

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XVII¹⁾**Darstellung von ethergruppenhaltigen γ -Diketonen**

Hermann Stetter* und Jürgen Nienhaus

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

Eingegangen am 29. November 1977

Unter Thiazoliumsalzkatalyse addieren Aldehyde an ethergruppenhaltige Vinylketone (1, 2, 13–15) unter Bildung von ethergruppenhaltigen γ -Diketonen (3–12, 16–31).

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XVII¹⁾**Preparation of γ -Diketones Containing Ether Groups**

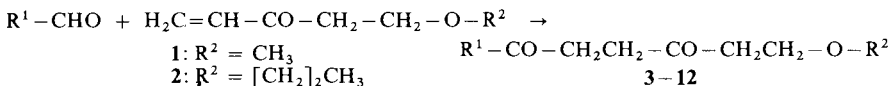
Thiazolium salt-catalysed addition of aldehydes to vinyl ketones containing ether groups (1, 2, 13–15) leads to γ -diketones containing ether groups (3–12, 16–31).

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der thiazoliumsalz-katalysierten Addition von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden an ethergruppenhaltige Vinylketone (Formelschema 1 und 2).

Als ethergruppenhaltige aliphatische Vinylketone wurden 5-Methoxy-1-penten-3-on (1) und 5-Propoxy-1-penten-3-on (2) eingesetzt. Beide Vinylketone wurden in Anlehnung an die Literatur²⁾ hergestellt, wobei die Dehydrochlorierung durch Anwendung von Natriumcarbonat wesentlich verbessert wurde.

Bei der Addition aliphatischer Aldehyde wurde als Katalysator in 0.1 molarer Menge 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid³⁾, bei der Addition aromatischer und heterocyclischer Aldehyde 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethylthiazoliumiodid in Dioxan als Lösungsmittel angewandt.

Schema 1



	R ¹	R ²	Ausb. (%)		R ¹	R ²	Ausb. (%)
3	CH ₃	CH ₃	80	8	2-Furyl	CH ₃	76
4	CH ₃ CH ₂	CH ₃	76	9	2-Thienyl	CH ₃	71
5	CH ₃ [CH ₂] ₂	CH ₃	76	10	3-Pyridyl	CH ₃	70
6	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	73	11	CH ₃	[CH ₂] ₂ CH ₃	74
7	C ₆ H ₅	CH ₃	60	12	(CH ₃) ₂ CH	[CH ₂] ₂ CH ₃	66

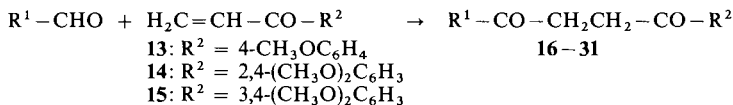
¹⁾ XVI. Mittel.: H. Stetter, W. Basse und K. Wiemann, Chem. Ber. 111, 431 (1978).

²⁾ Y. A. Arbutov, E. M. Klimov, A. M. Korolev, Zh. Obshch. Khim. 32, 3681 (1962) [Chem. Abstr. 58, 11233d (1963)].

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

Aliphatische, aromatische und heterocyclische Aldehyde lassen sich thiazoliumsalz-katalysiert auch an verschieden substituierte (Methoxyphenyl)vinylketone addieren. Als Beispiel wurden **16**–**31** dargestellt.

Schema 2



	R ¹	R ²	Ausb. (%)		R ¹	R ²	Ausb. (%)
16	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	80	24	CH ₃	2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	73
17	CH ₃ CH ₂	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	64	25	CH ₃ CH ₂	2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	60
18	CH ₃ [CH ₂] ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	60	26	CH ₃ [CH ₂] ₅	2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	60
19	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	63	27	3-Pyridyl	2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	70
20	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	77	28	CH ₃ CH ₂	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	60
21	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	47	29	CH ₃ [CH ₂] ₅	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	57
22	2-Furyl	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	70	30	C ₆ H ₅	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	60
23	3-Pyridyl	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	82	31	2-Furyl	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	62

Die Vinylketone **13**–**15** wurden durch Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol, Resorcin-dimethylether und Veratrol mit 3-Chlorpropionylchlorid und anschließende HCl-Abspaltung aus den rohen 3-Chlor-1-phenyl-1-propanonen mit Triethylamin in Dioxan in guten Ausbeuten hergestellt.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – für die zur Verfügung gestellten Sachmittel.

Experimenteller Teil

Das verwendete Dioxan wurde mit Eisen(II)-sulfat und Kaliumhydroxidpulver 12 h gerührt; dann wurde filtriert und das Filtrat destilliert. Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumchlorid³⁾ (= Kat. 1), für die Reaktionen aromatischer und heterocyclischer Aldehyde 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethylthiazoliumiodid (= Kat. 2) (analoge Herstellung wie 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumbromid)⁴⁾ verwendet.

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

5-Methoxy-1-penten-3-on (**1**): In Anlehnung an Lit.²⁾ wird das 1-Chlor-5-methoxy-3-pentanon durch Addition von 3-Methoxypropionylchlorid an Ethylen dargestellt. Die anschließende Dehydrochlorierung konnte verbessert werden: In einer Destillationsapparatur werden 30 g (0.2 mol) 1-Chlor-5-methoxy-3-pentanon, 21 g (0.2 mol) Natriumcarbonat und 1.0 g Hydrochinon zusammengegeben und im Wasserstrahlvakuum auf 100°C erhitzt. Dabei destilliert **1** mit etwas Wasser über (Sdp. 60°C/10 Torr). Das Wasser wird mit Chloroform azeotrop abdestilliert. Das so gewonnene Produkt (Ausb. 81%) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

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

5-Propoxy-1-penten-3-on (2): 1-Chlor-5-propoxy-3-pentanon: 534 g (4 mol) Aluminiumtrichlorid und 1.2 l 1,2-Dichlorethan werden mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf 0°C gekühlt. Danach werden 301.2 g (2 mol) 3-Propoxypropionylchlorid so langsam unter Rühren zugetropft, daß die Temp. der Mischung nicht über 20°C steigt. Es wird 1/2 h nachgerührt und dann bei 0°C 5 h Ethylen eingeleitet. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Rühren so in ein mit Eis und etwas konz. Salzsäure gefülltes 5-l-Becherglas gegossen, daß die Temp. nicht über 20°C steigt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige mehrmals mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausb. 280 g (78%), Sdp. 65–75°C/0.8 Torr. Bei der Destillation bildet sich bereits unter HCl-Abspaltung ein wenig 5-Propoxy-1-penten-3-on. Die Mischung von 1-Chlor-5-propoxy-3-pentanon und 5-Propoxy-1-penten-3-on wird in die Dehydrochlorierung eingesetzt.

5-Propoxy-1-penten-3-on: Analog der Darstellung von 5-Methoxy-1-penten-3-on werden 35.7 g (0.2 mol) 1-Chlor-5-propoxy-3-pentanon, 21 g (0.2 mol) Natriumcarbonat und 1.0 g Hydrochinon in einer Destillationsapparatur im Wasserstrahlvakuum erhitzt. Ausb. 21 g (74%), Sdp. 69°C/9 Torr. — IR (Kap.): 1670 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (t, CH₃); 1.52 (sex, CH₂); 2.74 (t, CH₂); 3.27 (t, OCH₂); 3.61 (t, CH₂O); 5.66 (m, CH=C); 6.13 (m, CH₂=C).

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.49 H 9.96

Tab. 1. Analytische Daten der dargestellten (Methoxyphenyl)vinyketone 13–15

Verb.	Ausb. (%) Sdp. (°C/Torr)	Summenformel Molmasse	Analyse C H	IR (Kap.) cm ⁻¹	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ
13 ⁵⁾	85 110/0.5	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ (162.2)	Ber. 74.06 6.21 Gef. 74.00 6.28	1655 (C=O)	3.84 (s, CH ₃ O); 6.78 bis 7.02 (m, 2 aromat. H); 5.69–7.2 (m, CH=CH ₂); 7.74–8.03 (m, 2 aromat. H)
14	80 130/0.5	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ (192.2)	Ber. 68.73 6.29 Gef. 68.56 6.15	1640 (C=O)	3.67 (s, CH ₃ O); 3.73 (s, CH ₃ O); 5.4–7.13 (m, CH=CH ₂); 6.24–6.5 (m, 2 aromat. H); 7.44–7.67 (m, 1 aromat. H)
15	86 110/0.1	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ (192.2)	Ber. 68.73 6.29 Gef. 68.93 6.35	1660 (C=O)	3.86 (s, 2 CH ₃ O); 5.63–7.2 (m, 1 aromat. H; CH=CH ₂); 7.32 bis 7.6 (m, 2 aromat. H)

Allgemeine Darstellung der verschiedenen substituierten (Methoxyphenyl)vinyketone 13–15: 400 ml 1,2-Dichlorethan und 135 g (1 mol) Aluminiumtrichlorid werden auf –5°C gekühlt. Anschließend werden 127 g (1 mol) 3-Chlorpropionylchlorid zugetropft. Danach werden 1 mol Anisol (bzw. Resorcin-dimethylether, bzw. Veratrol) so zugetropft, daß die Temp. nicht über 0°C steigt. Es wird noch 2 h bei 0°C nachgerührt und dann mit Eis hydrolysiert. Die organische

⁵⁾ M. Santelli und M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2331.

⁶⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Chem. Ber. 109, 3426 (1976).

⁷⁾ W. Heffe und F. Kröhnke, Chem. Ber. 89, 835 (1956).

⁸⁾ Y. Sawa, I. Hashimoto, M. Ryang und S. Tsutsumi, J. Org. Chem. (1968), 2159.

Tab. 2. Darstellungsbedingungen für die γ -Diketone

Aldehyd (mmol)	ungesättigte Carbonylverb. ^{a)} (mmol)	Darst. Aufarb.	Katalysator (mmol)	Base (mmol)	γ -Diketon	Ausb. (%)
Acetaldehyd 300	MP 100	1 a	1 30	180	3 7-Methoxy-2,5-heptandion	80
Propanal 200	MP 100	1 a	1 20	120	4 1-Methoxy-3,6-octandion	76
Butanal 120	MP 100	1 a	1 10	60	5 1-Methoxy-3,6-nonandion	76
2-Methylpropanal 120	MP 100	1 a	1 10	60	6 1-Methoxy-7-methyl-3,6-octandion	73
Benzaldehyd 100	MP 100	1 a	2 10	60	7 6-Methoxy-1-phenyl-1,4-hexandion	60
2-Furancarbaldehyd 100	MP 100	1 a	2 10	60	8 1-(2-Furyl)-6-methoxy-1,4-hexandion	76
2-Thiophencarbaldehyd 100	MP 100	1 a,f	2 10	60	9 6-Methoxy-1-(2-thienyl)-1,4-hexandion	71
3-Pyridincarbaldehyd 100	MP 100	1 a,f	2 10	60	10 6-Methoxy-1-(3-pyridyl)-1,4-hexandion	70
Acetaldehyd 300	PP 100	1 a	1 30	180	11 7-Propoxy-2,5-heptandion	74
2-Methylpropanal 120	PP 100	1 a	1 10	60	12 7-Methyl-1-propoxy-3,6-octandion	66
Acetaldehyd 300	VK I 100	1 a,d	1 30	180	16 1-(4-Methoxyphenyl)-1,4-pentandion	80
Propanal 200	VK I 100	2 a,d	1 20	120	17 1-(4-Methoxyphenyl)-1,4-hexandion	64
Heptanal 120	VK I 100	2 a,b	1 10	60	18 1-(4-Methoxyphenyl)-1,4-decandion	60
Benzaldehyd 100	VK I 100	1 b	2 10	60	19 1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl- 1,4-butandion	63

Tab. 2 (Fortsetzung)

Aldehyd (mmol)	ungesättigte Carbonylverb. ^{a)} (mmol)	Darst. Aufarb.	Kata- lysatör (mmol)	Base (mmol)	γ -Diketon	Ausb. (%)
4-Chlorbenzaldehyd	VK I 100	1 c	2 10	60	1-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)- 1,4-butanion	77
4-Methoxybenzaldehyd	VK I 100	1 c	2 10	60	1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,4-butanion	47
2-Furancarbaldehyd	VK I 100	1 b	2 10	60	1-(2-Furyl)-4-(4-methoxyphenyl)- 1,4-butanion	70
3-Pyridincarbaldehyd	VK I 100	1 b	2 10	60	1-(4-Methoxyphenyl)-4-(3-pyridyl)- 1,4-butanion	82
Acetaldehyd	VK II 300	1 e	1 30	180	1-(2,4-Dimethoxyphenyl)-1,4-pentanion	73
Propanal	VK II 200	2 a,d	1 20	120	1-(2,4-Dimethoxyphenyl)-1,4-hexanion	60
Heptanal	VK II 120	2 a,g	1 10	60	1-(2,4-Dimethoxyphenyl)-1,4-decanion	60
3-Pyridincarbaldehyd	VK II 100	1 b	2 10	60	1-(2,4-Dimethoxyphenyl)-4-(3-pyridyl)- 1,4-butanion	70
Propanal	VK III 200	2 a,d	1 20	120	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1,4-hexanion	60
Heptanal	VK III 120	2 a,b	1 10	60	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1,4-decanion	57
Benzaldehyd	VK III 100	1 b	2 10	60	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl- 1,4-butanion	60
2-Furancarbaldehyd	VK III 100	1 b	2 10	60	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4-(2-furyl)- 1,4-butanion	62

^{a)} MP = 5-Methoxy-1-penten-3-on (1); PP = 5-Propoxy-1-penten-3-on (2); VK I = 1-(4-Methoxyphenyl)-2-propen-1-on (13); VK II = 1-(2,4-Dimethoxyphenyl)-2-propen-1-on (14); VK III = 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-propen-1-on (15).

Tab. 3. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	IR-Spektren (C=O) (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Lit.
3	C ₈ H ₁₄ O ₃ (158.3)	Ber. 60.74 8.92 Gef. 60.94 9.07	(Kap.) 1700	(CDCl ₃): 2.1 (s, CH ₃), 2.6 (t, CH ₂), 2.63 (s, 2CH ₂), 3.2 (s, CH ₃ O), 3.53 (t, OCH ₂)	70 – 72/0.5	
4	C ₉ H ₁₆ O ₃ (172.2)	Ber. 62.76 9.37 Gef. 63.11 9.32	(Kap.) 1700	(CDCl ₃): 1.0 (t, CH ₃), 2.4 (q, CH ₂), 2.59 (t, CH ₂), 2.60 (s, 2CH ₂), 3.2 (s, CH ₃ O), 3.53 (t, OCH ₂)	78 – 80/0.5	
5	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.3)	Ber. 64.50 9.74 Gef. 64.04 9.72	(Kap.) 1700	(CDCl ₃): 0.9 (t, CH ₃), 1.58 (sex, CH ₂), 2.4 (t, CH ₂), 2.6 (t, CH ₂), 2.62 (s, 2CH ₂), 3.2 (s, CH ₃ O), 3.53 (t, OCH ₂)	85/0.4	
6	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.3)	Ber. 64.50 9.74 Gef. 64.26 9.61	(Kap.) 1700	(CDCl ₃): 1.07 (d, 2CH ₃), 2.57 (sep, CH), 2.6 (t, CH ₂), 2.62 (s, 2CH ₂), 3.2 (s, CH ₃ O), 3.5 (t, OCH ₂)	80/0.5	
7	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ (220.3)	Ber. 70.87 7.32 Gef. 71.19 7.43	(Kap.) 1700 1675	(CDCl ₃): 2.67 (t, CH ₂), 2.8 – 3.2 (m, 2CH ₂), 3.23 (s, CH ₃ O), 3.6 (t, OCH ₂)	140/0.6	
8	C ₁₁ H ₁₄ O ₄ (210.3)	Ber. 62.85 6.71 Gef. 62.86 6.59	(Kap.) 1700, 1668	(CDCl ₃): 2.66 (t, CH ₂); 2.76 – 3.03 (m, 2CH ₂), 3.2 (s, CH ₃ O); 3.53 (t, OCH ₂)	128 – 130/0.7	
9	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ S (226.3)	Ber. 58.39 6.24 Gef. 58.55 6.39	(CHCl ₃) 1700, 1660	(CDCl ₃): 2.66 (t, CH ₂); 2.8 – 3.2 (m, 2CH ₂); 3.23 (s, CH ₃ O); 3.56 (t, OCH ₂)	31	
10	C ₁₂ H ₁₂ NO ₃ (221.3)	Ber. 65.14 6.83 6.33 Gef. 65.31 6.80 6.38	(CHCl ₃) 1700, 1680	(CDCl ₃): 2.77 (t, CH ₂), 2.8 – 3.3 (m, 2CH ₂); 3.34 (s, CH ₃ O), 3.66 (t, OCH ₂)	44	
11	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.3)	Ber. 64.50 9.74 Gef. 64.24 9.59	(Kap.) 1700	(CDCl ₃): 0.87 (t, CH ₃), 1.53 (sex, CH ₂); 2.13 (s, CH ₃), 2.63 (t, CH ₂); 2.66 (s, 2CH ₂), 3.29 (t, CH ₂ O); 3.59 (t, OCH ₂)	145 – 147/0.5	
12	C ₁₂ H ₂₂ O ₃ (214.2)	Ber. 67.25 10.35 Gef. 67.00 10.39	(Kap.) 1700	(CDCl ₃): 0.87 (t, CH ₃), 1.1 (d, 2CH ₃); 1.53 (sex, CH ₂); 2.59 (sep, CH), 2.62 (t, CH ₂); 2.66 (s, 2CH ₂); 3.26 (t, CH ₂ O), 3.57 (t, OCH ₂)	100 – 105/0.9	
16	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ (206.2)	Ber. 69.88 6.84 Gef. 70.14 6.99	(KBr) 1695 1660	(CDCl ₃): 2.17 (s, CH ₃); 2.67 – 3.3 (m, 2CH ₂); 3.77 (s, OCH ₃)	58 58 – 59 ⁶⁾ 157 – 160/0.8 153 – 157/0.6 ⁶⁾	
17	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ (220.3)	Ber. 70.88 7.32 Gef. 70.63 7.53	(KBr) 1700 1670	(CDCl ₃): 1.05 (t, CH ₃); 2.53 (q, CH ₂); 2.63 – 3.36 (m, 2CH ₂); 3.8 (s, CH ₃ O)	75 168/0.65	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	IR-Spektren (C=O) (Solvens) δ -Werte	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ -Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Lit.
18	C ₁₇ H ₂₄ O ₃ (276.4)	Ber. 73.88 8.75 Gef. 74.00 8.73	(CHCl ₃) 1700 1670	(CDCl ₃): 0.7–1.48 (m, CH ₃ , 4CH ₂), 2.46 (t, CH ₂), 2.6–3.33 (m, 2CH ₂); 3.8 (s, CH ₃ O)	48 170/0.1	
19	C ₁₇ H ₁₆ O ₃ (268.3)	Ber. 76.1 6.01 Gef. 76.06 6.07	(KBr) 1670	(CDCl ₃): 3.36 (s, 2CH ₂), 3.8 (s, CH ₃ O)	107	100–101 ⁷⁾
20	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₃ (302.8)	Ber. 67.44 4.99 Gef. 67.06 5.12	(KBr) 1680 1662	(CDCl ₃): 3.36 (s, 2CH ₂), 3.82 (s, CH ₃ O)	145	
21	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ (298.3)	Ber. 72.47 6.08 Gef. 72.73 6.30	(KBr) 1665	(CDCl ₃): 3.35 (s, 2CH ₂), 3.82 (s, 2CH ₃ O)	151	154 ⁸⁾
22	C ₁₅ H ₁₄ O ₄ (258.3)	Ber. 69.76 5.46 Gef. 70.00 5.48	(KBr): 1660	(CDCl ₃): 3.2 (m, 2CH ₂), 3.8 (s, CH ₃ O)	104	
23	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃ (269.3)	Ber. 71.36 5.61 5.20 Gef. 71.64 5.73 5.21	(KBr) 1660	(CDCl ₃): 3.3 (s, 2CH ₂), 3.73 (s, CH ₃ O)	92–93	
24	C ₁₃ H ₁₆ O ₄ (236.3)	Ber. 66.09 6.82 Gef. 65.86 6.99	(KBr) 1700 1645	(CDCl ₃): 2.2 (s, CH ₃), 2.59–3.39 (m, 2CH ₂), 3.8 (s, CH ₃ O), 3.83 (s, CH ₃ O)	63	
25	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ (250.3)	Ber. 67.18 7.25 Gef. 67.58 7.40	(CHCl ₃) 1700 1655	(CDCl ₃): 1.13 (t, CH ₃), 2.3–3.46 (m, 2CH ₂), 3.83 (s, CH ₃ O), 3.88 (s, CH ₃ O)	55–57 155/0.1	
26	C ₁₈ H ₂₆ O ₄ (306.4)	Ber. 70.56 8.55 Gef. 70.55 8.65	(CHCl ₃) 1700 1660	(CDCl ₃): 0.7–1.6 (m, CH ₃ , 4CH ₂), 2.26–3.35 (m, 2CH ₂), 3.83 (s, CH ₃ O), 3.9 (s, CH ₃ O)	44–47 187/0.4	
27	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ (299.3)	Ber. 68.21 5.73 4.68 Gef. 67.94 6.08 4.78	(KBr) 1680 1645	(CDCl ₃): 3.1–3.5 (m, 2CH ₂), 3.79 (s, CH ₃ O), 3.86 (s, CH ₃ O)	99	
28	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ (250.3)	Ber. 67.18 7.25 Gef. 67.42 7.27	(KBr) 1700, 1670	(CDCl ₃): 1.06 (t, CH ₃), 2.3–3.36 (m, 3CH ₂), 3.89 (s, 2CH ₃ O)	79 155/0.2	
29	C ₁₈ H ₂₆ O ₄ (306.4)	Ber. 70.56 8.55 Gef. 70.40 8.65	(CHCl ₃) 1710 1665	(CDCl ₃): 0.9–1.6 (m, CH ₃ , 4CH ₂), 2.5 (t, CH ₂), 2.63–3.36 (m, 2CH ₂), 3.9 (s, 2CH ₃ O)	55 175/0.06	
30	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ (298.3)	Ber. 72.47 6.08 Gef. 72.36 6.28	(KBr) 1690 1670	(CDCl ₃): 3.4 (s, 2CH ₂), 3.86 (s, 2CH ₃ O)	109	
31	C ₁₆ H ₁₆ O ₅ (288.3)	Ber. 66.66 5.59 Gef. 67.32 5.53	(KBr) 1660	(CDCl ₃): 3.2–3.43 (m, 2CH ₂), 3.90 (s, CH ₃ O), 3.93 (s, CH ₃ O)	137	

Phase wird abgetrennt, die wäßrige mehrmals mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, danach eingeeengt. Der Rückstand kristallisiert beim Abkühlen aus. Das Rohprodukt wird so in die Dehydrochlorierung eingesetzt, da bei der Umkristallisation zu hohe Verluste durch Polymerisation auftreten.

Wenn das Produkt schon bei der Hydrolyse mit Eis ausfällt, wird es abfiltriert, in Chloroform gelöst und die Lösung einmal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Chloroform abdestilliert und das Rohprodukt (Ausb. 75–80%) in die Dehydrochlorierung eingesetzt.

Zu 0.3 mol des jeweiligen 3-Chlor-1-phenyl-1-propanons in 200 ml Dioxan werden 81 g (0.8 mol) Triethylamin getropft. Anschließend wird noch 2 h bei 80°C Badtemp. nachgerührt. Nach Abkühlen wird das Triethylaminhydrochlorid abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung einmal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Chloroform abdestilliert und das so gewonnene Produkt ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt, da bei der Destillation zu hohe Verluste durch Polymerisation entstehen.

Darstellung der γ -Diketone

Allgemeine Darstellung 1: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Kaliumhydroxid-Trockenrohr werden die in Tab. 2 genannten Mengen Aldehyd, α,β -ungesättigtes Keton, Katalysator und Triethylamin in 200 ml Dioxan zusammengegeben und 15 h unter Rühren im Stickstoffstrom auf 90°C erhitzt. Anschließend wird abgekühlt, im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Darstellung 2: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Kaliumhydroxid-Trockenrohr werden die in Tab. 2 genannten Mengen α,β -ungesättigtes Keton, Triethylamin, Katalysator und 200 ml Dioxan vorgelegt und anschließend auf 100°C 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, danach das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand nach einer der folgenden Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Aufarbeitung: Die Lösung des Rückstandes in Chloroform wird je einmal mit schwach schwefelsaurem Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden jeweils mit Chloroform nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und der Rückstand wie folgt behandelt: a Vakuumdestillation, b aus Isopropylalkohol, c aus Essigsäure-ethylester, d aus Diisopropylether, e aus Ether/pentan, f aus Petrolether 40/80, g aus Petrolether 80/100 umkristallisiert.