

## Notiz zur Darstellung von Tropolon-5-aldehyden<sup>1)</sup>

VON GUNTHER FISCHER<sup>2)</sup>, KARL-HEINZ MELZER<sup>3)</sup> und MANFRED MÜHLSTÄDT

### Inhaltsübersicht

3,7-Dibromtropolon wird durch Umsetzung mit Formaldehyd und Piperidin und anschließende Oxydation der MANNICH-Base mit  $\text{KMnO}_4$  in die 5-Formylverbindung umgewandelt.

Zur Darstellung von Tropolonaldehyden wurden die Oxydation von Hydroxymethylverbindungen mit aktivem Mangandioxid<sup>4)</sup>, die Oxydation von Methylderivaten mit Selendioxyd<sup>5)</sup>, die Umsetzung von Styrylverbindungen mit Natriumperjodat und katalytischen Mengen Osmiumtetroxyd<sup>6)</sup> und die REIMER-TIEMANN-Reaktion<sup>7)</sup> beschrieben. Da die letztere Reaktion nur sehr geringe Ausbeuten liefert, kommt besseren Verfahren zur direkten Einführung der Formylgruppe in Tropolone besondere Bedeutung zu.

In den letzten Jahren berichteten SETO und OGURA<sup>8)9)</sup> über zwei aussichtsreiche Synthesen 3,7-disubstituierter Tropolon-5-aldehyde (III). Sie setzten 3-Brom-7-isopropyl- (Ia) sowie 3,7-Dibromtropolon (Ib) nach MANNICH zu den entsprechenden 5-Piperidinomethyl- oder 5-Morpholinomethylverbindungen (Typ II) um. (Bei freier 3- und 7-Stellung würde die MANNICH-Reaktion auch dort angreifen.) Anschließend führten sie die MANNICH-Basen über Acetoxymethyl- und Hydroxymethylverbindung<sup>8)</sup> oder über Acetoxy-

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarbeit KARL-HEINZ MELZER, Leipzig 1964.

<sup>2)</sup> Neue Anschrift: VEB Filmfabrik Wolfen, Abt. FE Fotochemie, Wolfen, Kr. Bitterfeld.

<sup>3)</sup> VEB Stickstoffwerk Piesteritz.

<sup>4)</sup> E. SEBE u. S. MATSUMOTO, Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. I **38**, 308 (1954); C. A. **50**, 2530 (1956).

<sup>5)</sup> R. D. HAWORTH u. J. D. HOBSON, J. chem. Soc. (London) **1951**, 561.

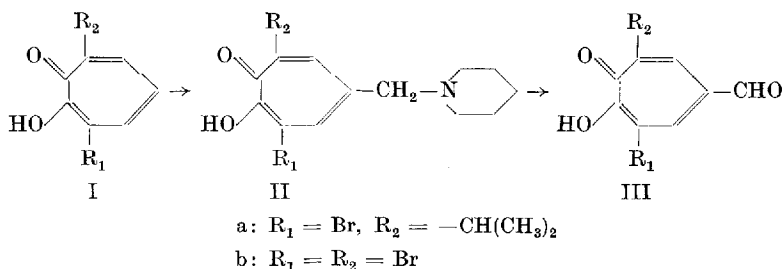
<sup>6)</sup> D. S. TARBELL, K. I. H. WILLIAMS u. E. J. SEHM, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3443 (1959).

<sup>7)</sup> J. W. COOK, R. A. RAPHAEL u. A. I. SCOTT, J. chem. Soc. (London) **1952**, 4416.

<sup>8)</sup> S. SETO u. K. OGURA, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 493 (1959); C. A. **54**, 5598 (1960).

<sup>9)</sup> K. OGURA, *ibid.* **35**, 420 (1962); C. A. **57**, 7166 (1962).

methylderivat, Brommethylderivat, Pyridiniumsalz und Nitron<sup>9)</sup> in IIIb bzw. IIIa über.



Um diese drei- bzw. fünfstufige Synthese abzukürzen, versuchten wir, die MANNICH-Base II b direkt zum Aldehyd III b zu oxydieren.

Beispiele für die Oxydation von MANNICH-Basen zu Aldehyden finden sich in der Literatur u. W. nur vereinzelt. So konnte FRITSCH<sup>10)</sup> bei der Einwirkung von Chromsäure auf N-[p-Methoxy-benzyl]-anilin Anisaldehyd isolieren; MÜHLSTÄDT, TREIBS und MOHR<sup>11)</sup> oxydierten MANNICH-Basen des Azulens mit Kaliumpermanganat zu Azulenaldehyden. Auch die Anwendung der SOMMELET-Reaktion führt u. U. zum Ziel, so bei den MANNICH-Basen von Indol, 2-substituierten Indolen und Phenolen<sup>12)</sup> sowie 7-Azaindol<sup>13)</sup>. Die Oxydation einer Chinol-MANNICH-Base mit Chromsäure beschrieben kürzlich CAMERON, SCOTT und TODD<sup>14)</sup>; aus 2,3-Dimethyl-5,6-bis-[piperidinomethyl]-hydrochinon erhielten sie 3,6-Dihydroxy-4,5-dimethylphthalaldehyd.

Die Oxydation der MANNICH-Base II b mit aktivem Mangandioxid ergab erst nach sehr langen Reaktionszeiten (hundertstündiges Schütteln bei Raumtemperatur in Aceton) Spuren Aldehyd, der sich als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachweisen ließ. Kaliumpermanganat führt im allgemeinen zum Abbau des Tropolonringes und wird deshalb zur Strukturaufklärung benutzt<sup>15)</sup>. Bei der Oxydation der MANNICH-Base II b mit Kaliumpermanganat in Aceton ließen sich jedoch unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen<sup>11)</sup> etwa 15% 3,7-Dibromtropolon-5-aldehyd (III b) isolieren und identifizieren. Die Aldehydausbeute lag bei unseren Versuchen etwa so hoch wie bei den erwähnten Azulverbindungen<sup>11)</sup>; sie dürfte sich jedoch noch steigern lassen. Ein Teil des Materials geht offenbar durch Ringspaltung verloren. Zum Vergleich wurde III b aus II b auch auf dem für III a beschriebenen fünfstufigen Weg<sup>9)</sup> dargestellt.

<sup>10)</sup> P. FRITSCH, Liebigs Ann. Chem. **315**, 138 (1901).

<sup>11)</sup> M. MÜHLSTÄDT, W. TREIBS u. J. MOHR, Chem. Ber. **94**, 808 (1961).

<sup>12)</sup> H. R. SNYDER, SAMBASIVA SWAMINATHAN u. H. J. SEMS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5110 (1952).

<sup>13)</sup> M. M. ROBISON u. B. L. ROBISON, *ibid.* **77**, 457 (1955).

<sup>14)</sup> D. W. CAMERON, P. M. SCOTT u. Lord TODD, J. chem. Soc. (London) **1964**, 42.

<sup>15)</sup> Überblick: T. NOZOE in D. GINSBURG, „Non-Benzenoid Aromatic Compounds“ (New York/London 1959), S. 389.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach BOETIUS bestimmt (korr. Werte). Die UV-Spektren wurden mit dem Universal-Spektralphotometer USP-2, die IR-Spektren mit dem ZEISS-Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 aufgenommen.

#### 3,7-Dibrom-5-piperidinomethyltropolon (IIb)

IIb wird aus 3-Bromtropolon, das bei der Tropolonsynthese nach COOK<sup>16)</sup> als Zwischenprodukt anfällt, durch Bromieren zu 3,7-Dibromtropolon (Ib)<sup>17)</sup> und Reaktion mit Piperidin und Formalin<sup>18)</sup> dargestellt.

Ausbeute: 98% d. Th. (auf Ib bezogen); aus Methanol/Äther gelbe Nadeln vom Schmp. 180–182° (Zers.) [Lit.<sup>18)</sup> 190° (Zers.)]; UV-Spektrum (Methanol):  $\lambda_{\max} = 270$  (lg  $\epsilon = 4,28$ ), 353 nm (3,97).

#### 3,7-Dibromtropolon-5-aldehyd (IIIb)

##### a) Durch Oxydation von IIb

4 g (10,6 mMol) gut gereinigte MANNICH-Base IIb werden in 500 ml Aceton (über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, mit KMnO<sub>4</sub> gekocht und destilliert) gelöst. Unter Rühren tropft man innerhalb von 3 Stunden die Lösung von 1,6 g (10 mMol) KMnO<sub>4</sub> in 500 ml reinem Aceton zu. Nach 2 Stunden saugt man den Niederschlag ab und extrahiert aus ihm das Mn-Salz von IIIb 24 Stunden lang im SOXHLET-Apparat mit Aceton. Der Extrakt wird zur Trockne eingedampft, mit 6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Waschen und Trocknen scheiden sich beim Eindunsten der Benzollösung gelbliche Kristalle ab.

Ausbeute: 500 mg (15,3% d. Th.); nach Umkristallisieren aus Methanol, dann Essigester Schmp. 172° [Lit.<sup>9)</sup> 175–176°]; IR-Spektrum (KBr):  $\nu_{C=O}$  1690 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (308,0)      ber.: C 31,20; H 1,31;  
gef.: C 30,74; H 1,92.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: aus Essigester rote Nadeln vom Schmp. 255° [Lit.<sup>8)</sup> 257 bis 258°].

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (488,1)      ber.: N 11,48;  
gef.: N 11,25.

b) Analog zur Darstellung des 3-Brom-7-isopropyltropolon-5-aldehyds (IIIa) nach OGURA<sup>9)</sup> aus IIb über 3,7-Dibrom-5-acetoxymethyl<sup>9)</sup> und -5-brommethyltropolon<sup>18)</sup>, [3,7-Dibromtropolonyl-(5)-methyl]-pyridiniumbromid und [3,7-Dibromtropolonyl-(5)-methyl]-N-[p-dimethylaminophenyl]-nitron:

Schmp. und Misch-Schmp. mit einer nach a) bereiteten Probe: 172–173°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 256°.

<sup>16)</sup> J. W. COOK u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) **1951**, 503.

<sup>17)</sup> J. W. COOK, A. R. M. GIBB u. R. A. RAPHAEL, *ibid.* **1951**, 2244.

<sup>18)</sup> S. SETO u. K. OGURA, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 1118 (1959); C. A. **54**, 19626 (1960).

Herrn Dr. R. BORSDORF danken wir für die Aufnahme der Spektren, Herrn R. MARTIN für die Anfertigung der Mikroanalysen, dem Sensibilisierungs-Technikum des VEB Filmfabrik Wolfen für die Überlassung von Ausgangsmaterial.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1965.