

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXII¹⁾

Addition von aliphatischen Aldehyden an α,β -ungesättigte Carbonsäureester und Nitrile

Hermann Stetter*, Wolfram Basse und Jürgen Nienhaus

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

Eingegangen am 14. Mai 1979

Aliphatische Aldehyde addieren thiazoliumsals-katalysiert an α,β -ungesättigte Carbonsäureester und Nitrile unter Bildung von γ -Ketocarbonsäureestern (**1**–**24**) und γ -Ketosäurenitrilen (**25**–**32**).

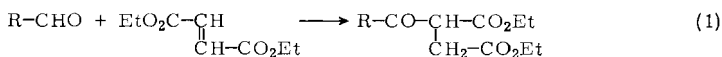
Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXII¹⁾

Addition of Aliphatic Aldehydes to α,β -Unsaturated Esters and Nitriles

Thiazolium salt catalysed addition of aliphatic aldehydes to α,β -unsaturated esters and nitriles leads to γ -ketocarboxylic esters (**1**–**24**) and γ -ketonitriles (**25**–**32**).

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der thiazoliumsals-katalysierten Addition von aliphatischen Aldehyden an Fumarsäure-diethylester, α -Methylen- γ -butyrolactone sowie an Acrylsäure-ethylester und Acrylonitril.

Unter der Katalyse von 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid²⁾ konnten aliphatische Aldehyde bisher nur in geringen Ausbeuten an Acrylsäure-ethylester und Acrylonitril addiert werden³⁾. Die Verwendung dieses Katalysators führte jedoch zu unserer Überraschung bei der Addition von aliphatischen Aldehyden an Fumarsäure-diethylester in guten Ausbeuten zu den Additionsprodukten **1**–**11**.

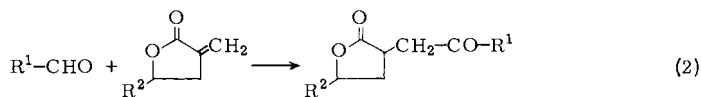


1–11

| | R | Ausb. (%) | | R | Ausb. (%) |
|----------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| 1 | C ₂ H ₅ | 62 | 7 | n-C ₈ H ₁₇ | 49 |
| 2 | n-C ₃ H ₇ | 62 | 8 | n-C ₉ H ₁₉ | 46 |
| 3 | n-C ₄ H ₉ | 68 | 9 | n-C ₁₀ H ₂₁ | 49 |
| 4 | n-C ₅ H ₁₁ | 69 | 10 | i-C ₃ H ₇ | 27 |
| 5 | n-C ₆ H ₁₃ | 73 | 11 | i-C ₄ H ₉ | 47 |
| 6 | n-C ₇ H ₁₅ | 63 | | | |

Diese Produkte lassen sich auch in vergleichbaren Ausbeuten durch radikalische Addition von Aldehyden an Maleinsäure-diethylester erhalten⁴⁾, während die thiazoliumsalkatalsierte Addition in diesem Fall keine befriedigenden Ergebnisse zeigt.

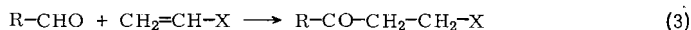
Unter Verwendung des 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorids gelang ebenso die Addition aliphatischer Aldehyde an α -Methylen- γ -butyrolacton und α -Methylen- γ -valerolacton zu **12** – **17**.

**12-17**

| | R ¹ | R ² | Ausb. (%) | | R ¹ | R ² | Ausb. (%) |
|-----------|---------------------------------|----------------|-----------|-----------|---------------------------------|-----------------|-----------|
| 12 | CH ₃ | H | 56 | 15 | CH ₃ | CH ₃ | 58 |
| 13 | C ₂ H ₅ | H | 54 | 16 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 56 |
| 14 | n-C ₃ H ₇ | H | 50 | 17 | n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | 57 |

Der Syntheseweg des α -Methylen- γ -butyrolactons⁵⁾ konnte auch bei der Darstellung des α -Methylen- γ -valerolactons mit Erfolg beschriftet werden.

Mit 3-(2-Ethoxyethyl)-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumbromid wurde ein Thiazoliumsalkat gefunden, das im Gegensatz zu 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid die Addition von aliphatischen Aldehyden auch an Acrylsäure-ethylester und Acrylonitril in befriedigenden Ausbeuten ermöglicht. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die des 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorids²⁾ durch Quartärisierung des käuflichen 5-(2-Hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazols⁶⁾ mit 2-Ethoxyethylbromid. Entsprechend dem Formelschema (3) erhält man γ -Ketocarbonsäureester und γ -Ketonitrile.

**18-32**

| | R | X | Ausb. (%) | | R | X | Ausb. (%) |
|-----------|----------------------------------|--------------------|-----------|-----------|----------------------------------|----|-----------|
| 18 | n-C ₃ H ₇ | CO ₂ Et | 49 | 25 | n-C ₃ H ₇ | CN | 52 |
| 19 | n-C ₄ H ₉ | CO ₂ Et | 53 | 26 | n-C ₄ H ₉ | CN | 55 |
| 20 | n-C ₆ H ₁₁ | CO ₂ Et | 52 | 27 | n-C ₅ H ₁₁ | CN | 60 |
| 21 | n-C ₆ H ₁₃ | CO ₂ Et | 54 | 28 | n-C ₆ H ₁₃ | CN | 61 |
| 22 | n-C ₇ H ₁₅ | CO ₂ Et | 59 | 29 | n-C ₇ H ₁₅ | CN | 50 |
| 23 | n-C ₈ H ₁₇ | CO ₂ Et | 56 | 30 | n-C ₈ H ₁₇ | CN | 64 |
| 24 | n-C ₉ H ₁₉ | CO ₂ Et | 51 | 31 | n-C ₉ H ₁₉ | CN | 57 |
| | | | | 32 | i-C ₄ H ₉ | CN | 51 |

Die Verwendung von 3-(2-Ethoxyethyl)-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumbromid ergab bei der Addition von aliphatischen Aldehyden an Fumarsäure-diethylester keine Verbesserungen.

Die Addition von aliphatischen Aldehyden an substituierte α,β -ungesättigte Carbonsäureester, wie Crotonsäure-ethylester und Methacrylsäure-ethylester, unter der Kata-

lyse von 3-(2-Ethoxyethyl)-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumbromid verlief dagegen ebenso negativ wie bei der Verwendung von 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid.

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. Das Ethanol mit 99.5–99.9proz. Reinheit wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. – Die Siedepunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

Für die Reaktionen mit Fumarsäure-diethylester, α -Methylen- γ -butyrolacton und α -Methylen- γ -valerolacton wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid²⁾ (= Kat. 1), für die Reaktionen mit Acrylsäure-ethylester und Acrylonitril 3-(2-Ethoxyethyl)-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumbromid (= Kat. 2) verwendet.

3-(2-Ethoxyethyl)-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumbromid: Die Lösung von 143.2 g (1.0 mol) 5-(2-Hydroxyethyl)-4-methylthiazol⁶⁾ und 153 g (1.0 mol) 2-Ethoxyethylbromid in 500 ml Acetonitril wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Rotavapor abgezogen. Der ölige Rückstand wird mit 100 ml trockenem Dioxan versetzt und die Mischung 20 min im Rotavapor bei 90°C gerührt. Dann wird das Dioxan, in dem das Ausgangsmaterial gelöst ist, dekantiert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Anschließend wird restliches Dioxan im Rotavapor abgezogen. Das ölige Produkt wird so in die Reaktion eingesetzt. Ausb. 223.4 g (75%). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.1 (t, 3H, CH₃); 2.53 (s, 3H, CH₃); 3.06 (t, 2H, CH₂); 3.32–4.0 (m, 6H, CH₂); 4.75 (t, 2H, NCH₂); 5.45 (s, 1H, OH); 9.66 (s, 1H, CH).

C₁₀H₁₈BrNO₂S (296.2) Ber. C 40.55 H 6.12 N 4.73 Gef. C 40.26 H 5.99 N 4.78

α -Methylen- γ -butyrolacton: α -Brombutyrolacton wird mit Triphenylphosphan zu (2-Oxotetrahydrofuran-3-yl)triphenylphosphoniumbromid⁷⁾ umgesetzt, aus dem durch Reaktion mit verd. Natronlauge (2-Oxotetrahydrofuran-3-yliden)triphenylphosphoran⁸⁾ darstellbar ist, das bei anschließender Reaktion mit 38proz. Formalinlösung α -Methylen- γ -butyrolacton liefert.

α -Methylen- γ -valerolacton: Darstellung von (5-Methyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)triphenylphosphoniumbromid und (5-Methyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yliden)triphenylphosphoran: Die Lösung von 89.5 g (0.50 mol) α -Brom- γ -valerolacton und 131 g (0.50 mol) Triphenylphosphan in 200 ml THF wird 6 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Phosphoniumbromid abgesaugt und aus Methanol/Essigsäure-ethylester umkristallisiert. Ausb. 110 g (50%), Schmp. 205°C.

Zu einer gerührten Suspension von 44 g (0.10 mol) des Phosphoniumbromids in 100 ml Wasser werden 50 ml 10proz. Natriumhydroxidlösung getropft. Nach einstündigem Nachrühren wird die Reaktionsmischung mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der feste Rückstand wird aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 25 g (69%), Schmp. 215°C. – IR (KBr): 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (d, 3H, CH₃); 2.18–2.81 (m, 2H, CH₂); 4.6 (sex, 1H, CH); 7.3–7.8 (m, 15 arom. H).

C₂₃H₂₁O₂P (360.4) Ber. C 76.65 H 5.87 Gef. C 76.45 H 5.96

Zur gerührten Mischung von 36 g (0.1 mol) des Phosphorans und 100 ml Aceton werden unter Eiskühlung 25 ml einer 38proz. Formalinlösung getropft. Die Lösung wird 20 h bei Raumtemp. nachgerührt, danach über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird destil-

| Aldehyd mmol | ungesätt. Carbonyl- verb. a) mmol | Dar- stellung Aufar- beitung | Kataly- sator mmol | Base mmol | 1 | Name der Verbindung | Ausb. (%) |
|---------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------|--------------|----|--|------------------|
| Propanal 200 | FSE 100 | 1 | 1 | | 1 | 2-Propionylbutan- disäure-diethylester | 62 |
| n-Butanal 200 | FSE 100 | a | 10 | 60 | 2 | 2-Butyrylbutan- disäure-diethylester | 62 |
| n-Pentanal 200 | FSE 100 | a | 10 | 60 | 3 | 2-Pentanoylbutan- disäure-diethylester | 68 |
| n-Hexanal 200 | FSE 100 | a | 10 | 60 | 4 | 2-Hexanoylbutan- disäure-diethylester | 69 ^{b)} |
| n-Heptanal 200 | FSE 100 | a | 10 | 60 | 5 | 2-Heptanoylbutan- disäure-diethylester | 73 |
| n-Octanal 200 | FSE 100 | b | 10 | 60 | 6 | 2-Octanoylbutan- disäure-diethylester | 63 |
| n-Nonanal 200 | FSE 100 | b | 10 | 60 | 7 | 2-Nonanoylbutan- disäure-diethylester | 49 |
| n-Decanal 200 | FSE 100 | b | 10 | 60 | 8 | 2-Decanoylbutan- disäure-diethylester | 45 |
| n-Undecanal 200 | FSE 100 | b | 10 | 60 | 9 | 2-Undecanoylbutan- disäure-diethylester | 49 |
| 2-Methyl- propanal 200 | FSE 100 | b | 10 | 60 | 10 | 2-Isobutyrylbutan- disäure-diethylester | 27 |
| 3-Methyl- butanal 200 | FSE 100 | a | 10 | 60 | 11 | 2-(3-Methylbutyryl)butan- disäure-diethylester | 47 |
| Acetaldehyd 300 | MB 100 | 2 | 1 | 60 | 12 | Dihydro-3-(2-oxopropyl)- 2(3H)-furanon | 56 |
| Propanal 150 | MB 100 | 2 | 30 | 180 | 13 | Dihydro-3-(2-oxobutyl)- 2(3H)-furanon | 54 |
| Butanal 100 | MB 100 | 2 | 15 | 90 | 14 | Dihydro-3-(2-oxopentyl)- 2(3H)-furanon | 50 |
| Acetaldehyd 300 | MV 100 | 2 | 10 | 60 | 15 | Dihydro-5-methyl-3- (2-oxopropyl)-2(3H)-furanon | 58 |
| Propanal 150 | MV 100 | a | 30 | 180 | 16 | Dihydro-5-methyl-3- (2-oxobutyl)-2(3H)-furanon | 56 |
| Butanal 100 | MV 100 | a | 15 | 90 | 17 | Dihydro-5-methyl-3- (2-oxopentyl)-2(3H)-furanon | 57 |
| Butanal 500 | AE 800 | a | 2 | 60 | 18 | 4-Oxoheptansäure-ethylester | 49 |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Aldehyd mmol | ungesätt. Carbonyl- verb. a) mmol | Dar- stellung Aufar- beitung | Kataly- sator mmol | Base mmol | Name der Verbindung | Ausb. (%) |
|--------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------|--------------|-------------------------------|------------------|
| Pentanal 300 | AE 600 | 3 a | 2 30 | 180 | 4-Oxo-octansäure-ethylester | 53 |
| Hexanal 300 | AE 600 | 3 a | 2 30 | 180 | 4-Oxononansäure-ethylester | 52 ^{b)} |
| Heptanal 500 | AE 800 | 3 a | 2 50 | 300 | 4-Oxodecansäure-ethylester | 54 |
| Octanal 200 | AE 400 | 3 a | 2 20 | 120 | 4-Oxoundecansäure-ethylester | 59 |
| Nonanal 100 | AE 200 | 3 a | 2 10 | 60 | 4-Oxododecansäure-ethylester | 56 |
| Decanal 100 | AE 200 | 3 a | 2 10 | 60 | 4-Oxotridecansäure-ethylester | 51 |
| Butanal 200 | AN 400 | 3 a | 2 20 | 120 | 4-Oxoheptannitril | 52 |
| Pentanal 200 | AN 400 | 3 a | 2 20 | 120 | 4-Oxo-octannitril | 55 |
| Hexanal 200 | AN 400 | 3 a | 2 20 | 120 | 4-Oxononannitril | 60 ^{b)} |
| Heptanal- 500 | AN 800 | 3 a | 2 50 | 300 | 4-Oxodecannitril | 61 ^{b)} |
| Octanal 200 | AN 400 | 3 a | 2 20 | 120 | 4-Oxo-undecannitril | 50 ^{b)} |
| Nonanal 100 | AN 200 | 3 a | 2 10 | 60 | 4-Oxododecannitril | 64 |
| Decanal 100 | AN 200 | 3 a, c | 2 10 | 60 | 4-Oxotridecannitril | 57 |
| 3-Methyl- butanal 200 | AN 400 | 3 a | 2 20 | 120 | 6-Methyl-4-oxoheptannitril | 51 |

a) FSE = Fumarsäure-diethylester; MB = α -Methylen- γ -butyrolacton; MV = α -Methylen- γ -valerolacton; AE = Acrylsäure-ethylester; AN = Acrylonitril.

b) Die Abtrennung der Additionsprodukte von den entstandenen Acyloinen konnte hier destillativ nicht erreicht werden. Die Ausbeuten wurden aus dem $^1\text{H-NMR/GC}$ ermittelt.

Tab. 2. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen von 1–32

| | Summenformel (Molmasse) | Analyse C H | IR (C=O) (Solvens) cm ⁻¹ | ¹ H-NMR (Auszug) (Solvens) δ-Werte | Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C) (Lit.) |
|-----------|---|--------------------------------------|---|---|--|
| 1 | C ₁₁ H ₁₈ O ₅ (230.3) | Ber. 57.38 7.88 Gef. 57.21 7.59 | (kap.) 1730, 1712 | (CDCl ₃) 4.0 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.73 (q, 2H, CH ₂) | 80/0.1 (146–149/10 ¹⁰) |
| 2 | C ₁₂ H ₂₀ O ₅ (244.3) | Ber. 59.00 8.25 Gef. 59.22 8.33 | (kap.) 1730, 1718 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.7 (t, 2H, CH ₂) | 85/0.2 (144–148/8 ^{11a,b}) |
| 3 | C ₁₃ H ₂₂ O ₅ (258.3) | Ber. 60.44 8.59 Gef. 60.72 8.55 | (kap.) 1727, 1715 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.7 (t, 2H, CH ₂) | 96/0.1 |
| 4 | C ₁₄ H ₂₄ O ₅ (272.3) | Ber. 61.73 8.89 Gef. 61.86 8.76 | (kap.) 1728, 1715 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.7 (t, 2H, CH ₂) | 126/0.2 (133–136/0.4 ¹²) |
| 5 | C ₁₅ H ₂₆ O ₅ (286.4) | Ber. 62.91 9.15 Gef. 63.18 9.38 | (kap.) 1721, 1709 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.7 (t, 2H, CH ₂) | 114/0.1 (130–134/0.5 ^{11b}) |
| 6 | C ₁₆ H ₂₈ O ₅ (300.4) | Ber. 64.05 9.41 Gef. 64.28 9.54 | (kap.) 1724, 1712 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.7 (t, 2H, CH ₂) | 126/0.1 |
| 7 | C ₁₇ H ₃₀ O ₅ (314.4) | Ber. 64.94 9.62 Gef. 65.01 9.81 | (kap.) 1726, 1710 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.7 (t, 2H, CH ₂) | 138/0.2 |
| 8 | C ₁₈ H ₃₂ O ₅ (328.4) | Ber. 65.82 9.82 Gef. 65.71 9.75 | (kap.) 1724, 1712 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.7 (t, 2H, CH ₂) | 145/0.3 |
| 9 | C ₁₉ H ₃₄ O ₅ (342.5) | Ber. 66.63 10.01 Gef. 66.90 10.04 | (kap.) 1724, 1712 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH), 2.88 (AB, 2H, CH ₂), 2.7 (t, 2H, CH ₂) | 152/0.2 |
| 10 | C ₁₂ H ₂₀ O ₅ (244.3) | Ber. 59.00 8.25 Gef. 59.12 8.42 | (kap.) 1727, 1712 | (CDCl ₃) 4.13 (t, 1H, CH), 3.2–2.7 (m, 1H, CH), 2.83 (AB, 2H, CH ₂) | 145/13 |
| 11 | C ₁₃ H ₂₂ O ₅ (258.3) | Ber. 60.44 8.59 Gef. 60.25 8.66 | (kap.) 1727, 1712 | (CDCl ₃) 3.98 (t, 1H, CH) | 95/0.1 |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| | Summenformel (Molmasse) | Analyse C H | IR (C=O) (Solvens) cm ⁻¹ | ¹ H-NMR (Auszug) (Solvens) δ-Werte | Sdp. (°C./Torr) Schmp. (°C) (Lit.) |
|----|---|--------------------------------------|---|---|--|
| 12 | C ₇ H ₁₀ O ₃ (142.2) | Ber. 59.15 7.09 Gef. 59.09 6.96 | (kap.) 1770, 1700 | (CCl ₄) 1.7–3.1 (m, CH, CH ₂), 2.2 (s, CH ₃), 4.0–4.4 (m, CH ₂) | 102/0.25 |
| 13 | C ₈ H ₁₂ O ₃ (156.2) | Ber. 61.52 7.75 Gef. 61.63 7.79 | (kap.) 1770, 1700 | (CCl ₄) 1.03 (t, CH ₃), 1.2–3.2 (m, 3 CH ₂ , CH), 3.9–4.4 (m, CH ₂) | 115/0.4 |
| 14 | C ₉ H ₁₄ O ₃ (170.2) | Ber. 63.51 8.29 Gef. 63.26 8.29 | (kap.) 1770, 1700 | (CCl ₄) 0.8–1.2 (m, CH ₃), 1.2–2.0 (m, CH, CH ₂), 2.0–3.2 (m, 3 CH ₂), 4.0–4.4 (m, CH ₂) | 95/0.1 |
| 15 | C ₈ H ₁₂ O ₃ (156.2) | Ber. 61.52 7.75 Gef. 61.56 7.92 | (kap.) 1760, 1700 | (CDCl ₃) 1.36 (d, CH ₃), 2.13 (CH ₃), 2.0–3.28 (m, CH, 2 CH ₂), 4.53 (sex, CH) | 95/0.1 |
| 16 | C ₉ H ₁₄ O ₃ (170.2) | Ber. 63.51 8.29 Gef. 63.69 8.44 | (kap.) 1760, 1700 | (CDCl ₃) 1.03 (t, CH ₃), 1.4 (d, CH ₃), 2.0–3.3 (m, CH, 3 CH ₂), 4.3–4.8 (m, CH) | 105/0.2 |
| 17 | C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2) | Ber. 65.19 8.75 Gef. 65.19 8.70 | (kap.) 1765, 1700 | (CCl ₄) 0.7–1.1 (m, 3H, CH ₃), 1.2–3.1 (m, CH, CH ₂ , CH ₃), 4.46 (sex, CH) | 110/0.2 |
| 18 | C ₉ H ₁₆ O ₃ (172.2) | Ber. 62.77 9.37 Gef. 62.65 9.30 | (kap.) 1730, 1700 | (CDCl ₃) 0.9 (t, CH ₃), 1.2–1.93 (m, CH ₂), 1.25 (t, CH ₃), 2.22–3.0 (m, 3 CH ₂), 4.13 (q, CH ₂) | 110/12 (83/3 ¹³) |
| 19 | C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.3) | Ber. 64.49 9.74 Gef. 64.63 9.39 | (kap.) 1740, 1700 | (CDCl ₃) 0.7–1.8 (m, 2 CH ₂), 0.9 (t, CH ₃), 1.25 (t, CH ₃), 2.28–2.8 (m, 3 CH ₂), 4.1 (q, CH ₂) | 113/9 (78–80/2 ¹⁴) |
| 20 | | | (kap.) 1730, 1700 | (CDCl ₃) 0.7–1.8 (m, 3 CH ₂ , CH ₃), 1.26 (t, CH ₃), 2.2–2.8 (m, 3 CH ₂), 4.1 (q, CH ₂) | 80–85/0.1 (90–92/2 ¹⁴) |
| 21 | C ₁₂ H ₂₂ O ₃ (214.3) | Ber. 67.25 10.35 Gef. 67.20 10.42 | (kap.) 1730, 1700 | (CDCl ₃) 0.7–1.8 (m, 4 CH ₂ , CH ₃), 1.28 (t, CH ₃), 2.3–2.9 (m, 3 CH ₂), 4.13 (q, CH ₂) | 80/0.1 (134–136/4 ¹⁵) |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| Summenformel (Molmasse) | Analyse | | N | IR (C=O) (Solvens) cm ⁻¹ | ¹ H-NMR (Auszug) (Solvens) δ-Werte | Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C) (Lit.) |
|---|---------|-------------|-------|---|---|---|
| | C | H | | | | |
| 22 C ₁₃ H ₂₄ O ₃ (228.3) | Ber. | 68.38 10.59 | | (kap.) | (CDCl ₃) 0.67–1.8 (m, CH ₂ , CH ₃), 2.2–2.8 (m, 3 CH ₂), 4.1 (q, CH ₂) | 99/0.3 (109–111/2 ¹⁴) |
| | Gef. | 68.15 10.75 | | 1726, 1700 | | |
| 23 C ₁₄ H ₂₆ O ₃ (242.4) | Ber. | 69.38 10.81 | | (kap.) | (CDCl ₃) 0.7–1.8 (m, CH ₂ , CH ₃), 2.23–2.8 (m, 3 CH ₂), 4.1 (q, CH ₂) | 117/0.3 (145–146/4 ¹⁵) |
| | Gef. | 69.42 10.70 | | 1740, 1700 | | |
| 24 C ₁₄ H ₂₈ O ₃ (256.4) | Ber. | 70.27 11.01 | | (kap.) | (CDCl ₃) 0.7–1.7 (m, CH ₂ , CH ₃), 2.23–2.8 (m, 3 CH ₂), 4.1 (q, CH ₂) | 125/0.3 (153–154/4 ¹⁵) |
| | Gef. | 70.00 10.93 | | 1740, 1700 | | |
| 25 C ₇ H ₁₁ NO (125.2) | Ber. | 67.17 8.86 | 11.19 | (kap.) | (CDCl ₃) 0.97 (t, CH ₃), 1.4–2.0 (m, CH ₂), 2.3–3.0 (m, 3 CH ₂) | 117/10 |
| | Gef. | 66.95 9.05 | 11.12 | 2250 (C≡N) | | |
| 26 C ₈ H ₁₃ NO (139.2) | Ber. | 69.03 9.41 | 10.07 | (kap.) | (CDCl ₃) 0.7–1.8 (m, 2 CH ₂ , CH ₃), 2.3–3.0 (m, 3 CH ₂) | 124/8 |
| | Gef. | 68.95 9.65 | 10.38 | 2240 (C≡N) | | |
| 27 | | | | (kap.) | (CDCl ₃) 0.8–2.0 (m, 3 CH ₂ , CH ₃), 2.3–3.0 (m, 3 CH ₂) | 90/0.25 |
| | | | | 2240 (C≡N) | | |
| 28 | | | | (kap.) | (CDCl ₃) 0.7–1.8 (m, 4 CH ₂ , CH ₃), 2.25–2.9 (m, 3 CH ₂) | 82/0.02 |
| | | | | 2230 (C≡N) | | |
| 29 | | | | (kap.) | (CDCl ₃) 0.8–1.8 (m, 5 CH ₂ , CH ₃), 2.3–2.9 (m, 3 CH ₂) | 105/0.05 |
| | | | | 2250 (C≡N) | | |
| 30 C ₁₂ H ₂₁ NO (195.3) | Ber. | 73.80 10.84 | 7.17 | (kap.) | (CDCl ₃) 0.8–1.8 (m, 6 CH ₂ , CH ₃), 2.3–2.9 (m, 3 CH ₂) | 111/0.1 |
| | Gef. | 73.75 10.92 | 7.52 | 2240 (C≡N) | | |
| 31 C ₁₃ H ₂₃ NO (209.3) | Ber. | 74.59 11.07 | 6.69 | (CHCl ₃) | (CDCl ₃) 0.8–2.0 (m, 7 CH ₂ , CH ₃), 2.3–2.9 (m, 3 CH ₂) | 117/0.09 30 |
| | Gef. | 74.79 11.21 | 6.74 | 2240 (C≡N) | | |
| 32 C ₈ H ₁₃ NO (139.2) | Ber. | 69.03 9.41 | 10.07 | (kap.) | (CDCl ₃) 0.93 (d, 2 CH ₃), 1.75–2.9 (m, CH, 3 CH ₂) | 125/10 (134/8 ¹⁶) |
| | Gef. | 69.15 9.35 | 10.00 | 2240 (C≡N) | | |

liert. Ausb. 9.3 g (83%) α -Methylen- γ -valerolacton, Sdp. 50°C/0.6 Torr. – IR, NMR wurden mit Lit.⁹⁾ verglichen.

Darstellung der γ -Ketocarbonsäureester 1 – 24 und γ -Ketonitrile 25 – 32

Allgemeine Darstellung 1: Unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstromes wird zu den in Tab. 1 genannten Mengen Katalysator, Fumarsäure-diethylester und Triethylamin in 70 ml absol. Dioxan unter Rühren bei 90°C während 7 h die Lösung des Aldehyds in 80 ml absol. Dioxan getropft (KOH-Trockenrohr). Nach 3 und 6 h wird jeweils eine Spatelspitze Katalysator zugesetzt. Nach insgesamt 24 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand, wie unten beschrieben, aufgearbeitet.

Allgemeine Darstellung 2: Die Lösung der in Tab. 1 angegebenen Mengen Aldehyd, α,β -ungesättigte Verbindung, Katalysator und Triethylamin in 200 ml Ethanol wird 15 h unter Rühren im Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt (KOH-Trockenrohr). Anschließend wird abgekühlt, im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Darstellung 3: In die Suspension der in Tab. 1 angegebenen Mengen Triethylamin, Katalysator und α,β -ungesättigte Verbindung (1/2 Menge) in 100 ml Dioxan wird bei 80°C unter Rühren in 6 h eine Lösung aus der angegebenen Menge Aldehyd und der 1/2 Menge der α,β -ungesättigten Verbindung in 50 ml Dioxan getropft (KOH-Trockenrohr). Anschließend wird 12 h bei derselben Temp. gerührt, danach das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand nach einer der unten angegebenen 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) Versetzen mit 30 ml Methanol und langsames Abkühlen auf etwa –40°C. Das ausgefallene Acyloin wird in der Kälte abgesaugt und mit wenig Methanol von –70°C gewaschen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und anschließend fraktioniert destilliert.
- c) Umkristallisieren aus n-Pentan.

Literatur

- 1) XXI. Mitteil.: H. Stetter und A. Landscheidt, Chem. Ber. **112**, 2419 (1979).
- 2) H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis **1975**, 379.
- 3) H. Stetter und H. Kuhlmann, Chem. Ber. **109**, 2890 (1976).
- 4) T. M. Patrick jr., J. Org. Chem. **17**, 1009 (1952).
- 5) P. A. Grieco, Synthesis **1975**, 70.
- 6) Verwendet wurde 5-(2-Hydroxyethyl)-4-methylthiazol der Firma Merck AG, Darmstadt.
- 7) S. Fliszar, R. F. Hudson und G. Salvadori, Helv. Chim. Acta **46**, 1580 (1963).
- 8) G. A. Howie, P. E. Manni und J. M. Cassidy, J. Med. Chem. **17**, 840 (1974).
- 9) J. Haslouin und F. Rouessac, Tetrahedron Lett. **1976**, 4651.
- 10) E. Friedmann, J. Prakt. Chem. **146**, 160 (1936).
- 11) 11a) A. Frank und A. Kroupa, Monatsh. Chem. **69**, 162 (1936). – 11b) T. M. Patrick jr. und F. B. Erickson, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 432 (1963).
- 12) N. Green und F. B. La Forge, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2288 (1948).
- 13) I. F. Bel'skii, N. I. Shuikin, V. M. Shostakorskii, S. N. Khar'kov, Zh. Obshch. Khim. **32**, 1030 (1962) [Chem. Abstr. **58**, 2365b (1963)].
- 14) I. Ernest und H. Jelinkova, Collect. Czech. Chem. Commun. **24**, 3341 (1959).
- 15) A. A. Ponomarev und V. A. Sedavkina, Zh. Obshch. Khim. **32**, 2540 (1962) [Chem. Abstr. **58**, 9066h (1963)].
- 16) I. N. Nasarow und M. V. Kuwarsina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1949**, (No. 1) 229 [Chem. Abstr. **43**, 6625a (1949)].