

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XVI¹⁾

Darstellung von Diketocarbonsäureestern

Hermann Stetter*, Wolfram Basse und Klaus Wiemann

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

Eingegangen am 6. April 1977

Unter Thiazoliumsalz-Katalyse werden Aldehyde an Vinylketoester und Esteraldehyde an Vinylketone unter Bildung von Diketocarbonsäureestern addiert.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XVI¹⁾

Preparation of Esters of Dioxocarboxylic Acids

Thiazolium salt catalysed addition of aldehydes to vinyl oxo-esters and of ester-aldehydes to vinyl ketones leads to esters of dioxocarboxylic acids.

In früheren Veröffentlichungen²⁾ beschrieben wir die Addition von Aldehyden an α,β -ungesättigte Carbonsäureester zu 4-Oxocarbonsäureestern.

Nummehr berichten wir über die Darstellung von Diketocarbonsäureestern durch thiazoliumsalz-katalysierte Addition von Aldehyden an Vinylketocarbonsäureester (Formelschema 1) sowie von Esteraldehyden an Vinylketone (Formelschema 2).

Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel ergab die besten Ergebnisse. Als Katalysator wurde in 0.1 molarer Menge 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid (Kat. 1)³⁾ für die Reaktion aliphatischer Aldehyde und 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumbromid (Kat. 2)⁴⁾ für die Reaktion aromatischer und heterocyclischer Aldehyde eingesetzt. Als Hilfsbase diente Triethylamin. Die Formelschemata 1 und 2 geben eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse.

Zusätzlich gelang die Darstellung von 6,9-Dioxododecansäure-ethylester durch Addition von Adipinaldehydsäure-ethylester an Methylvinylketon in 74proz. Ausbeute.

Bei der cyclisierenden Aldolkondensation⁵⁾ von 4,7-Dioxododecansäure-methylester (4) wurde als einziges Reaktionsprodukt (2-Oxo-5-pentyl-5-cyclopenten-1-yl)essigsäure-methylester (28) isoliert. Es handelt sich bei dieser Verbindung um ein Strukturisomeres des 2-Dehydro-2',3'-dihydrojasmonats.

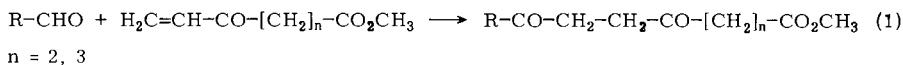
¹⁾ XV. Mitteil.: H. Stetter und J. Krasselt, J. Heterocycl. Chem. **14**, 573 (1977).

²⁾ ^{2a)} H. Stetter und M. Schreckenberger, Angew. Chem. **85**, 89 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 81 (1973). — ^{2b)} H. Stetter und H. Kuhlmann, Angew. Chem. **86**, 589 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 539 (1974). — ^{2c)} H. Stetter, M. Schreckenberger und K. Wiemann, Chem. Ber. **109**, 541 (1976).

³⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis **1975**, 379.

⁴⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Chem. Ber. **109**, 2890 (1976).

⁵⁾ H. Hunsdiecker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 455 (1942).

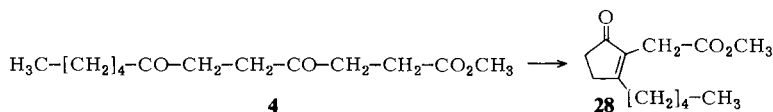


	R	n	% Ausb.		R	n	% Ausb.
1	C ₂ H ₅	2	50	9	i-C ₃ H ₇	2	32
2	n-C ₃ H ₇	2	52	10	1-Methylbutyl	2	21
3	n-C ₄ H ₉	2	61	11	C ₆ H ₅	2	33
4	n-C ₅ H ₁₁	2	57	12	2-Furyl	2	21
5	n-C ₆ H ₁₃	2	56	13	n-C ₃ H ₇	3	38
6	n-C ₇ H ₁₅	2	54	14	n-C ₅ H ₁₁	3	36
7	n-C ₈ H ₁₇	2	37	15	n-C ₆ H ₁₃	3	33
8	n-C ₁₁ H ₂₃	2	26				



$n = 2, 3, 7$

	R	n	% Ausb.		R	n	% Ausb.
16	CH ₃	2	70	18	CH ₃	3	62
2	n-C ₃ H ₇	2	64	19	n-C ₉ H ₁₉	3	67
3	n-C ₄ H ₉	2	65	20	CH ₃	7	77
4	n-C ₅ H ₁₁	2	65	21	C ₂ H ₅	7	74
5	n-C ₆ H ₁₃	2	69	22	n-C ₄ H ₉	7	83
6	n-C ₇ H ₁₅	2	71	23	n-C ₅ H ₁₁	7	85
7	n-C ₈ H ₁₇	2	69	24	n-C ₆ H ₁₃	7	87
15	n-C ₆ H ₁₃	3	69	25	n-C ₇ H ₁₅	7	84
17	n-C ₉ H ₁₉	2	67	26	n-C ₈ H ₁₇	7	87
				27	n-C ₉ H ₁₉	7	86



Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Das verwendete Dioxan wurde mit Eisen(II)-sulfat und Kaliumhydroxidpulver 12 h gerührt, dann wurde filtriert, das Filtrat über Natrium unter Rückfluß gekocht und destilliert. IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G. ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard.

Tab. 1. Darstellungsbedingungen für die Diketocarbonsäureester

Aldehyd mmol	ungesättigte Carbonylverb. mmol	Darstellung Aufarbeitung	Katalysator mmol	Base mmol	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	% Ausb.
Propanal 150	Ester I 100	1	1		1	4,7-Dioxononansäure- methylester	50
Butanal 150	Ester I 100	a	20	80	2	4,7-Dioxodekansäure- methylester	52
Pentanal 150	Ester I 100	a	20	80	3	4,7-Dioxoundecansäure- methylester	61
Hexanal 150	Ester I 100	a	20	80	4	4,7-Dioxododekansäure- methylester	67
Heptanal 150	Ester I 100	b	20	80	5	4,7-Dioxotridekansäure- methylester	55
Octanal 150	Ester I 100	b	20	80	6	4,7-Dioxotetradecansäure- methylester	54
Nonanal 150	Ester I 100	b	20	80	7	4,7-Dioxopentadecansäure- methylester	37
Dodecanal 150	Ester I 100	b	20	80	8	4,7-Dioxooctadecansäure- methylester	26
2-Methylpropanal 150	Ester I 100	b	20	80	9	8-Methyl-4,7-dioxononan- säuremethylester	32
2-Methylpentanal 100	Ester I 100	a	20	80	10	8-Methyl-4,7-dioxoundecan- säuremethylester	21
Benzaldehyd 150	Ester I 150	a	20	80	11	4,7-Dioxo-7-phenylheptan- säuremethylester	33
2-Furancarbaldehyd 150	Ester I 150	a	15	60	12	7-(2-Furyl)-4,7-dioxoheptan- säuremethylester	20
Butanal 150	Ester II 100	1	1	55	13	5,8-Dioxoundecansäure- methylester	38
Hexanal 150	Ester II 63	a	20	80	14	5,8-Dioxotridekansäure- methylester	36
Heptanal 150	Ester II 63	a	20	80	15	5,8-Dioxotetradecansäure- methylester	33

Tab. 1 (Fortsetzung)

Aldehyd mmol	ungesättigte Carbonylverb. mmol	Darstellung Aufarbeitung	Katalysator mmol	Base mmol	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	% Ausb.
BAM 130	MVK 100	2	1		16	4,7-Dioxoocansäure- methylester	70
BAM 130	PrVK 100	a	10	60			
BAM 130	BVK 100	2	1	60	2	4,7-Dioxodecansäure- methylester	64
BAM 130	BVK 100	a	10	60			
BAM 130	BVK 100	2	1	60	3	4,7-Dioxoundecansäure- methylester	65
BAM 130	PeVK 100	a	10	60			
BAM 130	PeVK 100	2	1	60	4	4,7-Dioxododecansäure- methylester	65
BAM 130	HxVK 100	c	10	60			
BAM 130	HxVK 100	2	1	60	5	4,7-Dioxotridecansäure- methylester	69
BAM 130	HxVK 100	c	10	60			
BAM 130	HpVK 100	2	1	60	6	4,7-Dioxotetradecansäure- methylester	71
BAM 130	HpVK 100	c	10	60			
BAM 130	OVK 100	2	1	60	7	4,7-Dioxopentadecansäure- methylester	69
BAM 130	OVK 100	d	10	60			
BAM 130	NVK 100	2	1	60	17	4,7-Dioxohexadecansäure- methylester	67
BAM 130	NVK 100	d	10	60			
GAM 130	MVK 100	2	1	60	18	5,8-Dioxononansäure- methylester	62
GAM 130	HxVK 100	a	10	60			
GAM 130	HxVK 100	2	1	60	15	5,8-Dioxotetradecansäure- methylester	69
GAM 130	NVK 100	c	10	60			
GAM 130	NVK 100	2	1	60	19	5,8-Dioxoheptadecansäure- methylester	67
GAM 130	NVK 100	d	10	60			

Tab. 1 (Fortsetzung)

Aldehyd mmol	ungesättigte Carbonylverb. mmol	Darstellung Aufarbeitung	Katalysator mmol	Base mmol	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	% Ausb.
AzAM 120	MVK 100	2 a/c	1 10	60	20	9,12-Dioxotridecansäure- methylester	77
AzAM 120	EVK 100	2 c	1 10	60	21	9,12-Dioxotetradecan- säure-methylester	74
AzAM 120	BVK 100	2 c	1 10	60	22	9,12-Dioxohexadecan- säure-methylester	83
AzAM 120	PeVK 100	2 e	1 10	60	23	9,12-Dioxoheptadecan- säure-methylester	85
AzAM 120	HxVK 100	2 e	1 10	60	24	9,12-Dioxooctadecan- säure-methylester	87
AzAM 120	HpVK 100	2 e	1 10	60	25	9,12-Dioxononadecan- säure-methylester	84
AzAM 120	OVK 100	2 e	1 10	60	26	9,12-Dioxoeicosan- säure-methylester	87
AzAM 120	NVK 100	2 e	1 10	60	27	9,12-Dioxoheneicosan- säure-methylester	86
AdAE 130	MVK 100	2 a	1 10	60		6,9-Dioxododecansäure- ethylester	74

Erklärungen der Abkürzungen in der Tabelle

Aldehyde: BAM = Bernsteinaldehydsäure-methylester⁶⁾; GAM = Glutaraldehydsäure-methylester⁷⁾; AzAM = Azelinaldehydsäure-methylester⁸⁾; AdAE = Adipinaldehydsäure-ethylester⁹⁾.

Ungesättigte Carbonylverbindung: Ester I = 4-Oxo-5-hexensäure-methylester¹⁰⁾; Ester II = 5-Oxo-6-heptensäure-methylester^{11,12)}; MVK = Methylvinylketon; EVK = Ethylvinylketon¹³⁾; BVK = n-Propylvinylketon¹³⁾; PeVK = n-Butylvinylketon¹³⁾; HxVK = n-Pentylvinylketon¹⁴⁾; HxVK = n-Hexylvinylketon¹⁴⁾; HpVK = n-Heptylvinylketon¹⁴⁾; OVK = n-Octylvinylketon¹⁴⁾; NVK = n-Nonylvinylketon¹⁴⁾.

⁶⁾ E. B. Hersberg und J. Cason, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, 627 (1955).

⁷⁾ S. A. Harris, D. E. Wolf, R. Mazingo, G. E. Arth, R. C. Anderson, N. R. Easton und K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2098 (1945).

⁸⁾ C. R. Noller und R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1074 (1926).

⁹⁾ G. B. Brown, M. D. Armstrong, A. W. Moyer, W. P. Anslow jr., B. R. Baker, M. V. Querry, S. Bernstein und S. R. Safir, *J. Org. Chem.* **12**, 162 (1947).

¹⁰⁾ H. T. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3922.

¹¹⁾ C. W. Schellhammer in *Methoden der Organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. VII/2a, Ketone, S. 444–46, Thieme, Stuttgart 1973.

¹²⁾ L. B. Barkley, W. S. Knowles, H. Raffelson und Q. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4112 (1956).

¹³⁾ S. Archer, W. B. Dickinson und M. J. Unser, *J. Org. Chem.* **22**, 92 (1957).

¹⁴⁾ H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt und W. Schlenker, *Chem. Ber.* **110**, 1007 (1977).

Tab. 2. Spektroskopische Daten und Verbrenungsanalysen

Nr. der Verb.	Summenformel (Molmasse)	C, H-Analyse C H	IR-Spektren (Lsgm.) cm^{-1}	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Auszug) (Lsgm.) δ -Werte in ppm	Schmp. $^{\circ}\text{C}$ Sdp. $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$	Lit.	Schmp. $^{\circ}\text{C}$ Sdp. $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (200.4)	Ber. 59.98 8.06 Gef. 60.60 8.09	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)	(CCl_4): 0.95 (t, CH_3), 2.14 – 2.67 (m, 5CH_2 -Gruppen), 3.50 (s, CH_3) (CDCl_3): 0.87 (t, CH_3), 1.23 – 1.77 (m, 1 CH_2), 2.22 – 2.77 (m, 5 CH_2), 3.55 (s, CH_3)	113 – 115/0.3		
2	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (214.3)	Ber. 61.66 8.47 Gef. 61.86 8.52	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)	(CDCl_3): 1.02 – 1.64 (m, 2 CH_2), 2.2 – 2.77 (m, 5 CH_2), 3.5 (s, CH_3) (CDCl_3): 1.03 – 1.7 (m, 3 CH_2), 2.22 – 2.8 (m, 5 CH_2), 3.58 (s, CH_3) (CDCl_3): 1.01 – 1.69 (m, 4 CH_2), 2.24 – 2.8 (m, 5 CH_2), 3.58 (s, CH_3) (CDCl_3): 1.01 – 1.55 (m, 5 CH_2), 2.1 – 2.71 (m, 5 CH_2), 3.51 (s, CH_3) (CCl_4): 1.02 – 1.48 (m, 6 CH_2), 2.2 – 2.67 (m, 5 CH_2), 3.54 (s, CH_3) (CDCl_3): 1.06 – 1.37 (m, 9 CH_2), 2.23 – 2.8 (m, 5 CH_2), 3.57 (s, CH_3) (CDCl_3): 0.92 – 1.18 (m, 2 CH_3), 3.60 (s, CH_3) (CDCl_3): 0.73 – 1.55 (m, 2 CH_3 , 2 CH_2), 3.59 (s, CH_3) (CDCl_3): 2.33 – 3.29 (m, 4 CH_2), 3.54 (s, CH_3) (CCl_4): 2.37 – 3.22 (m, 4 CH_2), 3.58 (s, CH_3), 6.37 – 7.58 (Furan-H) (CDCl_3): 1.16 – 2.67 (m, 7 CH_2), 3.60 (s, CH_3) (CDCl_3): 1.13 – 2.03 (m, 9 CH_2), 3.61 (s, CH_3) (CDCl_3): 1.09 – 2.10 (m, 10 CH_2), 3.61 (s, CH_3)	106 – 108/0.15	1 ⁵⁾	
3	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3)	Ber. 63.13 8.83 Gef. 62.92 8.77	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		124 – 126/0.1		
4	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (242.3)	Ber. 64.43 9.15 Gef. 64.43 9.03	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		30		
5	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (256.3)	Ber. 65.59 9.44 Gef. 65.44 9.46	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		45.5		
6	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (270.4)	Ber. 66.63 9.69 Gef. 66.83 9.71	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		45		
7	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (284.4)	Ber. 67.57 9.92 Gef. 67.53 9.98	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		56		
8	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (326.5)	Ber. 69.90 10.50 Gef. 70.23 10.71	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		64		
9	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (214.3)	Ber. 61.66 8.47 Gef. 60.62 8.34	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		110 – 112/0.1		
10	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (242.3)	Ber. 64.43 9.15 Gef. 64.31 9.22	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		129 – 132/0.15		
11	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (248.3)	Ber. 67.75 6.50 Gef. 67.99 6.55	(CHCl_3) 1710 ($\text{C}=\text{O}$)		39 – 40 170/0.2	1 ⁶⁾	41 194 – 198/2
12	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (222.2)	Ber. 64.85 6.35 Gef. 64.77 6.38	(CHCl_3) 1700 ($\text{C}=\text{O}$)		182 – 186/1.8		
13	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3)	Ber. 63.13 8.83 Gef. 63.17 8.99	(CHCl_3) 1710 ($\text{C}=\text{O}$)		109 – 112/0.15		
14	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (256.4)	Ber. 65.59 9.44 Gef. 65.39 9.51	(CHCl_3) 1710 ($\text{C}=\text{O}$)		126 – 130/0.35 43.5		
15	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (270.4)	Ber. 66.63 9.69 Gef. 66.75 9.77	(CHCl_3) 1710 ($\text{C}=\text{O}$)		127 – 132/0.15		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr. der Verb.	Summenformel (Molmasse)	C, H-Analyse C H	IR-Spektren (Lsgm.) cm^{-1}	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Auszug) (Lsgm.) δ -Werte in ppm	Schmp. °C Sdp. °C/Torr	Lit.	Schmp. °C Sdp. °C/Torr
16	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ (186.2)	Ber. 58.05 7.58 Gef. 58.16 7.43	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1718 (C=O)	(CCl ₄): 2.05 (s, CH ₃), 2.4–2.8 (m, 4CH ₂), 3.6 (s, CH ₃)	104–106/0.4	16)	140/4
17	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (298.4)	Ber. 68.42 10.13 Gef. 68.68 10.15	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 1.01–1.6 (m, 7CH ₂), 2.2–2.8 (m, 5CH ₂), 3.6 (s, CH ₃)	57.5		
18	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (200.2)	Ber. 59.98 8.05 Gef. 59.86 8.26	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1718 (C=O)	(CCl ₄): 1.6–2.05 (m, CH ₂), 2.15 (s, CH ₃), 2.1–2.4 (m, 4CH ₂), 3.55 (s, CH ₃)	133/0.8		
19	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (312.4)	Ber. 69.19 10.32 Gef. 69.36 10.46	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 1.02–2.10 (m, 13CH ₂), 3.61 (s, CH ₃)	53.5		
20	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (256.3)	Ber. 65.60 9.44 Gef. 65.34 9.69	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 1.2–1.6 (m, CH ₂), 2.08 (s, CH ₃), 2.2–2.55 (m, CH ₂), 3.55 (s, CH ₃)	153–155/0.7		
21	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (270.4)	Ber. 66.62 9.68 Gef. 66.82 9.69	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 1.0 (t, CH ₃), 0.8–1.9 (m, CH ₂), 2.05–2.62 (m, CH ₂), 3.58 (s, CH ₃)	31.5		
22	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (298.4)	Ber. 68.42 10.13 Gef. 68.54 10.12	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 0.7–1.85 (m, CH ₂ , CH ₃), 2.08–2.55 (m, CH ₂), 3.55 (s, CH ₃)	40.5		
23	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (312.4)	Ber. 69.19 10.32 Gef. 69.25 10.21	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 0.7–1.9 (m, CH ₂ , CH ₃), 2.05–2.58 (m, CH ₂), 3.58 (s, CH ₃)	45		
24	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (326.5)	Ber. 69.90 10.50 Gef. 69.83 10.41	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 0.7–1.85 (m, CH ₂ , CH ₃), 2.08–2.55 (m, CH ₂), 3.55 (s, CH ₃)	49.5		
25	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (340.5)	Ber. 70.55 10.66 Gef. 70.44 10.71	(CHCl ₃) 1700	(CCl ₄): 0.7–1.85 (m, CH ₂ , CH ₃) 2.08–2.58 (m, CH ₂), 3.55 (s, CH ₃)	57.5		
26	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (354.5)	Ber. 71.14 10.80 Gef. 71.08 10.89	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 0.7–1.9 (m, CH ₂ , CH ₃) 2.05–2.58 (m, CH ₂), 3.55 (s, CH ₃)	61		
27	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (368.5)	Ber. 71.69 10.94 Gef. 71.83 10.87	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 0.7–1.85 (m, CH ₂ , CH ₃), 2.05–2.58 (m, CH ₂), 3.58 (s, CH ₃)	67		
6,9-Dioxo- decansäure- ethyl ester	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3)	Ber. 63.13 8.83 Gef. 62.98 8.99	(CHCl ₃) 1700 (C=O)	(CCl ₄): 1.24 (t, CH ₃), 1.38–1.8 (m, CH ₂), 2.08 (s, CH ₃), 2.2–2.65 (m, CH ₂), 4.06 (q, CH ₂)	131/0.5		

15) F. Bohlmann, P. Herbst, Ch. Arnold, H. Schönovsky und H. Gleinig, Chem. Ber. **94**, 3193 (1961).16) R. Robinson und W. M. Todd, J. Chem. Soc. **1939**, 1743, 1747.

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktion 1: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer, Rückflußkühler und Kaliumhydroxidtrockenrohr werden die in Tab. 1 genannten Mengen Ester, Triethylamin, Katalysator und 200 ml Dioxan vorgelegt und anschließend auf 100° Ölbadtemp. erhitzt. In die gerührte Mischung wird in 4 h die angegebene Menge Aldehyd in 50 ml Dioxan getropft. Anschließend wird 12 h bei derselben Temp. gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert und nach einer der folgenden Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktion 2: In obiger Apparatur werden 130 mmol Aldehydsäureester (im Falle des Azelinaldehydsäure-methylesters 120 mmol) unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms während 3–4 h zu einer gerührten Mischung aus 100 mmol Vinyl-n-alkylketon, 0,4 g 2,5-Di-*tert*-butylhydrochinon, 10 mmol Katalysator, 60 ml Triethylamin und 150 ml absol. Dioxan bei 90°C getropft. Nach 14 h Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand nach einer der folgenden Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Aufarbeitung: Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und je einmal mit schwach schwefelsaurem Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden jeweils mit Chloroform nachextrahiert, die vereinigten organ. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand wie folgt behandelt.

a: Vakuumdestillation

b: aus Isopropylalkohol umkristallisiert (langames Abkühlen auf –30°C)

c: aus Methanol umkristallisiert (langames Abkühlen auf –80°C)

d: aus n-Pentan umkristallisiert (langames Abkühlen auf –80°C)

e: aus n-Hexan umkristallisiert (langames Abkühlen auf –80°C)

(2-Oxo-5-pentyl-5-cyclopenten-1-yl)essigsäure-methylester (**28**): 11,6 g (48 mmol) 4,7-Dioxo-dodecansäure-methylester (**4**) werden in 200 ml 1,5-proz. absol.-methanolischer Natriummethylatlösung unter Zusatz von 30 g absol. Essigester gelöst und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in eine Mischung aus 400 ml Wasser und 4,9 g konz. Schwefelsäure gegeben und 3 mal mit je 80 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 5,1 g (47,5%). Sdp. 118°C/0,09 Torr. – IR (CHCl₃): 1633 (C=C), 1692, 1727 (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0,75–1,65 (m, CH₂, CH₃), 2,1–2,6 (m, CH₂), 3,05 (s, CH₂), 3,55 (s, CH₃).

C₁₃H₂₀O₃ (224,3) Ber. C 69,61 H 8,99 Gef. C 69,41 H 9,06

[118/77]