

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

## Darstellung von ungesättigten 1,4-Diketonen

Hermann Stetter\*, Gerd Hilboll und Heinrich Kuhlmann

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

Eingegangen am 13. März 1978

Die durch Thiazoliumsalze katalysierte Addition von ungesättigter aliphatischer Aldehyde an Vinylketone führt zu ungesättigten 1,4-Diketonen (1–36).

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

## Preparation of Unsaturated 1,4-Diketones

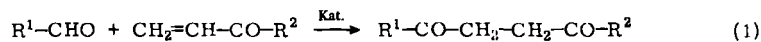
Thiazolium salt-catalysed addition of unsaturated aliphatic aldehydes to vinyl ketones yields unsaturated 1,4-diketones (1–36).

In einer Vorveröffentlichung<sup>2)</sup> dieser Reihe berichteten wir über die thiazoliumsalz-katalysierte Addition von aliphatischen Aldehyden an 3-Buten-2-on. Dabei wurden auch ausgehend von Zimtaldehyd und  $\beta,\beta$ -Diphenylacrolein die entsprechenden  $\delta,\epsilon$ -ungesättigten  $\gamma$ -Diketone erhalten.

Inzwischen konnten wir weitere ungesättigte aliphatische Aldehyde mit isolierter oder konjugierter Doppelbindung an Vinylketone addieren. Als Vinylketone wurden 3-Buten-2-on, 1-Penten-3-on, 1-Phenyl-2-propen-1-on und 4,4-Dimethyl-1-penten-3-on eingesetzt.

Die Reaktionen wurden mit 0.1 M Mengen 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid als Katalysator in siedendem Ethanol durchgeführt.

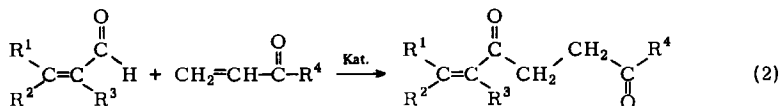
Bei der Addition ungesättigter Aldehyde mit isolierter Doppelbindung gemäß Formelschema (1) wurden die ungesättigten 1,4-Diketone 1–6 mit guter Ausbeute gebildet.



Nr.	R <sup>1</sup>	1-6	
		R <sup>2</sup>	% Ausb.
1	3-Cyclohexen-1-yl	CH <sub>3</sub>	70
2	3-Cyclohexen-1-yl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	80
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73
5	CH <sub>2</sub> =CH-[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> -	CH <sub>3</sub>	81
6	CH <sub>2</sub> =CH-[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73

Zu der interessanten Verbindungsklasse der  $\delta,\epsilon$ -ungesättigten  $\gamma$ -Diketone, die erst kürzlich auch auf anderem Weg zugänglich wurde<sup>3,4</sup>, gelangten wir durch Addition  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde an Vinylketone analog Formelschema (2). Als Beispiele wurden 7–26 dargestellt.

Zunehmende Abschirmung des Aldehyd-C-3 steigert die Ausbeute an Diketon, während Substituenten in 2-Stellung stören. Die Wahl des Vinylketons ist ohne Einfluß.

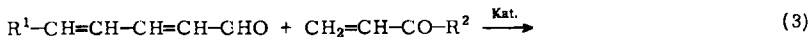


## 7 - 26

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	% Ausb.
7	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	28
8	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	21
9	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25
10	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	32
11	H	R <sup>2</sup> + R <sup>3</sup> = -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	27
12	H	R <sup>2</sup> + R <sup>3</sup> = -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	28
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	52
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62
16	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -*	CH <sub>3</sub> *	H	CH <sub>3</sub>	65
17	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -*	CH <sub>3</sub> *	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53
18	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -*	CH <sub>3</sub> *	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72
19	H	2-Furyl	H	CH <sub>3</sub>	36
20	H	2-Furyl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34
21	H	2-Furyl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	37
22	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	44
23	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	39
24	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	41
25	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	81
26	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86

\*) Isomerengemisch Citral a + b.

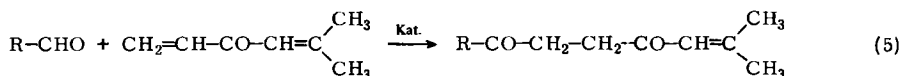
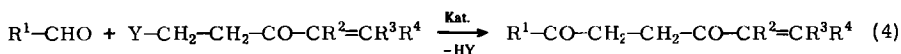
Durch Einsatz von  $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden konnten gemäß Formelschema (3) in mäßiger Ausbeute die 5,7-Alkadien-1,4-dione 27–29 hergestellt werden.



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Ausb.
27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	35
28	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36
29	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	32

27 - 29

In der XIV. Mitteil.<sup>5)</sup> dieser Reihe berichteten wir über die Verwendung von Mannich-Basen ungesättigter Ketone, die unter Thiazoliumsals-Katalyse Aldehyde gemäß Formelschema (4) addieren, wodurch ebenfalls  $\delta,\epsilon$ -ungesättigte  $\gamma$ -Diketone zugänglich sind. In der vorliegenden Arbeit wurde statt der ungesättigten Keto-Mannich-Base das freie, ungesättigte Vinylketon 5-Methyl-1,4-hexadien-3-on als Akzeptorsystem eingesetzt. Durch Umsetzung mit ungesättigten Aldehyden wurden gemäß Formelschema (5) die 2,n-Alkadien-4,7-dione ( $n = 8, 10, 12, 16$ ) **30–36** erhalten.



### 30–36

Nr.	R	% Ausb.
<b>30</b>	$(CH_3)_2C=CH-$	58
<b>31</b>	$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH \sim ^*)$	66
<b>32</b>	2-Furyl- $CH=CH-$	25
<b>33</b>	$(C_6H_5)_2C=CH-$	64
<b>34</b>	3-Cyclohexen-1-yl	61
<b>35</b>	$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$	76
<b>36</b>	$CH_2=CH-[CH_2]_8-$	82

\*) Isomerengemisch Citral a + b.

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

## Experimenteller Teil

Ethanol wurde nach der Phthalestermethode mit Natriumethylat getrocknet, Triethylamin über Kaliumhydroxid getrocknet, kohlendioxidfrei gemacht und destilliert. Natriumacetat wurde i. Vak. bei 100°C getrocknet. Als Katalysator wurde in allen Reaktionen 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid<sup>6)</sup> verwendet.

Alle Aldehyde wurden destilliert eingesetzt.

Das 3-Buten-2-on (Methylvinylketon 96%) der Firma EGA wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle anderen Vinylketone wurden nach bekannten Methoden hergestellt (1-Penten-3-on nach Lit.<sup>7)</sup>, 1-Phenyl-2-propen-1-on, 4,4-Dimethyl-1-penten-3-on und 5-Methyl-1,4-hexadien-3-on analog Lit.<sup>8)</sup> durch Mannich-Reaktion der entsprechenden Methylketone und pyrolytische Spaltung der entstandenen Keto-Mannich-Basen-Hydrochloride unter vermindertem Druck in Dinonylphthalat als Wärmeüberträger) und frisch destilliert mit wenig Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor eingesetzt.

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

Tab. 1. Darstellungsbedingungen für die ungesättigten 1,4-Diketone I – 36

Abkürzungen: Vinylketone: I = 3-Buten-2-on; II = 1-Penten-3-on; III = 1-Phenyl-2-propen-1-on; IV = 4,4-Dimethyl-1-penten-3-on; V = 5-Methyl-1,4-hexadien-3-on. – Hilfsbasen: TEA = Triethylamin; NaOAc = Natriumacetat. – Reaktionszeit m + n bedeutet: m Stunden zutropfen und n Stunden weiterführen. – Aufarbeitung a, z bedeutet: Vakuumdestillation und Umkristallisation des Destillats aus Lösungsmittel z. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Mengen Aldehyd (bei 23 auf Vinylketon).

Aldehyd (mmol)	Vinyl- keton (mmol)	Kat. (mmol)	Hilfs- base (mmol)	Ethanol (ml)	Darst. Reakt.-Zeit (h)	Auf- arb.	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	% Ausb.
3-Cyclohexen-1-carbaldehyd (1000)	I (1000)	100	NaOAc (400)	600	1	a	1	1-(3-Cyclohexen-1-yl)- pentan-1,4-dion	70
3-Cyclohexen-1-carbaldehyd (300)	III (320)	30	NaOAc (120)	300	1	a, d	2	1-(3-Cyclohexen-1-yl)-4- phenylbutan-1,4-dion	71
Citronellal (1000)	I (1250)	100	NaOAc (400)	500	1	a	3	7,11-Dimethyl-10-dodecen- 2,5-dion	80
Citronellal (200)	III (250)	20	NaOAc (80)	300	1	a	4	6,10-Dimethyl-1-phenyl- 9-undecen-1,4-dion	73
10-Undecenal (500)	I (600)	50	NaOAc (200)	500	1	a, c	5	14-Pentadecen-2,5-dion	81
10-Undecenal (250)	III (300)	25	NaOAc (100)	250	1	a, b	6	1-Phenyl-13-tetradecen- 1,4-dion	75
Crotonaldehyd (500)	I (1000)	50	TEA (200)	500	2 7 + 3 h	a	7	6-Octen-2,5-dion	28
Crotonaldehyd (600)	II (800)	60	NaOAc (240)	400	1	a	8	7-Nonen-3,6-dion	21
Crotonaldehyd (500)	III (600)	50	NaOAc (200)	500	1	a, d	9	1-Phenyl-5-hepten-1,4-dion	25
2-Hexenal (250)	I (400)	25	NaOAc (100)	300	1	a	10	6-Decen-2,5-dion	32
1-Cyclopenten-1-carbaldehyd (400)	I (800)	40	TEA (160)	400	2 5 + 17 h	a	11	1-(1-Cyclopenten-1-yl)- pentan-1,4-dion	27
1-Cyclopenten-1-carbaldehyd (300)	III (380)	30	NaOAc (120)	400	1	a, h	12	1-(1-Cyclopenten-1-yl)- 4-phenylbutan-1,4-dion	28
3-Methyl-2-buten-1-al (500)	I (500)	50	NaOAc (200)	500	1	a	13	7-Methyl-6-octen-2,5-dion	52

Tab. 1 (Fortsetzung)

Aldehyd (mmol)	Vinyl- keton (mmol)	Kat. (mmol)	Hilfs- base (mmol)	Ethanol (ml)	Darst. Reakt.-Zeit (h)	Auf- arb.	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	% Ausb.
3-Methyl-2-buten-1-al (300)	II (400)	30	NaOAc (120)	270	1	a	14	8-Methyl-7-nonen-3,6-dion	55
3-Methyl-2-buten-1-al (200)	III (230)	20	NaOAc (80)	200	1	a, f	15	6-Methyl-1-phenyl-5-hepten-1,4-dion	62
Citral a + b (500)	I (500)	50	TEA (300)	500	1	a	16	(E,Z)-7,11-Dimethyl-6,10-dodecadien-2,5-dion	65
Citral a + b (200)	II (290)	20	NaOAc (80)	250	1	a	17	(E,Z)-8,12-Dimethyl-7,11-tridecadien-3,6-dion	53
Citral a + b (500)	III (590)	50	NaOAc (200)	500	1	a	18	(E,Z)-6,10-Dimethyl-1-phenyl-5,9-undecadien-1,4-dion	72
3-(2-Furyl)-2-propen-1-al (450)	I (790)	45	TEA (200)	500	2 6+15 h	d	19	7-(2-Furyl)-6-hepten-2,5-dion	36
3-(2-Furyl)-2-propen-1-al (610)	II (860)	60	TEA (300)	600	2 6+15 h	a, d	20	1-(2-Furyl)-1-octen-3,6-dion	34
3-(2-Furyl)-2-propen-1-al (250)	III (300)	25	NaOAc (100)	250	1	d	21	6-(2-Furyl)-1-phenyl-5-hexen-1,4-dion	37
Zimtaldehyd (500)	I (500)	50	TEA (200)	500	2 6+9 h	a, f	22	7-Phenyl-6-hepten-2,5-dion	44
Zimtaldehyd (400)	III (270)	25	TEA (100)	300	2 6+16 h	c	23	1,6-Diphenyl-5-hexen-1,4-dion	39
Zimtaldehyd (200)	IV (200)	20	TEA (80)	350	2 5+16 h	a, b	24	7,7-Dimethyl-1-phenyl-1-octen-3,6-dion	41
3,3-Diphenyl-2-propen-1-al (100)	I (100)	10	TEA (40)	100	1	a, d	25	7,7-Diphenyl-6-hepten-2,5-dion	81
3,3-Diphenyl-2-propen-1-al (180)	III (195)	18	NaOAc (72)	200	1	d, c	26	1,6,6-Triphenyl-5-hexen-1,4-dion	86
2,4-Hexadien-1-al (240)	I (500)	25	NaOAc (100)	250	1	a	27	6,8-Decadien-2,5-dion	35
2,4-Hexadien-1-al (300)	III (440)	30	NaOAc (120)	300	1	a, i	28	1-Phenyl-5,7-nonadien-1,4-dion	36

Tab. 1 (Fortsetzung)

Aldehyd (mmol)	Vinyl- keton (mmol)	Kat. (mmol)	Hilfs- base (mmol)	Ethanol (ml)	Darst. Reakt.-Zeit (h)	Auf- arb.	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	% Ausb.
5-Phenyl-2,4-pentadien-1-al (180)	I (400)	20	NaOAc (80)	200	1	l	29	9-Phenyl-6,8,9-nonadien- 2,5-dion	32
3-Methyl-2-buten-1-al (250)	V (300)	25	NaOAc (100)	300	1	a, k	30	2,9-Dimethyl-2,8-decadien- 4,7-dion	58
Citral a + b (300)	V (360)	30	NaOAc (120)	300	1	a	31	(E,Z)-2,9,13-Trimethyl-2,8,12- tetradecatrien-4,7-dion	66
3-(2-Furyl)-2-propen-1-al (400)	V (600)	40	TEA (160)	600	2 5+15 h	e, g	32	1-(2-Furyl)-8-methyl-1,7-nona- dien-3,6-dion	25
3,3-Diphenyl-2-propen-1-al (100)	V (125)	10	NaOAc (40)	200	1	a, h	33	1,1-Diphenyl-8-methyl- 1,7-nonadien-3,6-dion	64
3-Cyclohexen-1-carbaldehyd (50)	V (55)	5	NaOAc (20)	50	1	a	34	1-(3-Cyclohexen-1-yl)- 6-methyl-5-hepten-1,4-dion	61
Citronellal (250)	V (270)	25	NaOAc (100)	300	1	a	35	2,9,13-Trimethyl-2,12-tetra- decadien-4,7-dion	76
10-Undecenal (250)	V (370)	25	NaOAc (100)	250	1	a	36	2-Methyl-2,16-heptadeca- dien-4,7-dion	82

Tab. 2. Verbrennungsanalysen, spektroskopische und physikalische Daten der 1,4-Diketone 1–36

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Auszug) (Solvens) $\delta$ -Werte	Schmp. ( $^{\circ}\text{C}$ ) Sdp. ( $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$ )
1	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (180.2)	Ber. 73.30 8.95 Gef. 73.19 9.10	(kap.) 1700 (C=O), 1645 (C=C)	( $\text{CCl}_4$ ) 2.07 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.65 (mc, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.61 (mc, CH=CH)	154/16
2	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2$ (242.3)	Ber. 79.31 7.49 Gef. 79.55 7.69	( $\text{CHCl}_3$ ) 1705 und 1677 (C=O), 1646 (C=C)	( $\text{CCl}_4$ ) 2.33–3.27 (m, 5H), 5.58 (mc, CH=CH), 7.08–7.93 (m, arom. H)	50–51 158–160/0.35
3	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (224.3)	Ber. 74.95 10.78 Gef. 75.06 10.76	(kap.) 1706 (C=O), 1660 (C=C)	( $\text{CCl}_4$ ) 0.88 (d, $\text{CH}_3$ ), 1.58 und 1.67 (2s, C=C( $\text{CH}_3$ )), 2.09 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.57 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.05 (t, C=CH)	97/0.26
4	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (286.4)	Ber. 79.68 9.15 Gef. 79.87 9.31	(kap.) 1708 und 1680 (C=O), 1645 (C=C)	( $\text{CCl}_4$ ) 0.88 (d, $\text{CH}_3$ ), 1.58 und 1.65 (2s, C=C( $\text{CH}_3$ )), 2.57–3.23 (AA'BB'-System $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.05 (t, C=CH), 7.10–7.93 (m, arom. H)	163–164/0.27
5	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (238.4)	Ber. 75.58 11.00 Gef. 75.42 10.84	(KBr) 1695 (C=O), 1640 (C=C)	( $\text{CDCl}_3$ ) 2.12 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.62 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.72–6.00 (m, CH=CH $_2$ )	45 132–133/0.4
6	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (300.4)	Ber. 79.95 9.39 Gef. 80.10 9.49	( $\text{CHCl}_3$ ) 1700 und 1676 (C=O), 1631 (C=C)	( $\text{CDCl}_3$ ) 2.64–3.35 (AA'BB'-System $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.71–6.00 (m, CH=CH $_2$ ), 7.13–7.97 (m, arom. H)	34
7	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140.2)	Ber. 68.54 8.63 Gef. 68.31 8.67	(kap.) 1718 und 1678 (C=O), 1635 (C=C)	( $\text{CCl}_4$ ) 2.04 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.58 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), ABX $_3$ -System (CH=CH–CH $_3$ ): $\delta_A = 5.84$ ( $J_{AB} = 15$ Hz), $\delta_B = 6.34$ –6.90 ( $J_{AX} = 6$ Hz), $\delta_X = 1.82$ ( $J_{AX} = 1.7$ Hz)	103/9
8	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154.2)	Ber. 70.10 9.15 Gef. 69.95 9.29	(kap.) 1708 und 1672 (C=O), 1630 (C=C)	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.02 (t, $\text{CH}_3$ ), 2.47 (q, $\text{CH}_2$ ), 2.75 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), ABX $_3$ -System (CH=CH–CH $_3$ ): $\delta_A = 6.07$ ( $J_{AB} =$ 15.5 Hz), $\delta_B = 6.57$ –7.18 ( $J_{BX} = 6.5$ Hz), $\delta_X = 1.87$ ( $J_{AX} = 1.6$ Hz)	115/7
9	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (202.2)	Ber. 77.20 6.98 Gef. 77.04 7.05	(KBr) 1670 (C=O), 1630 (C=C)	( $\text{CDCl}_3$ ) 2.82–3.37 (AA'BB'-System $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), ABX $_3$ -System (CH=CH–CH $_3$ ): $\delta_A = 6.13$ ( $J_{AB} = 15$ Hz), $\delta_B = 6.60$ –7.20 ( $J_{BX} = 6.7$ Hz), $\delta_X = 1.88$ ( $J_{AX} = 1.5$ Hz) 7.25–8.05 (m, arom. H)	46 127–128/0.3

Tab. 2 / (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
10	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (168.2)	Ber. 71.39 9.59 Gef. 71.18 9.48	(kap.) 1712 und 1672 (C=O), 1630 (C=C)	(CCl <sub>4</sub> ) 0.93 (t, CH <sub>3</sub> ), 2.10 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.67 (mc, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 5.97 (dd, CH=C, J <sub>AB</sub> = 16 Hz, J <sub>AX</sub> = 1.6 Hz), 6.77 (m, C=CH)	127/8
11	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (166.2)	Ber. 72.26 8.49 Gef. 71.82 8.38	(kap.) 1700 und 1654 (C=O), 1600 (C=C)	(CCl <sub>4</sub> ) 2.16 (s, CH <sub>3</sub> ), 6.65 – 6.80 (m, 1 olefin. H)	140/15
12	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (228.3)	Ber. 78.92 7.06 Gef. 79.20 7.13	(KBr) 1675 und 1655 (C=O), 1608 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.88 – 3.38 (AA'BB'-System CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.72 (mc, 1 olefin. H, 7.18 bis 7.97 (aromat. H)	59 150 – 152/0.5
13	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (154.2)	Ber. 70.10 9.15 Gef. 69.95 9.24	(kap.) 1710 und 1687 (C=O), 1615 (C=C)	(CCl <sub>4</sub> ) 1.85 und 2.07 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.10 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.58 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 5.98 – 6.10 (m, C=CH)	115/15 <sup>a</sup> )
14	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (168.2)	Ber. 71.39 9.59 Gef. 71.39 9.59	(kap.) 1706 und 1681 (C=O), 1612 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.03 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.91 und 2.13 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.68 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.10 (mc, C=CH)	117/6
15	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (216.3)	Ber. 77.75 7.46 Gef. 77.48 7.31	(CHCl <sub>3</sub> ) 1683 (C=O), 1620 (C=C)	(CCl <sub>4</sub> ) 1.82 und 2.07 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.58 – 3.25 (AA'BB'-System CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.03 (mc, C=CH), 7.20 – 7.97 (m, aromat. H)	47.5 <sup>b</sup> ) 140 – 142/0.5 <sup>b</sup> )
16	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (222.3)	Ber. 75.63 9.97 Gef. 75.46 9.80	(kap.) 1706 und 1678 (C=O), 1613 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.18 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.70 (mc, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.87 – 5.10 (m, C=CH), 6.05 – 6.15 (m, C=CH)	111 – 113/0.55
17	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (236.3)	Ber. 76.22 10.24 Gef. 76.22 10.26	(kap.) 1707 und 1682 (C=O), 1616 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.05 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.60 und 1.68 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.67 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.85 bis 5.20 (m, C=CH), 6.02 (mc, C=CH)	131/0.65
18	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (284.4)	Ber. 80.24 8.51 Gef. 80.44 8.40	(kap.) 1683 (C=O), 1616 (C=C)	(CCl <sub>4</sub> ) 1.57 und 1.63 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.05 (mc, C=CH), 6.03 (mc, C=CH), 7.17 bis 7.95 (m, aromat. H)	169/0.3
19	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (192.2)	Ber. 68.73 6.29 Gef. 68.70 6.27	(KBr) 1700 und 1670 (C=O)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.19 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.83 (mc, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.37 – 6.63 (m, 2 Furyl-H), 6.58 und 7.30 (2d, CH=CH, J <sub>AB</sub> = 15 Hz), 7.45 (d, Furyl-H)	61.5



Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
20	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (206.2)	Ber. 69.88 Gef. 69.79	(CCl <sub>4</sub> ) 1715 und 1685 (C=O)	(CCl <sub>4</sub> ) 1.03 (t, CH <sub>3</sub> ), 6.15–6.58 (m, 2 Furyl-H), 6.50 und 7.20 (2d, CH=CH, J <sub>AB</sub> = 15.5 Hz), 7.38 (d, Furyl-H)	42.5 145/0.5
21	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (254.3)	Ber. 75.57 Gef. 75.85	(KBr) 1680 (C=O), 1610 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.90–3.37 (AA'BB'-System, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), AB-System (CH=CH); δ <sub>A</sub> = 6.65 (J <sub>AB</sub> = 16 Hz), δ <sub>B</sub> = 7.37, 6.37–8.05 (m, arom. und Furyl-H)	109
22	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (202.2)	Ber. 77.20 Gef. 77.03	(KBr) 1700 (C=O), 1648 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.20 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.13–2.60 (AA'BB'-System CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), AB-System (CH=CH); δ <sub>A</sub> = 6.72 (J <sub>AB</sub> = 16 Hz), δ <sub>B</sub> = 7.58, 7.17 bis 7.67 (m, arom. H)	46–48 145–146/0.4
23	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (264.3)	Ber. 81.79 Gef. 81.92	(KBr) 1680 (C=O), 1608 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.95–3.50 (AA'BB'-System CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), AB-System (CH=CH); δ <sub>A</sub> = 6.73 (J <sub>AB</sub> = 16 Hz), δ <sub>B</sub> = 7.85, 7.18–8.03 (m, arom. H)	115
24	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (244.3)	Ber. 78.65 Gef. 78.42	(CHCl <sub>3</sub> ) 1687 und 1654 (C=O), 1603 (C=C)	(CCl <sub>4</sub> ) 1.12 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2.77 (mc, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), AB-System (CH=CH); δ <sub>A</sub> = 6.60 (J <sub>AB</sub> = 16.5 Hz), δ <sub>B</sub> = 7.45, 7.10–7.60 (m, arom. H)	47–48 152–154/0.6
25	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (178.3)	Ber. 81.98 Gef. 82.15	(CHCl <sub>3</sub> ) 1700 und 1675 (C=O), 1642 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.10 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.57 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.65 (s, C=C), 7.10–7.57 (m, arom. H)	85–87 174–176/0.15
26	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> (340.4)	Ber. 84.68 Gef. 84.81	(KBr) 1677 (C=O), 1599 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.57–3.27 (m, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.67 (s, C=CH), 7.18–7.97 (m, arom. H)	106
27	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (166.2)	Ber. 72.26 Gef. 72.16	(kap.) 1707 und 1680 (C=O), 1655 und 1630 (C=C)	(CCl <sub>4</sub> ) 1.77 (d, CH <sub>3</sub> ), 2.03 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.62 (mc, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 5.72–7.13 (m, CH=CH–CH=CH)	94/0.4
28	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (228.3)	Ber. 78.92 Gef. 78.76	(KBr) 1670 (C=O), 1620 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.85 (d, CH <sub>3</sub> ), 2.81–3.47 (AA'BB'-System CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 5.94–6.34 und 6.97 bis 8.09 (m, CH=CH–CH=CH und arom. H)	56–57 170–171/0.65
29	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (228.3)	Ber. 78.92 Gef. 79.14	(KBr) 1697 und 1664 (C=O), 1605 und 1589 (C=C)	(CCl <sub>4</sub> ) 2.09 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.65 (mc, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 5.90–7.24 (m, CH=CH–CH=CH und arom. H)	79

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
30	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (194.3)	Ber. 74.19 9.34 Gef. 74.43 9.38	(CHCl <sub>3</sub> ) 1680 (C=O), 1612 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.86 und 2.09 (2s, 2C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.65 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 6.03 (mc, 2C=C=CH) <sup>e)</sup>	38 – 39 94/0.3 <sup>d)</sup>
31	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> (262.4)	Ber. 77.82 9.99 Gef. 77.82 10.06	(kap.) 1682 (C=O), 1638 und 1616 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.62 und 1.67 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.88 und 2.12 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.70 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.77 – 5.25 (m, C=CH), 6.08 2C=C=CH)	128 – 129/0.18
32	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> (232.3)	Ber. 72.39 6.94 Gef. 72.60 7.11	(CHCl <sub>3</sub> ) 1680 (C=O), 1655 und 1612 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.84 und 2.12 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.63 – 3.02 (AA'BB'-System CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.10 (C=CH), 6.40 – 6.70 (m, 2 Furyl-H), AB- System (CH=CH): δ <sub>A</sub> = 6.62 (J <sub>AB</sub> = 16 Hz), δ <sub>B</sub> = 7.34, 7.49 (s, 1 Furyl-H)	36 – 37 164 – 165/0.4
33	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (318.4)	Ber. 82.98 6.96 Gef. 83.71 7.02	(CHCl <sub>3</sub> ) 1680 (C=O), 1612 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.80 und 2.08 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.59 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 5.98 und 6.60 (2s, je C=CH), 7.23 (s, arom. H)	68 192 – 193/0.2
34	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (220.3)	Ber. 76.32 9.15 Gef. 76.33 9.10	(kap.) 1700 und 1678 (C=O), 1612 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.85 und 2.05 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.60 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 5.57 (mc, CH=CH), 5.97 (s, C=CH)	105/0.1
35	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> (264.4)	Ber. 77.22 10.67 Gef. 77.28 10.79	(kap.) 1705 und 1682 (C=O), 1640 und 1620 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 0.87 (d, CH <sub>3</sub> ), 1.57 und 1.63 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.85 und 2.05 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.60 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 5.04 (t, C=CH), 6.00 (s, C=CH)	123/0.1
36	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> (278.4)	Ber. 77.85 10.86 Gef. 77.55 10.74	(kap.) 1710 und 1688 (C=O), 1635 und 1610 (C=C)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.83 und 2.07 (2s, C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.62 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.77 – 5.94 (m, CH=CH), 6.07 (s, C=CH)	151/0.28

a) Lit. 5); Sdp. 87 – 89°C/2.5 Torr.

b) Lit. 5); Schmp. 48 – 50°C; Sdp. 131 – 133°C/0.4 Torr.

c) Vgl. Lit. 3a).

d) Lit. 5); Sdp. 95°C/0.3 Torr.

### Darstellung der ungesättigten 1,4-Diketone

*Allgemeine Darstellung 1:* In einen Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und KOH-Trockenrohr werden die in Tab. 1 genannten Mengen Aldehyd, Vinylketon, Katalysator, Hilfsbase und Ethanol gegeben. Die Mischung wird 15 bis 17 h bei 80°C Badtemp. im schwachen Stickstoffstrom gerührt. Anschließend wird abgekühlt, im Wasserstrahlvakuum eingengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

*Allgemeine Darstellung 2:* In einen Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit KOH-Trockenrohr und Tropftrichter werden die in Tab. 1 genannten Mengen Aldehyd, Vinylketon und die Hälfte der angegebenen Menge Ethanol gegeben. Nachdem die Mischung im schwachen Stickstoffstrom auf Rückflußtemp. gebracht worden ist, wird unter Rühren eine Mischung aus den angegebenen Mengen Katalysator, Hilfsbase und der anderen Hälfte Ethanol in 5 bis 7 h zuzetropft. Anschließend wird 3 bis 15 h bei derselben Temp. (ca. 80°C) gerührt. Nach Abkühlen wird im Wasserstrahlvakuum eingengt und nach einer der folgenden Methoden aufgearbeitet.

*Allgemeine Aufarbeitung:* Der Rückstand wird in Ether oder Trichlormethan gelöst und je einmal mit schwach schwefelsaurem Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden jeweils nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, eingengt und der Rückstand wie folgt behandelt:

- a: Vakuumdestillation
  - b: aus Methanol umkristallisiert
  - c: aus Ethanol
  - d: aus Isopropylalkohol
  - e: aus Ether
  - f: aus Ether/n-Pentan
  - g: aus Ether/n-Hexan
  - h: aus Ether/Petrolether (80–100°C)
  - i: aus Diisopropylether
  - k: aus n-Hexan
- l: Lösen in Trichlormethan. Zum Abtrennen der hochmolekularen Verunreinigungen wird chromatographiert durch eine 80-cm-Säule mit  $Al_2O_3$  W 200 neutral, Aktivitätsstufe III. Nach Abdestillieren des Trichlormethans wird aus Ether/n-Pentan umkristallisiert.

### Literatur

- <sup>1)</sup> XVIII. Mittel.: H. Stetter und H. J. Bender, *Angew. Chem.* **90**, 130 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 131 (1978).
- <sup>2)</sup> H. Stetter und H. Kuhlmann, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4505.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> Y. Ito, T. Konoike und T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2912 (1975). — <sup>3b)</sup> Y. Ito, T. Konoike, T. Harada und T. Saegusa, ebenda **99**, 1487 (1977).
- <sup>4)</sup> U. Hertenstein, S. Hünig und M. Öller, *Synthesis* **1976**, 416.
- <sup>5)</sup> H. Stetter, P. H. Schmitz und M. Schreckenber, *Chem. Ber.* **110**, 1971 (1977).
- <sup>6)</sup> H. Stetter und H. Kuhlmann, *Synthesis* **1975**, 379.
- <sup>7)</sup> S. Archer, B. Dickinson und M. J. Unser, *J. Org. Chem.* **22**, 92 (1957).
- <sup>8)</sup> W. A. Wisansky und S. Ansbacher, *Org. Synth., Coll. Vol. III*, 305 (1955).