

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, VIII<sup>1)</sup>

## Addition von Thiophencarbaldehyden an aktivierte Doppelbindungen und entschwefelnde Hydrierung der Additionsprodukte

Hermann Stetter\* und Bert Rajh

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1

Eingegangen am 18. Juni 1975

---

Thiophencarbaldehyde addieren unter dem katalytischen Einfluß von Cyanid-Ionen glatt an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone und Nitrile, wobei  $\gamma$ -Diketone (1–5) und  $\gamma$ -Oxonitrile (6–9) gebildet werden. Durch anschließende entschwefelnde Hydrierung gelangt man zu aliphatischen  $\gamma$ -Diketonen (10–14) und  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren (15–18).

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, VIII<sup>1)</sup>

Addition of Thiophenecarbaldehydes to Activated Double Bonds and Desulfurizing Hydrogenation of the Addition Products

Thiophenecarbaldehydes add smoothly to  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones and nitriles under the catalytic influence of cyanide ions to form  $\gamma$ -diketones (1–5) and  $\gamma$ -oxonitriles (6–9). Subsequent desulfurizing hydrogenation yields aliphatic  $\gamma$ -diketones (10–14) and  $\gamma$ -keto carboxylic acids (15–18).

---

In den ersten vier Mitteilungen<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß aromatische und heterocyclische Aldehyde unter Katalyse mit Cyanid-Ionen an aktivierte Doppelbindungen addiert werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurden 2-Thiophencarbaldehyd und in 5-Stellung substituierte 2-Thiophencarbaldehyde in die oben erwähnte Reaktion eingesetzt mit dem Ziel, durch anschließende entschwefelnde Hydrierung zu den aliphatischen  $\gamma$ -Diketonen bzw.  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren zu gelangen. Der letzte Schritt wird bekanntlich mit Hilfe von Raney-Nickel durchgeführt<sup>3)</sup>. Durch Zugabe von Äthylmethylketon zum Lösungsmittel wurde die Reduktion der Ketogruppen verhindert.

Die  $\gamma$ -Ketonitrile wurden nicht als solche in die Entschwefelung eingesetzt, sondern vorher in die  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren übergeführt.

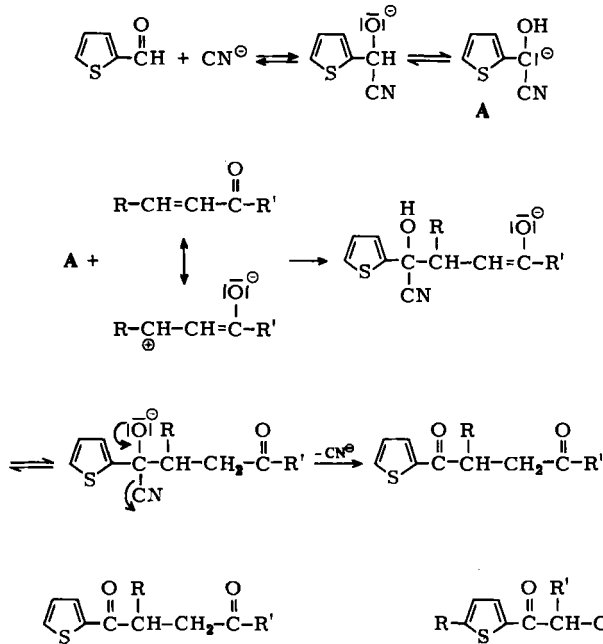
Zur Charakterisierung der noch nicht beschriebenen 1,4-Diketone wurden mit Anilin die *N*-Phenylpyrrole hergestellt.

Nach diesem Schema wurden die Additionsprodukte 1–9 und daraus mit Ra-Ni 10–18 erhalten.

<sup>1)</sup> VII. Mittel.: H. Stetter und H. Kuhlmann, *Synthesis* 1975, 379.

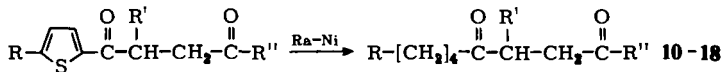
<sup>2)</sup> H. Stetter und M. Schreckenberger, *Chem. Ber.* 107, 2453 (1974).

<sup>3)</sup> D. Papa, Y. L. Gol'dfarb, G. M. Badger und N. P. Buu-Hoi, *Chem. Rev.* 62, 377 (1962).



	R	R'	% Ausb.		R	R'	% Ausb.
1	H	CH <sub>3</sub>	80	6	H	H	85
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	77	7	H	CH <sub>3</sub>	76
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	8	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-Thienyl	80	9	CH <sub>3</sub>	H	60
5	H	2-Thienyl	75 <sup>*)</sup>				

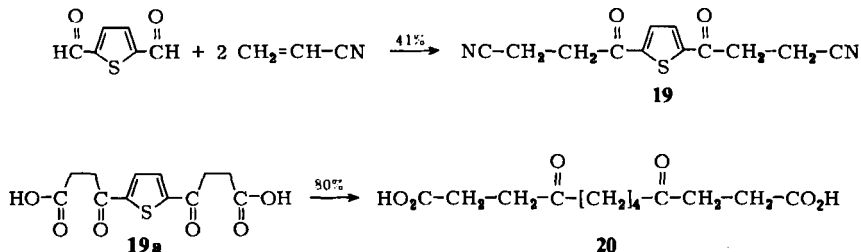
<sup>\*)</sup> Es wurde die Mannichbase von 2-Acetylthiophen eingesetzt.



	R	R'	R''	% Ausb.
10	H	H	CH <sub>3</sub>	60
11	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	77
12	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75
13	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-Thienyl <sup>*)</sup>	58
14	H	H	2-Thienyl <sup>*)</sup>	51
15	H	H	OH	77
16	H	CH <sub>3</sub>	OH	83
17	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH	78
18	CH <sub>3</sub>	H	OH	79

<sup>\*)</sup> Nach der Reaktion R'' = n-Butyl.

Bei der Umsetzung von 2,5-Thiophencarbaldehyd mit Acrylonitril erfolgte eine zweimalige Addition. Die Dicarbonsäure konnte durch Behandlung mit Raney-Nickel in die entsprechende aliphatische Dicarbonsäure übergeführt werden.



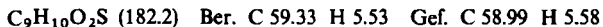
## Experimenteller Teil

Das verwendete Dimethylformamid wurde über Molekularsieb getrocknet. Als Katalysator wurde 0.1 Moläquiv. Natriumcyanid (Merck AG) angewandt. Alle Additionsreaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

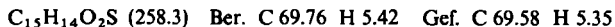
Die Thiophenderivate wurden jeweils mit frisch hergestelltem Raney-Nickel W-7<sup>4)</sup> entschwefelt. Dies wurde erhalten durch Behandlung einer Nickel-Aluminium-Legierung der Firma Degussa (Typ B O 13) mit Natronlauge.

NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), TMS innerer Standard. – IR-Spektren: Leitzmodell II G.

*1-(2-Thienyl)-1,4-pentandion (1)*: Eine Lösung aus 14 g (125 mmol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd und 40 ml absol. DMF wird unter Rühren bei Raumtemp. in 15 min zur Mischung von 0.5 g (10 mmol) Natriumcyanid und 40 ml absol. DMF getropft. Man rührt noch 15 min, tropft dann bei Raumtemp. während 1 h 7.0 g (100 mmol) frisch dest. Methylvinylketon in 100 ml DMF zu, rührt noch 2 h und versetzt mit der doppelten Menge Wasser. Nach mehrmaligem Extrahieren mit Chloroform werden die vereinigten Extrakte neutral gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand i. Vak., Ausb. 14.6 g (80%), Sdp. 130°C/0.5 Torr, aus Isopropylalkohol Schmp. 49–50°C. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.72–3.38 (AA'BB'), 2.23 ppm (s, 3H). – IR (KBr): 1645 (C=O), 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O).



*2-Phenyl-1-(2-thienyl)-1,4-pentandion (2)*: Wie im ersten Beispiel werden 14 g (125 mmol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd in 40 ml DMF zur Mischung von 0.5 g (10 mmol) Natriumcyanid in 40 ml DMF getropft. Nach Zugabe von 14.6 g (100 mmol) Benzylidenacetone in 100 ml DMF arbeitet man wie bei 1 auf und destilliert den Rückstand i. Vak., Ausb. 206.6 g (77%), Sdp. 160–165°C/0.5 Torr, aus Isopropylalkohol Schmp. 75°C. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX: δ<sub>A</sub> = 2.73 (J<sub>AB</sub> = 18 Hz), δ<sub>B</sub> = 3.60 (J<sub>AX</sub> = 4 Hz), δ<sub>X</sub> = 4.93 ppm (J<sub>BX</sub> = 10 Hz). – IR (KBr): 1655 (C=O), 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O).



*2,4-Diphenyl-1-(2-thienyl)-1,4-butandion (3)*: Wie im ersten Beispiel werden 14 g (125 mmol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd und 40 ml DMF zur Mischung von 0.5 g (10 mmol) Natriumcyanid in 40 ml DMF getropft. Nach Zugabe von 20.8 g (100 mmol) Benzylidenacetophenon in 100 ml DMF arbeitet man wie bei 1 auf. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird durch Kristallisation aus Äthanol das Additionsprodukt erhalten. Ausb. 29.8 g (90%), aus Äthanol Schmp.

<sup>4)</sup> H. Adkins und H. R. Billica, J. Amer. Chem. Soc. 70, 695 (1948).

142°C. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A = 2.93$  ( $J_{AB} = 18$  Hz),  $\delta_B = 3.87$  ( $J_{AX} = 4$  Hz),  $\delta_X = 4.87$  ppm ( $J_{BX} = 10$  Hz). – IR (KBr): 1645 (C=O), 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S (320.4) Ber. C 75.00 H 5.00 Gef. C 74.91 H 4.91

2-Phenyl-1,4-di(2-thienyl)-1,4-butandion (4): Wie im ersten Beispiel werden 14 g (125 mmol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd in 40 ml DMF zur Mischung aus 0.5 g (10 mmol) Natriumcyanid in 40 ml DMF getropft. Nach Zugabe von 21.4 g (100 mmol) 3-Phenyl-1-(2-thienyl)-2-propen-1-on in 100 ml DMF arbeitet man wie bei 1 auf und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Ausb. 26.4 g (80%), aus Äthanol Schmp. 145°C. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A = 3.28$  ( $J_{AB} = 18$  Hz),  $\delta_B = 4.10$  ( $J_{AX} = 4$  Hz),  $\delta_X = 5.14$  ppm ( $J_{BX} = 10$  Hz). – IR (KBr): 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (326.4) Ber. C 66.26 H 4.29 Gef. C 66.35 H 4.29

1,4-Di(2-thienyl)-1,4-butandion (5): Wie im ersten Beispiel werden 14 g (125 mmol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd in 40 ml DMF zur Mischung von 0.5 g (10 mmol) Natriumcyanid und 40 ml DMF getropft. Nach Zugabe von 18.3 g (100 mmol) 3-Dimethylamino-1-(2-thienyl)-1-propanon (aus 22.5 g Hydrochlorid) in 100 ml DMF arbeitet man wie bei 1 auf und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Ausb. 18.8 g (75%), aus Äthanol Schmp. 130–131°C (Lit.<sup>5)</sup> 131°C) – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.40$  ppm (s, 4H). – IR (KBr): 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O).

4-Oxo-4-(2-thienyl)butyronitril (6): Eine Lösung aus 14.0 g (125 mmol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd und 40 ml absol. DMF wird unter Rühren bei Raumtemp. in 15 min zur Mischung von 0.5 g (10 mmol) Natriumcyanid und 40 ml DMF getropft. Man rührt noch 15 min, tropft in 2 h 5.3 g (100 mmol) frisch dest. Acrylonitril in 100 ml DMF zu, rührt noch 2.5 h bei Raumtemp. und versetzt mit der doppelten Menge Wasser. Nach mehrmaligem Extrahieren mit Chloroform werden die vereinigten Extrakte neutral gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand i. Vak., Ausb. 14 g (85%), Sdp. 125°C/0.5 Torr, aus Isopropylalkohol Schmp. 66°C (Lit.<sup>6</sup> 66°C). IR- und NMR-Vergleich.

4-Oxo-4-(2-thienyl)buttersäure (6, CO<sub>2</sub>H statt CN): 10 g (61 mmol) 6 werden 1 h mit 100 ml halbkonz. Salzsäure gekocht. Anschließend gibt man 2 Löffel Aktivkohle hinzu, kocht 10 min auf, gibt 250 ml Wasser hinzu, kocht auf und filtriert heiß ab. In der Kälte kristallisiert die Säure aus. Ausb. 7.4 g (66%), aus Wasser Schmp. 120–121°C (Lit.<sup>7</sup> 120°C). – IR (KBr): 1655 (C=O), 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.05$  ppm (s, CO<sub>2</sub>H).

3-Methyl-4-oxo-4-(2-thienyl)butyronitril (7): Wie bei 6 werden 14 g (125 mmol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd mit 6.7 g (100 mmol) frisch dest. Crotononitril umgesetzt. Es wird 15 h nachgerührt und aufgearbeitet, wie unter 6 beschrieben. Ausb. 13.6 g (76%), Sdp. 132°C/0.3 Torr. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A = 2.30$  ( $J_{AB} = 16$  Hz),  $\delta_B = 2.78$  ( $J_{AX} = 9$  Hz),  $\delta_X = 3.78$  ppm ( $J_{BX} = 7$  Hz). – IR (kapillar): 1655 (C=O), 2245 cm<sup>-1</sup> (C=N).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NOS (179.2) Ber. C 60.33 H 5.06 Gef. C 60.27 H 4.98

3-Methyl-4-oxo-4-(2-thienyl)buttersäure (7, CO<sub>2</sub>H statt CN): Wie bei 6 (CO<sub>2</sub>H statt CN) werden 9.0 g (51 mmol) 7 mit Salzsäure verseift. Die Carbonsäure wird aus der angesäuerten wäbr. Lösung mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (60%), aus Benzol Schmp. 88–89°C. – NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A = 2.45$  ( $J_{AB} = 17$  Hz),  $\delta_B = 2.93$  ( $J_{AX} = 6$  Hz),  $\delta_X = 3.85$  ppm ( $J_{BX} = 9$  Hz);  $\delta = 10.35$  (s, CO<sub>2</sub>H). – IR (KBr): 1655 (C=O), 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S (198.2) Ber. C 54.54 H 5.09 Gef. C 54.65 H 5.16

<sup>5)</sup> H. J. Kooreman und H. Wynberg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **86**, 37 (1967).

<sup>6)</sup> H. Stetter und M. Schreckenberg, Chem. Ber. **107**, 210 (1974).

<sup>7)</sup> G. M. Badger, H. J. Rodda und W. H. F. Sasse, J. Chem. Soc. **1954**, 4162.

**4-Oxo-3-phenyl-4-(2-thienyl)butyronitril (8):** Wie bei 6 werden 14 g (125 mmol) frisch dest. 2-Thiophencarbaldehyd mit 12.9 g (100 mmol) frisch dest. Zimtsäurenitril umgesetzt. Es wird 15 h nachgerührt und der erhaltene Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 16.9 g (71%), aus Isopropylalkohol Schmp. 103–104°C. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A = 2.76$  ( $J_{AB} = 16$  Hz),  $\delta_B = 3.05$  ( $J_{AX} = 8$  Hz),  $\delta_X = 4.66$  ppm ( $J_{BX} = 7$  Hz). – IR (KBr): 1650 (C=O), 2245 cm<sup>-1</sup> (C=N).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NOS (241.3) Ber. C 69.71 H 4.56 Gef. C 69.71 H 4.76

**4-Oxo-3-phenyl-4-(2-thienyl)buttersäure (8, CO<sub>2</sub>H statt CN):** 15 g (62 mmol) 8 werden 20 h mit 175 ml konz. Salzsäure und 175 ml Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Man gibt 6 g Aktivkohle hinzu, kocht auf, versetzt mit 500 ml Wasser und 200 ml Äthanol, kocht wiederum 1 h unter Rückfluß und filtriert heiß ab. Die ausgefallene Substanz wird aus Wasser/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 12.2 g (75%), aus Äthanol/Wasser Schmp. 184–186°C. – NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A = 2.61$  ( $J_{AB} = 17$  Hz),  $\delta_B = 3.32$  ( $J_{AX} = 5$  Hz),  $\delta_X = 5.01$  ppm ( $J_{BX} = 10$  Hz);  $\delta = 10.57$  (s, CO<sub>2</sub>H). – IR (KBr): 1630 (C=O), 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (260.3) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.64 H 4.82

**4-(5-Methyl-2-thienyl)-4-oxobutyronitril (9):** Eine Lösung von 15.75 g (125 mmol) 5-Methyl-2-thiophencarbaldehyd in 40 ml DMF wird unter Rühren in 15 min zur Mischung von 0.5 g (10 mmol) Natriumcyanid und 40 ml DMF getropft. Man rührt 1 h bei 70°C (unter Stickstoff-Atmosphäre), tropft bei 70°C während 2.5 h 5.3 g (100 mmol) frisch dest. Acrylonitril in 70 ml DMF zu, rührt noch 1 h bei der gleichen Temp. und versetzt mit der doppelten Menge Wasser. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 6. Ausb. 10.8 g (60%), aus Isopropylalkohol Schmp. 97–98°C. – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.55$ –3.45 (AA'BB'), 2.55 ppm (s, 3H). – IR (KBr): 1655 (C=O), 2240 cm<sup>-1</sup> (C=N).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NOS (179.2) Ber. C 60.33 H 5.06 Gef. C 60.15 H 4.96

**4-(5-Methyl-2-thienyl)-4-oxobuttersäure (9, CO<sub>2</sub>H statt CN):** Wie bei 6 (CO<sub>2</sub>H statt CN) werden 6.0 g (33 mmol) 9 mit halbkonz. Salzsäure verseift. In der Kälte kristallisiert die Säure aus. Ausb. 4.5 g (68%), aus Wasser Schmp. 108–109°C (Lit.<sup>8)</sup> 109°C). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.59$  bis 3.34 (AA'BB'), 7.82 (s, CO<sub>2</sub>H), 2.50 ppm (s, 3H). – IR (KBr): 1700 (C=O), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**2,5-Nonandion (10):** 100 g Raney-Nickel W-7<sup>4)</sup> werden nach der üblichen Methode mit Äthanol gewaschen. Danach wird 4 mal mit 100 ml Tetrahydrofuran gewaschen. 8.0 g (44 mmol) 1 werden mit 100 g Raney-Nickel in einem Gemisch aus 300 ml Tetrahydrofuran und 200 ml Äthylmethylketon 1 h unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird heiß abfiltriert und das Raney-Nickel 15 h im Soxhlet mit Aceton extrahiert. Von den vereinigten Lösungen wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Chloroform-Lösung wird mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand i. Vak.; Ausb. 4.15 g (60%), Sdp. 65°C/0.5 Torr (Lit.<sup>9)</sup> 113°C/15 Torr). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.52$ –2.87 (AA'BB'), 2.13 ppm (s, 3H). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 68.98 H 10.24

**4-Phenyl-2,5-nonandion (11):** Wie bei 10 werden 8.0 g (31 mmol) 2 mit 100 g Raney-Nickel behandelt, und es wird analog aufgearbeitet. Ausb. 5.55 g (77%), Sdp. 101°C/0.1 Torr. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A = 2.55$  ( $J_{AB} = 17$  Hz),  $\delta_B = 3.46$  ( $J_{AX} = 4$  Hz),  $\delta_X = 4.24$  ppm ( $J_{BX} = 10$  Hz). – IR (kapillar): 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (232.2) Ber. C 77.55 H 8.68 Gef. C 77.90 H 8.66

<sup>8)</sup> P. Cagniant und P. Cagniant, Bull. Soc. Chim. France 1955, 1252.

<sup>9)</sup> H. Hunsdiecker, Ber. Deut. Chem. Ges. 75, 450 (1942).

**2-Butyl-5-methyl-1,3-diphenylpyrrol:** Zur Identifizierung des 1,4-Diketons werden 2.0 g 11 in 100 ml Eisessig mit 4 g Anilin 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird stark eingengt, der Rückstand 1 h mit verd. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht und das Gemisch mit Chloroform extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert, Ausb. 1.5 g (62%), Sdp. 168°C/1 Torr. — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.07 (s, 1H), 2.57 (t, 2H), 1.97 ppm (s, 3H).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N (289.4) Ber. C 87.15 H 8.01 Gef. C 87.18 H 7.91

**1,3-Diphenyl-1,4-octandion (12):** Wie bei 10 werden 8.0 g (25 mmol) 3 mit 100 g Raney-Nickel behandelt, und es wird analog aufgearbeitet. Ausb. 5.5 g (75%), Sdp. 165°C/0.3 Torr. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A$  = 3.04 ( $J_{AB}$  = 16 Hz),  $\delta_B$  = 4.03 ( $J_{AX}$  = 3 Hz),  $\delta_X$  = 4.45 ppm ( $J_{BX}$  = 10 Hz). — IR (CHCl<sub>3</sub>): 1675 (C=O), 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.62 H 7.63

**5-Butyl-1,2,4-triphenylpyrrol:** Wie bei 11 wird 12 mit Anilin in Eisessig umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (50%), aus Äthanol Schmp. 118–120°C. — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.50 (s, 1H), 2.68 ppm (t, 2H).

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N (351.5) Ber. C 88.84 H 7.17 Gef. C 88.71 H 7.26

**6-Phenyl-5,8-dodecandion (13):** Wie im Beispiel 10 werden 8.0 g (25 mmol) 4 mit 100 g Raney-Nickel behandelt. Nach analoger Aufarbeitung Ausb. 3.9 g (58%), Sdp. 122–124°C/0.2 Torr. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A$  = 2.50 ( $J_{AB}$  = 17 Hz),  $\delta_B$  = 3.40 ( $J_{AX}$  = 4 Hz),  $\delta_X$  = 4.20 ppm ( $J_{BX}$  = 10 Hz). — IR (kapillar): 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (274.4) Ber. C 78.79 H 9.55 Gef. C 79.00 H 9.64

**2,5-Dibutyl-1,3-diphenylpyrrol:** Wie bei 11 werden 2.0 g 13 mit Anilin in Eisessig umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird i. Vak. destilliert, Ausb. 1.1 g (46%), Sdp. 106°C/0.2 Torr. — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.13 ppm (s, 1H).

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N (331.5) Ber. C 87.10 H 8.76 Gef. C 87.24 H 8.71

**5,8-Dodecandion (14):** Wie bei 10 werden 8.0 g (32 mmol) 5 mit 100 g Raney-Nickel behandelt, und es wird analog aufgearbeitet. Ausb. 3.25 g (51%), Sdp. 87°C/0.3 Torr, aus Benzin (40–80°C) Schmp. 53°C (Lit.<sup>10)</sup> 53°C).

**4-Oxo-octansäure (15):** 50 g Raney-Nickel W-7<sup>4)</sup> werden nur mit Wasser gewaschen. Zu einer Aufschlammung von 50 g Raney-Nickel in 750 ml Wasser werden 5.0 g (27 mmol) 4-Oxo-4-(2-thienyl)buttersäure (6, CO<sub>2</sub>H statt CN), gelöst in 10proz. Sodalösung und 80 ml Äthylmethylketon, gegeben. Es wird 1.5 h auf siedendem Wasserbad erhitzt und anschließend heiß abfiltriert. Die abgekühlte Lösung wird angesäuert und mit Äther 15 h im Perforator extrahiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und i. Vak. destilliert, Ausb. 3.3 g (77%), Sdp. 80–85°C/0.3 Torr, aus Benzin (40–80°C) Schmp. 54°C (Lit.<sup>7)</sup> 54°C). — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.30–2.75 ppm (AA'BB'), 10.32 (s, CO<sub>2</sub>H). — IR (KBr): 1685 (C=O), 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**3-Methyl-4-oxooctansäure (16):** Wie im Beispiel 15 werden 5.5 g (28 mmol) 3-Methyl-4-oxo-4-(2-thienyl)buttersäure (7, CO<sub>2</sub>H statt CN) mit 50 g Raney-Nickel behandelt, und es wird analog aufgearbeitet. Ausb. 4.0 g (83%), Sdp. 100–102°C/0.2–0.3 Torr. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX: Die genauen Kopplungskonstanten waren nicht zu bestimmen.  $\delta$  = 2.15–3.20 ppm, 11.10 (s, CO<sub>2</sub>H). — IR (kapillar): 1700 (C=O), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (172.2) Ber. C 62.76 H 9.36 Gef. C 62.84 H 9.25

**4-Oxo-3-phenyloctansäure (17):** Wie im Beispiel 15 werden 8.0 g (31 mmol) 4-Oxo-3-phenyl-4-(2-thienyl)buttersäure (8, CO<sub>2</sub>H statt CN) mit 60 g Raney-Nickel behandelt, und es wird wie bei 15

<sup>10)</sup> Y. Sawa, I. Hashimoto, M. Ryang und S. Tsutsumi, J. Org. Chem. 33, 2159 (1968).

aufgearbeitet. Ausb. 5.6 g (78%), Sdp. 150–153°C/0.4 Torr, aus Benzin (40–80°C) Schmp. 58°C. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX:  $\delta_A = 2.53$  ( $J_{AB} = 17$  Hz),  $\delta_B = 3.26$  ( $J_{AX} = 5$  Hz),  $\delta_X = 4.15$  ppm ( $J_{BX} = 10$  Hz);  $\delta = 11.15$  (s, CO<sub>2</sub>H). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1700 (C=O), 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74 Gef. C 71.70 H 7.54

**4-Oxononsäure (18):** Analog Beispiel 15 werden 3.2 g (16 mmol) 4-(5-Methyl-2-thienyl)-4-oxobuttersäure (9, CO<sub>2</sub>H statt CN) mit 16 g Raney-Nickel behandelt. Nach der Extraktion im Perforator und Abdestillieren des Äthers fällt das Produkt fest an. Ausb. 2.8 g (79%), aus Benzin (40–80°C) Schmp. 69–70°C (Lit.<sup>11)</sup> 64–65°C). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.30$ –2.75 ppm (AA'BB'), 10.22 (s, CO<sub>2</sub>H). – IR (KBr): 1700 (C=O), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (172.2) Ber. C 62.76 H 9.36 Gef. C 62.68 H 9.39

**2,5-Thiophendicarbaldehyd:** Herstellung erfolgte nach der allgemeinen Lit.-Vorschrift<sup>12)</sup>. 55 g (382 mmol) 2,5-Bis(hydroxymethyl)thiophen<sup>13)</sup> werden in kleinen Portionen unter schwacher Außenkühlung zu einer Mischung aus 160 g Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) und 80 ml Wasser gegeben. Es muß eine Temp. von 30°C eingehalten werden. Nach dem Eintragen der letzten Anteile rührt man noch ca. 2 h bei 30°C, versetzt mit 240 g Eis und saugt den Dialdehyd ab. Ausb. 38 g (78%), aus Benzol/Petroläther (2:1) Schmp. 113°C (Lit.<sup>14)</sup> 114°C). – IR (KBr): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.05$  ppm (s, CHO).

**$\gamma,\gamma'$ -Dioxo-2,5-thiophendibutyronitril (19):** Wie im Beispiel 6 werden 14 g (100 mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd mit 1 g (20 mmol) Natriumcyanid und 10.6 g (200 mmol) frisch dest. Acrylonitril in DMF als Lösungsmittel umgesetzt. Nach der Extraktion wird das Chloroform abdestilliert und der feste Rückstand aus Eisessig (mit Aktivkohle) umkristallisiert. Ausb. 10 g (41%), aus Eisessig Schmp. 192–193°C. – NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.40$ –3.65 (AA'BB', 8H), 8.00 ppm (s, 2H). – IR (KBr): 1670 (C=O), 2240 cm<sup>-1</sup> (C≡N).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (246.3) Ber. C 58.58 H 4.07 Gef. C 58.40 H 3.99

**$\gamma,\gamma'$ -Dioxo-2,5-thiophendibuttersäure (19a):** Wie im Beispiel 8 (CO<sub>2</sub>H statt CN) werden 3.5 g (14 mmol) 19 2 h mit Eisessig und konz. Salzsäure behandelt. Die Dicarbonsäure scheidet sich während des Kochens ab. Man läßt das Reaktionsgemisch erkalten und filtriert die Säure ab. Ausb. 3.5 g (86%), aus Eisessig Schmp. 261–262°C. – NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.35$ –3.36 (AA'BB', 8H), 12.05 (s, CO<sub>2</sub>H), 7.96 ppm (s, 2H). – IR (KBr): 1645 (C=O), 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S (284.2) Ber. C 50.71 H 4.26 Gef. C 50.75 H 4.16

**4,9-Dioxododecandisäure (20):** Analog Beispiel 15 werden 3.0 g (10.5 mmol) 19a mit 20 g Raney-Nickel behandelt. Nach Extraktion im Perforator und Abdestillieren des Äthers fällt das Produkt fest an. Ausb. 2.2 g (80%), aus Äthanol Schmp. 155°C. – NMR ([D<sub>2</sub>]Pyridin):  $\delta = 1.32$ –2.93 ppm (16H), 12.75 (s, CO<sub>2</sub>H). – IR (KBr): 1685 (C=O), 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (258.3) Ber. C 55.81 H 6.97 Gef. C 55.80 H 6.87

<sup>11)</sup> A. Takeda und S. Torii (Chuqai Pharmaceutical Co., Ltd.), Jap. Pat. 6908487 (Cl. 16 B 67), 21. April 1969 [C. A. 71, 90833 (1969)].

<sup>12)</sup> B. Helferich, R. Streeck und E. Günther, J. Prakt. Chem. 151, 251 (1938).

<sup>13)</sup> J. M. Griffing und L. F. Salisbury, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3416 (1948).

<sup>14)</sup> M. Robba, B. Roques und M. Bonhomme, Bull. Soc. Chim. France 1967, 2495.