

## Notiz zum Mechanismus der Japp-Klingemann-Reaktion von 1,3-Dialdehyden<sup>1)</sup>

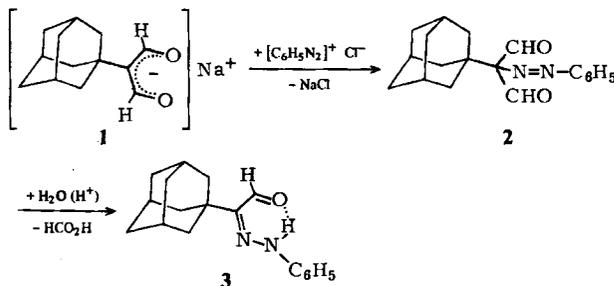
Christian Reichardt\* und Ernst-Ulrich Würthwein

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 15. März 1976

Die von Japp und Klingemann beschriebene Arylhydrazon-Darstellung durch Umsetzung aromatischer Diazoniumsalze mit 2-substituierten 1,3-Diketonen und 3-Ketocarbonsäureestern in alkalischer Lösung<sup>2,3)</sup> führt beim Einsatz 2-substituierter Malonaldehyde bzw. deren Salze nach hydrolytischer Abspaltung einer Formylgruppe zu 1-substituierten Glyoxal-1-phenylhydrazonen<sup>4–8)</sup>, deren Feinstruktur in Lösung mittels spektroskopischer Untersuchungen eindeutig festgelegt werden konnte<sup>9)</sup>.

Die durch eine Kupplungsreaktion von Diazoniumsalz und 1,3-Dicarbonylverbindung primär gebildete Azoverbindung verliert unter den zumeist alkalischen Reaktionsbedingungen durch Hydrolyse in der Regel sofort einen Acylrest unter Bildung des Phenylhydrazons einer 1,2-Dicarbonylverbindung und konnte bei 1,3-Diketonen und 3-Ketocarbonsäureestern nur in wenigen Fällen<sup>9)</sup>, bei 1,3-Dialdehyden dagegen noch nie isoliert werden.



- <sup>1)</sup> 24. Mitteil. über Synthesen mit substituierten Malonaldehyden. – 23. Mitteil.: R. Allmann, T. Debaerdemaeker, A.-R. Ferwanah, W. Preßler und C. Reichardt, Chem. Ber. 109, 3005 (1976).
- <sup>2)</sup> F. R. Japp und F. Klingemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 2942, 3284, 3398 (1887); 21, 549 (1888); Liebigs Ann. Chem. 247, 190 (1888); J. Chem. Soc. 53, 519 (1888).
- <sup>3)</sup> Neuere Übersichten über die Japp-Klingemann-Reaktion: <sup>3a)</sup> R. R. Phillips, Org. React. 10, 143 (1959). – <sup>3b)</sup> E. Enders in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Bd. X/3, S. 486, 523 und 527; G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965. – <sup>3c)</sup> K. Schank in F. Korte, Medicum Chemicum, Bd. 6, S. 197, 202 und 203, G. Thieme Verlag, Stuttgart, und Academic Press, New York 1974.
- <sup>4)</sup> W. Dieckmann und L. Platz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 2986 (1905): Chlormalonaldehyd.
- <sup>5)</sup> Bayer AG, Leverkusen (Erf. W. Draber, K. H. Büchel, I. Hammann und G. Unterstenhöfer), Südafrik. Pat. 6903968 (1970) [C. A. 73, 45 130r (1970)]: Brom- und Chlormalonaldehyd.
- <sup>6)</sup> M. O. Lozinskij und A. A. Gerškovič, Ž. Org. Chim. 8, 785 (1972) (Russ.); J. Org. Chem. USSR 8, 795 (1972) (Engl.) [C. A. 77, 19 303n (1972)]: Brom- und Chlormalonaldehyd.
- <sup>7)</sup> Ju. V. Maksimov, S. M. Kvitko und V. V. Perekalin, Ž. Org. Chim. 8, 332 (1972) (Russ.); J. Org. Chem. USSR 8, 331 (1972) (Engl.) [C. A. 76, 126 544t (1972)]: Nitromalonaldehyd.
- <sup>8)</sup> C. Reichardt und K. Halbritter, Chem. Ber. 106, 1661 (1973): Fluormalonaldehyd.
- <sup>9)</sup> Eine tabellarische Aufzählung der durch Umsetzung von Aryldiazoniumsalzen mit 2-substituierten 1,3-Dicarbonylverbindungen primär entstehenden und isolierten aromatisch-aliphatischen Azoverbindungen findet man nebst Literaturangaben bei E. Enders<sup>3b)</sup>, S. 486.

Bei der *Japp-Klingemann*-Spaltung des 1-Adamantylmalonaldehyds<sup>10)</sup> konnte jetzt erstmals in der Reihe der 1,3-Dialdehyde das primäre Kupplungsprodukt **2** in Substanz isoliert werden.

Setzt man das Natriumsalz **1**<sup>10)</sup> bei 0°C mit Benzoldiazoniumchlorid um, so kann mit 67proz. Ausbeute eine hellgelbe Substanz isoliert werden, die sich, bei 110°C beginnend, bei 120–124°C unter heftiger CO-Entwicklung zersetzt und der nach den Spektren (IR:  $\nu(\text{CO})$  1732, 1712  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR: zwei CHO bei 9.8 ppm; UV:  $\lambda_{\text{max}} = 284$  nm) die Konstitution **2** eines 2-(1-Adamantyl)-2-(phenylazo)malonaldehyds zukommen muß. Die ungewöhnliche Stabilität des als Feststoff monatelang haltbaren **2** wird offensichtlich durch die sterische Abschirmung der Formylgruppen durch den sperrigen Adamantylrest gegenüber einem nucleophilen Angriff hervorgerufen.

Führt man die gleiche Reaktion unter weniger milden Bedingungen durch, indem man nach der Kupplungsreaktion unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure auf 50°C erwärmt (oder isoliertes **2** diesen Reaktionsbedingungen unterwirft), so erhält man unmittelbar als Endprodukt der *Japp-Klingemann*-Spaltung das 1-(1-Adamantyl)glyoxal-1-phenylhydrazon (**3**) in 86proz. Ausbeute.

Die Konstitution **3** ergibt sich ebenfalls aus den Spektren. Im Gegensatz zum *Japp-Klingemann*-Spaltungsprodukt der Halogenmalonaldehyde<sup>8)</sup> liegt **3** nach Ausweis seiner spektroskopischen Eigenschaften in Lösung nicht in der offenen (*E*)-Form vor, sondern in der angegebenen chelatisierten (*Z*)-Form mit intramolekularer N–H···O-Wasserstoffbrücke. Das längstwellige UV/Vis-Absorptionsmaximum ist mit 383 nm um mehr als 50 nm gegenüber dem der entsprechenden Halogenmalonaldehydprodukte mit nachgewiesener offener Struktur bathochrom verschoben. Das Fehlen einer CH–OH-Kopplung im <sup>1</sup>H-NMR-Signal der CHO-Gruppe und dessen Lage bei 9.64 ppm von **3** weisen auf ein NH-Tautomeres hin; die Lage des NH-Signals bei 13.68 ppm ist konzentrationsunabhängig.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop; Elementaranalysen: Analytik-ServiceLabor des Fachbereichs Chemie, Marburg; IR-Spektren: Beckman IR-20 A; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian HA 100 und XL 100; UV/Vis-Spektren: Beckman DK-2A und Acta III.

2-(1-Adamantyl)-2-(phenylazo)malonaldehyd (**2**): Eine Diazoniumsalzlösung, bereitet aus 0.13 g (1.0 mmol) Aniliniumhydrochlorid in 1.5 ml 1 N HCl und 0.070 g (1.0 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser, wurde bei 0°C zu einer Lösung von 0.21 g (1.0 mmol) (1-Adamantyl)malonaldehyd in 2 ml Ethanol und 0.5 ml 2 N NaOH getropft. Dabei fiel eine hellgelbe, feinkristalline Substanz aus, während wenig rotes Öl (Verbindung **3**) an der Kolbenwand hängen blieb. Nach 30 min Rühren bei 0°C wurden 60 ml Wasser hinzugefügt, der Niederschlag abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet; Rohausb. 67%. Nach raschem (!) Umkristallisieren aus Petroläther (Siedebereich 40–60°C) erhielt man gelb- bis orangefarbene Kristalle, die bei 110°C beginnen, CO zu entwickeln und bei 120–124°C unter heftiger Gasentwicklung schmelzen.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.6–2.3 (m, Adamantyl-H), 7.3–7.8 (m, Phenyl-H) und 9.8 ppm (s, CHO) im Intensitätsverhältnis 15 : 5 : 2. – IR (KBr): 2900 (C–H), 1732 und 1712  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV/Vis (CCl<sub>4</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 284$  nm ( $\epsilon$  nicht meßbar, weil wenig entstehendes **3** die Messung stört).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (310.4) Ber. C 73.52 H 7.15 N 9.02 Gef. C 73.81 H 7.23 N 8.75

1-(1-Adamantyl)glyoxal-1-phenylhydrazon (**3**): Eine ethanolisch-wäßrige Lösung des (1-Adamantyl)malonaldehyd-Natriumsalzes wurde wie vorstehend beschrieben bei 0°C mit einer wäßrigen Lösung von Phenyl Diazoniumchlorid umgesetzt. Nach 30 min Rühren bei 0°C setzte man 3 Tropfen

<sup>10)</sup> C. Reichardt und E.-U. Würthwein, *Synthesis* 1973, 604.

2 N HCl zu und erwärmte 30 min auf ca. 50 °C. Dabei wandelte sich der anfangs ausgefallene hellgelbe Niederschlag vollständig in ein rotes Öl um. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden getrocknet und der Ether abdestilliert. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, über eine kurze Säule mit Kieselgel S filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem verbleibenden Öl schieden sich innerhalb von 3 d 0.24 g (86%) rote Kristalle ab, aus Petrolether (Siedebereich 40–60 °C) kleine prismatische rote Balken vom Schmp. 70 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.6–2.3 (m, Adamantyl-H), 6.8–7.4 (m, Phenyl-H), 9.64 (s, CHO) und 13.68 (s, breit, NH) im Intensitätsverhältnis 15 : 5 : 1 : 1. – IR (KBr): 2910 (C–H), 1640 (C=O), 1595 und 1515 cm<sup>-1</sup>. – UV/Vis (CCl<sub>4</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 383 nm (4.16).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (282.4) Ber. C 76.56 H 7.85 N 9.92 Gef. C 76.80 H 7.71 N 9.71

[104/76]