

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XI¹⁾

Addition aliphatischer, heterocyclischer und aromatischer Aldehyde an Butenon

Hermann Stetter* und Heinrich Kuhlmann

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

Eingegangen am 27. Februar 1976

Die durch Thiazoliumsalze katalysierte Addition von aliphatischen, heterocyclischen und aromatischen Aldehyden an Butenon ergibt eine Vielzahl von 1,4-Diketonen. Die Addition von Formaldehyd führt zu 2,5,8-Nonantrion.

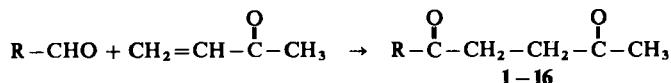
Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XI¹⁾

Addition of Aliphatic, Heterocyclic and Aromatic Aldehydes to Butenone

A variety of 1,4-diketones is obtained by thiazolium salt catalyzed addition of aliphatic, heterocyclic, and aromatic aldehydes to butenone. The addition of formaldehyde leads to the formation of 2,5,8-nonanetrione.

In der 10. Mitteil.¹⁾ dieser Reihe konnten wir zeigen, daß sich aliphatische, heterocyclische und aromatische Aldehyde an α,β -ungesättigte Nitrile, Ester und Ketone unter dem katalytischen Einfluß von Thiazoliumsalzen in Gegenwart von Basen addieren. Ein plausibler Reaktionsmechanismus wurde vorgeschlagen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Additionen von aliphatischen, heterocyclischen und aromatischen Aldehyden an Butenon (Methylvinylketon). Über die Addition von Heptanal an Butenon wurde bereits berichtet²⁾.



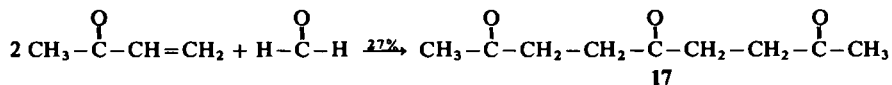
Nr.	R	% Ausb.*)	Nr.	R	% Ausb.*)
1	CH ₃	61	9	CH ₃ -[CH ₂] ₁₀ -	76
2	CH ₃ -CH ₂ -	60	10	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -	61
3	CH ₃ -[CH ₂] ₂ -	68	11	CH ₃ -[CH ₂] ₂ -CH(CH ₃)-	38
4	CH ₃ -[CH ₂] ₃ -	68	12	CH ₃ -CH(CH ₃)-	41
5	CH ₃ -[CH ₂] ₄ -	68	13	2-Furyl	80
6	CH ₃ -[CH ₂] ₆ -	70	14	C ₆ H ₅	65
7	CH ₃ -[CH ₂] ₇ -	70	15	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	42
8	CH ₃ -[CH ₂] ₈ -	77	16	3,4-(O-CH ₂ -O)C ₆ H ₃ -	40

*¹⁾ In allen Fällen konnten bei der Aufarbeitung mehr oder weniger große Mengen an Aldehyd zurückgewonnen werden; die Ausbeuteangabe läßt die Menge des zurückgewonnenen Aldehyds außer Betracht.

¹⁾ X. Mitteil.: H. Stetter und H. Kuhlmann, Chem. Ber. 109, 2890 (1976).

²⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis 1975, 379.

Formaldehyd wurde ebenfalls mit Butenon zur Reaktion gebracht. In einer zweifachen Addition entsteht 2,5,8-Nonantrion (17).



Bei aliphatischen Aldehyden wird als Katalysator 3-Benzyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methylthiazolium-chlorid (Kat. 1), bei aromatischen Aldehyden 3-Äthyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methylthiazolium-bromid (Kat. 2) verwendet. Die beiden Katalysatoren sind durch Quartärisierung des käuflichen 5-(2-Hydroxyäthyl)-4-methylthiazols³⁾ mit Benzylchlorid²⁾ bzw. mit Äthylbromid¹⁾ in Acetonitril leicht zugänglich. Bei der Durchführung der Reaktion wurden im allgemeinen molare Mengen des Aldehyds und Butenon mit ca. $\frac{1}{2}$ mol Triäthylamin oder wasserfreiem Natriumacetat unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ mol des Thiazoliumsalses in siedendem Äthanol zur Reaktion gebracht. Die Reaktion kann auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Katalysatormenge läßt sich vermindern. Erst bei $\frac{1}{30}$ mol Katalysator beobachtet man einen Rückgang der Ausbeute um ca. 15%.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die gewährten Sachmittel.

Experimenteller Teil

Äthanol wurde nach der Phthalestermethode mit Natriumäthylat getrocknet. Triäthylamin wurde über Kaliumhydroxid getrocknet, kohlendioxidfrei gemacht und destilliert. Alle Aldehyde werden destilliert eingesetzt. Acetaldehyd wurde nach der üblichen Methode aus Paraldehyd hergestellt. Das Butenon (98proz.) wurde mit Stabilisator ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die 1-Phenylpyrrole wurden nach der in Lit.¹⁾ beschriebenen Vorschrift angefertigt.

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), TMS innerer Standard. — IR-Spektren: Leitz-Modell III G.

Allgemeine Vorschrift: In einen Dreihalskolben mit Rührer, Gasableitungsrohr und Rückflußkühler mit Kaliumhydroxid-Trockenrohr werden 0.5 mol Aldehyd, 35.1 g (0.5 mol) Butenon, 13.5 g (0.05 mol) Kat. 1 bzw. 12.6 g (0.05 mol) Kat. 2, 20.2 g (0.2 mol) bis 30.3 g (0.3 mol) Triäthylamin bzw. 16.4 g (0.2 mol) Natriumacetat (wasserfrei) gegeben. Jetzt werden die angegebenen Mengen Äthanol zugegeben; der Kolbeninhalt wird für 12 h in Stickstoffatmosphäre unter Rühren erhitzt. Beim Arbeiten ohne Lösungsmittel wird für 8–12 h bei einer Badtemp. von 80°C gerührt. Bei niedrig siedenden Aldehyden läßt sich die Arbeitsweise ohne Lösungsmittel mit Erfolg im Glasautoklaven durchführen unter sonst gleichen Bedingungen. Aufgearbeitet wird nach einer der folgenden Methoden:

Aufarbeitung 1: Das Reaktionsgemisch wird zunächst vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 400 ml Äther versetzt und nach Zugabe von 5 g Aktivkohlepulver für 15 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat vom Äther befreit. Der Rückstand wird vordestilliert und das Destillat über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

Aufarbeitung 2: Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt. Der abgekühlte Rückstand wird mit 350 ml Äther und ca. 1 Liter Wasser, das 50 ml 15proz. Schwefelsäure enthält, in einen Scheidetrichter gebracht. Es wird gut durchgeschüttelt und nach dem Abtrennen der Ätherphase

³⁾ 5-(2-Hydroxyäthyl)-4-methylthiazol der Firma Merck AG, Darmstadt, wurde verwendet.

wird mit 150 ml Äther nachextrahiert. Die Ätherphase wird mit 1 Liter Wasser, das 50 ml 15proz. Natronlauge enthält, gewaschen. Es wird mit 150 ml Äther nachextrahiert. Zum Schluß wird die Ätherphase mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte Ätherphase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird abgesaugt und das Filtrat vom Äther befreit. Der Rückstand wird über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Die Tabellen 1–3 geben die gefundenen Ergebnisse wieder.

Tab. 1. Darstellung von 1,4-Diketonen aus 0.5 mol Aldehyd, 35.1 g (0.5 mol) Butenon, 0.2–0.3 mol Base und 0.05 mol Katalysator nach der allgemeinen Vorschrift und den Aufarbeitungen 1 und 2^{a)}

Nr.	Aldehyd	Darst. und Aufarb.	Kat. ml EtOH	Base mol	Name der Verbindung	Ausb. g (%)	Bemerkungen
1	Acetaldehyd	1	1 0	TÄA 0.3	2,5-Hexandion	34.7 (60.8)	a)
2	Propanal	1	1 500	TÄA 0.2	2,5-Heptandion	38.6 (60.2)	b)
3	Butanal	2	1 500	TÄA 0.2	2,5-Octandion	48.2 (67.7)	
4	Pentanal	2	1 500	TÄA 0.2	2,5-Nonandion	53.5 (68.4)	c)
5	Hexanal	2	1 500	TÄA 0.2	2,5-Decandion	57.9 (68.0)	
6	Octanal	2	1 500	TÄA 0.2	2,5-Dodecandion	69.4 (70.0)	
7	Nonanal	2	1 150	TÄA 0.3	2,5-Tridecandion	74.4 (70.1)	
8	Decanal	2	1 0	TÄA 0.3	2,5-Tetradecandion	87.6 (77.4)	
9	Dodecanal	2	1 1000	TÄA 0.2	2,5-Hexadecandion	96.1 (75.5)	d)
10	3-Phenylpropanal	2	1 500	TÄA 0.2	7-Phenyl-2,5-heptandion	62.5 (61.2)	
11	2-Methylpentanal	2	1 500	TÄA 0.3	6-Methyl-2,5-nonandion	32.3 (37.8)	
12	2-Methylpropanal	1	1 400	TÄA 0.06	6-Methyl-2,5-heptandion	29.4 (41.3)	
13	2-Furan-carb-aldehyd	2	1 500	NaOAc 0.2	1-(2-Furyl)-1,4-pentandion	66.7 (80.3)	
14	Benzaldehyd	2	2 0	TÄA 0.3	1-Phenyl-1,4-pentandion	57.5 (65.3)	
15	p-Anisaldehyd	2	2 500	TÄA 0.3	1-(4-Methoxyphenyl)-1,4-pentandion	43.6 (42.2)	
16	Piperonal	2	2 0	TÄA 0.3	1-(3,4-Methylen-dioxyphenyl)-1,4-pentandion	44.5 (40.4)	

^{a)} *Abkürzungen:* Darst. und Aufarb. = Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift und Aufarbeitung 1 oder 2.

TÄA = Triäthylamin; NaOAc = wasserfreies Natriumacetat; a) = Ausführung der Reaktion in einem rührbaren Glasautoklaven unter sonst gleichen Bedingungen; b) = 0.6 mol Propanal verwenden, außerdem Intensivkühler; c) = Bei der Durchführung unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit 0.01 mol Kat. 1 und 0.044 mol TÄA ergibt sich 40.8 g (52.2%) 4; d) = Eine 50-gewichtsprozentige Lösung von Dodecanal in Phthalsäure-dimethylester wird eingesetzt.

Tab. 2. Analytische Daten der beschriebenen 1,4-Diketone und der als Derivate angefertigten 1-Phenylpyrrole^{a1}

Nr.	Sdp. °C/Torr	Lit.- Sdp. °C/Torr	Schmp. (°C)	Lit.-Schmp. (°C)	n_D^{20}
1	71–72/10	58–60/5 ⁴⁾			1.4258 1.4253 ⁴⁾
2	75–76/10	90/21 ⁵⁾			1.4300
3	95–96/10	44.–45/0.47 ⁴⁾			1.4311 1.4313 ⁴⁾
4	103–105/10	113/15 ⁷⁾			1.4348
5	124–125/12	132/17 ⁷⁾			1.4363
6	100/0.4–0.3	148/12 ⁷⁾	40–41 a)	40.5 ⁷⁾	
7	104–105/0.4	114–118/1.5 ⁸⁾	46–47 a)	42 ⁸⁾	
8	117/0.35	158/14 ⁷⁾	52–53 a)	51 ⁷⁾	
9	128–129/0.2		62–63 b)		
10	122–124/0.3				1.5153
11	112–113/12				1.4357
12	88–90/12	71–72/5 ⁹⁾			
13	98–100/0.4		48–49 c)	47 ¹⁰⁾	
14	109/0.3	93–94/0.1 ¹¹⁾	28–29 d)	28–29 ¹¹⁾	
15	153–157/0.6		58–59 e)	72 ¹⁰⁾ 46–48 ¹²⁾	
16	157/0.4–0.5		85–86 e)		
Derivat von 9	147/0.15				1.5167
Derivat von 10	135–137/0.35				1.5906
Derivat von 11	89/0.35				1.5368
Derivat von 15			75–77 f)		
Derivat von 16			82–83 b)		

^{a1} *Abkürzungen:* Derivat von: gemeint sind die 1-Phenylpyrrole, die durch Paal-Knorr-Synthese nach Lit.¹⁾ hergestellt wurden. a) = aus Hexan bei 0°C; b) = aus Methanol bei 0°C; c) = aus Diisopropyläther/Hexan bei 0°C; d) = aus Äther/Pentan bei –18°C; e) = aus Diisopropyläther; f) = aus Äthanol/Wasser.

⁴⁾ N. Kornblum und P. A. Wade, *J. Org. Chem.* **38**, 1418 (1973).

⁵⁾ G. K. Hughes, F. Lions, J. J. Maunseau und T. Wilkinson, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **71**, 419 (1937) [*C.* **1938** II, 4062].

⁶⁾ J. E. McMurry und J. Melton, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5309 (1971).

⁷⁾ H. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75**, 447 (1942).

⁸⁾ T. Hasegawa, *Co. Ltd.* (Erf. Ju. Kumanotani, K. Kogami, O. Takahashi und T. Akiyama), Japan Kokai 7378114 (20. Okt. 1973), Appl. 7209784 (28. Jan. 1972) [*C. A.* **80**, P82090t (1974)].

⁹⁾ W. I. Fanta und W. F. Erman, *J. Org. Chem.* **33**, 1656 (1968).

Tab. 3. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalyse der dargestellten 1,4-Diketone^{a)}

Nr.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			IR-Spektren [cm ⁻¹]	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) [δ in ppm]
		C	H			
1				vgl. Lit. ⁴⁾	vgl. Lit. ⁴⁾	
2				vgl. Lit. ⁶⁾	vgl. Lit. ⁶⁾	
3				(kap.): 1700 (C=O)	(CCl ₄): 2.62 (s, CH ₂ CH ₂), 2.10 (s, CH ₃), 2.40 (t, J = 7 Hz, CH ₂)	
4				(kap.): 1700 (C=O)	(CDCl ₃): 2.60 (s, CH ₂ CH ₂), 2.12 (s, CH ₃), 2.42 (t, J = 7 Hz, CH ₂)	
5				(kap.): 1700 (C=O)	(CDCl ₃): 2.63 (s, CH ₂ CH ₂), 2.10 (s, CH ₃), 2.40 (t, J = 7 Hz, CH ₂)	
6				(KBr): 1689 (C=O)	(CDCl ₃): 2.67 (s, CH ₂ CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 2.42 (t, J = 7 Hz, CH ₂)	
7	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ (212.3)	Ber. 73.53 Gef. 74.10	11.39 11.54	(KBr): 1690 (C=O)	(CDCl ₃): 2.65 (s, CH ₂ CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 2.42 (t, J = 7 Hz, CH ₂)	
8				(KBr): 1690 (C=O)	(CDCl ₃): 2.65 (s, CH ₂ CH ₂), 2.13 (s, CH ₃), 2.42 (t, J = 7 Hz, CH ₂)	
9	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4)	Ber. 75.53 Gef. 75.88	11.89 12.02	(KBr): 1692 (C=O)	(CDCl ₃): 2.67 (s, CH ₂ CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 2.42 (t, J = 7 Hz, CH ₂)	
10	C ₁₃ H ₁₆ O ₂ (202.2)	Ber. 76.44 Gef. 76.40	7.90 8.14	(kap.): 1700 (C=O)	(CCl ₄): 2.80 – 2.68 (m, A ₂ B ₂), 2.55 (s, CH ₂ CH ₂), 2.05 (s, CH ₃)	
11	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ (170.2)	Ber. 70.54 Gef. 69.72	10.66 10.74	(kap.): 1700 (C=O)	(CCl ₄): 2.60 (s, CH ₂ CH ₂), 2.10 (s, CH ₃), 2.66 – 2.33 (m, CH)	
12				vgl. Lit. ⁹⁾	vgl. Lit. ⁹⁾	
13				vgl. Lit. ¹⁰⁾	vgl. Lit. ¹⁰⁾	
14				vgl. Lit. ¹¹⁾	vgl. Lit. ¹¹⁾	
15	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ (206.2)	Ber. 69.88 Gef. 70.17	6.84 6.95	(KBr): 1695 (C=O) 1661 (C=O)	(CDCl ₃): 3.77 (s, OCH ₃), 3.30 – 2.67 (m, A ₂ B ₂), 2.17 (s, CH ₃)	
16	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ (220.2)	Ber. 65.44 Gef. 65.62	5.49 5.44	(KBr): 1698 (C=O) 1669 (C=O)	(CDCl ₃): 5.98 (s, OCH ₂ O), 3.28 – 2.68 (m, A ₂ B ₂), 2.22 (s, CH ₃)	

^{a)} Abkürzungen: vgl. Lit. = die IR- und NMR-Spektren wurden mit der Literatur verglichen; kap. = kapillar (IR-Spektrum wurde kapillar aufgenommen).

¹⁰⁾ Th. Severin und D. König, Chem. Ber. 107, 1499 (1974).

¹¹⁾ H. Stetter und M. Schreckenberg, Chem. Ber. 107, 2453 (1974).

¹²⁾ R. F. Heck, J. Org. Chem. 30, 2205 (1965).

2,5,8-Nonantrion (17): In einen 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Kaliumhydroxid-Trockenrohr und Tropftrichter mit Stickstoffeinlaß werden 35.1 g (0.5 mol) Butenon und 7.5 g (0.25 mol) Paraformaldehyd in 500 ml Äthanol vorgelegt. Im Tropftrichter befindet sich eine Lösung von 13.5 g (0.05 mol) Kat. 1, 30.3 g (0.3 mol) Triäthylamin und 200 ml Äthanol. Unter Durchleiten von Stickstoff wird auf Rückflußtemperatur gebracht und während ca. 6 h der Inhalt des Tropftrichters zur gerührten Reaktionsmischung gegeben. Es wird für weitere 9 h bei Rückfluß gehalten und dann abgekühlt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 107–110°C/0.7 Torr. Ausb. 11.4 g (26.8%). Schmp. 59°C (aus Hexan) (Lit. ¹³⁾ Schmp. 59–60°C). – IR (KBr): 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70 (s, CH₂CH₂), 2.13 ppm (s, CH₃).

¹³⁾ K. Alder und C. H. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 183 (1943).