

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

## Synthesen von unsymmetrischen 1,4,7-Triketonen

Hermann Stetter\* und Alfons Landscheidt

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

Eingegangen am 16. August 1978

Thiazoliumsalz-katalysierte Additionen von Aldehyden an Vinyl diketone (**1–4**, **10–12**) führen zu unsymmetrischen 1,4,7-Triketonen (**13–26**). Die Vinyl diketone entstehen durch Addition von Norbornen-2-carbaldehyd an Alkylvinylketone und nachfolgende Pyrolyse. Die Alkylvinylketone (**30–32**) werden durch Reaktion des Norbornen-2-carbonitrils mit Alkylmagnesiumhalogeniden nach Hydrolyse und Pyrolyse erhalten.

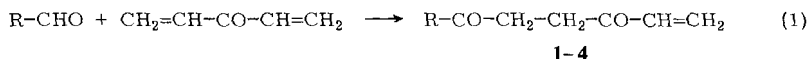
### Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XX<sup>1)</sup>

#### Syntheses of Unsymmetrical 1,4,7-Triketones

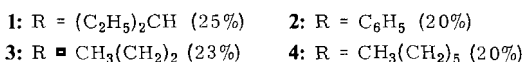
Thiazolium salt catalysed additions of aldehydes to vinyl diketones (**1–4**, **10–12**) lead to unsymmetrical 1,4,7-triketones (**13–26**). The vinyl diketones were obtained by addition of 2-formyl-norbornene to alkyl vinyl ketones (**30–32**) followed by pyrolysis, the latter by the reaction of 2-cyanonorbornene with alkylmagnesium halides followed by hydrolysis and pyrolysis.

In der XIII. Mittel.<sup>2)</sup> dieser Reihe berichteten wir über die Darstellung von symmetrischen Tri- und Polyketonen durch thiazoliumsalz-katalysierte Additionen von 2 mol Aldehyd an Divinylketon.

Zur Herstellung von unsymmetrischen Triketonen wurde versucht, Divinylketon mit Aldehyden in der ersten Stufe im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion zu bringen. Das Ergebnis dieser Versuche war wenig zufriedenstellend, die erwarteten Vinyl diketone **1–4** konnten nur in Ausbeuten von 20–25% erhalten werden.

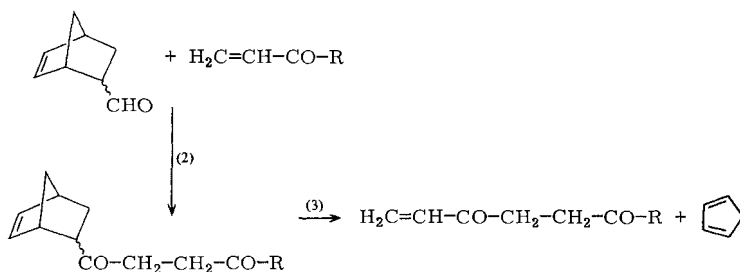


**1–4**



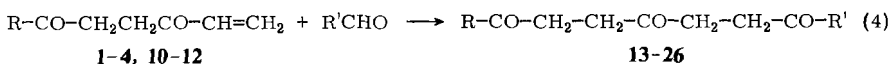
Eine wesentlich bessere Synthesemöglichkeit für Vinyl diketone dieses Typs ergab sich auf folgendem Wege: 5-Norbornen-2-carbaldehyd, der durch Diels-Alder-Synthese aus Cyclopentadien und Acrolein als Gemisch der *endo/exo*-Isomeren leicht zugänglich ist<sup>3)</sup>, läßt sich unter Thiazoliumsalz-Katalyse ohne Lösungsmittel sehr glatt an Alkylvinylketone addieren. Die Pyrolyse dieser so erhaltenen Isomerengemische von Nor-

bornenyldiketonen **5–9** ergab unter den üblichen Bedingungen (500°C/10 Torr) in über 90 proz. Ausb. die entsprechenden Vinylidiketone **3, 4, 10–12**.



	R	
<b>5</b> (70%)	CH <sub>3</sub>	<b>10</b> (95%)
<b>6</b> (77%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>11</b> (90%)
<b>7</b> (85%)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>3</b> (93%)
<b>8</b> (82%)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>12</b> (92%)
<b>9</b> (83%)	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<b>4</b> (94%)

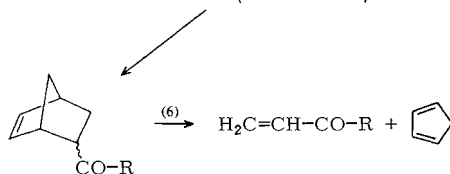
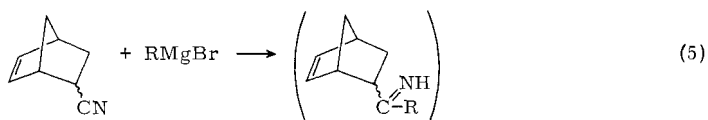
Die auf den beiden geschilderten Wegen erhaltenen Vinylidiketone lassen sich durch thiazoliumsals-katalysierte Addition von Aldehyden leicht in unsymmetrische 1,4,7-Triketone (**13–26**) überführen. Auch hierbei wurden die Reaktionen ohne Lösungsmittel durchgeführt.



	R	R'	Ausb. (%)		R	R'	Ausb. (%)
<b>13</b>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72	<b>20</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	74
<b>14</b>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	75	<b>21</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	91
<b>15</b>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	51	<b>22</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	72
<b>16</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	<b>23</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	82
<b>17</b>	CH <sub>3</sub>	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	<b>24</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77
<b>18</b>	CH <sub>3</sub>	2-Furyl	70	<b>25</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	92
<b>19</b>	CH <sub>3</sub>	2-Thienyl	43	<b>26</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	55

Die für die Umsetzung des Norbornen-2-carbaldehyds zu den Diketonen **7–9** benötigten Alkylvinylketone werden auf folgende Weise erhalten: das aus Acrylonitril und Cyclopentadien leicht zugängliche Isomerengemisch von 5-Norbornen-2-carbonitril<sup>4)</sup> wurde mit Alkylmagnesiumhalogeniden in an sich bekannter Weise<sup>5)</sup> zu Norbornenylalkylketiminen umgesetzt, aus denen bei der nachfolgenden Hydrolyse die Ketone **27–29** in hohen Ausbeuten entstanden.

Die Pyrolyse solcher Norbornenylketone ist bisher noch nicht beschrieben, wir erhielten dabei in hohen Ausbeuten die entsprechenden Alkylvinylketone **30–32**.



	R	
<b>27</b> (90%)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>30</b> (75%)
<b>28</b> (92%)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>31</b> (91%)
<b>29</b> (95%)	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<b>32</b> (94%)

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

## Experimenteller Teil

Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid<sup>6)</sup> (Kat. A), für die Reaktionen mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethyl-1,3-thiazoliumiodid<sup>2)</sup> (Kat. B) als Katalysator verwendet.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. — Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi; Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (1), (2) und (4):* Die in Tab. 1 genannten Mengen Aldehyd, Vinylketon, Katalysator und Triethylamin werden für die angegebene Zeit unter Rühren im Stickstoffstrom auf Reaktionstemp. (beim Acetaldehyd im Glasautoklaven) erhitzt (KOH-Trockenrohr). Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in Chloroform gelöst und die Lösung je einmal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Natriumchloridlösung gewaschen; die wäßrigen Phasen werden jeweils mit Chloroform nachextrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand wie folgt behandelt:

- a: destilliert
- b: aus Methanol umkristallisiert (–80°C)
- c: aus Methanol umkristallisiert (–15°C)
- d: aus Methanol umkristallisiert (0°C)
- e: aus Aceton umkristallisiert (–80°C)
- f: aus Diisopropylether umkristallisiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (3) und (6):* Die Norbornenverbindung (Tab. 2) wird aus einem mit Mariottischem Rohr versehenen Tropftrichter, der einen als Kegelschliff ausgeführten Hahn besitzt, bei einem Druck von 10 Torr in das auf 500°C erhitzte, senkrecht stehende Pyrolyserohr (Quarzrohr 30 × 1.3 cm, das mit Glaszylindern 4 × 4 mm gefüllt ist) getropft (ca. 1 Tropfen/5 s). Das Rohprodukt wird in einem Vorlagekolben aufgefangen, an dem ein Rückflußkühler angebracht ist, durch den das Vakuum gezogen wird. Das Cyclopentadien wird in

einer auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlten Falle kondensiert. Das Rohprodukt wird anschließend unter Zusatz von 1% Hydrochinon destilliert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion (5):* Zu einer Lösung von Alkylmagnesiumbromid in Ether (Tab. 3) wird 5-Norbornen-2-carbonitril<sup>4)</sup> getropft und danach 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nun wird mit Wasser hydrolysiert und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die Etherphase wird abgetrennt, die wäßrige Phase einmal mit Ether extrahiert, und die vereinigten Etherphasen werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird eingengt und der Rückstand destilliert.

Tab. 1. Reaktionen (1), (2) und (4)

Aldehyd (mmol)	Vinyl- keton <sup>a)</sup> (mmol)	Aufarb.	Reakt.- Temp. Zeit	Kat. (mmol)	Base (mmol)	Produkt	Ausb. %
2-Ethylbutanal 300	DVK 125	a	65°C 6 h	A 25	300	<b>1</b> 7-Ethyl-1-nonen- 3,6-dion	25
Benzaldehyd 250	DVK 250	a	40°C 15 h	A 25	250	<b>2</b> 1-Phenyl-5-hexen- 1,4-dion	20
Butanal 250	DVK 250	a	25°C 15 h	A 25	250	<b>3</b> 1-Nonen-3,6-dion	23
Heptanal 250	DVK 250	a	25°C 15 h	A 25	250	<b>4</b> 1-Dodecen-3,6- dion	20
NA 2000	MVK 2000	a	65°C 15 h	A 100	1000	<b>5</b> 1-(Bicyclo[2.2.1]- hept-5-en-2-yl)- 1,4-pentandion	70
NA 1570	EVK 1570	a	65°C 15 h	A 80	800	<b>6</b> 1-(Bicyclo[2.2.1]- hept-5-en-2-yl)- 1,4-hexandion	77
NA 300	<b>30</b> 300	a	65°C 15 h	A 30	300	<b>7</b> 1-(Bicyclo[2.2.1]- hept-5-en-2-yl)- 1,4-heptandion	85
NA 1000	<b>31</b> 1000	a	65°C 15 h	A 50	500	<b>8</b> 1-(Bicyclo[2.2.1]- hept-5-en-2-yl)- 1,4-octandion	82
NA 1180	<b>32</b> 1180	a	65°C 15 h	A 59	590	<b>9</b> 1-(Bicyclo[2.2.1]- hept-5-en-2-yl)- 1,4-decandion	83
Pentanal 111	<b>10</b> 111	c	65°C 15 h	A 11	111	<b>13</b> 2,5,8-Dodecantrion	72
Hexanal 111	<b>10</b> 111	c	65°C 15 h	A 11	111	<b>14</b> 2,5,8-Tridecantrion	75
Octanal 240	<b>10</b> 240	c	65°C 15 h	A 24	240	<b>15</b> 2,5,8-Pentade- cantrion	51
Benzaldehyd 300	<b>10</b> 300	c	65°C 15 h	B 30	300	<b>16</b> 1-Phenyl-1,4,7- octantrion	70
4-Chlorbenzaldehyd 350	<b>10</b> 350	c	65°C 15 h	B 35	350	<b>17</b> 1-(4-Chlorphenyl)- 1,4,7-octantrion	70
2-Furancarbaldehyd 200	<b>10</b> 200	e	65°C 15 h	B 20	200	<b>18</b> 1-(2-Furyl)- 1,4,7-octantrion	70
2-Thiophencarb- aldehyd 143	<b>10</b> 143	a	65°C 15 h	B 11	180	<b>19</b> 1-(2-Thienyl)- 1,4,7-octantrion	43

Tab. 1 (Fortsetzung)

Aldehyd (mmol)	Vinylketon <sup>a)</sup> (mmol)	Aufarb.	Reakt.- Temp. Zeit	Kat. (mmol)	Base (mmol)	Produkt	Ausb. %
Butanal 300	<b>11</b> 300	b	65°C 15 h	A 30	300	<b>20</b> 3,6,9-Dodecantrion	74
Acetaldehyd 200	<b>3</b> 39	b	65°C 15 h	A 10	150	<b>21</b> 2,5,8-Undecantrion	91
Octanal 130	<b>12</b> 130	d	65°C 15 h	A 13	130	<b>22</b> 5,8,11-Octadecantrion	72
Acetaldehyd 75	<b>4</b> 25	b	65°C 15 h	A 7,5	100	<b>23</b> 2,5,8-Tetradecantrion	82
Propanal 50	<b>4</b> 25	b	65°C 15 h	A 5	100	<b>24</b> 3,6,9-Pentadecantrion	77
Acetaldehyd 200	<b>1</b> 25	a	65°C 15 h	A 5	100	<b>25</b> 9-Ethyl-2,5,8-undecantrion	92
Heptanal 84	<b>2</b> 42	f	65°C 15 h	A 7,5	84	<b>26</b> 1-Phenyl-1,4,7-tridecantrion	55

<sup>a)</sup> DVK = Divinylketon, MVK = Methylvinylketon, EVK = Ethylvinylketon, NA = 5-Norbornen-2-carbaldehyd.

Tab. 2. Reaktionen (3) und (6)

Norbornenverb. (mmol)	Produkt % Ausb.	Norbornenverb. (mmol)	Produkt % Ausb.
<b>5</b> 500	<b>10</b> 6-Hepten-2,5-dion 95	<b>9</b> 350	<b>4</b> 1-Dodecen-3,6-dion 94
<b>6</b> 450	<b>11</b> 1-Octen-3,6-dion 90	<b>27</b> 500	<b>30*)</b> 1-Hexen-3-on 75
<b>7</b> 400	<b>3</b> 1-Nonen-3,6-dion 93	<b>28</b> 1000	<b>31</b> 1-Hepten-3-on 91
<b>8</b> 350	<b>12</b> 1-Decen-3,6-dion 92	<b>29</b> 1310	<b>32</b> 1-Nonen-3-on 94

<sup>\*)</sup> Rückflußkühler und Vorlagekolben werden auf 0°C gekühlt.

Tab. 3. Reaktion (5)

Alkylbromid (mmol)	Magnesium (mmol)	Ether (ml)	5-Norbornen- 2-carbonitril (mmol)	Produkt	Ausb. %
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br 500	500	100	400	<b>27</b> 1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1-butanon	90
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br 1000	1000	200	800	<b>28</b> 1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1-pentanon	92
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br 2000	2000	400	1600	<b>29</b> 1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1-heptanon	95

Tab. 4. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C	H	IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	
1	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (182.3)	Ber.	72.49	9.95	(kap.) 1700 (C=O)	0.83 (t, J = 7 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.20–1.80 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 2.33 (quint, J = 7 Hz, CH), 2.73 (mc, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 5.40–5.80 (m, C=CH), 5.80–6.30 (m, C=CH <sub>2</sub> )	70/0.4
		Gef.	72.38	10.14	1680 (C=O) 1600 (C=C)		
		Ber.	76.57	6.43	(kap.) 1670 (C=O)		
2	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (188.3)	Gef.	76.63	6.38	1605 (C=C) 1590, 1580	2.80–3.40 (m, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 5.50–6.40 (m, CH=CH <sub>2</sub> ) 7.00–8.00 (m, 5 arom. H)	120/0.4
		Ber.	70.10	9.15	(kap.) 1700 (C=O)		
		Gef.	70.02	9.19	1685 (C=O) 1585 (C=C)		
3	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (154.2)	Ber.	73.43	10.27	(kap.) 1700 (C=O)	0.87 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 1.53 (sext, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ) 2.37 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ), 2.40–2.90 (m, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 5.50–6.30 (m, CH=CH <sub>2</sub> )	50/0.2
		Gef.	73.51	10.34	1685 (C=O) 1585 (C=C)		
		Ber.	74.97	8.39	(kap.) 1705 (C=O)		
4	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (196.3)	Gef.	74.75	8.30	1570 (C=C)	0.87 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 1.00–2.00 [m, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] 2.40 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ), 2.40–2.90 (m, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 5.50–6.30 (m, CH=CH <sub>2</sub> )	98/0.4
		Ber.	75.69	8.80	(kap.) 1710 (C=O)		
		Gef.	75.50	8.72	1570 (C=C)		
5	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (192.3)	Ber.	74.97	8.39	(kap.) 1705 (C=O)	2.10 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.60 (s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 5.40–6.20 (m, 2H, C=CH)	100/0.3
		Gef.	74.75	8.30	1570 (C=C)		
		Ber.	75.69	8.80	(kap.) 1710 (C=O)		
6	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (206.3)	Gef.	75.50	8.72	1570 (C=C)	0.97 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 5.70–6.20 (m, 2H, C=CH)	103/0.001
		Ber.	76.33	9.15	(kap.) 1710 (C=O)		
		Gef.	76.35	9.26	1570 (C=C)		
7	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (220.3)	Ber.	76.33	9.15	(kap.) 1710 (C=O)	0.87 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ) 5.60–6.20 (m, 2H, C=CH)	105/0.001
		Gef.	76.35	9.26	1570 (C=C)		
		Ber.	76.88	9.46	(kap.) 1710 (C=O)		
8	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (234.3)	Gef.	77.06	9.77	1570 (C=C)	5.60–6.20 (m, 2H, C=CH)	107/0.001
		Ber.	77.82	9.99	(kap.) 1710 (C=O)		
		Gef.	77.67	9.99	1570 (C=C)		
9	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> (262.4)	Ber.	77.82	9.99	(kap.) 1710 (C=O)	5.60–6.20 (m, 2H, C=CH)	140/0.1
		Gef.	77.67	9.99	1570 (C=C)		

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (Auszug) ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ (ppm)	Schmp. ( $^\circ\text{C}$ ) Sdp. ( $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ )
10	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (126.2)	Ber. 66.64	1715 (kap.)	2.10 (s, $\text{CH}_2$ ), 2.50–3.00 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	50/0.5
		Gef. 66.24	1680 (C=O) 1610 (C=C)	5.60–5.90 (m, C=CH), 6.10–6.40 (m, C=CH <sub>2</sub> )	
11	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140.2)	Ber. 68.54	1715 (kap.)	0.87 (t, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 2.50–3.00 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	58/0.4
		Gef. 68.42	1680 (C=O) 1610 (C=C)	5.60–5.90 (m, C=CH), 6.10–6.40 (m, C=CH <sub>2</sub> )	
12	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168.2)	Ber. 71.39	1715 (kap.)	0.87 (t, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_3$ ), 2.50 (t, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2$ )	75/0.6
		Gef. 72.43	1680 (C=O) 1610 (C=C)	2.50–3.00 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) 5.60–5.90 (m, C=CH), 6.10–6.40 (m, C=CH <sub>2</sub> )	
13	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3)	Ber. 67.89	1710 ( $\text{CHCl}_3$ )	2.13 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.43 (t, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2$ )	59
		Gef. 67.76	1680 (C=O) 1610 (C=C)	2.67 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	
14	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3)	Ber. 69.00	1710 ( $\text{CHCl}_3$ )	2.13 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.43 (t, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2$ )	66 <sup>2)</sup>
		Gef. 69.07	1680 (C=O) 1610 (C=C)	2.67 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	
15	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (254.4)	Ber. 70.83	1690 (KBr)	2.10 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.50 (t, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2$ )	77 <sup>2)</sup>
		Gef. 70.84	1680 (C=O) 1610 (C=C)	2.70 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	
16	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (232.3)	Ber. 72.39	1700 ( $\text{CHCl}_3$ )	2.10 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.67 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	65
		Gef. 72.54	1680 (C=O) 1610 (C=C)	2.60–3.40 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 7.00–8.00 (m, 5 arom. H)	
17	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ (266.7)	Ber. 63.04	1700 (KBr)	2.17 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.77 (s, $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ )	93
		Gef. 63.00	1675 (C=O) 1610 (C=C)	2.60–3.40 (m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 7.20–8.00 (m, 4 arom. H)	
18	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2)	Ber. 64.85	1710 ( $\text{CHCl}_3$ )	2.17 (s, $\text{CH}_3$ ), 2.77 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	41
		Gef. 64.92	1675 (C=O) 1610 (C=C)	2.60–3.20 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.40–6.60 (m, C=CH) 7.10–7.30 (m, C=CH), 7.50–7.70 (m, C=CH)	

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	
19	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> S (238.3)	Ber. 60.48 Gef. 60.28	5.92 6.04	(CHCl <sub>3</sub> ) 1710 (C=O) 1675 (C=O)	2.00 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.60 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.50–3.30 (m, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.90–7.10 (m, C=CH) 7.40–7.70 (m, 2H, C=CH)	49
20	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (212.3)	Ber. 67.89 Gef. 67.99	9.50 9.33	(CHCl <sub>3</sub> ) 1700 (C=O)	0.87 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 1.02 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ) 2.37 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ), 2.67 (s, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	67
21	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (198.2)	Ber. 66.64 Gef. 66.60	9.15 9.09	(CHCl <sub>3</sub> ) 1700 (C=O)	0.85 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 1.50 (sext, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ) 2.10 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.37 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ), 2.65 (s, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	50
22	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> (296.5)	Ber. 72.93 Gef. 72.97	10.88 10.92	(KBr) 1700 (C=O)	2.37 (t, J = 7 Hz, 4H, CH <sub>2</sub> ) 2.67 (s, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	82
23	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (240.4)	Ber. 69.96 Gef. 71.43	10.07 10.59	(CHCl <sub>3</sub> ) 1700 (C=O)	0.87 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.10 (s, CH <sub>3</sub> ) 2.40 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ), 2.67 (s, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	72 <sup>2)</sup>
24	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (254.4)	Ber. 70.83 Gef. 70.98	10.30 10.42	(CHCl <sub>3</sub> ) 1700 (C=O)	2.67 (s, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	79
25	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (226.3)	Ber. 69.00 Gef. 68.89	9.80 9.72	(kap.) 1700 (C=O)	0.83 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.10 (s, CH <sub>3</sub> ) 2.65 (s, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	92/0.1
26	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (302.4)	Ber. 75.46 Gef. 75.35	8.67 8.71	(CHCl <sub>3</sub> ) 1700 (C=O) 1680 (C=O)	0.83 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.37 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ) 2.67 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.60–3.40 (m, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	45
27	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O (164.2)	Ber. 80.44 Gef. 80.21	9.82 9.95	(kap.) 1710 (C=O) 1570 (C=C)	5.60–6.20 (m, 2H, C=CH)	100/12 <sup>5)</sup>
28	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O (178.3)	Ber. 80.85 Gef. 80.95	10.18 9.99	(kap.) 1710 (C=O) 1570 (C=C)	5.60–6.20 (m, 2H, C=CH)	60/0.7 <sup>5)</sup>



Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
29	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O (206.3)	Ber. 81.50 10.75 Gef. 81.22 10.87	(kap.) 1710 (C=O) 1570 (C=C)	5.60 – 6.20 (m, 2 H, C=CH)	90/0.7 <sup>7)</sup>
30	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O (98.1)	Ber. 73.43 10.27 Gef. 73.26 10.39	(kap.) 1700 (C=O) 1680 (C=O) 1615 (C=C)	0.90 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 1.60 (sext, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ) 2.53 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ), 5.50 – 6.60 (m, CH=CH <sub>2</sub> )	38/26 <sup>8)</sup>
31	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O (112.2)	Ber. 74.95 10.78 Gef. 72.85 10.21	(kap.) 1700 (C=O) 1680 (C=O) 1615 (C=C)	0.87 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.53 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ) 5.5 – 6.40 (m, CH=CH <sub>2</sub> )	36/12
32	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O (140.2)	Ber. 77.09 11.50 Gef. 77.20 11.68	(kap.) 1700 (C=O) 1680 (C=O) 1615 (C=C)	0.87 (t, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.50 (t, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ) 5.50 – 6.40 (m, CH=CH <sub>2</sub> )	80/12 <sup>2)</sup>

## Literatur

- <sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: *H. Stetter, G. Hilboll und H. Kuhlmann*, Chem. Ber. **112**, 84 (1979).
- <sup>2)</sup> *H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt und W. Schlenker*, Chem. Ber. **110**, 1007 (1977).
- <sup>3)</sup> *O. Diels und K. Alder*, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 (1928).
- <sup>4)</sup> *K. Alder, H. Krieger und H. Weiß*, Chem. Ber. **88**, 144 (1955).
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> *F. Kasper und J. Zschejge*, Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg **7**, 338 (1965) [Chem. Abstr. **64**, 14105d (1966)]. – <sup>5b)</sup> *S. I. Sadykh-Zade, S. B. Tatlyev und D. A. Ashurov*, Azerb. Neft. Khoz. **47**, 41 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 57253j (1969)].
- <sup>6)</sup> *H. Stetter und K. Kuhlmann*, Synthesis **1975**, 379.
- <sup>7)</sup> *J. Kossanyi*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 704.
- <sup>8)</sup> *T. Shono und R. Oda*, J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect. **58**, 276 (1955) [Chem. Abstr. **50**, 4102b (1956)].

[303/78]