

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XIII¹⁾

Synthesen von Tri- und Polyketonen

*Hermann Stetter**, *Wolfram Basse*, *Heinrich Kuhlmann*, *Alfons Landscheidt*
und *Walter Schlenker*

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

Eingegangen am 3. Juni 1976

Thiazoliumsalz-katalysierte Additionen von Aldehyden an Divinylketon, Dibenzylidenacetone und Difurfurylidenacetone oder von Lävulininaldehyd an Alkylvinylketone führen zu 1,4,7-Triketonen (2–30). Dialdehyde ergeben mit α,β -ungesättigten Ketonen Tetraketone (38–44). Synthesen von 2,5,8,11,14-Pentadecanepentaon (36) und von 2,5,8,11,14,17,20-Heneicosaneheptaon (37) werden beschrieben.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XIII¹⁾

Syntheses of Tri- and Polyketones

Thiazolium salt catalysed addition of aldehydes to divinyl ketone, dibenzylideneacetone, and difurfurylidenacetone or of laevulinic aldehyde to alkyl vinyl ketones leads to 1,4,7-triketones (2–30). Dialdehydes and α,β -unsaturated ketones yield tetraketones (38–44). Syntheses of 2,5,8,11,14-pentadecanepentaone (36) and of 2,5,8,11,14,17,20-heneicosaneheptaone (37) are described.

In der XI. Mitteil.²⁾ dieser Reihe berichteten wir über die thiazoliumsalz-katalysierte Addition von Aldehyden an Butenon. Dabei wurde bei der Reaktion von 2 mol Butenon mit 1 mol Formaldehyd in geringen Ausbeuten 2,5,8-Nonantrion erhalten.

Wir fanden, daß solche 1,4,7-Triketone mit besseren Ausbeuten durch Addition von aliphatischen, heterocyclischen und aromatischen Aldehyden an Divinylketon erhalten werden können. Die Herstellung von Divinylketon^{3,4)} konnte durch Änderung der Reaktionsbedingungen wesentlich verbessert werden.

Bei der Addition der aliphatischen Aldehyde wurden die besten Ergebnisse beim Arbeiten ohne Lösungsmittel mit 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-chlorid (1a)⁵⁾ als Katalysator in 0.1 molarer Menge erhalten.

Zur Addition von aromatischen und heterocyclischen Aldehyden wurde als Katalysator 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethylthiazolium-iodid (1b) in Dimethylformamid als

¹⁾ XII. Mitteil.: *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, *Tetrahedron*, im Druck.

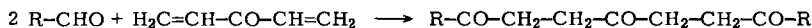
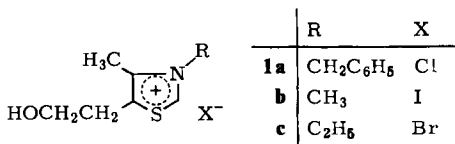
²⁾ *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, *Chem. Ber.* **109**, 3426 (1976).

³⁾ *H. A. P. de Jough* und *H. Wynberg*, *Tetrahedron* **20**, 2569 (1964).

⁴⁾ *G. Baddeley*, *H. T. Taylor* und *W. Pickles*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 124; siehe auch *G. R. Owen* und *C. B. Reese*, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2401.

⁵⁾ *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, *Synthesis* **1975**, 379.

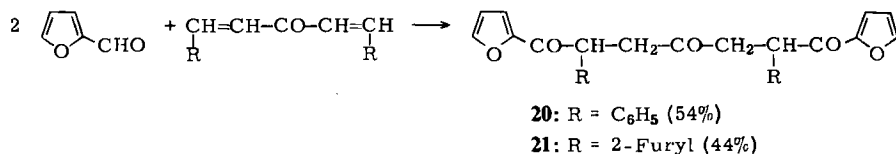
Lösungsmittel angewandt. Versuche mit Cyanid als Katalysator ergaben hier nur sehr unbefriedigende Ergebnisse.



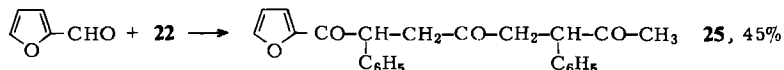
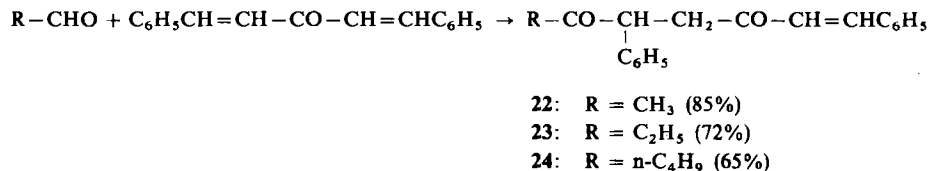
2-19

Nr.	R	Ausb. (%)	Nr.	R	Ausb. (%)
2	CH_3	70	12	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-$	62
3	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$	60	13	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-$	63
4	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-$	65	14	CH_2CH_2	62
5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	62	15	C_6H_5	55
6	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-$	62	16	<i>p</i> - ClC_6H_4	60
7	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-$	65	17	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	30
8	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-$	64	18	2-Furyl	50
9	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-$	68	19	2-Thienyl	51
10	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-$	63			
11	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$	63			

Bei Anwendung von Dibenzylidenacetone und Difurfurylidenacetone konnten 2 mol 2-Furancarbaldehyd unter Bildung von **20**, **21** addiert werden.

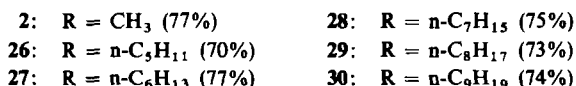
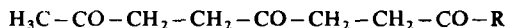


Interessanterweise gelang die analoge Addition von aliphatischen Aldehyden an Dibenzylidenacetone auch bei überschüssigem Aldehyd nur im Verhältnis 1:1 (\rightarrow **22**–**24**).

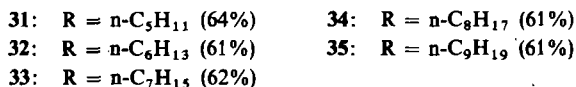
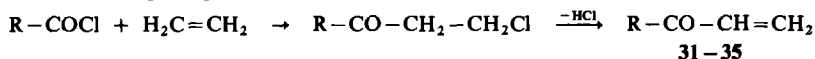


Mit 2-Furancarbaldehyd konnte 3,7-Diphenyl-6-hepten-2,5-dion (22) weiter umgesetzt werden zu den isomeren 2,6-Diphenyl-1-(2-furyl)-1,4,7-octantrionen (25).

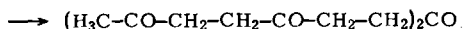
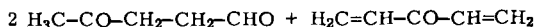
Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung unsymmetrischer 1,4,7-Triketone beruht auf der thiazoliumsalkal-katalysierten Addition von Lävulinlaldehyd an α,β -ungesättigte Ketone in Dioxan.



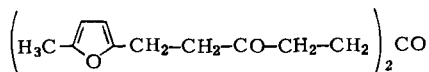
Die Herstellung der höheren Vinylketone 31–35⁶⁾ durch Addition von Carbonsäurechloriden an Ethylen und HCl-Abspaltung aus den 1-Chlor-3-alkanonen konnte durch Anwendung von Natriumstearat zur Dehydrohalogenierung wesentlich auf ca. 63% Gesamtausbeute gesteigert werden.



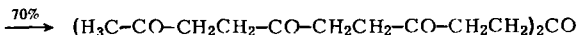
Die Addition von 2 mol Lävulinlaldehyd an Divinylketon ergab in 40prozentiger Ausbeute 2,5,8,11,14-Pentadecanpentaon (36). Zu einem Heptaketone, dem 2,5,8,11,14,17,20-Heneicosanheptaon (37), führte die hydrolytische Spaltung des Adduktes von 3-(5-Methyl-2-furyl)propanal an Divinylketon.



36

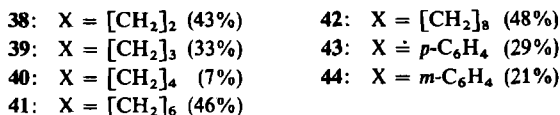
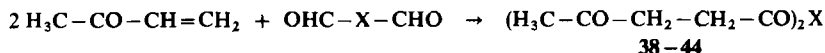


14



37

Tetraketone ergab die Addition von aliphatischen und aromatischen Dialdehyden an Butenon. Hierbei wurden aber in keinem Falle Ausbeuten über 50% erzielt.



⁶⁾ S. Archer, W. B. Dickinson und M. J. Unser, J. Org. Chem. 22, 92 (1957).

Experimenteller Teil

Dimethylformamid wurde über Molsieb 4 Å getrocknet. Dioxan wurde mit Eisen(II)-sulfat und Kaliumhydroxidpulver 12 h gerührt; dann wurde filtriert und das Filtrat destilliert. Ethanol mit 99.5–99.9proz. Reinheit wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 1a⁵⁾, für die Reaktionen aromatischer Aldehyde wurden 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-bromid (1c)⁷⁾ bzw. 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethylthiazoliumiodid (1b) (analoge Herstellung) verwendet (Schmp. 86°C, Lit.⁸⁾ 87–88°C). – IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph Modell III G. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz). – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

Divinylketon: In Anlehnung an die Lit. kann das Keton in 2 Stufen in wesentlich verbesserter Ausbeute hergestellt werden:

1,5-Dichlor-3-pentanon: Die Literaturvorschrift⁴⁾ konnte verbessert werden: Zur Suspension von 320 g (2.4 mol) Aluminiumchlorid in 1.5 Liter Dichlormethan werden bei –10°C 254 g (2 mol) 3-Chlorpropionylchlorid gegossen. Es wird 15 min Stickstoff durchgeleitet, um gebildete Salzsäure zu vertreiben, dann wird bei währendem Rühren 6 h bei –10°C Ethylen so eingeleitet, daß nur wenig davon entweicht (Blasenzähler). Die orangebraune Lösung verfärbt sich nach gelborange. Nun wird langsam unter Rühren in ein mit Eis und etwas konz. Salzsäure gefülltes 5-Liter-Becherglas gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingedampft (Badtemp. 50°C!) und das Rohprodukt in zwei Portionen i. Ölpumpenvak. destilliert. (Zum Schutz der Pumpe sind 3 Kühlfallen, die mit flüssiger Luft gekühlt werden, nötig.) Beide Destillationen ergeben zusammen ca. 250 g (80%) Produkt, Sdp. 70°C/1 Torr. (Bei der Destillation wird etwas Chlorwasserstoff abgespalten.)

Divinylketon: 2 Portionen von je 122 g (0.79 mol) 1,5-Dichlor-3-pentanon werden mit je 200 g (1.88 mol) wasserfreiem Natriumcarbonat in der in Lit.³⁾ beschriebenen Weise behandelt. Das Divinylketon wird jedoch nicht destilliert, sondern die erhaltene Flüssigkeit wird von etwas überdestilliertem Wasser getrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtrieren mit 0.5 g Hydrochinon stabilisiert. Ausb. 105 g (80%). Das so gewonnene Produkt wird ohne weitere Reinigung eingesetzt. Es ist nicht völlig chlorfrei und im Kühlschranks längere Zeit haltbar.

Allgemeine Darstellung von n-Alkylvinylketonen: In die Suspension von 0.5 mol Carbonsäurechlorid und 0.525 mol wasserfreiem Aluminiumchlorid in 200 ml CCl₄ wird bei –20°C unter heftigem Rühren trockenes Ethylen gerade so schnell eingeleitet, daß kein Gas austritt (Blasenzähler). Die Temp. steigt kurzfristig auf +15°C an. Nach Reaktionsende wird unter Rühren auf 500 g Eis gegossen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit CCl₄ extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt und mit wenig Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mit einem Zusatz von 0.4 g Hydrochinon in einen Kolben mit 0.7 mol trockenem Natriumstearat von 100°C gegeben und 2 h bei dieser Temp. im offenen Kolben unter Rühren belassen. Anschließend wird das n-Alkylvinylketon bei Rühren unter vermindertem Druck erhitzt, wobei die Ölbadtemperatur auf 80–100°C über den Sdp. (Tab. 1) langsam erhöht werden muß. Die Vorlage enthält Hydrochinon und wird in Eis gekühlt.

Di-, Tri-, Tetra- und Pentaone

Allgemeine Darstellung 1: Die in Tab. 2 genannten Mengen Aldehyd, α,β-ungesättigtes Keton, Katalysator und Base werden in den angegebenen Mengen Lösungsmittel für die angegebene Zeit unter Rühren im Stickstoffstrom mit einem vorgeheizten Ölbad auf Reaktionstemp. erhitzt

⁷⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Chem. Ber. 109, 2890 (1976).

⁸⁾ M. Thiel, F. Asinger und W. Stengler, Liebigs Ann. Chem. 619, 161 (1958).

Tab. 1. Analytische Daten der dargestellten Alkylvinylketone (Ausbeuten s. bei den Formeln)

Nr.	Sdp. (°C/Torr)	Lit.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	IR (kap.) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CCl ₄) δ (ppm)
31	63 – 65/14	6)	C ₈ H ₁₄ O (126.2)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 75.96 11.02	1671 (C=O) 1610 (C=C)	6.3 – 5.5 (m, CH=CH ₂) 2.46 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.0 – 0.7 ([CH ₂] ₃ CH ₃)
32	78 – 80/14		C ₉ H ₁₆ O (140.2)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 76.86 11.42	1671 (C=O) 1610 (C=C)	6.3 – 5.5 (m, CH=CH ₂), 2.46 (t, J = 7 Hz, CH ₂) 2.0 – 0.7 (m, [CH ₂] ₄ CH ₃)
33	96/16		C ₁₀ H ₁₈ O (154.2)	Ber. 77.86 11.76 Gef. 77.57 11.89	1671 (C=O) 1610 (C=C)	6.3 – 5.5 (m, CH=CH ₂), 2.46 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.0 – 0.7 (m, [CH ₂] ₅ CH ₃)
34	84/2.5	9)	C ₁₁ H ₂₀ O (168.3)	Ber. 78.51 11.98 Gef. 78.33 12.11	1671 (C=O) 1610 (C=C)	6.3 – 5.5 (m, CH=CH ₂), 2.46 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.0 – 0.7 (m, [CH ₂] ₆ CH ₃)
35	98/2.5		C ₁₂ H ₂₂ O (182.3)	Ber. 79.06 12.16 Gef. 78.64 11.94	1671 (C=O) 1610 (C=C)	6.3 – 5.5 (m, CH=CH ₂), 2.46 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.0 – 0.7 (m, [CH ₂] ₇ CH ₃)

9) H. P. Kaufmann und W. Stamm, Chem. Ber. 91, 2121 (1958).

Tab. 2. Di-, Tri-, Tetra- und Pentaone, Reaktionsbedingungen

Aldehyd (mmol)	ungesätt. Keton ^{a)} (mmol)	Darst. Aufarb.	Reakt- Temp. Zeit	Kat. (mmol)	Solvens (ml)	(C ₂ H ₅) ₃ N (mmol)	Produkt	Ausb. (%)
Acetaldehyd (900)	DVK (250)	1*) a oder b	65°C 6 h	1a (50)	ohne	500	2,5,8-Nonantrion	70
Propanal (375)	DVK (125)	1 a oder b	65°C 6 h	1a (25)	ohne	400	3,6,9-Undecantrion	60
Butanal (300)	DVK (125)	1 a oder b	65°C 6 h	1a (25)	ohne	300	4,7,10-Tridecantrion	65
2-Methylpropanal (300)	DVK (125)	1	65°C 6 h	1a (25)	ohne	300	2,10-Dimethyl-3,6,9-undecantrion	62
Pentanal (300)	DVK (125)	a c	65°C 6 h	1a (25)	ohne	300	5,8,11-Pentadecantrion	62
Hexanal (300)	DVK (125)	1 c	65°C 6 h	1a (25)	ohne	300	6,9,12-Heptadecantrion	65
Heptanal (300)	DVK (125)	1 d	65°C 6 h	1a (25)	ohne	300	7,10,13-Nonadecantrion	64
Octanal (300)	DVK (125)	1 d	65°C 6 h	1a (25)	ohne	300	8,11,14-Heneicosantrion	68
Nonanal (240)	DVK (100)	1 e	65°C 15 h	1a (20)	ohne	240	9,12,15-Tricosantrion	63
Decanal (240)	DVK (100)	1 h	65°C 6 h	1a (20)	ohne	240	10,13,16-Pentacosantrion	63
Dodecanal (240)	DVK (100)	1 h	65°C 15 h	1a (20)	ohne	240	12,15,18-Nonacosantrion	62
Tetradecanal (240)	DVK (100)	1 h	65°C 15 h	1a (20)	ohne	240	14,17,20-Tritriacontantrion	63
3-(5-Methyl-2-furyl)- propanal (240)	DVK (100)	1 d	65°C 6 h	1a (20)	ohne	240	1,11-Bis(5-methyl-2-furyl)- 3,6,9-undecantrion	62
Benzaldehyd (300)	DVK (125)	1 f	65°C 15 h	1b (25)	DMF 250	300	1,7-Diphenyl-1,4,7-heptantrion	55
4-Chlorbenzaldehyd (300)	DVK (125)	1 f	65°C 15 h	1b (25)	DMF 250	300	1,7-Bis(4-chlorphenyl)- 1,4,7-heptantrion	60

Tab. 2 (Fortsetzung)

Aldehyd (mmol)	ungesätt. Keton ^{a)} (mmol)	Darst. Aufarb.	Reakti- Temp. Zeit	Kat. (mmol)	Solvens (ml)	(C ₂ H ₅) ₃ N (mmol)	Produkt	Ausb. (%)
4-Methoxybenz- aldehyd (300)	DVK (125)	1 f	65°C 15 h	1b (25)	DMF	300	1,7-Bis(4-methoxyphenyl)- 1,4,7-heptantrion	30
2-Furancarbaldehyd (300)	DVK (125)	1 f	65°C 15 h	1b (25)	DMF 250	300	1,7-Di(2-furyl)-1,4,7- heptantrion	50
2-Thiophencarb- aldehyd (300)	DVK (125)	1 f	65°C 15 h	1b (25)	DMF 250	300	1,7-Di(2-thienyl)-1,4,7- heptantrion	51
2-Furancarbaldehyd	DBA (125)	3	80°C 12 h	1c (25)	EtOH	100	1,7-Di(2-furyl)-2,6-di- phenyl-1,4,7-heptantrion	54
2-Furancarbaldehyd (300)	DFA (150)	3	80°C 12 h	1a (15)	EtOH 250	60	1,2,6,7-Tetra(2-furyl)- 1,4,7-heptantrion	44
Acetaldehyd (250)	DBA (125)	1*) i	80°C 15 h	1a (12,5)	DMF 250	250	3,7-Diphenyl-6-hepten- 2,5-dion	85
Propanal (250)	DBA (125)	1 i	80°C 15 h	1a (12,5)	DMF 250	250	1,5-Diphenyl-1-octen- 3,6-dion	72
Pentanal (250)	DBA (125)	1 k	80°C 15 h	1a (12,5)	DMF 250	250	1,5-Diphenyl-1-decen- 3,6-dion	65
2-Furancarbaldehyd (120)	22 (100)	1 ^{b)} k	80°C 15 h	1b (10)	DMF 200	150	2,6-Diphenyl-1-(2-furyl)- 1,4,7-octantrion	45
Lävulinlaldehyd (130)	MVK (100)	2 a	90°C 15 h	1a (10)	Dioxan 150	60	2,5,8-Nonantrion	77
Lävulinlaldehyd (130)	PVK (100)	2 c	90°C 15 h	1a (10)	Dioxan 150	60	2,5,8-Tridecantrion	70
Lävulinlaldehyd (130)	HxVK (100)	2 c	90°C 15 h	1a (10)	Dioxan 150	60	2,5,8-Tetradecantrion	77
Lävulinlaldehyd (130)	HpVK (100)	2 c	90°C 15 h	1a (10)	Dioxan 150	60	2,5,8-Pentadecantrion	75
Lävulinlaldehyd (130)	OVK (100)	2 c	90°C 15 h	1a (10)	Dioxan 150	60	2,5,8-Hexadecantrion	73

Tab. 2 (Fortsetzung)

Aldehyd (mmol)	ungesätt. Keton ^{a)} (mmol)	Darst. Aufarb.	Reakti- Temp. Zeit	Kat. (mmol)	Solvens (ml)	(C ₇ H ₅) ₃ N (mmol)	Produkt	Ausb. (%)
Lävulinlaldehyd (130)	NVK (100)	2 c	90°C 15 h	1a (10)	Dioxan 150	60	2,5,8-Heptadecantrion	74
Lävulinlaldehyd (300)	DVK (125)	1 d	65°C 15 h	1a (25)	DMF 250	300	2,5,8,11,14-Pentadecan- pentaon	40
Butandial (100)	MVK (300)	1 b	75°C 15 h	1a (20)	DMF 200	100	2,5,8,11-Dodecetetraon	43
Pentandial (100)	MVK (300)	1 b	75°C 15 h	1a (20)	DMF 200	100	2,5,9,12-Tridecetetraon	33
Hexandial (100)	MVK (300)	1 b	75°C 15 h	1a (20)	DMF 200	100	2,5,10,13-Tetradecan- tetraon	7
Octandial (100)	MVK (300)	1 b	75°C 15 h	1a (20)	DMF 200	100	2,5,12,15-Hexadecan- tetraon	46
Decandial (100)	MVK (300)	1 g	75°C 15 h	1a (20)	DMF 200	100	2,5,14,17-Octadecan- tetraon	48
Terephthalaldehyd (100)	MVK (300)	1 g	75°C 15 h	1b (20)	EtOH 200	100	1,4-Bis(4-oxopentanyl)- benzol	29
Isophthalaldehyd (100)	MVK (300)	1 g	75°C 15 h	1b (20)	EtOH 200	100	1,3-Bis(4-oxopentanyl)- benzol	21

^{a)} DVK = Divinylketon, DBA = Dibenzylidenacetone, DFA = Difurfurylidenacetone, MVK = Methylvinylketon, PVK = Pentylvinylketon, HxVK = Hexylvinylketon, HpVK = Heptylvinylketon, OVK = Octylvinylketon, NVK = Nonylvinylketon.

^{b)} Siehe gesonderten Text.

^{c)} Im Glasautoklav.

Tab. 3. Spektroskopische und Verbrennungsanalysen der dargestellten Ketone

Nr.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrien (Auszug) (CDCl_3) δ (ppm)	Schmp. ($^\circ\text{C}$) Sdp. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)
2	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (171.1)	Ber. 63.70 8.25 Gef. 63.52 8.69	(CHCl_3) 1710 (C=O)	2.70 (s, CH_2CH_2), 2.13 (s, CH_3)	59 100/0.3
3	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.42 9.39	(CHCl_3) 1710 (C=O)	2.67 (s, CH_2CH_2), 2.43 (q, $J = 7$ Hz, CH_2), 1.00 (t, $J = 7$ Hz, CH_3)	80 115/0.3
4	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3)	Ber. 69.00 9.80 Gef. 69.21 9.96	(CHCl_3) 1700 (C=O)	2.60 (s, CH_2CH_2), 2.40 (t, $J = 7$ Hz, CH_2), 0.90 (t, $J = 7$ Hz, CH_3)	78 125/0.3
5	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3)	Ber. 69.00 9.80 Gef. 68.99 9.78	(kap.) 1700 (C=O)	2.63 (s, CH_2CH_2), 2.60 (sep., $J = 7$ Hz, CH), 1.07 (d, $J = 7$ Hz, CH_3)	7 92/0.1
6	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (254.4)	Ber. 70.83 10.30 Gef. 70.71 10.46	(CHCl_3) 1700 (C=O)	2.70 (s, CH_2CH_2), 2.43 (t, $J = 7$ Hz, CH_2), 0.87 (t, $J = 7$ Hz, CH_3)	84
7	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (282.4)	Ber. 72.30 10.71 Gef. 72.42 10.68	(KBr) 1685 (C=O)	2.70 (s, CH_2CH_2), 2.45 (t, $J = 7$ Hz, CH_2), 0.90 (t, $J = 7$ Hz, CH_3)	93
8	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (310.5)	Ber. 73.50 11.04 Gef. 73.66 11.16	(KBr) 1685 (C=O)	2.70 (s, CH_2CH_2), 2.43 (t, $J = 7$ Hz, CH_2), 0.90 (t, $J = 7$ Hz, CH_3)	97
9	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_3$ (338.5)	Ber. 74.51 11.31 Gef. 74.41 11.55	(KBr) 1685 (C=O)	2.70 (s, CH_2CH_2), 2.43 (t, $J = 7$ Hz, CH_2), 0.87 (t, $J = 7$ Hz, CH_3)	99
10	$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_3$ (366.6)	Ber. 75.36 11.55 Gef. 75.48 11.35	(KBr) 1685 (C=O)	schwerlöslich	105
11	$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (394.6)	Ber. 76.09 11.75 Gef. 76.11 11.65	(KBr) 1685 (C=O)	schwerlöslich	107
12	$\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{O}_3$ (450.7)	Ber. 77.28 12.08 Gef. 77.43 12.20	(KBr) 1685 (C=O)	schwerlöslich	110
13	$\text{C}_{33}\text{H}_{62}\text{O}_3$ (506.9)	Ber. 78.20 11.33 Gef. 78.23 12.23	(KBr) 1685 (C=O)	schwerlöslich	114
14	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (358.0)	Ber. 70.37 7.31 Gef. 70.23 7.36	(CHCl_3) 1700 (C=O) 1600 (C=O)	2.60 (s, CH_2CH_2), 2.20 (s, CH_3), 2.70 (s, CH_2CH_2), 5.67 (s, $\text{HC}=\text{C}$)	51
15	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (294.3)	Ber. 77.53 6.16 Gef. 78.16 7.05	(CHCl_3) 1710 (C=O) 1685 (C=O)	2.77 - 3.40 (m, CH_2CH_2)	113
16	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_3$ (363.2)	Ber. 62.82 4.44 Gef. 62.62 4.34	(CDCl_3) 1700 (C=O) 1670 (C=O)	2.77 - 3.33 (m, CH_2CH_2)	131

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl ₃) δ (ppm)	Schmp. (°C) Sdp. (°C)/Torr
17	C ₂₁ H ₂₂ O ₅ (354.1)	Ber. 71.24 6.16 Gef. 71.13 6.11	(KBr) 1700 (C=O) 1660 (C=O)	2.80–3.40 (m, CH ₂ CH ₂)	114
18	C ₁₄ H ₁₄ O ₅ (274.3)	Ber. 65.69 5.14 Gef. 64.65 5.05	(KBr) 1700 (C=O) 1665 (C=O)	2.73–3.30 (m, CH ₂ CH ₂)	90
19	C ₁₅ H ₁₄ O ₃ S ₂ (306.4)	Ber. 58.80 4.61 Gef. 58.89 4.82	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1650 (C=O)	2.70–3.30 (m, CH ₂ CH ₂)	104
20	C ₂₇ H ₂₂ O ₅ (426.4)	Ber. 76.04 5.20 Gef. 75.80 5.27	(KBr) 1700 (C=O) 1667 (C=O)	schwerlöslich	227
21	C ₂₃ H ₁₈ O ₇ (406.4)	Ber. 67.97 4.46 Gef. 67.87 4.38	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1658 (C=O)	ABX-System: δ _A = 2.85 (J _{AB} = 18, J _{AX} = 4 Hz), δ _B = 3.62, δ _X = 4.95 (J _{BX} = 10 Hz)	147
22	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ (278.3)	Ber. 81.98 6.52 Gef. 81.78 6.76	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1680 (C=O) 1660 (C=C)	ABX-System: δ _A = 1.77 (J _{AB} = 17, J _{AX} = 4 Hz), δ _B = 3.63, δ _X = 4.30 (J _{BX} = 10 Hz) AB-System: δ _A : 6.57, δ _B : 7.43 (J _{AB} = 16 Hz) siehe 22	74
23	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ (292.4)	Ber. 82.16 6.90 Gef. 82.00 6.75	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1680 (C=O) 1660 (C=C)	siehe 22	63
24	C ₂₂ H ₂₄ O ₂ (320.5)	Ber. 82.46 7.55 Gef. 82.53 7.65	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1680 (C=O) 1660 (C=C)	siehe 22	48
25	siehe gesonderten Text				
26	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ (226.3)	Ber. 68.98 9.80 Gef. 69.14 9.92	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.67 (s, CH ₂ CH ₂), 2.4 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 1.6–0.9 (m, [CH ₂] ₅ CH ₃)	66
27	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.3)	Ber. 69.96 10.06 Gef. 69.78 10.04	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.67 (s, CH ₂ CH ₂), 2.4 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 1.6–0.9 (m, [CH ₂] ₄ CH ₃)	72
28	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ (254.4)	Ber. 70.83 10.30 Gef. 70.62 10.49	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.67 (s, CH ₂ CH ₂), 2.4 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 1.6–0.9 (m, [CH ₂] ₅ CH ₃)	77
29	C ₁₆ H ₂₈ O ₃ (268.4)	Ber. 71.60 10.62 Gef. 71.55 10.43	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.67 (s, CH ₂ CH ₂), 2.4 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 1.6–0.9 (m, [CH ₂] ₅ CH ₃)	81
30	C ₁₇ H ₃₀ O ₃ (282.4)	Ber. 72.29 10.70 Gef. 71.94 10.69	(CDCl ₃) 1700 (C=O)	2.67 (s, CH ₂ CH ₂), 2.4 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 1.6–0.9 (m, [CH ₂] ₆ CH ₃)	85

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl ₃) δ (ppm)	Schmp. (°C) Sdp. (°C)/Torr
36	C ₁₅ H ₂₂ O ₅ (282.3)	Ber. 63.81 7.85 Gef. 63.73 7.91	(CDCl ₃) 1710 (C=O)	2.60 (s, CH ₂ CH ₂), 2.10 (s, CH ₃)	120
38	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ (226.3)	Ber. 63.70 8.02 Gef. 64.07 7.96	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.17 (s, CH ₃), 2.70 (s, CH ₂ CH ₂), 2.73 (s, CH ₂ CH ₂)	94
39	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ (240.3)	Ber. 64.98 8.39 Gef. 65.27 8.27	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.62 (s, CH ₂ CH ₂), 2.43 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.12 (s, CH ₃), 1.80 (quint., J = 7 Hz, CH ₂)	102 (106 bis 107 ¹²⁾)
40	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ (254.3)	Ber. 66.12 8.72 Gef. 66.10 8.71	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.66 (s, CH ₂ CH ₂), 2.40 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.13 (s, CH ₃)	100 (105 ¹³)
41	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ (282.4)	Ber. 68.06 9.28 Gef. 68.33 9.49	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.63 (s, CH ₂ CH ₂), 2.40 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.13 (s, CH ₃)	105
42	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ (310.4)	Ber. 69.64 9.74 Gef. 69.76 9.77	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	2.62 (s, CH ₂ CH ₂), 2.38 (t, J = 7 Hz, CH ₂), 2.13 (s, CH ₃)	111
43	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ (274.3)	Ber. 70.06 6.61 Gef. 70.44 6.90	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1680 (C=O)	7.83 (s, arom. H), 2.67 - 3.32 (m, CH ₂ CH ₂), 2.18 (s, CH ₃)	150
44	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ (274.3)	Ber. 70.06 6.61 Gef. 70.44 6.90	(CHCl ₃) 1710 (C=O) 1690 (C=O)	7.20 - 8.33 (aromat. H, m), 2.67 - 3.32 (m, CH ₂ CH ₂), 2.17 (s, CH ₃)	99

¹⁰) K. Alder und C. H. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 183 (1943).¹¹) US-Pat. 2577208 (4. Dez. 1951) (Erf. W. Reppe und A. Magin) [C. A. 46, 6143c (1952)].¹²) H. Feuer und C. N. Aquilar, J. Org. Chem. 23, 607 (1958).¹³) H. Hunsdieker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 450 (1942).

(KOH-Trockenrohr). Anschließend wird abgekühlt, i. Wasserstrahlvak. eingengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Darstellung 2 (Additionen von Lävulin-aldehyd): 0.13 mol frisch dest. Lävulin-aldehyd werden bei 90°C während 3–4 h in einer Stickstoffatmosphäre zu einer gerührten Mischung aus 0.1 mol Alkylvinylketon, 0.4 g 2,5-Di-*tert*-butylhydrochinon als Stabilisator, 0.01 mol **1a**, 0.06 mol Triethylamin und 150 ml absol. Dioxan getropft. Nach 12stündiger Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand nach einer unten angegebenen Methode aufgearbeitet.

Allgemeine Darstellung 3: Wie unter Allg. Darstellung 1 werden die in Tab. 2 genannten Komponenten umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf 0°C abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert.

Allgemeine Aufarbeitungen a–k: Der abgekühlte Rückstand wird in Chloroform gelöst und je einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen; die wäßrigen Phasen werden jeweils mit Chloroform nachextrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand wie folgt behandelt:

- a) destilliert
- b) aus Essigester/Benzin (80–100°C) umkristallisiert; bei –80°C auskristallisiert.
- c) aus Methanol umkristallisiert (–80°C)
- d) aus Methanol umkristallisiert (–15°C)
- e) aus Methanol umkristallisiert (0°C)
- f) aus Aceton umkristallisiert (–80°C)
- g) aus Ethanol umkristallisiert
- h) der abgekühlte Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert
- i und k) der abgekühlte Rückstand wird in Chloroform gelöst und zur Abtrennung der teerigen Bestandteile über eine mit Aluminiumoxid (neutral)/Aktivitätsstufe III gefüllte Säule gegeben. Die gereinigte Chloroformlösung wird eingengt und der Rückstand in Methanol (i) bzw. in Benzin (80–100°C) (k) gelöst. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei 0°C kristallisiert das Produkt aus.

Zu 25: Aus dem Rohprodukt können die erwarteten Isomeren als schmelzpunktconstante kristalline Substanzen isoliert werden.

1. Isomeres: Aus Methanol bei 20°C Schmp. 113–114°C. – IR (CHCl₃): 1700 (C=O), 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (s, CH₃), 7.04–7.53 (m, 12H), 6.47–6.30 (m, 1H), ABX-System: δ_A = 2.78 (J_{AB} = 18, J_{AX} = 4 Hz), δ_B = 3.60, δ_X = 4.93 (J_{BX} = 10 Hz), ABX-System: δ_A = 2.60 (J_{AB} = 18, J_{AX} = 3 Hz), δ_B = 3.45, δ_X = 4.22 ppm (J_{BX} = 10 Hz).

C₂₄H₂₂O₄ (374.4) Ber. C 76.99 H 5.92 Gef. C 76.75 H 5.84

2. Isomeres: Aus der Mutterlauge kristallisiert bei –15°C ein Gemisch des 1. und 2. Isomeren; es konnten durch Dickschichtchromatographie (Silicagel neutral, Merck AG, Laufmittel Dichlormethan) mit 100 mg Substanzmenge pro Platte (20 cm × 20 cm) die beiden Komponenten erhalten werden. Im 5-g-Maßstab konnte das 2. Isomere auf einer Säule (120 cm × 2.5 cm, Silicagel neutral, Laufmittel Dichlormethan) abgetrennt werden. Eine Substanz (R_F = 0.42) war mit dem 1. Isomeren identisch (Misch-Schmp., IR, ¹H-NMR, CH-Analyse).

Die andere Komponente, das 2. Isomere (R_F = 0.21), hatte folgende Eigenschaften: Schmp. 119°C. IR (CHCl₃): übereinstimmend mit dem 1. Isomeren. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (s, CH₃), 6.30–6.47 (m, 1H), 7.08–7.53 (m, 12H), ABX-System: δ_A = 2.55 (J_{AB} = 17, J_{AX} =

5 Hz), $\delta_B = 3.48$, $\delta_X = 4.20$ ($J_{BX} = 8$ Hz), ABX-System: $\delta_A = 2.73$ ($J_{AB} = 17$, $J_{AX} = 5$ Hz), $\delta_B = 3.58$, $\delta_X = 4.91$ ppm ($J_{BX} = 8$ Hz).

$C_{24}H_{22}O_4$ (374.4) Ber. C 76.99 H 5.92 Gef. C 76.99 H 5.88

2,5,8,11,14,17,20-*Heneicosanheptaon* (37): 3.58 g (0.010 mol) 1,11-Bis(5-methyl-2-furyl)-3,6,9-undecantrion (14) werden mit 15 g Eisessig, 5 g Wasser und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 3 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 30 ml Wasser versetzt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus 2-Butanon umkristallisiert. Ausb. 2.8 g (70%), Schmp. 153°C. — IR (KBr): 1685 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR: zu schwerlöslich.

$C_{21}H_{30}O_7$ (394.5) Ber. C 63.84 H 7.67 Gef. C 64.05 H 7.61

[259/76]