

NICHT KATALYSIERTE ALDOL-ADDITIONEN  
MIT HYDRATBILDENDEN CARBONYLVERBINDUNGEN

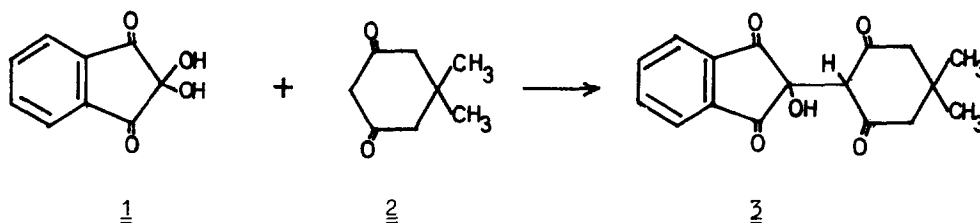
A.Schönberg und E.Singer

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 27th September 1969; received in UK for publication 2nd October 1969)

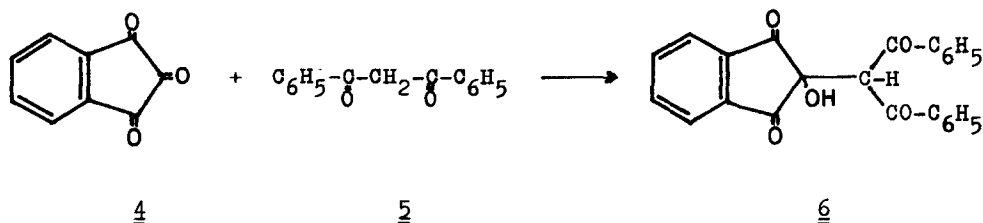
Über Aldol-Additionen, die ohne Zusatz von Basen oder Säuren verlaufen, ist sehr wenig bekannt. Wir fanden, daß solche Reaktionen bei gewissen hydratbildenden Carbonylverbindungen, wie Triketohydrinden 4 und Alloxan 7, die Regel zu sein scheinen.

Durch Umsetzung von Ninhydrin 1 mit Dimedon 2 in 0.1 n Schwefelsäure (15 Min. Rückfluß) erhielt MacFadyen<sup>1)</sup> mit 46 % Ausbeute 3, das Produkt einer Aldol-Addition von 2 an Triketohydrinden 4.



Wie wir jetzt fanden, läuft die Bildung von 3 in gereinigtem Dimethoxyäthan als Lösungsmittel bei Raumtemperatur spontan innerhalb einiger Stunden mit Ausbeuten um 75 % ohne Zusatz eines Katalysators ab. Wir nehmen an, daß in Lösung das Gleichgewicht  $\underline{4} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underline{1}$  eine Rolle spielt, und die Bildung von 3 durch Addition von 2 an das im Gleichgewicht vorhandene 4 erfolgen kann. Diese Ansicht wird gestützt durch unseren Befund, daß in absolut wasserfreien Lösungen von 4 in Dimethoxyäthan nicht nur 2, sondern auch Methylenverbindungen geringerer Acidität, wie Dibenzoylmethan 5, Acetylaceton, Acetessigester, Malonester u.s.w., bei Raum-

temperatur addiert werden, z. B.



Die wasserfreien Lösungen von 4 in Dimethoxyäthan stellten wir durch Entwässern von entsprechenden Ninhydrin-Lösungen mittels Molekularsieb 3 Å<sup>2</sup>) her. Als Beispiel für eine solche Aldol-Addition sei hier die Darstellung von 6 beschrieben.

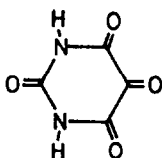
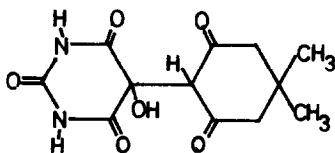
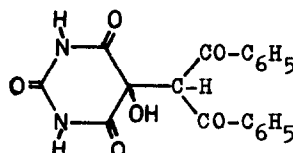
0.02 Mol (3.56 g) Ninhydrin 1 wurden in 40 ccm Dimethoxyäthan gelöst, und die Lösung mit ca 50 g Molekularsieb 3 Å<sup>2</sup>) versetzt. Zu der nach 25 Min. rotvioletten Lösung gab man nach 1.5 Stdn. 0.02 Mol (4.48 g) Dibenzoylmethan 5. Schon nach 5 Min. hellte sich die Lösung auf. Nach 3 Tagen befanden sich in der rötlichen Lösung farblose Kristalle. Man filtrierte, brachte das Filtrat im Vak. zur Trockne und kristallisierte die vereinigten Rückstände aus Toluol um. Farblose Kristalle vom Schmp. 176–178°, Ausbeute 5.78 g (75 %).

Wir möchten ausdrücklich darauf hinweisen, daß die Bildung von 6 auch mit Lösungen von 4 erfolgt, die vom Molekularsieb durch Filtration getrennt wurden. Eine katalytische Wirkung des Molekularsiebes scheidet daher aus. Mit der für 6 vorgeschlagenen Konstitution stehen die Analysenwerte, das IR-Spektrum (KBr:  $\nu_{\text{OH}}$  = etwa 3000 bis 3500/cm, breit;  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1728, um 1600/cm), das Massenspektrum ( $m/e$  384 Molekülpeak und  $m/e$  366 M-H<sub>2</sub>O) und die Farblosigkeit in Einklang.

Die Hydrolyse von 6 in verdünnter wässrig-äthanolischer Salzsäure verläuft in der Siedehitze nur langsam und liefert 5 und 1. Nach 12 Stdn. konnten 38 % 5 und 55 % Ausgangsmaterial isoliert werden. Dieser Befund schließt Halbketal-Strukturen, etwa durch die Addition einer enolischen Hydroxylgruppe von 5 an 4, für die Verbindung 6 aus.

Derartige Aldol-Additionen von Methylenverbindungen der angeführten Art lassen sich auch mit Alloxan 7 durchführen. Hier liegt schon eine soeben publizierte Beobachtung von B. Eistert und P. Donath<sup>3)</sup> über die aldol-artige Addition von Diazoessigsäureäthylester an Alloxan vor.

Wir erhielten aus handelsüblichem Alloxan-hydrat in Dimethoxyäthan mit Molekularsieb 3 Å und Dimedon 2 die Verbindung 8 in farblosen Kristallen vom Schmp. 217° u. Z. (95 %). Mit Dibenzoylmethan 5 entstand 9 (farblose Kristalle vom Schmp. 220-221° u. Z., 80 %). 9 kristallisiert aus Dimethoxyäthan mit einem Mol Lösungsmittel.

789

Mit den für 8 und 9 vorgeschlagenen Strukturen stehen die Analysenwerte (8 : C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 9 : C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) und die IR-Spektren in KBr in Einklang.

Über experimentelle Einzelheiten, weitere Aldol-Additionen an 4 bzw. 7 sowie über unsere Versuche mit anderen Carbonylverbindungen, die Hydrate bilden, werden wir in einer zusammenfassenden Arbeit ausführlich berichten.

#### Literatur

- 1) Douglas A. MacFadyen, J. Biol. Chem. 186, 1 (1950)
- 2) Molekularsieb 3 Å, Produkt der Firma Merck, Darmstadt
- 3) B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. 102, 1725 (1969)