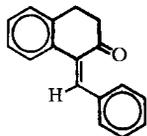


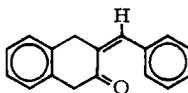


Carbonylgruppe anzeigt\*). Durch Änderung der Versuchsbedingungen gelingt es, I zu erhalten.

Da ein Benzalderivat des  $\beta$ -Tetralons bisher nicht beschrieben wurde, ist es notwendig, zwischen den beiden möglichen Formen Ia und Ib zu unterscheiden:



I a



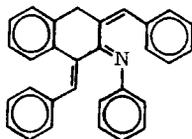
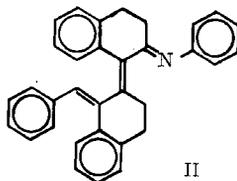
I b

Die Zuordnung gelingt eindeutig durch das NMR-Spektrum.

Das 60-MHz-NMR-Spektrum von I (s. Abb. 2) zeigt bei  $\delta = 2,5$  ein Multiplett für die Methylenprotonen in Nachbarschaft zur Carbonylfunktion. Die Aufspaltung ist zurückzuführen auf die geminale sowie auf die vicinale Kopplung mit den beiden Benzylprotonen. Die beiden Benzylprotonen zeigen bei  $\delta = 3,0$  ebenfalls ein Multiplett. Die 9 aromatischen Protonen bedingen ein nicht vollständig aufgelöstes Bandensystem mit dem Schwerpunkt bei  $\delta \sim 7,2$ . Das Benzylidenproton zeigt bei  $\delta = 7,58$  ein Singulett. Struktur Ib scheidet aus, da für diese Verbindung 4 Dublette für die 4 Benzylprotonen zu erwarten wären.

Auf Grund der Beobachtung, daß sich Lösungen des  $\beta$ -Tetralons beim Erhitzen noch nicht verfärben, sondern erst beim Abkühlen, d. h. bei der dann erleichterten Einwirkung des Luftsauerstoffs, wurde versucht, durch Erhöhen der Reaktions-temperatur zu einer Mannichkondensation zu gelangen. Diesem Vorhaben sind Grenzen gesetzt, denn beim Überschreiten optimaler Temperaturbereiche wird die Zersetzung des  $\beta$ -Tetralons wieder gefördert.

Erhitzt man die methanolische Lösung von Benzalanilin und  $\beta$ -Tetralon in äquimolarem Verhältnis einige Stunden auf  $65^\circ$ , so entstehen schon während des Erhitzens gelbe Kristalle. Der relativ hohe Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung II deutet auf eine Bis-Mannichbase hin. Das IR-Spektrum von II zeigt aber keine Carbonyl- und NH-Banden. Der Stickstoffnachweis ist positiv. Das UV-Spektrum von II (s. Abb. 3) zeigt Absorptionsmaxima bei 280 und 381 nm. Die Lösungen von II in verschiedenen organischen Lösungsmitteln fluoreszieren stark blauviolett bei Tageslicht, so daß an ein Kondensationsprodukt der Formel  $C_{30}H_{23}N$  zu denken wäre (vgl. <sup>1)</sup>, VII):

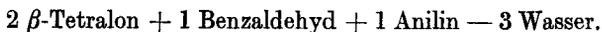
C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>N (397,5)

II

C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>N (437,6)

\*) Auf die Konstitution dieser Verbindung wird in einer späteren Mitteilung eingegangen werden.

Die Elementaranalyse spricht nicht gegen  $C_{30}H_{23}N$ , aber die Molekulargewichtsbestimmung ergibt ein wesentlich höher liegendes Molekulargewicht (441). Theoretisch gelangt man zu einer Verbindung mit dem Molekulargewicht 437, wenn man ein Kondensationsprodukt des Eigenkondensats aus 2 Mol  $\beta$ -Tetralon mit Anilin und Benzaldehyd annimmt, d. h. eine Verbindung der Zusammensetzung:



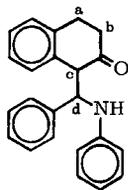
Von den möglichen Strukturen besitzt II die größte Wahrscheinlichkeit. Sie steht im Einklang mit den UV- und IR-Spektren und wird durch das Kernresonanzspektrum bestätigt.

Ein weiterer Versuch, die gewünschte Mannichbase durch direktes Erhitzen von Benzalanilin und  $\beta$ -Tetralon in Gegenwart von  $ZnCl_2$  herzustellen, führt wiederum zu der obigen Verbindung II.

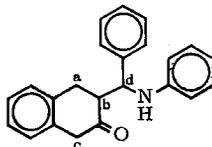
Es sollte nun noch versucht werden, durch Anlagerung von Anilin an 1-Benzal- $\beta$ -tetralon zur Mannichbase zu gelangen. Durch 48stdg. Erhitzen bei  $75^\circ$  tritt keine nennenswerte Umsetzung ein. Durch 48stdg. Erhitzen bei etwa  $140^\circ$  (Xylol) bekommt man wiederum das obige Kondensationsprodukt II.

#### b) Mannichbase des $\beta$ -Tetralons

Da die bei  $\alpha$ -Tetralon und Indanon erfolgreiche Methode zur Herstellung von Mannichbasen, nämlich die Anlagerung des Ketons an Benzalanilin oder ähnliche Schiffsche Basen im Gegenwart von  $BF_3$ , im Falle des  $\beta$ -Tetralons ständig zu Zersetzungsprodukten führt, aus denen sich keine Mannichbasen isolieren lassen, und alle anderen Methoden zu den Kondensationsprodukten I und II führen, sollte schließlich noch mit Hilfe sehr geringer  $BF_3$ -Mengen und bei herabgesetzter Temperatur ( $-15^\circ$ ) gearbeitet werden. Auf diesem Wege gelingt es tatsächlich, aus dem instabilen, sehr leicht zersetzlichen  $\beta$ -Tetralon und Benzalanilin die Mannichbase III in befriedigender Ausbeute herzustellen. — Da im  $\beta$ -Tetralon zu beiden Seiten der Carbonylgruppe CH-acide Funktionen vorhanden sind, muß zwischen den Konstitutionen IIIa und IIIb unterschieden werden:



III a



III b

Das NMR-Spektrum spricht für III b (s. Abb. 6).

Das 220-MHz-NMR-Spektrum\*) zeigt überlagerte Multiplette mit dem Schwerpunkt bei  $\delta \sim 2,9$  für die drei Protonen (a, b); die beiden Dublette bei  $\delta = 3,35$  und  $\delta = 3,53$  sind den beiden Benzylprotonen (c) zuzuordnen. Die geminale Kopplungskonstante  $J_c$  gem. beträgt 18 Hz. Das bei  $\delta = 4,96$  erscheinende Dublett ist dem Proton (d) zuzuordnen. Die Kopplungskonstante ist  $J_{ab} = 3$  Hz. Die Resonanzsignale der 14 aromatischen Protonen zeigen eine chemische Verschiebung von  $\delta = 6,4$  bis 7,3. Eine Zuordnung der einzelnen Signale der aromatischen Protonen ist für den Strukturbeweis der Formel III b nicht erforderlich. Für die Struktur III a wären zwei Multipletts für die 4 Protonen (a, b) und für die beiden Protonen c und d jeweils ein Dublett zu erwarten gewesen. Da diese Signalgruppenverteilung nicht vorliegt, scheidet die Struktur III a aus.

Dem DAAD, Bad Godesberg, sind wir für ein Stipendium, dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen, Herrn Doz. Dr. H. Feltkamp\*), Wuppertal-Elberfeld, für die Aufnahme und Interpretation des 220-MHz-NMR-Spektrums zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Schmp., IR-Spektren, DC, Elementaranalyse und NMR-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, siehe <sup>1)</sup>).

#### 1-(Phenylmethyl)-tetralon-(2) (I)

A) 1,8 g Benzalanilin (0,01 Mol) und 1,5 g  $\beta$ -Tetralon (0,01 Mol) werden in 30,0 ml abs. Äthanol gelöst, mit Stickstoff gesättigt und mit 3,0 ml Äthanol. HCl versetzt. Nach Ständigem Stehen bei Raumtemp. wird die Lösung i. Vak. eingengt, der Rückstand in 15,0 ml Methanol gelöst und die Lösung bei  $-20^\circ$  bis zur Kristallisation stehengelassen. Rohausbeute: 0,8 g (34%). Weiße Kristallnadeln, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, und Aceton, schwer löslich in Methanol und Äthanol. Schmp.  $118-120^\circ$  (Methanol).

$C_{17}H_{14}O$ (234,3)	Ber.: C 87,1	H 6,02	O 6,83
	Gef.: C 86,9	H 6,22	O 6,90

B) 3,84 g  $\beta$ -Tetralon (0,04 Mol) und 2,12 g Benzaldehyd (0,02 Mol) werden in 10,0 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wird Stickstoff eingeleitet. Durch einen Tropftrichter gießt man nach und nach 60,0 ml Wasser zu und läßt weitere 15 Min. rühren, indem man auf dem Wasserbad etwas erwärmt. Dabei entsteht eine Emulsion. Die Einleitung von Stickstoff darf nicht unterbrochen werden. Man tropft dann durch den Tropftrichter 2,0 ml 10proz. NaOH hinzu und läßt 1 weitere Std. rühren, wobei das Wasserbad abgestellt wird. Es scheidet sich ein gelbes Öl aus, das unter Luftausschluß etwa 15 Min. im Kühlschrank aufbewahrt wird. Man trennt durch Dekantieren das Öl von der an der Luft rasch blau werdenden wäßrigen Phase ab, die verworfen wird. Das erhaltene Öl wird sofort mit Eiswasser durch leichtes Hin- und Herbewegen im Scheidetrichter gewaschen und in 20,0 ml Methanol bis zur Kristallisation bei  $-20^\circ$  aufbewahrt. Rohausbeute: 1,8 g (39%). Eigenschaften wie bei A. Schmp.  $118-120^\circ$  (Methanol). Mischschmp. mit der unter A) beschriebenen Substanz;  $118-120^\circ$ .

$C_{17}H_{14}O$ (234,3)	Ber.: C 87,1	H 6,02	O 6,83
	Gef.: C 87,1	H 5,97	O 6,88

Abb. 1. UV-Spektrum von I

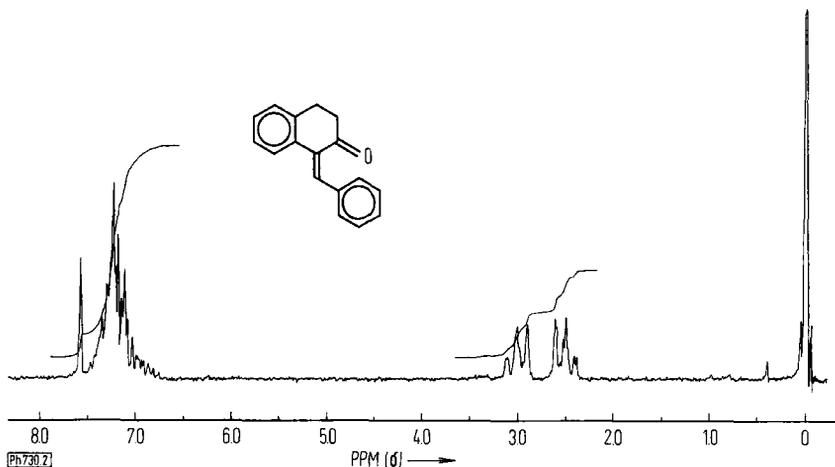
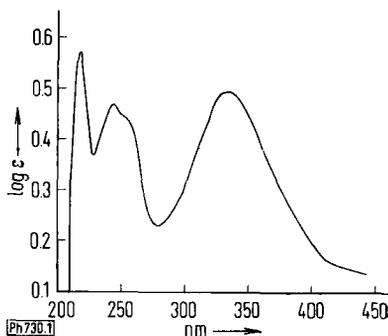


Abb. 2. NMR-Spektrum von I

1-(3,4-Benzo-2-phenylmetylen-cyclohexyliden)-2-(phenylimino)-tetralin (II)

1,46 g  $\beta$ -Tetralon (0,01 Mol) und 1,81 g Benzalanilin (0,01 Mol) werden in 35,0 ml Methanol gelöst und 20 Std. unter Rückfluß erhitzt, wobei hellgelbe Kristallnadeln ausfallen. Rohausbeute: 1,4 g (32%). Gelbe Kristallnadeln, gut löslich in Chloroform, Aceton und Dimethylformamid, schwer löslich in Methanol, Äthanol und Tetrachlorkohlenstoff. Schmp. 223–225° (Äthanol).

$C_{33}H_{27}N$  (437,6)

Ber.: C 90,58

H 6,22

N 3,20

Gef.: C 90,60

H 5,97

N 3,14

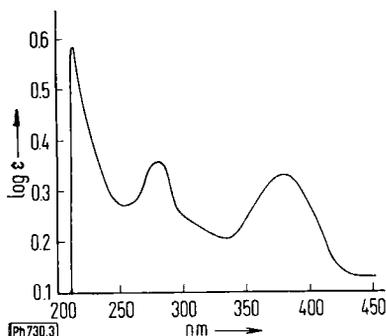


Abb. 3. UV-Spektrum von II

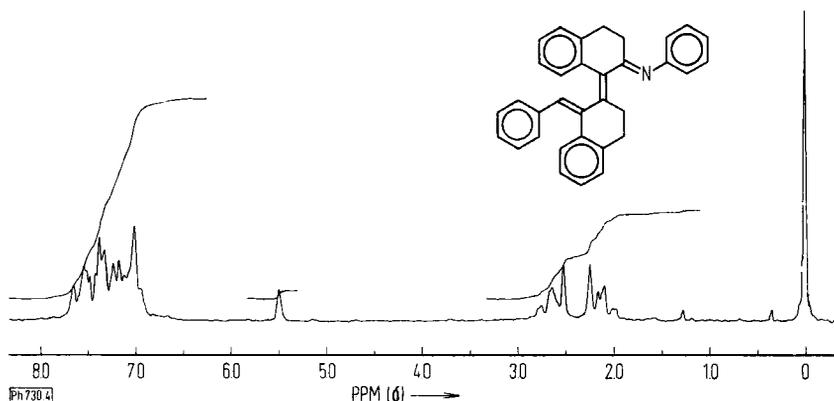


Abb. 4. NMR-Spektrum von II

### 3-(1-Phenyl-1-anilino-methyl)-tetralon (2) (III)

1,46 g  $\beta$ -Tetralon (0,01 Mol) und 1,81 g Benzalanilin (0,01 Mol) werden in 10,0 ml abs. Äther gelöst und unter Eiskühlung und ständigem Rühren mit 8—10 Tropfen Bortrifluorid-Lösung versetzt. Zu der bräunlich gewordenen Lösung fügt man 10,0 ml Methanol und 3,0 ml Wasser hinzu. Hierbei wird die Lösung hellgelb, die dann sofort für etwa 12 Std. im Kühlschrank bei  $-20^\circ$  aufbewahrt wird. Die Kristallisation wird evtl. durch Reiben mit einem Glasstab eingeleitet. Rohausbeute 1,8 g (55%). Weißes Kristallpulver, löslich in Chloroform und Aceton, wenig löslich in Methanol, Äthanol und Isopropanol, unlöslich in Wasser. Rf-Wert: 0,42 (Detektion mit Joddampf). Schmp.  $140-142^\circ$  (Äthylacetat).

$C_{23}H_{21}NO$  (327,4)

Ber.: C 84,37

H 6,47

N 4,28

Gef.: C 84,34

H 6,54

N 4,35

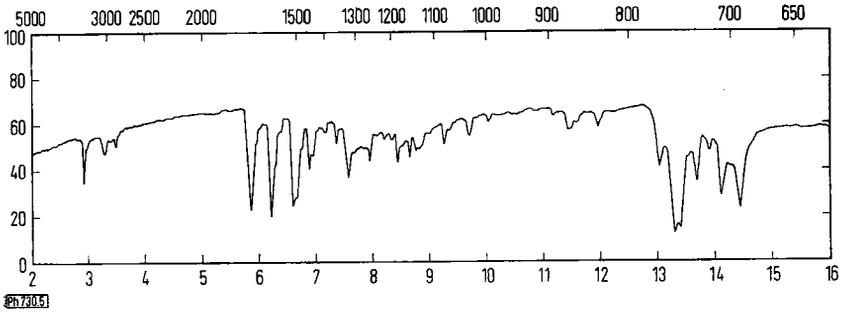


Abb. 5. IR-Spektrum von III

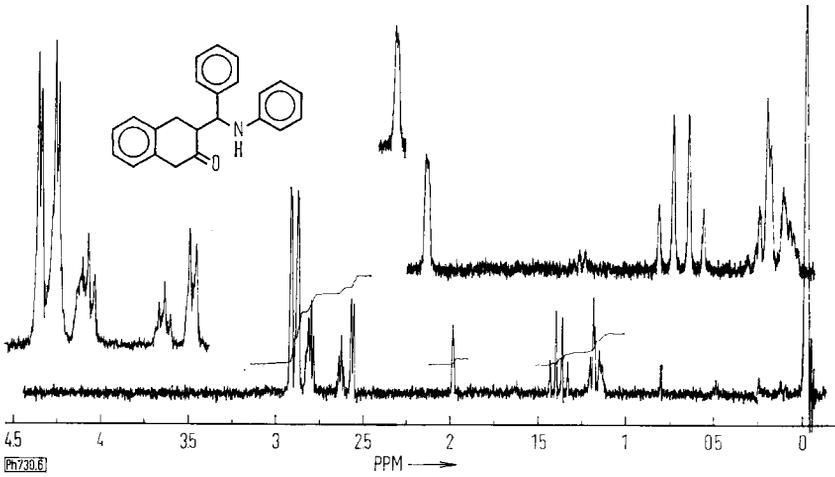


Abb. 6. NMR-Spektrum von III

Anschrift: Prof. Dr. H. J. Roth, 53 Bonn, Kreuzbergweg 26.

[Ph 730]