

(1:1)-Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Dimedon

(Zur Kenntnis organischer *Lewis*säuren, 22. Mitt.)¹

Von

P. Margaretha und O. E. Polansky

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr,
und Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 9. Dezember 1969)

Während die Kondensation von Dimedon mit Aldehyden ausschließlich zu *Michael*additionsprodukten (Molverhältnis 2 : 1) führt, erhält man aus dem Natriumsalz des Dimedons und Aldehyden die entsprechenden Äthylene (1 : 1-Produkte); diese sind starke organische *Lewis*säuren.

(1 : 1)-Condensation Products of Aldehydes with Dimedone
(Organic Lewis Acids, XXII.)¹

Michael reaction-type condensations of aldehydes with dimedone generally lead to reaction products which are made up from 2 moles of aldehyde and 1 mole of dimedone. However, if the sodium salt of dimedone is used, reaction products corresponding to a molar ratio 1 : 1 are obtained. These substituted ethylenes are strong organic *Lewis* acids.

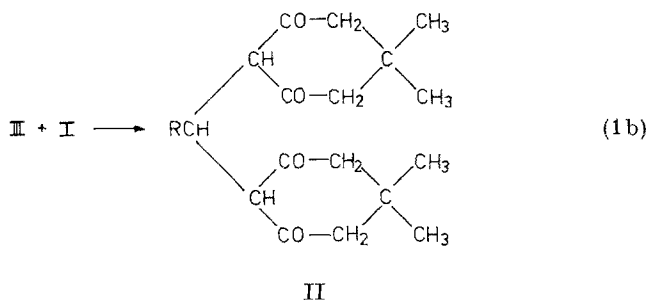
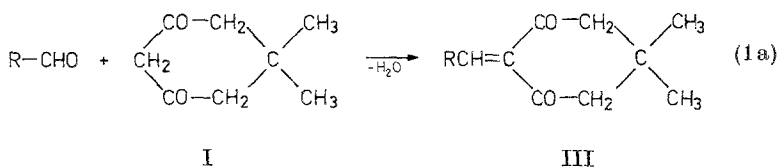
Dimedon (5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion, I) ist ein bekanntes Reagens zur Darstellung von Aldehydderivaten, denen die Struktur II zukommt. Die Bildung von II kann mit Hilfe von 2 Teilschritten erklärt werden: *Knoevenagel*kondensation (1 a) und anschließende *Michael*-addition (1 b).

P. Schuster et al.² untersuchten die Verteilung von Mono- und Bisprodukten bei der Umsetzung von Aldehyden mit verschiedenen Verbindungen, die eine aktive Methylengruppe enthalten; die Autoren fanden dabei, daß gerade dort überwiegend oder ausschließlich Bisproduktbildung auftritt; wo *HMO*-Rechnungen für das primär gebildete Olefin (u. a. auch bei Verbindungen III) eine besonders große *Lewis*säurestärke³ erwarten ließen.

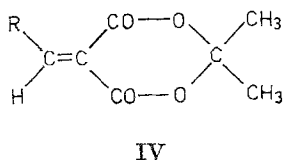
¹ 21. Mitt.: P. Margaretha, Mh. Chem. **101**, 811 (1970).

² P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. **99**, 1234 (1968).

³ P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Tetrahedron Letters **1966**, Suppl. 8, II, 463.



Da es also nicht möglich sein sollte, Verbindungen III auf dem Wege einer direkten Kondensation zu erhalten, versuchten wir einen anderen Syntheseweg, der schon bei der Darstellung von Verbindungen IV, wo R einen geradkettigen aliphatischen Rest darstellt, zum Erfolg geführt hatte^{1, 4}.



Wir setzten das Natriumsalz des Dimedons V in absolutem Methanol mit dem entsprechenden Aldehyd um und isolierten das Methylatsalz VI der zu synthetisierenden Verbindung III (Gl. 2).

Verbindung VI gibt beim Ansäuern unter Methanol-Abspaltung die gewünschte Verbindung III, welche durch Hochvakuumdestillation gereinigt wird.

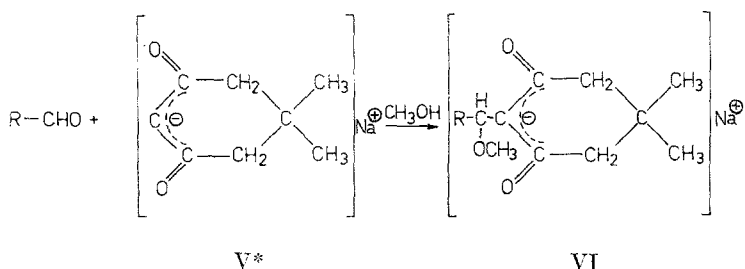
In Tab. I sind die physikalischen Eigenschaften der so erhaltenen Verbindungen III zusammengefaßt.

Daß es sich bei den so dargestellten Verbindungen III ähnlich wie bei IVa (R=CHCl₂-) um starke organische *Lewis*säuren handelt¹, zeigen die NMR- bzw. UV-Spektren von III in Methanol: im ersteren

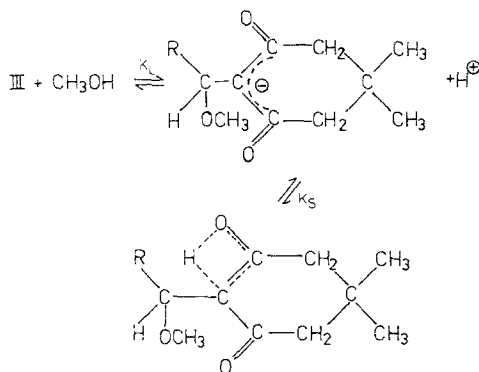
⁴ P. Margaretha und O. E. Polansky, Tetrahedron Letters 1969, 4983.

Tabelle 1

Verbindung III	R = C ₆ H ₅		R = ClC ₆ H ₄ (p-)	
Ausb., (% d. Th.)	33%, gelbes Öl		45%, gelbe Kristalle	
Schmp., (°C)	wird bei Zimmertemp. nicht fest		60—64	
Analyse (%)				
gef. C	H	Cl		
ber. C	H	Cl		
NMR-Spektrum [ppm]				
CDCl ₃	1,10(6)	2,62(4)	7,94(1)	1,12(6) 2,63(4) 7,90(1)
	7,35—8,05(5)			7,32 + 7,47 + 7,96 + 8,01(4)
CD ₃ OD	1,02(6)	2,30(4)	5,53(1)	1,04(6) 2,31(4) 5,56(1)
	7,33(5)			7,35(4)
IR-Spektrum [cm ⁻¹]	1705, 1665, 1620 (vs)	(CHCl ₃)	1705, 1665, 1620 (vs)	(CHCl ₃)
(Lösungsmittel)	1705, 1670 (vs),	1625 (CH ₃ CN)	1705, 1665, 1575, 1555	(KBr)
Massenspektrum (MS)				
M, charakterist. Masse	228,	227(M—H)	262,	227(M—Cl)
UV-Spektrum [nm]				
CH ₃ CN λ _{max} , (ε)	313,5	(10000)	318	(14000)
CH ₃ OH λ _{max} , (ε)	259	(10700)	259	(10700) 224 (10300)
pK _L (CH ₃ OH)		—0,14		—0,36
pK _S (99% CH ₃ OH)		8,4		8,1



verschiebt sich das Absorptionssignal des olefinischen Protons zu höherem Feld ($\delta \approx 5,5$ ppm) hin; im letzteren wird die für III charakteristische Absorptionsbande bei etwa 315 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben, was als ein Beweis für die Verminderung der Konjugation im Gesamchromophor angesehen werden muß. Es liegen also hier folgende zwei Gleichgewichte vor [Gl. (3)]:



Da in Methanol das erste Gleichgewicht praktisch ganz auf der rechten Seite liegt, kann man mittels potentiometrischer Titration in Methanol die Konstante K_S bestimmen; K_L läßt sich aus dem Intensitätsvergleich der Banden bei 315 nm aus den UV-Spektren in Acetonitril bzw. Acetonitril—Methanol-Gemischen berechnen.

Experimenteller Teil

Darstellung von VI

Eine Lösung von 1,4 g Dimedon und 0,25 g Na in 50 ml *MeOH* wird zu 5 g Aldehyd in 20 ml absol. Methanol unter Rühren zugetropft, dann wird 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wird der Rückstand einige Male mit Benzol/Äther (1 : 1) gewaschen.

* Statt des C-Atoms zwischen den C=O-Gruppen lese man CH.

wobei er sich verfestigt; abgesaugt und kurz in der Trockenpistole bei $+ 40^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

Darstellung von III

VI wird in absol. Äther suspendiert; unter Rühren wird trockenes HCl-Gas eingeleitet, dann wird vom NaCl und vom unumgesetzten Dimedon abfiltriert, das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand im liegenden Rohr bei 0,05 Torr und etwa 160°C destilliert.