

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXIII¹⁾

Synthesen von 1,3,6-Triketonen

Hermann Stetter* und Jürgen Nienhaus

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

Eingegangen am 5. Juni 1979

Thiazoliumsalz-katalysierte Additionen von Aldehyden an mono-acetalisierte Vinyl-1,3-diketone (**1**, **2**; **23**, **24**) führen zu 1,4-Diketonen (**3**–**10**; **25**–**31**), die sich zu den 1,3,6-Triketonen (**11**–**18**; **32**–**38**) hydrolysieren lassen. Ein Syntheseweg zu den mono-acetalisierten Vinyl-1,3-diketonen **1**, **2**; **23**, **24** über die Norbornenyl-Gruppierung und nachfolgende Pyrolyse wird angegeben.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXIII¹⁾

Syntheses of 1,3,6-Triketones

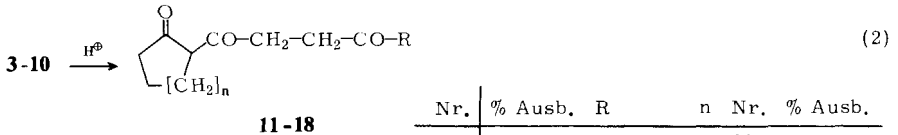
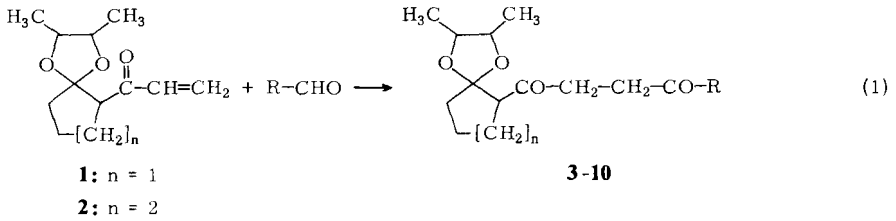
Thiazolium salt-catalyzed addition of aldehydes to monoacetals of vinyl-1,3-diketones (**1**, **2**; **23**, **24**) leads to 1,4-diketones (**3**–**10**; **25**–**31**), which are hydrolyzed to 1,3,6-triketones (**11**–**18**; **32**–**38**). A way to the mono-acetalized vinyl-1,3-diketones **1**, **2**; **23**, **24** using the norbornenyl group with following pyrolysis is given.

In der XX. Mitteil.²⁾ dieser Reihe berichteten wir über die Darstellung von unsymmetrischen 1,4,7-Triketonen durch thiazoliumsalz-katalysierte Addition von Aldehyden an Vinyl-1,4-diketone. Zur Herstellung von 1,3,6-Triketonen wurde nun versucht, thiazoliumsalz-katalysiert Aldehyde an Vinyl-1,3-diketone, wie z. B. das 2-(1-Oxo-2-propenyl)-1-cyclopentanon, zu addieren. Das Ergebnis dieser Versuche war wenig zufriedenstellend, da vermutlich aufgrund der starken Enolisierung des Vinylidiketons die erwarteten 1,3,6-Triketone nur in Ausbeuten unter 10% erhalten wurden.

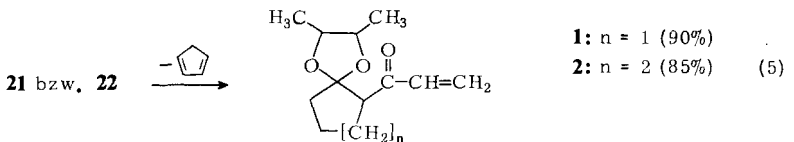
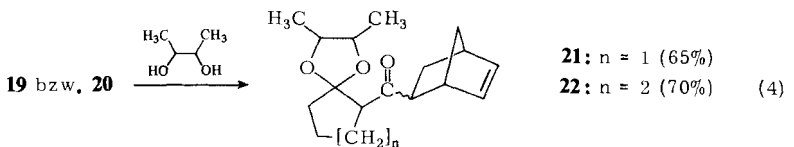
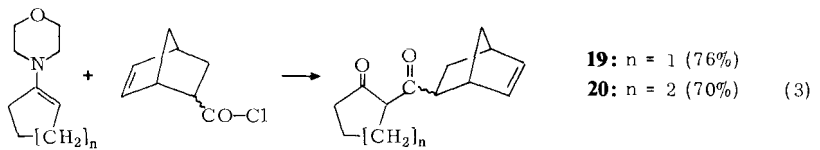
Eine wesentlich bessere Synthesemöglichkeit für 1,3,6-Triketone ergab sich auf folgendem, zweistufigem Syntheseweg: Aldehyde werden an Vinyl-1,3-diketone, bei denen eine Carbonylgruppe durch Acetalisierung maskiert ist, zu 1,4-Diketonen addiert, aus denen durch anschließende Acetalspaltung die 1,3,6-Triketone darstellbar sind. So wurden durch thiazoliumsalz-katalysierte Addition von Aldehyden an 1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-yl)- (**1**) bzw. 1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-yl)-2-propen-1-on (**2**) die 1,4-Diketone **3**–**10** erhalten.

Die säurekatalysierte Hydrolyse der so erhaltenen Diketone führte zu den 1,3,6-Triketonen **11**–**18**.

Die mono-acetalisierten Vinyl-1,3-diketone **1** und **2** wurden auf folgende Weise erhalten: Durch Acylierung der 1-Morpholino-1-cycloalkene³⁾ mit 5-Norbornen-2-carbonsäurechlorid⁴⁾ wurden die 2-(5-Norbornen-2-ylcarbonyl)-1-cycloalkanone **19** und **20** dargestellt. Die spezifische Acetalisierung der Ringcarbonylgruppe mit 2,3-Butandiol führte zu **21** und **22**, aus denen durch pyrolytische Abspaltung von Cyclopentadien die Verbindungen **1** und **2** in hohen Ausbeuten erhalten wurden.

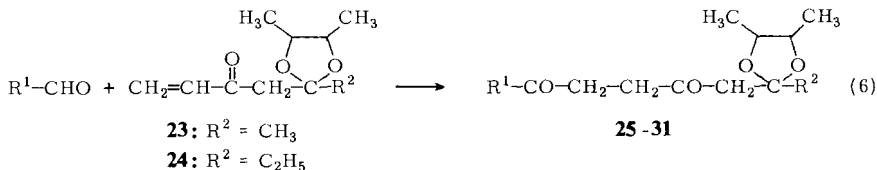


Nr.	% Ausb.	R	n	Nr.	% Ausb.
3	70	CH ₃	1	11	65
4	72	C ₂ H ₅	1	12	70
5	71	C ₆ H ₅	1	13	74
6	82	2-Furyl	1	14	77
7	71	CH ₃	2	15	89
8	82	C ₂ H ₅	2	16	79
9	67	C ₆ H ₅	2	17	71
10	75	2-Furyl	2	18	70

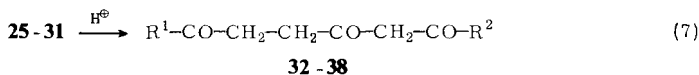


Die 1-(2-Alkyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-3-buten-2-one **23** und **24** wurden durch Addition von Aldehyden in die entsprechenden 1,4-Diketone **25** – **31** übergeführt.

Aus diesen Diketonen entstanden durch anschließende Acetalspaltung lineare 1,3,6-Triketone **32** – **38**.

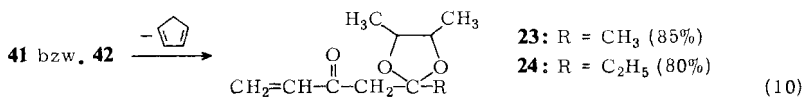
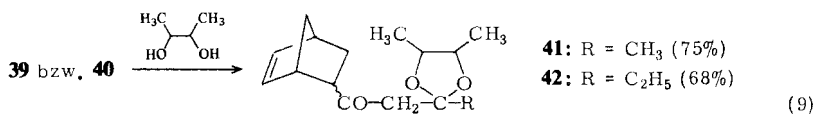
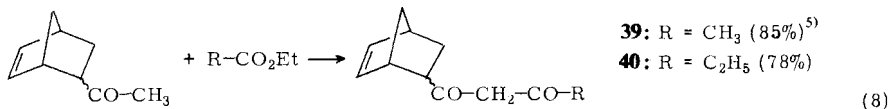


25 - 31



32 - 38

Nr.	% Ausb.	R ¹	R ²	Nr.	% Ausb.
25	79	CH ₃	CH ₃	32	70
26	78	C ₂ H ₅	CH ₃	33	79
27	67	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	34	72
28	72	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃	35	62
29	65	C ₆ H ₅	CH ₃	36	73
30	64	2-Furyl	CH ₃	37	72
31	69	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	38	76



Die benötigten mono-acetalisierten Vinyl-1,3-diketone **23** und **24** wurden auf folgendem Weg hergestellt: Durch Kondensation von 5-Acetyl-2-norbornen⁵⁾ mit aliphatischen Carbonsäureestern wurden die 1-(5-Norbornen-2-yl)-1,3-alkandione **39** und **40** erhalten, die mit 2,3-Butandiol zu den Monoacetalen **41** und **42** umgesetzt wurden. Durch pyrolytische Abspaltung von Cyclopentadien wurden die mono-acetalisierten Vinyl-1,3-diketone **23** und **24** in hohen Ausbeuten erhalten.

Experimenteller Teil

Das verwendete Dioxan wurde mit FeSO_4 und gepulvertem KOH 12 h gerührt, dann wurde filtriert und das Filtrat destilliert. Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid⁶⁾ (Kat. a), für die Reaktionen mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden wurde 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethyl-1,3-thiazolium-iodid⁷⁾ (Kat. b) als Katalysator verwendet.

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Die angegebenen Siedepunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (1) und (6): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und KOH -Trockenrohr werden die in Tab. 1 angegebenen Mengen Aldehyd, Vinylketon, Katalysator und Triethylamin in 200 ml Dioxan zusammengegeben und 15 h unter Rühren im Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Anschließend wird abgekühlt, i. Wasserstrahlvak. eingengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Tab. 1. Reaktionen (1) und (6)

Aldehyd (mmol)	Vinylketon (mmol)	Kat. (mmol)	Base (mmol)		Produkt	Ausb. (%)
Acetaldehyd 300	1 100	a 30	180	3	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-yl)-1,4-pentandion	70
Propanal 200	1 100	a 20	120	4	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-yl)-1,4-hexandion	72
Benzaldehyd 100	1 100	b 10	60	5	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-yl)-4-phenyl-1,4-butandion	71
2-Furancarbaldehyd 100	1 100	b 10	60	6	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-yl)-4-(2-furyl)-1,4-butandion	82
Acetaldehyd 300	2 100	a 30	180	7	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-yl)-1,4-pentandion	71
Propanal 200	2 100	a 20	120	8	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-yl)-1,4-hexandion	82
Benzaldehyd 100	2 100	b 10	60	9	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-yl)-4-phenyl-1,4-butandion	67
2-Furancarbaldehyd 100	2 100	b 10	60	10	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-yl)-4-(2-furyl)-1,4-butandion	75
Acetaldehyd 1000	23 350	a 65	380	25	1-(2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-hexandion	79
Propanal 600	23 250	a 50	300	26	1-(2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-heptandion	78
Heptanal 240	23 240	a 24	150	27	1-(2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-undecandion	67
Octanal 250	23 250	a 25	150	28	1-(2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-dodecandion	72
Benzaldehyd 100	23 100	b 10	60	29	1-Phenyl-5-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1,4-pentandion	65
2-Furancarbaldehyd 100	23 100	b 10	60	30	1-(2-Furyl)-5-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1,4-pentandion	64
Heptanal 200	24 00	a 20	120	31	1-(2-Ethyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-undecandion	69

Allgemeine Aufarbeitung für die Reaktionen (1) und (6): Die Lösung des Rückstandes in Chloroform wird je einmal mit schwach schwefelsaurem Wasser, NaHCO₃-Lösung sowie Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden jeweils mit Chloroform nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, eingengt und der Rückstand destilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (2) und (7): Die in Tab. 2 angegebene Menge des 1,4-Diketons wird mit 200 ml Wasser, 200 ml Ethanol und 5 ml konz. Schwefelsäure 20 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Mischung in einen 2-l-Scheidetrichter zu 1 l Wasser gegeben und mehrmals mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird filtriert, eingengt und der Rückstand destilliert.

Tab. 2. Reaktionen (2) und (7)

mmol Diketon	Nr. der Verb.	Name des Triketons	Ausb. (%)	
100	3	11	1-(2-Oxocyclopentyl)-1,4-pentandion	65
100	4	12	1-(2-Oxocyclopentyl)-1,4-hexandion	70
50	5	13	1-(2-Oxocyclopentyl)-4-phenyl-1,4-butandion	74
50	6	14	1-(2-Furyl)-4-(2-oxocyclopentyl)-1,4-butandion	77
150	7	15	1-(2-Oxocyclohexyl)-1,4-pentandion	89
100	8	16	1-(2-Oxocyclohexyl)-1,4-hexandion	79
50	9	17	1-(2-Oxocyclohexyl)-4-phenyl-1,4-butandion	71
50	10	18	1-(2-Furyl)-4-(2-oxocyclohexyl)-1,4-butandion	70
100	25	32	2,4,7-Octantrion	70
200	26	33	2,4,7-Nonantrion	79
40	27	34	2,4,7-Tridecantrion	72
10	28	35	2,4,7-Tetradecantrion	62
50	29	36	1-Phenyl-1,4,6-heptantrion	73
50	30	37	1-(2-Furyl)-1,4,6-heptantrion	72
50	31	38	3,5,8-Tetradecantrion	76

2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylcarbonyl)-1-cyclopentanon (19): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 153,2 g (1,0 mol) 1-Morpholino-1-cyclopenten^{3a)} und 110 g (1,1 mol) Triethylamin in 500 ml absol. Chloroform gelöst und auf -5°C gekühlt. Anschließend werden innerhalb 3 h 156,6 g (1,0 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäurechlorid⁴⁾, gelöst in 200 ml absol. Chloroform, so zugetropft, daß die Temp. nicht über 0°C steigt. Es wird über Nacht bei Raumtemp. nachgerührt. Danach werden 100 ml konz. Salzsäure und 500 ml Wasser zugegeben und 6 h unter kräftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Chloroformphase abgetrennt und mehrmals mit Wasser auf pH 5–6 gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden mit verd. Natronlauge auf pH 5–6 abgestumpft und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird destilliert. Ausb. 155 g (76%). Sdp. 85°C/0,1 Torr. — IR (kap.): 1695, 1740 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1,0–3,8 (m, 14 H, CH, CH₂); 5,6–6,27 (m, 2 H, CH=CH); 12,6–13,4 (bs, Enol-OH). Das Produkt ist 50% enolisiert.

C₁₃H₁₆O₂ (204,3) Ber. C 76,44 H 7,90 Gef. C 76,30 H 8,09

2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylcarbonyl)-1-cyclohexanon (20): 100,3 g (0,60 mol) 1-Morpholino-1-cyclohexen^{3b)} und 66 g (0,66 mol) Triethylamin werden in 300 ml absol. Chloroform gelöst. Unter leichter Kühlung werden 94 g (0,60 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäurechlorid⁴⁾, gelöst

in 100 ml absol. Chloroform, innerhalb 2 h zugetropft. Es wird über Nacht bei Raumtemp. nachgerührt, anschließend mit 60 ml konz. Salzsäure/300 ml Wasser versetzt und 5 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird, wie bei **19** beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 92 g (70%). Sdp. 105°C/0.09 Torr. – IR (kap.): 1695, 1710 cm^{-1} (C=O) (schwach). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.0–2.7 (m, 12H, CH_2); 2.7–3.37 (m, 3H, CH); 5.8–6.3 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 16.27 (s, 1H, Enol-OH). Das Produkt ist 80% enolisiert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 76.88 H 8.43

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,3-alkandionen [Reaktion (8)]: 24 g (1.0 mol) Natriumhydrid werden in 300 ml absol. THF vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 0°C gekühlt. Danach wird eine Mischung aus 68 g (0.50 mol) 5-Acetyl-2-norbornen⁵⁾ und der in Tab. 3 angegebenen Menge Carbonsäure-ethylester so zugetropft, daß die

Tab. 3. Reaktion (8)

mmol Ester	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	Ausb. (%)
1500 Essigsäure-ethylester	39	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,3-butandion	85 ⁵⁾
510 Propionsäure-ethylester	40	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,3-pentandion	78

Tab. 4. Reaktionen (4) und (9)

Norbornen-verb. (mmol)	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	Ausb. (%)
19 300	21	(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-(2,3-dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-yl)-methanon	65
20 300	22	(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-(2,3-dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-yl)-methanon	70
39 400	41	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-2-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-ethanon	75
40 400	42	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-2-(2-ethyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-ethanon	68

Tab. 5. Reaktionen (5) und (10)

Norbornen-verb. (mmol)	Nr. der Verb.	Name der Verbindung	Ausb. (%)
21 400	1	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.4]non-6-yl)-2-propen-1-on	90
22 300	2	1-(2,3-Dimethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]dec-6-yl)-2-propen-1-on	85
41 250	23	1-(2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-3-buten-2-on	85
42 250	24	1-(2-Ethyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-3-buten-2-on	80

Tab. 6. Spektroskopische Daten und Verbrenungsanalysen

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Aussug) (Solvens) δ	Sdp. (°C/Torr) Schmp.
1	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ (210.3)	Ber. 68.54 8.63 Gef. 68.49 8.65	(kap.) 1685 (C=O) 1670 (C=O) 1600 (C=C)	(CCl ₄) 1.0–2.0 (m, CH ₂ , CH ₃); 3.0–3.6 (m, CH); 5.4–6.4 (m, CH=CH ₂)	65–68/0.5
2	C ₁₃ H ₂₀ O ₃ (224.3)	Ber. 69.61 8.99 Gef. 69.55 9.01	(kap.) 1690 (C=O) 1680 (C=O) 1610 (C=C)	(CCl ₄) 1.2 (d, CH ₃); 1.4–2.53 (m, CH ₂); 2.76–3.15 (m, CH); 3.2–3.8 (m, CH); 5.45–6.9 (m, CH=CH ₂)	65/0.075
3	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ (254.3)	Ber. 66.12 8.72 Gef. 66.16 8.82	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 1.1–1.4 (m, 2 CH ₃); 1.57–2.1 (m, 3 CH ₂); 2.2 (s, CH ₃); 2.5–2.9 (m, 2 CH ₂); 3.0–3.2 (m, CH); 3.4–3.8 (m, 2 CH)	101/0.05
4	C ₁₅ H ₂₄ O ₄ (268.4)	Ber. 67.14 9.01 Gef. 67.33 8.89	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 0.9–1.45 (m, 2 CH ₃); 1.1 (t, CH ₃); 1.45–2.1 (m, 3 CH ₂); 2.1–3.32 (m, CH ₂ , CH); 3.32–3.9 (m, 2 CH)	110/0.09
5	C ₁₉ H ₂₄ O ₄ (316.4)	Ber. 72.13 7.64 Gef. 71.92 7.83	(kap.) 1700 (C=O) 1680 (C=O)	(CDCl ₃) 1.0–1.4 (m, 2 CH ₃); 1.5–2.2 (m, 3 CH ₂); 2.8–3.8 (m, CH, CH ₂); 7.2–7.6 (m, 3H); 7.83–8.15 (m, 2H)	155/0.03
6	C ₁₇ H ₂₂ O ₅ (306.4)	Ber. 66.65 7.24 Gef. 66.91 7.48	(kap.) 1700 (C=O) 1670 (C=O)	(CDCl ₃) 1.1–1.4 (m, 2 CH ₃); 3.4–3.8 (m, 2 CH); 6.46–6.6 (q, 1H); 7.2 (d, 1H); 7.6 (s, 1H)	150/0.01
7	C ₁₅ H ₂₄ O ₄ (268.4)	Ber. 67.14 9.01 Gef. 66.99 9.06	(kap.) 1700 (C=O)	(CCl ₄); 1.0–2.0 (m, CH ₂ , CH ₃); 2.1 (s, CH ₃); 2.2–2.9 (m, CH, CH ₂); 3.3–3.66 (m, 2 CH)	100/0.01
8	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ (282.4)	Ber. 68.06 9.28 Gef. 68.02 9.00	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 0.9–1.4 (m, CH ₃); 1.4–2.1 (m, CH ₂); 2.3–3.0 (m, CH, CH ₂); 3.4–3.8 (m, 2 CH)	107/0.07
9	C ₂₀ H ₂₆ O ₄ (330.4)	Ber. 72.70 7.93 Gef. 72.70 7.93	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1670 (C=O)	(CDCl ₃) 1.23 (d, CH ₃); 1.4–2.2 (m, CH ₂); 2.7–3.33 (m, CH, CH ₂); 3.4–3.8 (m, 2 CH); 7.2–7.6 (m, 3H); 7.8–8.1 (m, 2H)	160/0.1
10	C ₁₈ H ₂₄ O ₅ (320.4)	Ber. 67.48 7.55 Gef. 67.34 7.65	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1665 (C=O)	(CDCl ₃) 1.0–2.2 (m, CH ₂ , CH ₃); 2.7–3.2 (m, CH); 3.4–3.8 (m, 2 CH); 6.5–6.6 (q, 1H); 7.2 (d, 1H); 7.6 (s, 1H)	155/0.1
11	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ (182.2)	Ber. 65.92 7.74 Gef. 65.82 7.68	(kap.) 1740 (C=O) 1700 (C=O)	(CCl ₄) 1.6–3.0 (m, CH ₂); 2.15 (s, CH ₃); 3.25–3.5 (m, CH)	75–77/0.01
12	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ (196.3)	Ber. 67.32 8.22 Gef. 67.35 8.44	(kap.) 1740 (C=O) 1700 (C=O)	(CCl ₄) 1.0 (t, CH ₃); 1.6–2.85 (m, CH ₂); 3.15–3.5 (m, CH-Ketoform); 12.0–12.7 (bs, Enol-OH)	85/0.01
13	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ (244.3)	Ber. 73.75 6.60 Gef. 73.51 6.78	(CCl ₄) 1740 (C=O) 1700 (C=O) 1680 (C=O)	(CDCl ₃) 1.6–3.4 (m, CH, CH ₂); 7.3–7.7 (m, 3H); 7.8–8.2 (m, 2H)	150/0.08
14	C ₁₃ H ₁₄ O ₄ (234.3)	Ber. 66.66 6.02 Gef. 66.46 6.43	(kap.) 1740 (C=O) 1700 (C=O) 1670 (C=O)	(CDCl ₃) 1.6–3.4 (m, CH, CH ₂); 6.43–6.6 (m, 1H); 7.13–7.3 (m, 1H); 7.6 (s, 1H)	140/0.1
15	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ (196.3)	Ber. 67.32 8.22 Gef. 67.17 8.39	(kap.) 1700 (C=O)	(CCl ₄) 1.5–1.95 (m, CH ₂); 2.06–2.5 (m, CH ₂); 2.13 (s, CH ₃); 2.6 (s, CH ₂); 3.4–3.7 (m, CH-Ketoform); 15.4 (s, Enol-OH)	87/0.015

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ	Sdp. (°C/Torr) Schmp.
16	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ (210.3)	Ber. 68.55 8.63 Gef. 68.84 8.96	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 1.06 (t, CH ₃); 1.46–1.95 (m, CH ₂); 2.0–2.8 (m, CH ₂); 2.7 (s, CH ₂); 3.4–3.8 (m, CH-Ketoform); 13.7 (s, Enol-OH)	94/0.04
17	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ (258.3)	Ber. 74.40 7.02 Gef. 74.16 7.06	(KBr) 1685 (C=O) 1610 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 1.53–2.0 (m, CH ₂); 2.1–2.6 (m, CH ₂); 2.9 (t, CH ₂); 3.33 (t, CH ₂); 7.2–7.66 (m, 3H); 7.9–8.2 (m, 2H); 15.6 (s, Enol-OH)	105 ^{a)}
18	C ₁₄ H ₁₆ O ₄ (248.3)	Ber. 67.73 6.50 Gef. 67.92 6.72	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1670 (C=O)	(CDCl ₃) 1.3–3.3 (m, CH ₂); 4.3–4.6 (m, CH-Ketoform); 6.43–6.7 (m, 1H); 7.13–7.4 (m, 1H); 7.5–8.73 (m, 1H); 15.75 (s, Enol-OH)	140/0.1
21	C ₁₇ H ₂₄ O ₃ (276.4)	Ber. 73.88 8.75 Gef. 73.84 8.77	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 1.0–3.8 (m, CH, CH ₂ , CH ₃); 5.55–6.3 (m, CH=CH)	111/0.05
22	C ₁₈ H ₂₆ O ₃ (290.4)	Ber. 74.45 9.02 Gef. 74.42 9.04	(kap.) 1695 (C=O)	(CCl ₄) 0.9–3.9 (m, CH, CH ₂ , CH ₃); 5.4–6.2 (m, CH=CH)	108/0.02
23	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. 65.19 8.76 Gef. 65.05 8.85	(kap.) 1690 (C=O) 1620 (C=C)	(CDCl ₃) 1.23 (d, CH ₃); 1.45 (s, CH ₃); 2.93 (s, CH ₂); 3.4–3.8 (m, CH); 5.6–6.8 (m, CH=CH ₂)	120/15
24	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.45 9.18	(kap.) 1695 (C=O) 1680 (C=O) 1610 (C=C)	(CCl ₄) 0.91 (t, CH ₃); 1.2 (d, CH ₃); 1.4–1.9 (m, CH ₂); 2.8 (s, CH ₂); 3.4–3.8 (m, CH); 5.5–6.73 (m, CH=CH ₂)	60–65/0.6
25	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ (228.3)	Ber. 63.13 8.83 Gef. 63.04 8.98	(kap.) 1705 (C=O)	(CDCl ₃) 1.33 (d, CH ₃); 1.5 (s, CH ₃); 2.23 (s, CH ₃); 2.6–3.1 (m, CH ₂); 3.53–3.93 (m, CH)	80/0.1
26	C ₁₃ H ₂₂ O ₄ (242.3)	Ber. 64.44 9.15 Gef. 64.30 9.29	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 1.06 (t, CH ₃); 1.26 (d, CH ₃); 1.43 (s, CH ₃); 2.5 (q, CH ₂); 2.6–3.0 (m, CH ₂); 3.4–3.8 (m, CH)	90/0.15
27	C ₁₇ H ₃₀ O ₄ (298.4)	Ber. 68.42 10.13 Gef. 68.47 10.11	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 0.7–1.06 (m, CH ₃); 1.06–1.8 (m, CH ₂ , CH ₃); 1.46 (s, CH ₃); 2.33–3.0 (m, CH ₂); 3.5–3.9 (m, CH)	110/0.06
28	C ₁₈ H ₃₂ O ₄ (312.5)	Ber. 69.19 10.32 Gef. 69.28 10.42	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 0.7–1.8 (m, CH ₂ , CH ₃); 1.4 (s, CH ₃); 2.2–3.0 (m, CH ₂); 3.4–3.5 (m, CH)	125/0.1
29	C ₁₇ H ₂₂ O ₄ (290.4)	Ber. 70.32 7.64 Gef. 70.24 7.68	(kap.) 1700 (C=O) 1670 (C=O)	(CDCl ₃) 1.27 (d, CH ₃); 1.5 (s, CH ₃); 2.86 (s, CH ₂); 2.93–3.4 (m, CH ₂); 3.46–3.8 (m, CH); 7.2–7.6 (m, 3H); 7.8–8.2 (m, 2H)	140/0.07
30	C ₁₅ H ₂₀ O ₅ (280.3)	Ber. 64.27 7.19 Gef. 64.48 7.28	(kap.) 1700 (C=O) 1670 (C=O)	(CDCl ₃) 1.26 (d, CH ₃); 1.46 (s, CH ₃); 2.85 (s, CH ₂); 2.93–3.2 (m, CH ₂); 3.4–3.8 (m, CH); 6.46–6.6 (q, 1H); 7.2 (d, 1H); 7.6 (s, 1H)	139/0.1
31	C ₁₈ H ₃₂ O ₄ (312.5)	Ber. 69.19 10.32 Gef. 69.18 10.51	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 0.7–2.0 (m, CH ₂ , CH ₃); 2.2–3.0 (m, CH ₂); 3.4–3.95 (m, CH)	125/0.05
32	C ₈ H ₁₂ O ₃ (156.2)	Ber. 61.52 7.75 Gef. 61.49 7.80	(kap.) 1700 (C=O) 1615 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 2.0 (s, CH ₃ -Enolform); 2.2 (s, CH ₃); 2.21 (s, CH ₃ -Ketoform); 2.4–2.8 (m, CH ₂); 3.6 (s, CH ₂ -Ketoform); 5.5 (s, CH=C, Enol); 14.5–15.0 (bs, Enol-OH)	120/9

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ	Sdp. (°C/Torr) Schmp.
33	C ₉ H ₁₄ O ₃ (170.2)	Ber. 63.51 8.29 Gef. 63.87 8.02	(kap.) 1700 (C=O) 1615 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 1,05 (t, CH ₃); 2,0 (s, CH ₃ -Enolform); 2,21 (s, CH ₃ -Ketoform); 2,46 (q, CH ₂); 2,6–2,8 (m, CH ₂); 3,6 (s, CH ₂ -Ketoform); 5,52 (s, CH=C-Enol); 14,73–15,43 (bs, Enol-OH)	65/0,1
34	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ (226.3)	Ber. 68.99 9.80 Gef. 68.76 9.63	(CHCl ₃) 1705 (C=O) 1610 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 0,7–1,8 (m, CH ₂ , CH ₃); 2,0 (s, CH ₃ -Enol); 2,26 (s, CH ₃ -Ketoform); 2,3–2,8 (m, CH ₂); 3,65 (s, CH ₂ -Ketoform); 5,53 (s, CH=C-Enol); 15,2–15,5 (bs, Enol-OH)	56 ^{b)}
35	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.4)	Ber. 69.97 10.06 Gef. 69.96 10.12	(CHCl ₃) 1700 (C=O) 1600 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 0,8–1,8 (m, CH ₂ , CH ₃); 2,03 (s, CH ₃ -Enol); 2,26 (s, CH ₃ -Ketoform); 2,2–2,8 (m, CH ₂); 3,66 (s, CH ₂ -Ketoform); 5,53 (s, CH=C-Enol); 15,0 (bs, Enol-OH)	57 ^{b)}
36	C ₁₃ H ₁₄ O ₃ (218.3)	Ber. 71.54 6.47 Gef. 71.36 6.34	(kap.) 1700 (C=O) 1680 (C=O) 1610 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 2,01 (s, CH ₃ -Enol); 2,23 (s, CH ₃ -Ketoform); 2,5–3,4 (m, CH ₂); 3,7 (s, CH ₂ -Ketoform); 5,6 (s, CH=C-Enol); 7,3–7,7 (m, 3H); 7,8–8,2 (m, 2H); 14,5–15,5 (bs, Enol-OH)	145/0,1
37	C ₁₁ H ₁₂ O ₄ (208.2)	Ber. 63.45 5.81 Gef. 63.52 5.70	(kap.) 1700 (C=O) 1670 (C=O) 1610 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 2,07 (s, CH ₃ -Enol); 2,23 (s, CH ₃ -Ketoform); 2,5–3,4 (m, CH ₂); 3,7 (s, CH ₂ -Ketoform); 5,6 (s, CH=C-Enol); 6,5–6,67 (m, 1H); 7,33 (d, 1H); 7,63–7,73 (m, 1H); 14,5–15,5 (bs, Enol-OH)	115/0,04
38	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.4)	Ber. 69.97 10.06 Gef. 70.00 9.94	(kap.) 1700 (C=O) 1615 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 0,73–1,8 (m, CH ₂ , CH ₃); 2,1–2,8 (m, CH ₂); 3,6 (s, CH ₂ -Ketoform); 5,46 (s, CH=C-Enol); 15,0–15,4 (bs, Enol-OH)	105/0,1
39	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ (178.2)	Ber. 74.13 7.92 Gef. 74.10 8.00	(kap.) 1700 (C=O) 1690 (C=O) 1600 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 5,48; 5,58 (s, CH=C-Enol, <i>endo-exo</i>); 15,33 (s, Enol-OH)	120/15 (60/2) ^{b)}
40	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ (192.3)	Ber. 74.97 8.39 Gef. 75.18 8.64	(kap.) 1705 (C=O) 1690 (C=O) 1600 (C=C, Enol)	(CDCl ₃) 0,9–2,6 (m, CH ₂ , CH ₃); 2,8–3,3 (m, CH); 3,56; 3,65 (s, CH ₂ -Ketoform, <i>endo-exo</i>); 5,47; 5,56 (s, CH=C-Enol, <i>endo-exo</i>); 5,8–7,3 (m, CH=CH); 14,15–15,4 (bs, Enol-OH)	68/0,1
41	C ₁₅ H ₂₂ O ₃ (250.4)	Ber. 71.97 8.86 Gef. 72.05 8.74	(kap.) 1700 (C=O)	(CDCl ₃) 1,0–1,7 (m, CH ₂ , CH ₃); 1,46 (s, CH ₃); 2,6–3,3 (m, CH); 2,86 (s, CH ₂); 3,46–3,8 (m, CH); 5,73–6,2 (m, CH=CH)	85/0,07
42	C ₁₆ H ₂₄ O ₃ (264.4)	Ber. 72.69 9.15 Gef. 72.60 9.08	(kap.) 1695 (C=O)	(CDCl ₃) 0,9–2,0 (m, CH ₂ , CH ₃); 2,3–3,3 (m, CH, CH ₂); 3,4–3,8 (m, CH); 5,7–6,3 (m, CH=CH)	95/0,1

^{a)} Aus Petrolether (80–100°C) umkristallisiert. — ^{b)} Aus n-Hexan umkristallisiert.

Temp. nicht über 0°C steigt. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. auftauen und kocht über Nacht unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf Eis/100 ml konz. Salzsäure gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung und gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert, eingengt und der Rückstand destilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (4) und (9): Die in Tab. 4 angegebenen Mengen 1,3-Diketon und 2,3-Butandiol werden mit 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure in 300 ml Benzol 24 h am Wasserabscheider gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit verd. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird destilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (5) und (10): Die Norbornenverbindung (Tab. 5) wird aus einem mit Mariottischem Rohr versehenen Tropftrichter, der einen als Kegelschliff ausgeführten Hahn besitzt, bei 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°C gekühlten Falle kondensiert. Das Rohprodukt wird anschließend unter Zusatz von 1% Hydrochinon destilliert.

Literatur

- ¹⁾ XXII. Mitteil.: H. Stetter, W. Basse und J. Nienhaus, Chem. Ber. **113**, 690 (1980).
- ²⁾ H. Stetter und A. Landscheidt, Chem. Ber. **112**, 1410 (1979).
- ³⁾ ^{3a)} S. Hünig und W. Lendle, Chem. Ber. **93**, 912 (1960). — ^{3b)} S. Hünig, E. Benzig und E. Lücke, ebenda **90**, 2838 (1957).
- ⁴⁾ W. R. Boehme, E. Schipper, W. G. Scharpf und J. Nichols, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5492 (1958).
- ⁵⁾ I. Ponticello und R. L. Furman, J. Polym. Sci. **12**, 985 (1974).
- ⁶⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis **1975**, 379.
- ⁷⁾ H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt und W. Schlenker, Chem. Ber. **110**, 1007 (1977).

[195/79]