

Umsetzungen mit Nitroenaminen, XI¹⁾

Synthese von gesättigten und ungesättigten 1,4-Dicarbonylverbindungen

Theodor Severin* und Dieter König

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,
D-8000 München 2, Sophienstr. 10

Eingegangen am 20. Dezember 1973

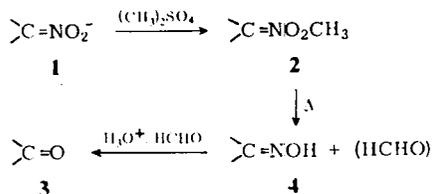
Ketone mit α -ständiger Methyl- oder Methylengruppe lassen sich mit 1-Dimethylamino-2-nitro-1-propen in Gegenwart von Basen zu *aci*-Nitropropyliden-Derivaten umsetzen (5 + 6 \rightarrow 7). Diese *aci*-Nitro-Ketone werden auf Kieselgel in die entsprechenden 1,4-Dicarbonylverbindungen 9 umgewandelt. Andere Methoden zur Darstellung von 9 aus 7 wie Oxidation mit Peroxodisulfat oder Reduktion mit Ascorbinsäure bringen in vielen Fällen gute Ausbeuten, sind aber nicht allgemein anwendbar. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Ascorbinsäure und Kupferpulver auf *aci*-Nitro-Ketone der allgemeinen Struktur 7 erhält man die entsprechenden gesättigten 1,4-Dicarbonylverbindungen 12.

Reactions with Nitroenamines, XI¹⁾

Synthesis of Saturated and Unsaturated 1,4-Dicarbonyl Compounds

Ketones with a methyl or methylene group in α -position react with 1-dimethylamino-2-nitro-1-propene in the presence of bases to give *aci*-nitropropylidene derivatives (5 + 6 \rightarrow 7). These nitroketones are transformed into the corresponding 1,4-dicarbonyl compounds 9 by adsorption on silicagel, by oxidation with peroxodisulfate, or by reduction with ascorbic acid. The saturated 1,4-dicarbonyl compounds 12 are obtained by simultaneous action of ascorbic acid and copper powder on 7.

Ketone mit α -ständiger Methyl- oder Methylengruppe lassen sich mit 1-Dimethylamino-2-nitro-1-propen zu *aci*-Nitropropyliden-Derivaten umsetzen (5 + 6 \rightarrow 7). Aus diesen Reaktionsprodukten sind ungesättigte 1,4-Dicarbonylverbindungen 9 darstellbar. Die dazu notwendige Umwandlung der *aci*-Nitrogruppe kann auf folgendem Weg erreicht werden²⁾.



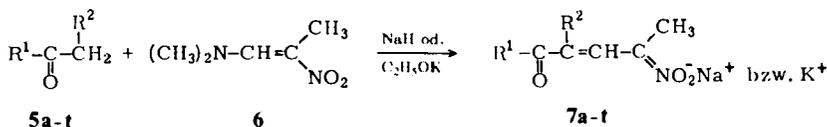
¹⁾ X. Mitteil.: Th. Severin und Th. Wieland, *Synthesis* 1973, 613.

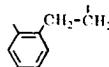
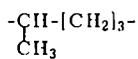
²⁾ Th. Severin und H. Kullmer, *Chem. Ber.* 104, 440 (1971).

An einer Reihe von Beispielen haben wir schon früher gezeigt, daß diese Reaktionsfolge in allen Schritten mit hoher Ausbeute verläuft. Jedoch ist ein derartiges Mehrstufenverfahren verhältnismäßig aufwendig. Wir haben daher Methoden zur direkten Umwandlung von *aci*-Nitroverbindungen des Typs **7** in die entsprechenden Dicarboxylverbindungen **9** untersucht. Gleichzeitig haben wir weitere Ketone als Ausgangsprodukte mit einbezogen. Auch über Synthesen gesättigter 1,4-Dicarboxylverbindungen **12** berichten wir im folgenden.

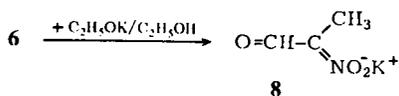
Darstellung der *aci*-Nitro-Verbindungen **7a-t**

Das als Grundsubstanz benötigte 1-Dimethylamino-2-nitro-1-propen (**6**) ist durch Kondensation von Nitroäthan mit Dimethylformamid-dimethylacetal zugänglich. Die Synthese der *aci*-Nitrocarbonylverbindungen **7c, i, j, k** und **o** haben wir schon früher beschrieben²⁾. Man erhält sie, wenn man das betreffende Keton mit **6** und Alkoholat in Äthanol einige Minuten zum Sieden erhitzt. Analog reagieren die Ketone **5h, l, m, n, p**—s. Die Reaktionsprodukte fallen so in hoher Ausbeute und großer Reinheit an.



R ¹		R ²	R ¹		R ²
a	H	CH ₃	m	<i>p</i> -CH ₃ COC ₆ H ₄	H
b	H	C ₆ H ₅	n	3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	H
c	CH ₃	H	o		
d	C ₂ H ₅	H			
e	(CH ₃) ₂ CH	H	p		
f	C ₂ H ₅	CH ₃			H
g			q		H
				r	
i	C ₆ H ₅	H	s		C ₂ H ₅ O
j	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H		t	C ₆ H ₅
k	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	H			
l	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	H			

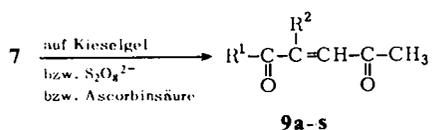
Auch aliphatische Ketone lassen sich auf diese Weise umsetzen. Jedoch sind die Ausbeuten niedriger, wenn man von äquimolaren Mengen an Keton und **6** ausgeht, da **6** teilweise mit Alkoholat allein zum 2-*aci*-Nitropropionaldehyd-Salz **8** reagiert.



Erst bei Verwendung eines Überschusses an Keton erhält man die Salze **7d,e,f** weitgehend frei von **8**. Tritt die Bildung von **8** zu stark in den Vordergrund, so kann die betreffende Carbonylverbindung auch im aprotischen Medium mit Natriumhydrid als Base umgesetzt werden (**7a, b, g, t**).

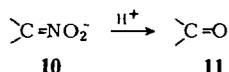
Die Strukturen der Salze ergeben sich eindeutig aus den NMR-Spektren. Da die Interpretationen und Zuordnungen keine Schwierigkeiten bereiten, kann auf eine eingehende Diskussion verzichtet werden. Einzelheiten sind im experimentellen Teil enthalten. Besonders charakteristische Signale ergeben jeweils die endständige Methylgruppe sowie das zur *aci*-Nitrogruppe benachbarte H-Atom. Eine Verunreinigung durch **8** macht sich durch ein Signal im Aldehydprotonen-Bereich bemerkbar.

Umsetzung der *aci*-Nitro-Verbindungen **7a–s** zu ungesättigten 1,4-Dicarbonylverbindungen **9a–s**



(R¹ u. R² wie bei 7)

Eines der bekanntesten Verfahren zur Umwandlung von *aci*-Nitro- in Carbonylgruppen ist die *Nef*-Reaktion³⁾. Man erreicht die Spaltung durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Salze der Nitroverbindungen.



Diese Methode führt bei Verbindungen der Struktur **7** nicht zum Erfolg; vielmehr erhält man so überwiegend die freien Nitroverbindungen und nur in geringer Menge die Diketone. Ursache für dies Verhalten ist wahrscheinlich die Resonanzstabilisierung zwischen *aci*-Nitro- und Carbonylfunktion.

Die Umwandlung von **7** in **9** kann man auf einfache Weise erreichen, indem man die Salze **7** in Methanol löst, Kieselgel einträgt, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und 4–10 Stunden bei Raumtemperatur stehenläßt. Danach hat sich die *aci*-Nitroverbindung praktisch vollständig umgewandelt, und man kann die in mittlerer bis guter Ausbeute gebildete ungesättigte Dicarbonylverbindung **9** eluieren. Dieses Verfahren ist bei fast allen Verbindungen **7** praktikabel. Lediglich das aus dem verhältnismäßig stark CH-aciden Benzoylessigester gebildete Salz **7t** ergibt auf diesem Weg nicht oder jedenfalls nicht als Hauptprodukt das erwartete Diketon **9t**.

Pagano und *Shechter*⁴⁾ haben ausführliche Untersuchungen über die Oxidation von *aci*-Nitroverbindungen mit *Peroxodisulfat* zu Aldehyden bzw. Ketonen ausgeführt. Mit diesem Reagens erhält man auch aus den Salzen **7i, j, k, n, o, p** in mittlerer bis guter Ausbeute die

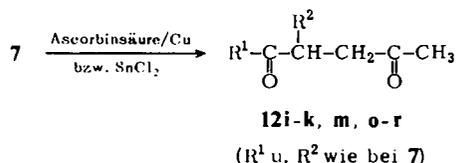
³⁾ Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 7/1, S. 272, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

⁴⁾ A. H. Pagano und H. Shechter, J. Org. Chem. **35**, 295 (1970).

entsprechenden Diketone **9i, j, k, n, o, p**. Allerdings sind Nebenprodukte schwieriger abtrennbar als bei der Umwandlung auf Kieselgel. 1,2-Diacetyläthylen (**9c**) konnte durch Oxidation von **7c** mit Peroxodisulfat nicht in brauchbarer Ausbeute dargestellt werden.

Die *aci*-Nitroverbindungen **7h–l** reagieren in Wasser/Dioxan mit *Ascorbinsäure* bei Raumtemperatur unter Bildung der ungesättigten Diketone **9h–l**. Da dieses Verfahren in einigen Fällen schlechtere Resultate brachte als die direkte Umwandlung auf Kieselgel, wurden weitere Verbindungen nicht umgesetzt.

Umsetzung von *aci*-Nitro-Verbindungen **7** zu gesättigten 1,4-Dicarbonyl- verbindungen **12**



Während z. B. **7i** mit *Ascorbinsäure* bei Raumtemperatur unter Bildung von **9i** reagiert, erhält man bei gleichzeitigem Zusatz von Kupferpulver überwiegend das gesättigte Diketon **12i** (Ausb. 33%). Analog lassen sich die Verbindungen **7j, k, m, o–r** zu den Diketonen **12j, k, m, o–r** umsetzen. Bei **7s** wurde auf diese Weise jedoch das erwartete Keton nicht in brauchbarer Ausbeute erhalten.

Nach Einwirkung von Zinn(II)-chlorid in saurer Lösung auf **7i, j, o, p** sind die entsprechenden gesättigten Ketone **12i, j, o, p** isolierbar. In anderen Fällen erhält man jedoch nur schwer trennbare Produktgemische, so daß unter den hier angewendeten Bedingungen die Reduktion mit Zinn(II)-chlorid noch nicht als allgemein brauchbare Methode zur Synthese von Verbindungen des Typs **12** angesehen werden kann.

Über die Darstellung von *aci*-Nitropropyliden-Derivaten von Estern und Lactonen sowie ihre Umwandlung in die entsprechenden ungesättigten Keto-Ester berichten wir in der folgenden Mitteilung dieser Reihe^{4a)}.

Experimenteller Teil

Bei den NMR-Spektren wurde als innerer Standard Tetramethylsilan für CDCl₃ und 3-Trimethylsilylpropansulfonsäure, Natrium-Salz, für D₂O als Lösungsmittel ($\delta = 0.00$ ppm) verwendet. Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH7-Gerät bei 70 eV und 160°C Ionenquellentemperatur aufgenommen. Für die präparative Schichtchromatographie wurden PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ und PSC-Fertigplatten Aluminiumoxid F₂₅₄ (Typ T) der Firma Merck verwendet, Laufmittel Benzol/Essigsäure-äthylester (5:1).

1-Dimethylamino-2-nitro-1-propen (**6**): Abweichend von einer früher gegebenen Vorschrift²⁾ gibt man zu einer auf 10°C abgekühlten Lösung von 10 g Natrium in 500 ml Äthanol 90 g Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplex⁵⁾ und 47.5 g Nitroäthan. Man schüttelt 5 min unter Kühlung durch, bis sich das Gemisch orangerot gefärbt hat, und dampft im Rotavapor bei 30–35°C ein. Den festen gelben Rückstand extrahiert man mit Methylenchlorid und

^{4a)} H. Lerche, D. König und Th. Severin, Chem. Ber. **107**, 1509 (1974), nachstehend.

⁵⁾ W. Bredereck, E. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. **73**, 493 (1961).

dampft den Extrakt wieder ebenso ein. Das so erhaltene orangefarbene Öl kristallisiert im Kühlschrank. Man wäscht die Kristalle mit wenig kaltem Äther. Gelbe Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 78°C, Ausb. 73%.

Allgemeine Vorschriften zur Umsetzung von Ketonen mit 6

A) Eine Lösung von 10 mmol **6** und 10 mmol des betreffenden Ketons in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid⁶⁾ wird in einem mit einem Calciumchloridrohr verschlossenen Reaktionsgefäß mit 10 mmol Natriumhydrid versetzt. Man läßt bis zur vollständigen Lösung bei Raumtemp. rühren, engt im Rotavapor bei etwa 60°C ein, kühlt auf 20°C und nimmt den Rückstand in 30–40 ml wasserfreiem Acetonitril auf. Fällt das Salz dabei nicht aus, so versetzt man mit 50–75 ml wasserfreiem Äther. Abweichend von dieser Vorschrift löst man bei der Darstellung von **7t** in nur 10 ml Acetonitril und fällt dann mit Methylenchlorid.

B) Eine Lösung von 10 mmol **6** und 10 mmol des Ketons in 20 ml Äthanol wird auf 60 bis 70°C erhitzt und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 0.6 g Kalium in 10 ml Äthanol versetzt. Dann wird etwa 3 min zum Sieden erhitzt, wobei sich meist ein dicker Niederschlag bildet. Man läßt noch 10 min heiß stehen, kühlt auf 0°C und versetzt mit 75 ml Äther. Das abgesaugte Produkt wird mit Äther gewaschen.

C) Eine Lösung von 10 mmol **6** in 50 mmol des Ketons wird zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von 0.6 g Kalium in 5 ml Äthanol versetzt. Danach wird 10 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei sich ein Niederschlag bilden kann. Man läßt noch 10 min heiß stehen, kühlt auf 0°C und versetzt mit 75 ml Äther. Das abgesaugte Produkt wird mit Äther gewaschen.

2-Methyl-4-aci-nitro-2-pental, Natrium-Salz (7a): Nach A; braunes Pulver, Ausb. 62%. — IR (KBr): 1655 (C=O), 1560 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.90 ppm (s, CH₃), 2.24 (s, CH₃), 7.63 (s, CH), 9.26 (s, HC=O).

4-aci-Nitro-2-phenyl-2-pental, Natrium-Salz (7b): Nach A; gelbe Kristalle, Ausb. 83%. — IR (KBr): 1655 (C=O), 1570 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.54 ppm (s, CH₃), 7.1–7.7 (m, C₆H₅), 7.97 (s, CH), 9.58 (s, HC=O).

6-aci-Nitro-4-hepten-3-on, Kalium-Salz (7d): Nach C; orangefarbene Kristalle, Ausb. 66%. — IR (KBr): 1655 (C=O), 1555 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.07 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 2.08 (s, CH₃), 2.75 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 6.27 und 8.08 (2d, J = 16.0 Hz, 2 CH).

Nach B: braunes Pulver, Ausb. 18%. Spektren wie oben.

2-Methyl-6-aci-nitro-4-hepten-3-on, Kalium-Salz (7e): Nach C; hellbraune Kristalle, Ausb. 49%. — IR (KBr): 1645 (C=O), 1550 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.11 ppm (d, J = 7.0 Hz, 2 CH₃), 2.08 (s, CH₃), 3.01 (Septett, J = 7.0 Hz, CH), 6.31 und 8.03 (2d, J = 16.0 Hz, 2 CH).

Nach B: braunes Pulver, Ausb. 8%. Spektren wie oben.

4-Methyl-6-aci-nitro-4-hepten-3-on, Kalium-Salz (7f): Nach C; orangefarbene Kristalle, Ausb. 56%. — IR (KBr): 1665 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.06 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 1.91 (d, J = 1.6 Hz, CH₃), 2.17 (s, CH₃), 2.83 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 7.67 (breites s, CH).

Nach A, Natrium-Salz: gelbbraunes Pulver, Ausb. 22%. Spektren wie oben.

Nach B: braunes Pulver, Ausb. 17%. Spektren wie oben.

⁶⁾ Zweckmäßig destilliert man frisch über Calciumhydrid.

2-Methyl-6-(2-aci-nitropropyliden)cyclohexanon, Natrium-Salz (7g): Nach A; orangebraunes Pulver, Ausb. 68%. — IR (KBr): 1630 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 2 Isomere wie 3:4; $\delta = 1.10$ ppm (breites s, CH_3), 1.7–2.9 (m, 3 CH_2 , CH), 2.14 (s, CH_3), 7.34 und 7.97 (2 breite s, CH).

2-(2-aci-Nitropropyliden)cycloheptanon, Kalium-Salz (7h): Nach B; orangefarbenes Pulver, Ausb. 61%. — IR (KBr): 1655 (C=O), 1560 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.74$ ppm (mc, 3 CH_2), 2.16 (s, CH_3), 2.66 (mc, 2 CH_2), 7.42 (s, CH).

4-aci-Nitro-1-(4-nitrophenyl)-2-penten-1-on, Kalium Salz (7i): Nach B; dunkelbraunes Pulver (leicht zersetzlich), Ausb. 78%. — IR (KBr): 1655 (C=O), 1550 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.18$ ppm (s, CH_3), 6.63 und 8.34 (2d, $J = 14.8$ Hz, 2CH), 8.07 und 8.37 (2d, $J = 10.0$ Hz, C_6H_4).

1-(4-Acetylphenyl)-4-aci-nitro-2-penten-1-on, Kalium-Salz (7m): Nach B; orangefarbene Kristalle, Ausb. 67%. — IR (KBr): 1675 und 1635 (2C=O), 1560 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.07$ ppm (s, CH_3), 2.60 (s, CH_3), 6.58 und 8.01 (2d, $J = 16.0$ Hz, 2CH), 7.78 (mc, C_6H_4).

4-aci-Nitro-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-penten-1-on, Kalium-Salz (7n): Nach B; orangefarbene Kristalle, Ausb. 81%. — IR (KBr): 1630 (C=O), 1550 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.09$ ppm (s, CH_3), 3.81 (s, 3OCH₃), 6.67 und 8.13 (2d, $J = 15.4$ Hz, 2CH), 6.96 (s, C_6H_2).

2-(2-aci-Nitropropyliden)-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon, Kalium-Salz (7p): Nach B; orangefarbene Kristalle, Ausb. 55%. — IR (KBr): 1640 (C=O), 1550 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.14$ ppm (s, CH_3), 2.74 (s, 2 CH_2), 7.1–7.9 (m, C_6H_4 , CH).

1-(2-Furyl)-4-aci-nitro-2-penten-1-on, Kalium-Salz (7q): Nach B; orangefarbene Kristalle, Ausb. 82%. — IR (KBr): 1610 (C=O), 1550 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.07$ ppm (s, CH_3), 6.74 und 8.14 (2d, $J = 16.0$ Hz, 2CH), 6.70 (dd, $J = 2.0$ und 3.8 Hz, CH), 7.47 (d, $J = 3.8$ Hz, CH), 7.81 (d, $J = 2.0$ Hz, CH).

1-(2-Benzofuryl)-4-aci-nitro-2-penten-1-on, Kalium-Salz (7r): Nach B; orangefarbene Kristalle, Ausb. 69%. — IR (KBr): 1625 (C=O), 1540 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.79$ ppm (s, CH_3), 6.03 und 7.85 (2d, $J = 16.0$ Hz, 2CH), 7.14 (s, CH), 7.2–7.5 (mc, C_6H_4).

(2-aci-Nitropropyliden)malonsäure-diäthylester, Kalium-Salz (7s): Nach B; orangefarbene Kristalle, Ausb. 49%. — Abweichend zur Vorschrift B wird der Rückstand in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Erwärmen aufgenommen. Das Salz kristallisiert im Kühlschrank. — IR (KBr): 1710 und 1660 (C=O), 1560 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.31$ ppm (t, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_3), 1.97 (s, CH_3), 4.32 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_2), 8.13 (s, CH).

2-Benzoyl-4-aci-nitro-2-pentensäure-äthylester, Natrium-Salz (7t): Nach A; orangefarbenes Pulver, Ausb. 58%. — IR (KBr): 1700 und 1660 (C=O), 1560 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.11$ ppm (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.72 (s, CH_3), 4.19 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 7.4 bis 7.9 (m, C_6H_5), 8.21 (s, CH).

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der ungesättigten 1,4-Dicarbonylverbindungen 9

A) In eine Lösung von 2 mmol des aci-Nitro-Salzes (7a–s) in 15 ml Methanol trägt man 30 g Kieselgel ein⁷⁾, dampft das Lösungsmittel im Rotavapor bei 40°C ab und läßt das Kieselgel

⁷⁾ Verwendet wurde Kieselgel zur Trockensäulenchromatographie der Fa. Woelm mit 20% H_2O -Gehalt. Bei einzelnen Versuchen wurde die Umsetzung auch auf präp. Kieselgelplatten der Fa. Merck durchgeführt.

mit der adsorbierten *aci*-Nitro-Verbindung 4–10 h bei Raumtemp. stehen. Nach Eluieren mit 250 ml Methylenchlorid und Eindampfen wird das Rohprodukt durch Umkristallisieren oder durch präp. Schichtchromatographie auf Kieselgel oder Aluminiumoxid gereinigt.

B) Zu einer Lösung von 2 mmol des *aci*-Nitro-Salzes und 1.5 g Natriumhydrogencarbonat in 100 ml Wasser gibt man 50 ml Methylenchlorid und fügt unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 2.25 g Ammoniumperoxodisulfat in 20 ml Wasser hinzu. Man rührt 2 h, setzt dann nochmals 0.75 g Natriumhydrogencarbonat und tropfenweise eine Lösung von 1.15 g Ammoniumperoxodisulfat in 10 ml Wasser hinzu und rührt weitere 2 h. Die Methylenchloridphase wird dabei wiederholt erneuert (insgesamt 3×50 ml). Die vereinigten Methylenchloridphasen werden mit Calciumchlorid getrocknet und im Rotavapor bei 40°C eingedampft. Das Rohprodukt wird wie oben gereinigt.

C) Zu einer Lösung von 1 mmol des *aci*-Nitro-Salzes in 20 ml Wasser und 40 ml Dioxan gibt man 4.0 g Ascorbinsäure und 10 ml 3 N HCl. Nach 6 h äthert man das Produkt aus, wäscht die Ätherphase mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und dampft im Rotavapor bei 30°C ein; Reinigung wie bei A.

2-Methyl-4-oxo-2-pentalen (9a): Nach A; blaßgelbes Öl, Sdp. 55–60°C/0.01 Torr, Ausb. 38%. — IR (Film auf NaCl): 1750 und 1680 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.11$ ppm (d, $J = 1.4$ Hz, CH_3), 2.41 (s, CH_3), 6.80 (q, $J = 1.4$ Hz, CH), 9.61 (s, $\text{HC}=\text{O}$).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.09 H 7.18

4-Oxo-2-phenyl-2-pentalen (9b): Nach A; blaßgelbes Öl, Sdp. 105–115°C/0.01 Torr, Ausb. 46%. — IR (Film auf NaCl): 1730 und 1690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00$ ppm (s, CH_3), 6.81 (s, CH), 7.1–7.6 (m, C_6H_5), 9.80 (s, $\text{HC}=\text{O}$). — MS: $m/e = 174$ (95%, M^+), 131 (88%), 103 (100%), 77 (75%), 43 (80%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79
Gef. C 75.60 H 5.81 Mol.-Masse 174 (massenspektrometr.)

3-Hexen-2,5-dion (9c): Nach A; farblose Kristalle, Schmp. 77°C (aus Petroläther/Äther 9:1), Ausb. 36%, nach den Spektren identisch mit einem nach Lit.²⁾ dargestellten Produkt.

3-Hepten-2,5-dion (9d): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 34°C (aus Petroläther/Äthanol 7:3), Ausb. 38%. — IR (KBr): 1675 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ ppm (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 2.39 (s, CH_3), 2.73 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 6.82 (s, 2CH).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (126.2) Ber. C 66.65 H 7.99
Gef. C 66.73 H 8.02 Mol.-Masse 126 (massenspektrometr.)

6-Methyl-3-hepten-2,5-dion (9e): Nach A; blaßgelbes Öl, Sdp. 65–70°C/0.01 Torr, Ausb. 41%. — IR (Film auf NaCl): 1675 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_3), 2.37 (s, CH_3), 2.91 (Septett, $J = 7.0$ Hz, CH), 6.93 (s, 2CH).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140.2) Ber. C 68.55 H 8.63
Gef. C 68.46 H 8.57 Mol.-Masse 140 (massenspektrometr.)

4-Methyl-3-hepten-2,5-dion (9f): Nach A; blaßgelbes Öl, Sdp. 60–65°C/0.01 Torr, Ausb. 56%. — IR (Film auf NaCl): 1675 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ ppm (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 2.17 (d, $J = 1.8$ Hz, CH_3), 2.35 (s, CH_3), 2.78 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 6.87 (q, $J = 1.8$ Hz, CH). — MS: $m/e = 140$ (30%, M^+), 112 (25%), 57 (75%), 43 (100%).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140.2) Ber. C 68.55 H 8.63
Gef. C 68.32 H 8.74 Mol.-Masse 140 (massenspektrometr.)

2-Acetyliden-6-methylcyclohexanon (9g): Nach A; blaßgelbes Öl, Sdp. 45–50°C/0.01 Torr, Ausb. 34%. — IR (Film auf NaCl): 1675 cm^{-1} (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2 Isomere wie 3:4; δ — 1.09 ppm (d, J = 7.0 Hz, CH_3), 1.3–2.2 (m, 3 CH_2), 2.31 (s, CH_3), 3.21 (m, CH), 6.71 und 7.27 (2t, J = 2.0 Hz, CH). — MS: m/e — 166 (73%, M^+), 124 (67%), 94 (63%), 82 (100%), 43 (90%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49

Gef. C 72.45 H 8.30 Mol.-Masse 166 (massenspektrometr.)

2-Acetyliden-7-cycloheptanon (9h): Nach A; blaßgelbes Öl, Sdp. 50–55°C/0.01 Torr, Ausb. 54%. — IR (Film auf NaCl): 1670 cm^{-1} (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.80 ppm (mc, 3 CH_2), 2.31 (s, CH_3), 2.79 (mc, 2 CH_2), 6.77 (breites s, CH). — MS: m/e = 166 (41%, M^+), 123 (26%), 95 (38%), 43 (100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.25 H 8.49

Gef. C 72.02 H 8.53 Mol.-Masse 166 (massenspektrometr.)

Nach C: Ausb. 31%. Spektren wie oben.

Die Verbindungen **9i,j,k** sind den Spektren nach identisch mit den nach Lit.²⁾ dargestellten Produkten.

1-Phenyl-2-penten-1,4-dion (9i): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 46°C (aus CCl_4), Ausb. 64%. Nach B Ausb. 21%, nach C 37%.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-penten-1,4-dion (9j): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 66°C (aus CCl_4), Ausb. 41%. Nach B Ausb. 19%, nach C 26%.

1-(4-Bromphenyl)-2-penten-1,4-dion (9k): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 78°C (aus CCl_4), Ausb. 57%. Nach B Ausb. 31%, nach C 36%.

1-(4-Nitrophenyl)-2-penten-1,4-dion (9l): Nach A; gelbe Kristalle, Schmp. 101°C (aus CCl_4), Ausb. 21%. — IR (KBr): 1690 und 1650 cm^{-1} (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.48 ppm (s, CH_3), 7.13 und 7.72 (2d, J = 15.0 Hz, 2CH), 8.17 und 8.41 (2d, J = 9.0 Hz, C_6H_4).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4$ (219.2) Ber. C 60.28 H 4.14 N 6.39 Gef. C 60.37 H 4.03 N 6.27

Nach C: Ausb. 8%. Spektren wie oben.

1-(4-Acetylphenyl)-2-penten-1,4-dion (9m): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 107°C (aus Methanol), Ausb. 38%. — IR (KBr): 1670 und 1650 cm^{-1} (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.53 und 2.67 ppm (2s, 2 CH_3), 7.10 und 7.71 (2d, J = 16.0 Hz, 2CH), 8.07 (s, C_6H_4).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 71.96 H 5.83

1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2-penten-1,4-dion (9n): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 72°C (aus Methanol), Ausb. 58%. — IR (KBr): 1735 und 1645 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.43 ppm (s, CH_3), 3.98 (s, 3 OCH_3), 7.16 und 7.73 (2d, J = 16.0 Hz, 2CH), 7.27 (s, C_6H_2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (264.3) Ber. C 63.63 H 6.10 Gef. C 63.56 H 5.97

Nach B: Ausb. 39%. Spektren wie oben.

2-Acetyliden-1-indanon (9o): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 99°C (aus Äthanol), Ausb. 73%. Die Verbindung ist den Spektren nach identisch mit einem nach Lit.²⁾ dargestellten Produkt.

Nach B: Ausb. 51%.

2-Acetyliden-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon (9p): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 70°C (aus Äthanol), Ausb. 44%. — IR (KBr): 1690 und 1665 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$

(CDCl₃): δ = 2.40 ppm (s, CH₃), 3.02 (t, J = 6.0 Hz, CH₂), 3.38 (dt, J = 2.0 und 6.0 Hz, CH₂), 7.2–7.6 (m, C₆H₄), 8.01 (t, J = 2.0 Hz, CH).

C₁₃H₁₂O₂ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04

Gef. C 77.76 H 6.21 Mol.-Masse 200 (massenspektrometr.)

Nach B: Ausb. 17%. Spektren wie oben.

1-(2-Furyl)-2-penten-1,4-dion (9q): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 111°C (aus Isopropylalkohol), Ausb. 51%. — IR (KBr): 1660 und 1650 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.43 ppm (s, CH₃), 7.11 und 7.63 (2d, J = 16.0 Hz, 2CH), 6.63 und 7.37 und 7.70 (3m, C₄H₃O).

C₉H₈O₃ (164.2) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef. C 66.05 H 4.86

1-(2-Benzofuryl)-2-penten-1,4-dion (9r): Nach A; hellgelbe Kristalle, Schmp. 74°C (aus Äthanol), Ausb. 36%. — IR (KBr): 1720 und 1650 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.47 ppm (s, CH₃), 7.23 und 7.78 (2d, J = 16 Hz, 2CH), 7.2–7.7 (m, C₆H₄), 7.74 (s, CH).

C₁₃H₁₀O₃ (214.2) Ber. C 72.26 H 4.71 Gef. C 72.58 H 4.63

Acetylidenmalonsäure-diäthylester (9s): Nach A; blaßgelbes Öl, Sdp. 60–65°C/0.01 Torr, Ausb. 23%. — IR (Film auf NaCl): 1730 und 1700 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 und 1.33 ppm (2t, J = 7.0 Hz, 2CH₃), 2.32 (s, CH₃), 4.31 und 4.37 (2q, J = 7.0 Hz, 2CH₂), 7.18 (s, CH).

C₁₀H₁₄O₅ (214.2) Ber. C 46.86 H 6.63 Gef. C 47.02 H 6.56

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der gesättigten 1,4-Dicarbonylverbindungen 12

A) Zur Lösung von 1 mmol des *aci*-Nitro-Salzes **7i, j, k, m, q, r** in 20 ml Wasser und 40 ml Dioxan gibt man 4.0 g Ascorbinsäure und 10 ml 3 N HCl, trägt 1.0 g Kupferpulver ein und rührt 6 h. Danach äthert man aus, wäscht die Ätherphase mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und dampft im Rotavapor bei 30°C ein. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren oder durch präp. Schichtchromatographie auf Kieselgel oder Aluminiumoxid gereinigt.

B) In eine Lösung von 3.0 g Zinn(II)-chlorid in 10 ml konz. Salzsäure trägt man unter Eiskühlung und Rühren eine Suspension von 1 mmol des *aci*-Nitro-Salzes **7i, j, o, p** in 10 ml Dioxan ein. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. gießt man in Äther/Wasser (1:1), wäscht die Ätherphase mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und dampft im Rotavapor bei 30°C ein. Das Rohprodukt wird wie oben gereinigt.

1-Phenyl-1,4-pentandion (12i): Nach A; farblose Kristalle, Schmp. 32°C (aus Isopropylalkohol) (Lit.⁸⁾ 32°C), Ausb. 33%. — IR (KBr): 1720 und 1650 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 ppm (s, CH₃), 2.84 und 3.25 (2t, J = 6.0 Hz, 2CH₂), 7.3–8.1 (m, C₆H₅).

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86

Gef. C 74.72 H 6.81 Mol.-Masse 176 (massenspektrometr.)

Nach B: Ausb. 29%. Spektren wie oben.

1-(4-Methoxyphenyl)-1,4-pentandion (12j): Nach A; farblose Kristalle, Schmp. 72°C (aus Petroläther), Ausb. 46%. — IR (KBr): 1710 und 1655 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.24 ppm (s, CH₃), 2.85 und 3.23 (2t, J = 6.0 Hz, 2CH₂), 3.85 (s, OCH₃), 6.91 und

⁸⁾ J. H. Helberger. Liebigs Ann. Chem. 522, 269 (1936).

7.87 (2d, $J = 9.0$ Hz, C_6H_4). — MS: $m/e = 206$ (10%, M^+), 135 (100%), 92 (24%), 77 (23%), 43 (35%).

$C_{12}H_{14}O_3$ (206.2) Ber. C 69.96 H 6.79

Gef. C 69.73 H 6.71 Mol.-Masse 206 (massenspektrometr.)

Nach B: Ausb. 41%. Spektren wie oben.

1-(4-Bromphenyl)-1,4-pentandion (12k): Nach A; farblose Kristalle, Schmp. 86°C (aus Äther/Petroläther 1:1) (Lit.⁹⁾ 85°C), Ausb. 43%. — IR (KBr): 1710 und 1675 cm^{-1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.26$ ppm (s, CH₃), 2.97 und 3.23 (2t, $J = 6.0$ Hz, 2CH₂), 7.62 und 7.92 (2d, $J = 9.0$ Hz, C_6H_4). — MS: $m/e = 254/256$ (20%, M^+), 183/185 (100%), 155/157 (27%), 43 (46%).

$C_{11}H_{11}BrO_2$ (255.1) Ber. C 51.76 H 4.31

Gef. C 51.48 H 4.59

Mol.-Masse 254/256 — 1:1 (massenspektrometr.)

1-(4-Acetylphenyl)-1,4-pentandion (12m): Nach A; farblose Kristalle, Schmp. 102°C (aus Petroläther), Ausb. 38%. — IR (KBr): 1710 und 1675 cm^{-1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.26$ ppm (s, CH₃), 2.65 (s, CH₃), 2.91 und 3.32 (2t, $J = 6.0$ Hz, 2CH₂), 8.07 (s, C_6H_4).

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.48 H 6.21

2-Acetyl-1-indanon (12o): Nach B; farblose Kristalle, Schmp. 53°C (aus Isopropylalkohol), Ausb. 23%. — IR (KBr): 1710 cm^{-1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.18$ ppm (s, CH₃), 2.6–3.4 (m, 2CH₂, CH), 7.2–7.8 (m, C_6H_4). — MS: $m/e = 188$ (12%, M^+), 145 (100%), 115 (39%), 43 (46%).

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.43 H 6.48 Mol.-Masse 188 (massenspektrometr.)

2-Acetyl-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon (12p): Nach B; farblose Kristalle, Schmp. 50°C (aus Isopropylalkohol), Ausb. 43%. — IR (KBr): 1710 und 1675 cm^{-1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.9$ –3.3 ppm (m, 3CH₂, CH), 2.24 (s, CH₃), 7.2–8.2 (m, C_6H_4). — MS: $m/e = 202$ (22%, M^+), 144 (100%), 118 (52%), 90 (50%), 43 (83%).

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.3) Ber. C 77.20 H 6.93

Gef. C 77.48 H 6.67 Mol.-Masse 202 (massenspektrometr.)

1-(2-Furyl)-1,4-pentandion (12q): Nach A; farblose Kristalle, Schmp. 47°C (aus Äther), Ausb. 38%. — IR (KBr): 1715 und 1670 cm^{-1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.23$ ppm (s, CH₃), 2.85 und 3.14 (2t, $J = 5.4$ Hz, 2CH₂), 6.53 (dd, $J = 2.0$ und 3.6 Hz, CH), 7.23 (d, $J = 3.6$ Hz, CH), 7.59 (d, $J = 2.0$ Hz, CH).

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 65.13 H 5.94

1-(2-Benzofuryl)-1,4-pentandion (12r): Nach A; farblose Kristalle, Schmp. 66°C (aus Äthanol), Ausb. 41%. — IR (KBr): 1705 und 1675 cm^{-1} (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.25$ ppm (s, CH₃), 2.94 und 3.31 (2t, $J = 5.8$ Hz, 2CH₂), 7.2–7.8 (m, C_6H_4 , CH).

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 71.97 H 5.43

⁹⁾ R. Rips, Ch. Derappe und N. P. Buu-Hoi, J. Org. Chem. **25**, 390 (1960).