

# NICHT KATALYSIERTE ALDOL-ADDITIONEN MIT HYDRATBILDENDEN CARBONYLVERBINDUNGEN

A. Schönberg und E. Singer

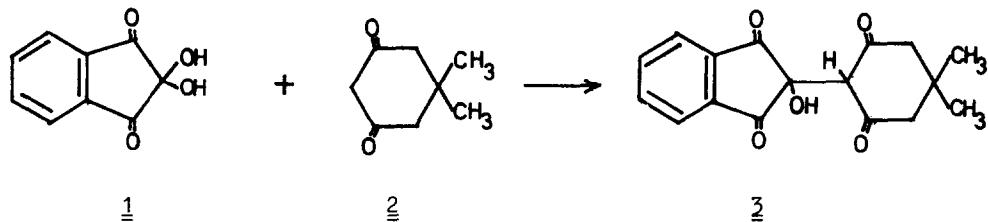
Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

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

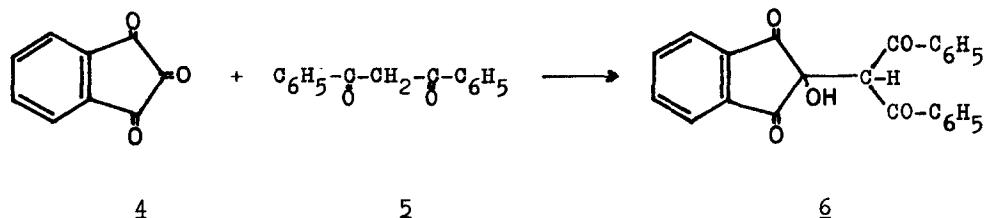
Über Aldol-Additionen, die ohne Zusatz von Basen oder Säuren verlaufen, ist sehr wenig bekannt. Wir fanden, daß solche Reaktionen bei gewissen hydratbildenden Carbonylverbindungen, wie Triketohydrinden 4 und Alloxan 7, die Regel zu sein scheinen.

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  $\underline{4} + H_2O \rightleftharpoons \underline{1}$  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  $3 \text{ \AA}^2$ ) her. Als Beispiel für eine solche Aldol-Addition sei hier die Darstellung von 6 beschrieben.

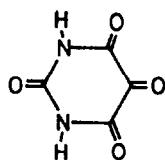
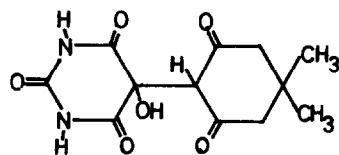
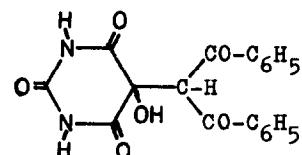
0.02 Mol (3.56 g) Ninhydrin 1 wurden in 40 ccm Dimethoxyäthan gelöst, und die Lösung mit ca 50 g Molekularsieb  $3 \text{ \AA}^2$ ) versetzt. Zu der nach 25 Min. rotvioletten Lösung gab man nach 1.5 Stdn. 0.02 Mol (4.48 g) Dibenzoylmethan 5. Schon nach 5 Min. hellte sich die Lösung auf. Nach 3 Tagen 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.  $176\text{--}178^\circ$ , 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  $\text{M-H}_2\text{O}$ ) 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 8 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)