

Umsetzungen einiger Ketimine mit Meldrumsäure, Dimedon, Indandion-(1,3) und Perinaphthindandion-(1,3)

(Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 16. Mitt.;
Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 3. Mitt.)

Von

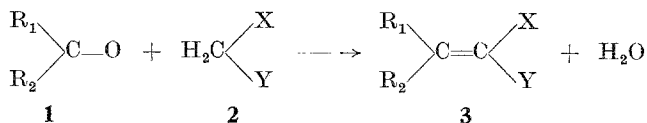
G. A. Bihlmayer, F. J. Kunz und O. E. Polansky

Lehrkanzel für Theoretische Organische Chemie an der Universität Wien

(Eingegangen am 20. Mai 1966)

Es werden siebzehn neue, durch Kondensation von Meldrumsäure, Dimedon, Indandion-(1,3) und Perinaphthindandion-(1,3) mit Alkyl-aryl- bzw. Diarylketiminen hergestellte Verbindungen beschrieben.

In einer Reihe von Arbeiten¹ wurde die Lewissäurenatur entsprechend substituierter Äthylene des Typs $R_1R_2C=CXY$ erkannt. X und Y sind Substituenten mit starken Elektronenacceptoreigenschaften, R_1 und R_2 Alkyl- oder Arylgruppen oder ein H-Atom. Zahlreiche Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden mit Hilfe der *Knoevenagel*-Reaktion

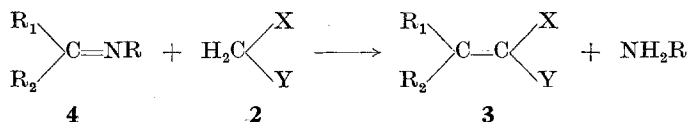


aus geeigneten Carbonyl-Komponenten und Verbindungen mit aktiver Methylengruppe synthetisiert. Diese Reaktion kann durch zu geringe Reaktivität der Carbonyl- oder/und der Methylenverbindung verzögert werden bzw. ausbleiben.

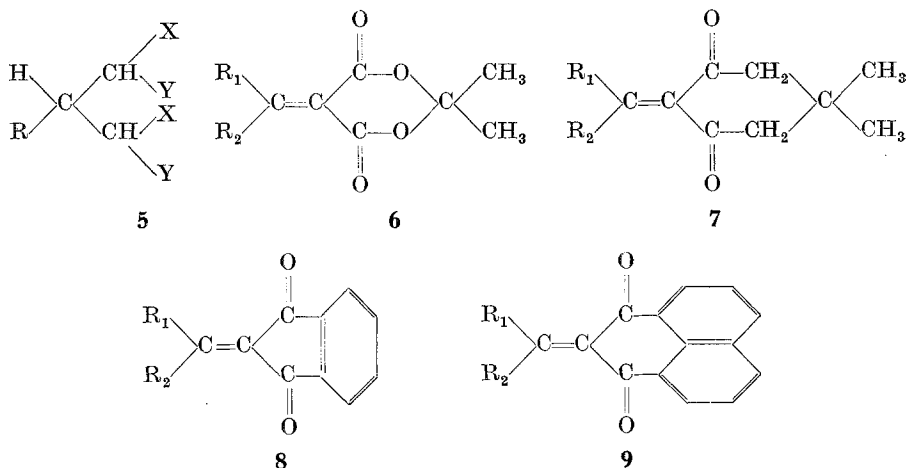
Bei den Carbonylverbindungen sind es vor allem die Ketone, besonders die Alkyl-aryl- und Diarylketone, welche eine zu geringe Reaktivität besitzen. Die Darstellung der Verbindungen des Typs **3** gelingt jedoch auch in diesem Falle, wenn man anstelle der Ketone die entsprechenden

¹ G. Adametz, J. Svoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **92**, 802 (1961); P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Tetrahedron, im Druck.

Ketimine einsetzt². Diese liefern unter Ammoniak- oder Aminabspaltung die gewünschten Verbindungen gemäß



Meldrumsäure (= 2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan) und Indandion-(1,3) geben unter geeigneten Bedingungen in verhältnismäßig glatter Reaktion mit Aldehyden die gewünschten ungesättigten Verbindungen³; vom Dimedon und Perinaphthindandion-(1,3) ist bekannt, daß unter derartigen Bedingungen 2 Mole mit 1 Mol Aldehyd reagieren und Bisprodukte des Typs 5 in guter Ausbeute liefern⁴. Mit Alkyl-aryl- und Diarylketonen reagieren aber diese Methylenverbindungen nicht und wir verwendeten daher die freien Ketimine $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$, um Verbindungen der Typen 6—9 zu synthetisieren.



Die Alkyl-aryl-Ketimine, welche im allgemeinen reaktionsfähiger sind als die Diaryl-Ketimine, konnten wir mit allen vier Methylenverbindungen umsetzen, die Diaryl-Ketimine reagierten nur mit Meldrum-

² G. Charles, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 1559.

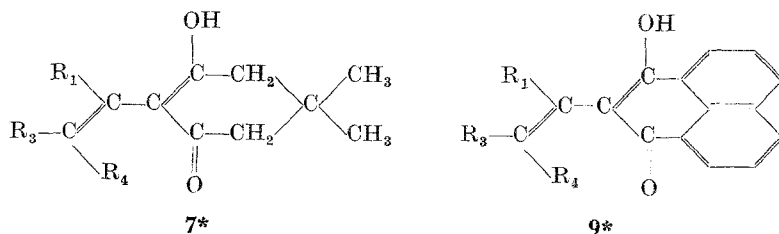
³ W. Wislicenus und A. Kötzle, Ann. Chem. **252**, 72 (1889); A. Arens, B. Arens und G. Vanags, Dokl. Akad. Nauk SSSR **135**, 320 (1960); Chem. Abstr. **55**, 11374 g; P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 53 (1964).

⁴ D. Vorländer und O. Strauss, Ann. Chem. **309**, 379 (1899); D. Vorländer und F. Kalkow, l. c. **309**, 370 (1899); G. Errera und A. Cuffaro, Gazz. chim. ital. **41**, II, 812 (1911); A. I. Vogel, Textbook Pract. Org. Chem. (Longmans, 1951), 330.

säure und Indandion-(1,3). Störend wirkte bei unseren Umsetzungen das freiwerdende Ammoniak, welches mit Meldrumsäure und Indandion-(1,3) ein Ammoniumsalz⁵ und mit Dimedon ein Monoimin⁶ bilden kann und dadurch die Ausbeute an dem gewünschten Kondensationsprodukt vermindert. Um die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches möglichst einfach zu halten und um nicht die etwaige Bildung von Bisprodukten zu fördern, wurde auch in diesen Fällen nicht vom Umsatz 1 : 1 abgegangen, sondern die Ammoniakkonzentration in der Reaktionsmischung durch Einleiten von trockenem Stickstoff möglichst gering gehalten.

Von den verschiedenen Methoden zur Darstellung freier Ketimine wählten wir jene von *Pikard* und *Tolbert*⁷, welche aus Benzotrinitril und der entsprechenden Grignard-Verbindung nach der *Blaiseschen* Reaktion⁸ einen Phenonimin-Mg-Komplex liefert, dessen Zersetzung mit absolutem Methanol zum freien Ketimin führt. Freie Ketimine werden zumeist rasch hydrolysiert; besitzen sie beweglichen Wasserstoff am α -C-Atom, so kommt es bereits bei Zimmertemperatur leicht zur Selbstkondensation unter Bildung eines Ketisoketimins. Wir haben daher nur das Benzophenonimin in reiner Form isoliert, bei den Alkyl-aryl-Ketiminen aber die Lösung des rohen Ketimins weiterverarbeitet. Die auf diesem Weg dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 angeführt.

Während die Umsetzungen mit Meldrumsäure bzw. mit Indandion-(1,3) fast ausschließlich zu den Kondensationsprodukten **6** bzw. **8** führen, liegen die Derivate des Dimedons und des Perinaphthindandions-(1,3) ausschließlich in den Enolformen vor:



Für das 2-(Phenyl-isopropyl-methylen)-indandion-(1,3) (**8c**) folgt aus dem NMR-Spektrum ein Enolgehalt von etwa 30—35 Mol% in gesättigter CCl_4 -Lösung.

Die Strukturen der in Tab. 1 angeführten Produkte stehen mit den IR- und NMR-Spektren in Einklang. Die Ergebnisse der Elementar-

⁵ *B. Eistert* und *F. Geiss*, Chem. Ber. **94**, 929 (1961).

⁶ *P. Haas*, J. Chem. Soc. [London] **89**, 191 (1906).

⁷ *P. L. Pikard* und *T. L. Tolbert*, J. Org. Chem. **26**, 4886 (1961).

⁸ *E. E. Blaise*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **132**, 38 (1901), **133**, 299 (1901).

analyse zeigen die normalen experimentellen Fehler; lediglich bei den Verbindungen **6b**, **7*c** und **9*c** liegen die experimentell gefundenen C-Gehalte um etwa 1% tiefer als die berechneten.

Tabelle 1

Verbindung	Schmp., (°C)	Ausb., % d.Th.	umkrist. aus	Farbe
6 a R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₂ = C ₂ H ₅ —	100,0—101,5	38	EtOH	weiß
6 b R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₂ = n-C ₃ H ₇ —	93—94	44	EtOH	weiß
6 c R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₂ = i-C ₃ H ₇ —	138,5—139	48	EtOH	weiß
6 d R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₂ = n-C ₄ H ₉ —	108—109	(n. best.)	EtOH	weiß
6 e R ₁ = R ₂ = C ₆ H ₅ —	201—202	50	EtOH	weiß
6 f $\left. \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right\} C- = \text{Fluorenyliden}$ 156—158		55	EtOH	gelb
7* a R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₃ = CH ₃ — R ₄ = H	151—155	50	CHCl ₃	weiß
7* b R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₃ = C ₂ H ₅ — R ₄ = H	112—116	74	CCl ₄	weiß
7* c R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₃ = R ₄ = CH ₃ —	127—132	69	Aceton	weiß
8 a R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₂ = C ₂ H ₅ —	77,5—78,5	32	EtOH	gelb
8 b R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₂ = n-C ₃ H ₇ —	99—100,5	53	EtOH	gelb
8 c** R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₂ = i-C ₃ H ₇ —	98—101	56,5	EtOH	gelb
8 d R ₁ = R ₂ = C ₆ H ₅ —	169	77	(i-Pr) ₂ O	gelb
8 e $\left. \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right\} C= = \text{Fluor-} \\ \text{enyliden}$ 192		ca. 70***	Benzol/ Petroläther (Sublimation)	rot gelb
9 a* R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₃ = CH ₃ — R ₄ = H	194—198	72		
9 b* R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₃ = C ₂ H ₅ — R ₄ = H	123—126	47	(Sublimation)	gelb
9 c* R ₁ = C ₆ H ₅ — R ₃ = n-C ₃ H ₇ — R ₄ = H	163—167	65	(Sublimation)	gelb

* Verbindung liegt in Enolform vor.

** In gesätt. CCl₄-Lösung etwa 30—35 Molprozent Enol.

*** Siehe exper. Teil.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Apparat nach *Kojler* bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit dem Infracord 237 der Fa. Perkin-Elmer gemessen; zur Untersuchung gelangten entweder KBr-Preßlinge oder etwa 1proz. Lösungen in CCl_4 , CHCl_3 und CHBr_3 . Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A-60A der Fa. Varian aufgenommen; zur Untersuchung gelangten gesättigte Lösungen in CCl_4 oder CDCl_3 ; Tetramethylsilan diente als innerer Standard.

1. Ausgangssubstanzen

Meldrumsäure (**9**), Dimedon (**10**), Indandion-1,3 (**11**), Perinaphthindandion-1,3 (**12**) und Fluorenonimin (**13**) wurden nach den Angaben der Literatur hergestellt. Bei der Aufarbeitung der nach *Pikard* und *Tolbert*⁷ synthetisierten freien Ketimine wurde jedoch wie folgt verfahren:

Die Mischung aus Imin, Mg-Salzen, Äther und Methanol, welche unmittelbar nach der Zersetzung des Ketimin-Mg-Komplexes vorliegt, wird abfiltriert, der Rückstand mit einer Mischung aus absol. Äther und absol. Methanol gewaschen und die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer bei möglichst tiefer Temperatur eingeeengt. Das zurückbleibende rohe Imin wird in absol. CHCl_3 aufgenommen und von restlichen Mg-Salzen abfiltriert. In dieser Form sind die Ketimine einige Tage in der Kälte ohne größere Verluste haltbar und können zur Kondensation eingesetzt werden.

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für **6**, **7*** und **8**

In einem 250 ml Rundkolben mit Gaseinleitrohr, Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter wurden 0,05 Mole der Methylenkomponente in 100—150 ml Lösungsmittel (**6**: absol. Benzol; **7***, **8**: absol. CHCl_3) in der Hitze gelöst. Unter gutem Rühren und Kochen am Rückfluß wurden ca. 0,05 Mole Imin (in Form der oben angegebenen Lösung) innerhalb von 30 Min. zugetropft und gleichzeitig trock. N_2 eingeleitet, anschließend so lange (3—7 Stdn.) unter Rückfluß gekocht, bis die anfangs heftige NH_3 -Entwicklung beendet war. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das zurückbleibende gelbrote Öl mit wenig Äther oder Petroläther (*P.Ä.*) versetzt und abgekühlt. Dabei fielen weiße oder gelbe Kristalle aus. Umkristallisieren wie in Tab. 1 angegeben.

Bei der Darstellung von **8e** fiel ein Gemisch von Mono- und Bisprodukt an, welches durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnte. Das reine Fluorenylidenindandion-(1,3) erhält man durch Sublimation (180° C, 0,001 Torr), wobei sich das vorhandene Bisprodukt zu **8e** und Indandion-(1,3) spaltet. Unter Einbeziehung des dabei gewonnenen **8e** beträgt die Ausb. mindestens 70%.

⁹ D. Davidson und S. A. Bernhard, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3426 (1948).

¹⁰ W. H. Carothers und W. L. McEwen, Org. Synth., Coll. Vol. II, S. 200.

¹¹ V. Kaufmann, Ber. dt. chem. Ges. **30**, 385 (1897); W. Wislicenus und A. Kötze, Ann. Chem. **252**, 72 (1889); H. Gruen und B. E. Norcross, J. Chem. Educ. **42**, 268 (1965).

¹² K. Fleischer und E. Retze, Ber. dt. chem. Ges. **55**, 3284 (1922); W. S. Johnson und R. W. Klüber, Org. Synth. Coll. Vol. IV, S. 263.

¹³ A. Kliegl, Ber. dt. chem. Ges. **43**, 2494 (1910).

3. Allgemeine Arbeitsvorschrift für 9*

Im allgemeinen analog zu 2. Die Iminlösung wurde wie bei 2 zu einer Suspension von Perinaphthindandion-(1,3) in absol. CHCl_3 zugetropft. Nach 6—7stdg. Kochen unter Rückfluß war das Perinaphthindandion-(1,3) umgesetzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der dunkelbraune, ölige Rückstand mit wenig Äther aufgeköcht. Beim Abkühlen fielen gelbe Kristalle aus, die durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser oder Äther/ $P\ddot{A}$ und anschließende Sublimation (150—180° C, 0,001 Torr) gereinigt wurden. Nur bei der Darstellung von 9* c kam die NH_3 -Entwicklung zum Erliegen, ehe alles Perinaphthindandion umgesetzt war. In diesem Falle wurde die filtrierte Reaktionslösung wie oben angegeben weiterverarbeitet.

Herrn Ing. *W. Silhan*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, verdanken wir die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn *H. Bieler*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, die Durchführung der Elementaranalysen.