gekühlt und der anorganische Rückstand durch Filtrieren entfernt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der jeweilige Rückstand aus Ether umkristallisiert (Tab. 2).

Acyloxyenaminone 1 durch Acylierung der Enaminolone 2: Wie zuvor wurde das Kaliumsalz des Enaminolons **2e** (oder das Natriumsalz, bereitet aus äquimolaren Mengen (10 mmol) **2e** und NaH in 50 ml absol. Acetonitril) mit 4-Chlorbenzoyl- bzw. 4-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt. Dabei wurden **1f**¹¹ (62%) und **1g**¹¹ (70%) erhalten. Nach dieser Methode ist ein Austausch der Acylgruppe möglich.

2-Alkoxydimedone 6 durch saure Hydrolyse der Alkoxyenaminone 3: 40 mmol **3** wurden unter Stickstoff bei Raumtemp. solange mit 100 ml 1 N H_2SO_4 gerührt, bis kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar war (DC-Kontrolle). Gelegentlich schon ausfallende 2-Alkoxydimedone **6** wurden abgenutscht, die farblosen Filtrate bzw. Reaktionslösungen mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Essigester (4mal mit je 80 ml) extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde der Essigester entfernt und die verbleibenden kristallinen Rückstände von **6** aus Ether/Petrolether umkristallisiert (Tab. 3).

2-Acyloxy-1,3-cyclohexandione 4 durch saure Hydrolyse der Acyloxyenaminone 1¹¹

Methode A (für aromatische Ester): Eine Suspension von 20 mmol **1** in 20 ml 60proz. Phosphorsäure wurde solange unter Rückfluß und Rühren erhitzt, bis mittels DC (Toluol/Essigester 4:1) kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar war. Nach dem Abkühlen wurde abgenutscht, mit

Tab. 1. Enaminolone 2

	Ausb. [%, 1] Methode	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	Analysen H	N
2a	2-Hydroxy-3-morpholino-2-cyclohexen-1-on	78/1b C ^a	77	C ₁₀ H ₁₅ NO ₃ (197.2)	Ber. 60.89 Gef. 60.4	7.67 7.70 7.0
2d	2-Hydroxy-5,5-dimethyl-3-piperidino-2-cyclohexen-1-on	81 ^b /1d A	100	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ (223.3)	Ber. 69.92 Gef. 70.1	9.48 9.61 6.2
2e	2-Hydroxy-5,5-dimethyl-3-morpholino-2-cyclohexen-1-on	84/1h C	117	C ₁₂ H ₁₉ NO ₃ (225.2)	Ber. 63.97 Gef. 64.0	8.50 8.38 6.22
2j	3-Hydroxy-4-piperidinopropi[5.5]undec-3-en-2-on	79 ^c /1j C	117	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ (263.3)	Ber. 72.96 Gef. 72.4	9.57 9.66 5.32
2k	3-Hydroxy-4-morpholinopropi[5.5]undec-3-en-2-on	60/1k C	124	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ (265.3)	Ber. 67.89 Gef. 67.92	8.74 8.72 5.28
	IR (KBr), ν [cm ⁻¹] OH	CH ₃ (s, 3H) O=C-C=O	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS), δ CH ₂	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS), δ CH ₂	OH (s, 1H) ^d	OH (s, 1H) ^d
2a	3300	1625/1555	—	uncharakt. m bei 2.0, 2.45, 3.7 (14 H)	6.40	
2d	3320	1635/1575	1.06, 1.06	1.63 (m, 6H), 2.30 (s, 4H), 3.55 (t, 4H)	6.00	
2e	3310	1630/1560	1.10, 1.10	2.32 (s, 4H), 3.70 (m, 8H)	6.30	
2j	3310	1635/1575	—	1.37 (s, 10H), 1.60 (m, 6H), 2.35 (s, 2H), 2.40 (s, 2H)	5.20	
2k	3320	1630/1570	—	2.34 (s, 2H), 2.40 (s, 2H), 3.69 (m, 8H)	6.20	

^a Wegen der besseren Löslichkeit von **1b** genügten hier 3–4 h bei 80–90 °C, danach wurde das Wasser i. Vak. entfernt. Aus dem kristallinen Rückstand wurde **2a** mit Chloroform extrahiert; der nicht geflöste Anteil wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verd. Salzsäure neutralisiert und die erhaltene Substanz aus Ether umkristallisiert. Die Substanz war das Dehydrierungsprodukt von **2a**; 3-Morpholinobenzozetchin (Ausb. 8%), farblose Nadeln vom Schmp. 211–212 °C. C₁₀H₁₃NO₃ (195.2) Ber. C 61.52 H 6.71 N 6.6. – MS (70 eV): m/e = 195 (M⁺). – IR (KBr): 3340 (OH, s), 3140 (OH, br), 1585 cm⁻¹ (Aryl).

^b Rohprodukt vom Schmp. ca. 90 °C.

^c Rohprodukt vom Schmp. ca. 109 °C.

^d Die Lage des OH-Signals ist sehr stark abhängig von der Qualität des verwendeten CDCl₃; das Signal verschwindet sofort beim Behandeln mit D₂O.

Tab. 2: 2-Alkoxyenaminoone 3

		Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N
3a	2-Methoxy-5,5-dimethyl-3-morpholino-2-cyclohexen-1-on	70	83	C ₁₃ H ₂₄ NO ₃ (239.3)	Ber. Gef.	65.25 65.3	8.84 8.72
3b	2-Ethoxy-5,5-dimethyl-3-morpholino-2-cyclohexen-1-on	64	86	C ₁₄ H ₂₅ NO ₃ (253.3)	Ber. Gef.	66.37 66.2	9.15 9.03
3c	2-Benzoyloxy-5,5-dimethyl-3-morpholino-2-cyclohexen-1-on	69	114	C ₁₉ H ₂₅ NO ₃ (315.4)	Ber. Gef.	72.35 72.6	7.99 7.88
3d	5,5-Dimethyl-3-morpholino-2-phenacyloxy-2-cyclohexen-1-on	42 ^{a)}	120	C ₂₀ H ₂₅ NO ₄ (343.4)	Ber. Gef.	69.94 70.0	7.28 7.27
3e	2-(Methoxymethoxy)-5,5-dimethyl-3-morpholino-2-cyclohexen-1-on	52	68	C ₁₄ H ₂₃ NO ₄ (269.3)	Ber. Gef.	62.43 62.8	8.60 8.49
				¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS), δ	CH ₃		
		IR (KBr), ν [cm ⁻¹]	C=O				
3a	1630	1565	1.08 (s, 6H); 3.59 (s, 3H)	2.28 (s, 2H); 2.34 (s, 2H); 3.67 (m, 4H); 3.73 (m, 4H)			
3b	1630	1570	1.08 (s, 6H); 1.27 (t, 3H) ^{b)}	2.27 (s, 2H); 2.34 (s, 2H); 3.65 (m, 4H); 3.70 (m, 4H); 3.80 (q, 2H) ^{b)}			
3c	1635	1560	1.07 (s, 6H)	2.28 (s, 4H); 3.52 (m, 4H); 3.58 (m, 4H); 4.83 (s, 2H)			
3d	{1690 1625	1555	1.10 (s, 6H)	2.30 (s, 2H); 2.37 (s, 2H); 3.72 (s, 8H); 5.22 (s, 2H)			
3e	1615	1570	1.10 (s, 6H); 3.54 (s, 3H)	2.28 (s, 2H); 2.36 (s, 2H); 3.66 (m, 4H); 3.71 (m, 4H); 4.91 (s, 2H)			

^{a)} Bei dieser Reaktion wurden jeweils etwa 7 % des eingesetzten Enaminolons **2e** nicht umgesetzt und bei der Aufarbeitung zurückgewonnen; die auf den Umsatz bezogene Ausb. ist dann 45 %.

^{b)} J = 7 Hz.

Tab. 3. 2-Alkoxydimedone 6

		Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse	
					C	H
6a	2-Methoxydimedon	59	86	$C_9H_{14}O_3$ (170.2)	Ber. 63.51	8.29
6b	2-Ethoxydimedon	65	92	$C_{10}H_{16}O_3$ (184.4)	Ber. 65.12	8.74
6c	2-(Benzylxy)dimedon	83	110	$C_{15}H_{18}O_3$ (246.3)	Ber. 73.14	7.36
6d	2-(Phenacyloxy)dimedon	89	84	$C_{16}H_{18}O_4 \cdot H_2O$ (292.3)	Ber. 65.74	6.90
					Gef. 63.2	8.17
					Gef. 65.0	8.62
					Gef. 73.1	7.31
					Gef. 65.8	6.83
IR (KBr), ν [cm $^{-1}$]		1H -NMR (CDCl $_3$ /TMS), δ [ppm]				
OH $^{a)}$	$O=C-C=C$	CH $_3$	CH $_2$	C_6H_5	OH (s, 1H) $^{e)}$	
6a	3140	1635, 1610, 1560 $^{c)}$	1.11 (s, 6 H); 3.77 (s, 3 H)	2.38 (s, 4 H)	—	7.10
6b	$^{b)}$	1640, 1590, 1565 $^{c)}$	1.12 (s, 6 H); 1.28 (t, 3 H) $^{d)}$	2.38 (s, 4 H); 4.05 (q, 2 H) $^{d)}$	—	6.95
6c	3160	1635, 1615, 1565 $^{c)}$	1.00 (s, 6 H)	2.28 (s, 4 H); 5.02 (s, 2 H)	7.43 (s, 5 H)	5.95
6d	$^{b)}$	1680 $^{d)}$; 1620 $^{c)}$	1.10 (s, 6 H)	2.38 (s, 4 H); 5.32 (s, 2 H)	7.5—8.1 (m, 5 H)	10.2

$^{a)}$ Sehr stark assoziiert. — $^{b)}$ Breite, unspezifische Absorption. — $^{c)}$ Dominierende Absorptionsbande. — $^{d)}$ Phenacyl-C=O. — $^{e)}$ s. Anmerkung $^{d)}$ Tab. 1. — $^{d)}$ $J = 7$ Hz.

Tab. 4. 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandione 4

	Ausb. [%/I] Methode	Schmp. [°C] Solvans	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
4b	2-(Ethoxycarbonyloxy)- 1,3-cyclohexandion	80/ 1b B	112 Ether	$C_9H_{12}O_5$ (200.1)	Ber. 53.99	6.04
4c	2-(Benzylxy carbonyloxy)- 1,3-cyclohexandion	86/ 1c B	134 Ether	$C_{14}H_{14}O_5$ (262.3)	Ber. 64.12	5.38
4d	2-Benzoyloxy-5,5-dimethyl- 1,3-cyclohexandion	80/ 1e A	152 Ether	$C_{15}H_{16}O_4$ (260.2)	Ber. 69.23	6.20
4f	2-(4-Chlorbenzoyloxy)-5,5- dimethyl-1,3-cyclohexandion	85/ 1f A	231 Essigester	$C_{15}H_{15}ClO_4$ (294.7)	Ber. 61.13	5.13
4g	5,5-Dimethyl-2-(4-nitro- benzoyloxy)-1,3-cyclohexandion	87/ 1g A	256 Methanol	$C_{15}H_{15}NO_6$ (305.3)	Ber. 59.02	4.96
4h	2-(Ethoxycarbonyloxy)-5,5- dimethyl-1,3-cyclohexandion	68/ 1h B	104 Ether	$C_{11}H_{16}O_5$ (228.2)	Ber. 57.88	7.07
4i	2-(Benzylxy carbonyloxy)-5,5- dimethyl-1,3-cyclohexandion	74/ 1i B	152 Ether	$C_{16}H_{18}O_5$ (290.3)	Ber. 66.20	6.25
4j	3-(Benzoyloxy)spiro[5.5]undecan- 2,4-dion	73/ 1j A	173 Ligroin	$C_{18}H_{20}O_4$ (300.3)	Ber. 71.98	6.71
					Gef. 53.8	5.96
					Gef. 64.4	5.46
					Gef. 69.1	6.21
					Gef. 61.2	5.00
					Gef. 59.1	4.93
					Gef. 71.5	6.78

Wasser gewaschen, getrocknet und umkristallisiert. Die so hergestellten 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandione wurden teils als reine Enole, teils als Keto-Enol-Gemische erhalten.

Methode B (für Kohlensäureester): 20 mmol **1** wurden in 100 ml 1 N H₂SO₄ solange bei Raumtemp. gerührt, bis mittels DC (Chloroform/Essigester 3:2) kein Ausgangsprodukt mehr nach-

Tab. 5. Charakteristische spektroskopische Daten der 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandione 4

OH	IR (KBr), ν [cm $^{-1}$]		$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + [\text{D}_6]\text{DMSO/TMS}$), δ ^{c)}			
	C=O	O=C-C=C	CH ₃	CH ₂	OH (1H) ^{d)}	
4b ^{a)}	1755	1640, 1610, 1540 ^{b)}	1.35 (t, 3H)	2.03 (m, 2H); 2.53 (m, 4H); 4.28 (q, 2H)	10.8	
c	3100	1750	1665, 1605 ^{b)}	—	1.90 (m, 2H); 2.58 (m, 4H); 5.26 (s, 2H)	10.8
d	3140	1730	1665, 1620 ^{b)}	1.08 (s, 6H)	2.39 (s, 4H)	10.8
f ^{a)}	1745	1630, 1595, 1550 ^{b)}	1.08 (s, 6H)	2.40 (s, 4H)	10.7	
g ^{a)}	1740	1630, 1605, 1550 ^{b)}	1.08 (s, 6H)	2.41 (s, 4H)	10.8	
h ^{a)}	1755	1615, 1560	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}	
i ^{a)}	1765	1645, 1615, 1565 ^{b)}	1.04 (s, 6H)	2.37 (s, 4H); 5.26 (s, 2H)	10.9	
j ^{a)}	1755	1635, 1555 ^{b)}	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}	

^{a)} Sehr breite, unspezifische Absorption im Bereich von 2200–3300 cm $^{-1}$.

^{b)} Dominierende Absorptionsbande.

^{c)} Daten der reinen Enolformen^{f)}.

^{d)} Sehr breite OH-Signale; das ungefähre Signalzentrum ist in einzelnen Fällen nur mit Hilfe der Integrationskurve zu lokalisieren.

^{e)} In diesen Fällen wurde die reine Enolform nicht erhalten.

^{f)} Eine genaue Wiedergabe der $^1\text{H-NMR}$ -Meßwerte von **4** ist recht schwierig, weil je nach Vorbehandlung der Substanzproben unterschiedliche Keto-Enol-Gemische anfallen. Während in den reinen Enolformen (s. oben) das Enolsignal um ca. 10.8 ppm erscheint, wirkt anwesende Ketoform quasi als „Verschiebungsreagenz“ und verschiebt das OH-Signal bis etwa 7 ppm; die Methinsignale der Ketoformen in den Gemischen erscheinen bei 5.7–6.1 ppm und zeigen mit D_2O ebenfalls spontanen HD-Austausch. Alle übrigen Signale erfahren keine nennenswerte Verschiebung, jedoch tritt zu den Signalaufspaltungen zwischen Enol- und Ketoformen noch eine zusätzliche Signalaufspaltung bei der Ketoform infolge der asymmetrischen Vorzugsseßelkonformation mit äquatorialem Acyloxysubstituenten.

weisbar war. Schon ausgefallenes Reaktionsprodukt **4** wurde abgenutscht, das Filtrat mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Essigester (4mal mit je 80 ml) extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels wurde das rohe Reaktionsprodukt aus Ether umkristallisiert. Die so hergestellten 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandione **4** wurden ebenfalls als Keto-Enol-Gemische, beim Umkristallisieren aus Ether (bei –20°C) z.T. als reine Enole erhalten (Tabb. 4, 5).

aci-Reduktone 5

1) *Saure Hydrolyse der Enaminolone 2 (Methode A):* 30 mmol Enaminolon **2** (**2a, e, k**) wurden unter Stickstoff bei Raumtemp. solange gerührt, bis mittels DC (Toluol/Essigester 3:2) kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar war. Schon ausgefallenes Redukton (**5c**) wurde abgenutscht, das Filtrat bzw. die Reaktionslösung mit Ammoniumsulfat gesättigt, 5mal mit je 80 ml Essigester ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende kristalline Rückstand wurde aus Toluol (**5a, c**), CCl_4 (**5b**) oder Wasser (**5c**) umkristallisiert.

2,3-Dihydroxy-2-cyclohexen-1-on (5a): Ausb. 73%, Schmp. 114°C (Lit.⁸⁾ 114°C, Lit.⁹⁾ 112–113°C, Lit.¹⁰⁾ 112°C). – IR (KBr): Breite OH-Absorption von 3000–3500 mit Spitzen bei 3280, 3330 und 3390; 1585, 1610, 1655 cm $^{-1}$ (C=C-C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 2.03 (m, 2H, CH_2), 2.52 (t, 4H, J = 5.5 Hz, 2 CH_2), 6.75 (s, 2H, 2OH).

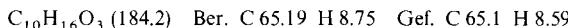
2,3-Dihydroxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (5b): Ausb. 92%, Schmp. 120°C (Lit.^{6a)} 119–120°C). – IR (KBr): Breite OH-Absorption von 3000–3500, Spitze bei 3370; 1565, 1600, 1665 cm $^{-1}$ (C=C-C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 1.12 (s, 6H, 2 CH_3), 2.40 (s, 4H, 2 CH_2), 7.24 (s, 2H, 2OH).

3,4-Dihydroxyspiro[5.5]undec-3-en-2-on (5c): Ausb. 83 %, Schmp. 147°C (Lit.^{6b}) 146°C. — IR (KBr): Breite OH-Absorption von 3000—3500, Spitze bei 3390; 1570, 1600, 1665 cm⁻¹ (C=C—C=O). — ¹H-NMR (CCl₄+10 % CDCl₃/TMS): δ = 1.50 (s, 10 H, 5CH₂), 2.42 (s, 4 H, 2CH₂), 5.53 (s, 2 H, 2OH: breites Signal, in reinem CDCl₃ nicht zu erkennen).

2) Alkalische Hydrolyse der 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandione 4 (Methode B): Zu einer Suspension von 0.5 g (14.3 mmol) 70proz. Natriumhydrid in 40 ml absol. Acetonitril wurden unter Stickstoff und Rühren zunächst 1 ml absol. Methanol, dann 7 mmol **4d, j** gegeben. Dann wurde 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde der Salzrückstand abgenutscht, mit absol. Ether gewaschen, danach in wenig Wasser gelöst und durch Ansäuern mit der berechneten Menge Essigsäure oder KHSO₄ das Redukton **5** freigesetzt; Ausbeuten um 70 %.

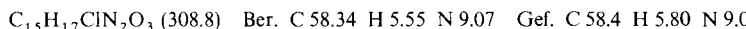
2,3-Dimethoxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (7): Zur Lösung von 1.7 g (10 mmol) 2-Methoxydimedon (**6a**) in 30 ml Methanol wurde unter Eiskühlung ein Überschuß eiskalter etherischer Diazomethanlösung¹¹⁾ gegeben. Sobald die kräftige Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde die Reaktionslösung i. Vak. eingeengt. Der blaßgelbe ölige Rückstand kristallisierte nach kurzer Zeit bei Raumtemp. und wurde aus Ether umkristallisiert; Ausb. 1.3 g (70 %) farblose Kristalle, Schmp. 65°C.

IR (KBr): 1640 (C=O), 1605 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.10 (s, 6 H, 2CH₃), 2.29 (s, 2 H, CH₂), 2.43 (s, 2 H, CH₂), 3.69 (s, 3 H, OCH₃), 4.00 (s, 3 H, OCH₃).



2-(4-Chlorphenylazo)-2-methoxy-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (8): Die Lösung von 0.50 g (3.0 mmol) 2-Methoxydimedon und 3.0 g Natriumacetat in einem Gemisch von 5 ml Methanol und 30 ml Wasser wurde bei +5°C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.68 g (3.0 mmol) 4-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluoroborat in 30 ml Wasser versetzt. Das gebildete gelbe Kupplungsprodukt **8** wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ether umkristallisiert; Ausb. 0.70 g (75 %) gelbe Kristalle, Schmp. 126°C.

IR (KBr): 1740, 1710 (C=O), 1590 cm⁻¹ (Aryl). — ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.06 (s, 3 H, CH₃), 1.20 (s, 3 H, CH₃), 2.80 (s, 2 H, CH₂), 2.86 (s, 2 H, CH₂), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 7.38—7.93 (m, 4 H, aromat. CH).



Literatur

- ¹⁾ M. Adler, K. Schank und V. Schmidt, Chem. Ber. **112**, 2314 (1979), vorstehend.
- ²⁾ H. v. Euler und B. Eistert in „Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate“, S. 242, F. Enke Verlag, Stuttgart 1957.
- ³⁾ H. Simon, G. Heubach, W. Bitterlich und H. Gleinig, Chem. Ber. **98**, 3692 (1965).
- ⁴⁾ Vgl. W. Mayer, R. Bachmann und F. Kraus, Chem. Ber. **88**, 316 (1955).
- ^{5a)} D. J. Rawlinson und G. Sosnovsky, Synthesis **1972**, 1; **1973**, 567. — ^{5b)} Vgl. K. Schank, Synthesis **1972**, 176, auf S. 182ff. — ^{5c)} D. Barrillier, Ph. Rioult und J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr. **1976**, 444.
- ^{6a)} B. Eistert, H. Elias, E. Kosch und R. Wollheim, Chem. Ber. **92**, 130 (1959). — ^{6b)} B. Eistert, G. Bock, E. Kosch und F. Spalink, Chem. Ber. **93**, 1451 (1960). — ^{6c)} M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert und G. Bock, Liebigs Ann. Chem. **690**, 125 (1965). — ^{6d)} M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. **97**, 1482 (1964). — ^{6e)} G. Hesse, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 6/1d, S. 289ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- ⁷⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- ⁸⁾ B. Pecherer, L. M. Jampolsky und H. M. Wuest, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2587 (1948).
- ⁹⁾ G. Hesse, G. Krehbiel und F. Rämisch, Liebigs Ann. Chem. **592**, 137 (1955).
- ¹⁰⁾ G. Hesse, E. Bayer und P. Thieme, Chem. Ber. **99**, 1810 (1966).
- ¹¹⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 538, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968.