

BENZYLIDENMALONALDEHYD UND SEIN DIMERES ¹⁾

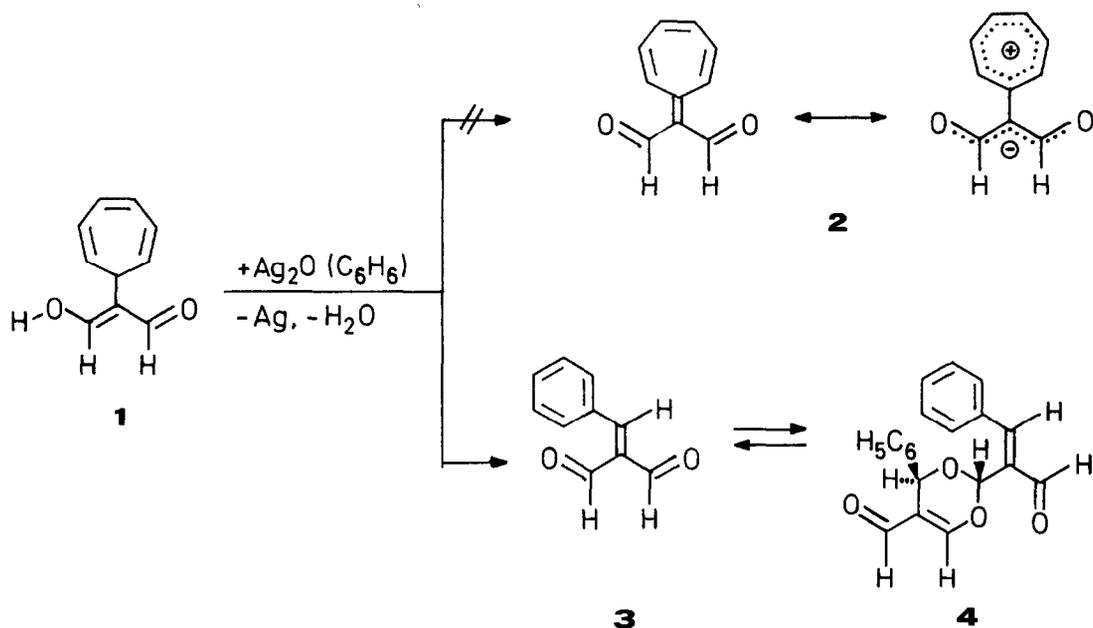
C. Reichardt * und K.-Y. Yun

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Straße,
D-3550 Marburg, Fed. Rep. Germany

Abstract: Unexpectedly, the oxidation of cycloheptatrienyl malonaldehyde 1 does not lead to cycloheptatrienyliene malonaldehyde 2, but yields the hitherto unknown benzylidene malonaldehyde 3, which exists in equilibrium with its dimer 4.

Alkyliidenmalonaldehyde, $R^1R^2C=C(CH=O)_2$, beanspruchen nicht nur theoretisches Interesse als gekreuzt-konjugierte π -Elektronensysteme, sondern sollten wegen ihrer ambifunktionellen Reaktivität auch wertvolle C_3 -Synthesebausteine darstellen. Im Gegensatz zu monosubstituierten Malonaldehyden und dem Malonaldehyd selbst, die vollständig enolisiert vorliegen, repräsentieren Alkyliidenmalonaldehyde echte C_3 -Dialdehyde mit entsprechend erhöhter Reaktivität. Bisher sind nur wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse bekanntgeworden ^{2 - 6}). Wir berichten hier über die Darstellung des bislang unbekanntes Benzylidenmalonaldehyds 3.

Der Benzylidenmalonaldehyd 3 entstand überraschenderweise bei Versuchen, durch Oxidation des Cycloheptatrienylmalonaldehyds 1 den Cycloheptatrienyliidenmalonaldehyd 2 zu gewinnen. Kocht man 1 in Benzol mit Silber(I)-oxid 3 Stunden unter Rückfluß und entfernt das entstehende Reaktionswasser kontinuierlich mit einem Wasserabscheider, so erhält man als einziges Reaktionsprodukt mit 88proz. Ausbeute den Benzylidenmalonaldehyd 3 als blaßgelbes, viskoses Öl vom Sdp. 92 - 94 °C/0.05 Torr und zimmtaldehyd-artigem Geruch, dessen Konstitution durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR, ¹³C-NMR- und Massenspektrum gesichert wurde. Auch die Oxidation von 1 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon bei -10 °C in Dichlormethan führte mit 94proz. Ausbeute ausschließlich zu 3. Der Cycloheptatrienyliidenmalonaldehyd 2, inzwischen von uns auf andere Weise dargestellt ⁶⁾, konnte im Reaktionsprodukt nicht, auch nicht in Spuren, nachgewiesen werden.



Da der Cycloheptatrienylmalonaldehyd **1** durch Tropylierung des Malonaldehyd-Natriumsalzes mit Tropylium-tetrafluorborat leicht und in guter Ausbeute (91 %) dargestellt werden kann ⁶⁾, ist **3** nunmehr eine in zwei Reaktionsstufen leicht zugängliche Verbindung geworden, über deren Reaktivität wir noch ausführlicher berichten werden.

Der Mechanismus der oxidativen Ringverengung von **1** nach **3** ist noch ungeklärt. Wie mehrere Literaturbeispiele zeigen, ist ein oxidativer Übergang von Cycloheptatrien- zu Benzolderivaten nicht ungewöhnlich ^{7 - 9)}.

Beim Stehenlassen des ölig-viskosen **3** bei Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle vom Schmp. 101 - 102 °C, die sich als Dimeres **4** des Benzylidenmalonaldehyds erwiesen. Thermisch (beim Schmelzen) oder säurekatalysiert läßt sich **4** leicht wieder zu **3** spalten.

Die Konstitution des durch eine [4+2]Cycloaddition entstandenen 4H-1,3-Dioxin-Derivates **4** wurde durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR- und Massenspektrum sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) gesichert ¹⁰⁾. Das Felddesorptions-Massenspektrum von **4** weist Molekülionenpeaks bei $m/e = 320$ (15 %; M^+ von **4**) und 160 (100 %; M^+ von **3**) auf.

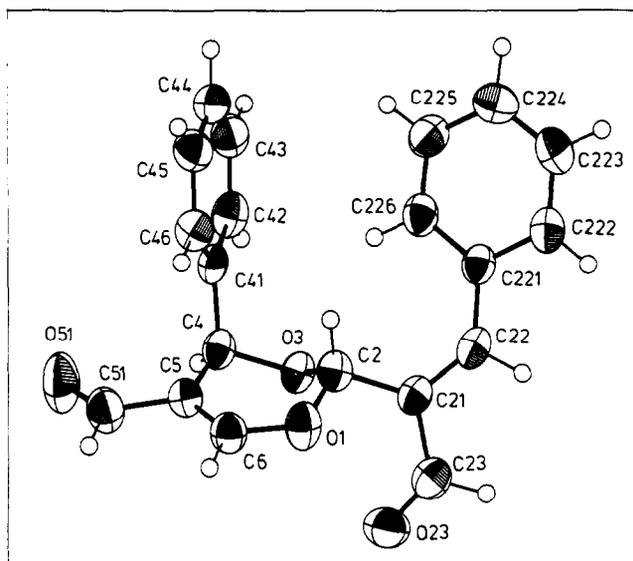


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Dimeren 4, und zwar des (2S,4R)-Enantiomeren. Die thermischen Schwingungsellipsen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % ¹⁰).

Von den beiden möglichen Diastereomeren von 4 wird in Lösung und im Kristall nur das Enantiomerenpaar mit (R,S)- und (S,R)-Konfiguration an den beiden Chiralitätszentren realisiert. Die [4+2]Cycloaddition von zwei Molekülen 3 zu 4 erfolgt also stereospezifisch.

Die Dimerisierung 3 → 4 ist die erste bei Alkyldenmalonaldehyden beobachtete [4+2]Cycloaddition. Für die wenigen, bislang dargestellten Alkyldenmalonaldehyde wurde eine solche Cycloaddition nicht beschrieben ^{2 - 6}).

Danksagung: Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur:

- 1) Synthesen mit substituierten Malonaldehyden, 36. Mitteilung . -
35. Mitteilung: C. Reichardt und E.-U. Würthwein, Z. Naturforsch.,
im Druck.
- 2) R. B. Woodward, Franz. Pat. 1495047 vom 15. 9. 1967; Chem. Abstr. 69,
51640 r (1968).
- 3) G. A. Reynolds und J. A. VanAllan, J. Org. Chem. 34, 2736 (1969).
- 4) J. Čiernik, Collect. Czech. Chem. Commun. 37, 2273 (1972).
- 5) C. Reichardt, W. Preßler und E.-U. Würthwein, Angew. Chem. 88, 88 (1976);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 112 (1976).
- 6) C. Reichardt und K.-Y. Yun, Angew. Chem. 94, 69 (1982); Angew. Chem.,
Int. Ed. Engl. 21, 65 (1982); Angew. Chem. Suppl. 1982, 113.
- 7) M. J. S. Dewar, C. R. Ganellin und R. Pettit, J. Chem. Soc. 1958, 55.
- 8) G. Juppe und A. P. Wolf, Chem. Ber. 94, 2328 (1961).
- 9) Y. Sugimura, K. Ino, I. Kawamoto und Y. Kishida, Chem. Lett. 1972, 1085.
- 10) Für die Ausführung der Röntgenstrukturanalyse von 4 danken wir den Herren
Dr. W. Massa und R. Schmidt, Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
sehr herzlich.

(Received in Germany 5 May 1982)