

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

## Synthesen und Reaktionen von verzweigten Tricarbonyl-Verbindungen

*Hermann Stetter\** und *Friedrich Jonas*

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

Eingegangen am 2. April 1980

---

Unter Thiazoliumsalz-Katalyse werden Aldehyde an Aryliden- und Alkyliden- $\beta$ -dicarbonylverbindungen sowie an 3-Acylacrylsäureester zu verzweigten Tricarbonylverbindungen (**1** – **26**) addiert, die zu heterocyclischen Ringsystemen umgesetzt werden. Weiterhin wird eine neue einfache Darstellung aromatisch substituierter 1,4-Diketone beschrieben.

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

#### Syntheses and Reactions of Branched Tricarbonyl Compounds

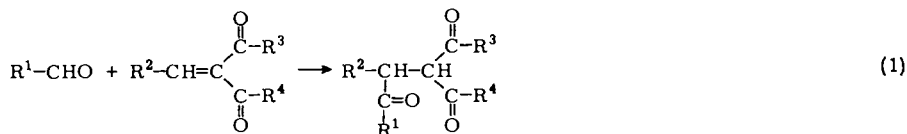
Thiazolium salt-catalyzed addition of aldehydes to arylidene- und alkylidene- $\beta$ -dicarbonyl compounds as well as to 3-acylacrylic esters leads to branched tricarbonyl compounds (**1** – **26**), which are useful reagents for the synthesis of heterocyclic compounds. Furthermore a new simple procedure for the preparation of aromatic substituted 1,4-diketones is described.

---

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe<sup>2)</sup> berichteten wir über die Herstellung von 1,3,6-Triketonen mit Hilfe der thiazoliumsalz-katalysierten Addition von Aldehyden. In diesen Triketonen liegt eine Kombination von 1,3- und 1,4-Diketonen vor. In dieser Mitteilung berichten wir über die Herstellung von verzweigten Tricarbonylverbindungen des gleichen Typs.

Diese Tricarbonylverbindungen konnten wir in guten Ausbeuten durch thiazoliumsalz-katalysierte Addition von aromatischen und aliphatischen Aldehyden an Aryliden- und Alkyliden- $\beta$ -dicarbonylverbindungen darstellen. Im Falle der Aryliden-2,4-pentandione<sup>3,4)</sup> wurden 2-Acyl-1,4-diketone (**1** – **5**) als Reaktionsprodukte erhalten. Die Additionen an Aryliden- und Alkylidenacetessigester<sup>5-7)</sup> führten zu 1,4-Dioxo-2-carbonsäureestern (**6** – **14**). Da in diesen Verbindungen zwei chirale Zentren vorliegen, wurde als Produkt in den meisten Fällen ein Diastereomergemisch isoliert. Weiterhin konnten auch an Ethylidenmalonester<sup>8)</sup> und Benzylidenmalonester<sup>9)</sup> Aldehyde thiazoliumsalz-katalysiert mit Erfolg addiert werden (**15** – **17**), während Additionen an einfache  $\beta$ -alkylsubstituierte, ungesättigte Carbonsäureester wie z. B. Crotonsäureester nicht möglich sind.

Chem. Ber. 114 (1981)

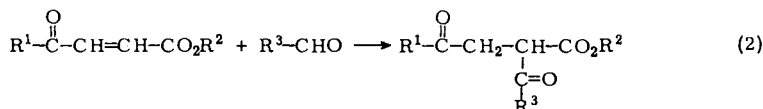


## 1-17

|   | R <sup>1</sup>                    | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>   | Ausb. % |    | R <sup>1</sup>                    | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                 | R <sup>4</sup>                 | Ausb. % |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|------------------|---------|----|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|
| 1 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | 64      | 10 | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub>                | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 81      |
| 2 | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | 41      | 11 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub>                | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 52      |
| 3 | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | 46      | 12 | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub>                | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 20      |
| 4 | CH <sub>3</sub>                   | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | 43      | 13 | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub>                | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 57      |
| 5 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | 60      | 14 | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | CH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub>               | 71      |
| 6 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | 49      | 15 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>                   | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 32      |
| 7 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | 43      | 16 | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub>                   | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 43      |
| 8 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | 32      | 17 | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 56      |
| 9 | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | 51      |    |                                   |                                   |                                |                                |         |

2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O = 2-Furyl, 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S = 2-Thienyl, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub> = Styryl

Der Nachteil der oben beschriebenen Methode zur Darstellung der verzweigten Tricarbonylverbindungen war, daß bei diesem Weg nur Aryliden- und Alkyliden-β-dicarbonylverbindungen in die Additionsreaktion eingesetzt werden konnten, da die einfachsten Vertreter dieser Reihe, die Methylen-β-dicarbonylverbindungen, zu polymerisationsempfindlich sind. Durch Addition von Aldehyden an 3-Acylacrylsäureester sind diese Additionsprodukte (18–26), die prinzipiell auch durch Alkylierung von β-Dicarbonylverbindungen mit α-Halogenketonen<sup>10)</sup> zugänglich sind, aber synthetisierbar. Als ungesättigte Systeme wurden der 3-Benzoylacrylsäureester<sup>11)</sup> und der 3-Acetylacrylsäureester<sup>12)</sup> in die Reaktion (2) eingesetzt.

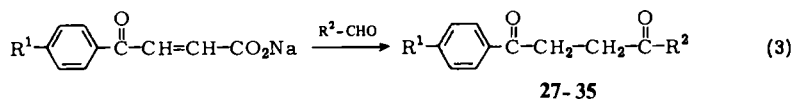


## 18-26

|    | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                    | Ausb. % |    | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                   | Ausb. % |
|----|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------|----|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|---------|
| 18 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | 53      | 23 | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 74      |
| 19 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 46      | 24 | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 46      |
| 20 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | 70      | 25 | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 57      |
| 21 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 70      | 26 | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 46      |
| 22 | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 71      |    |                 |                               |                                  |         |

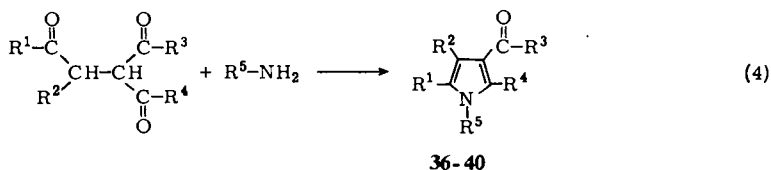
Interessanterweise konnten auch die Natriumsalze der freien 3-Aroylacrylsäuren, die leicht durch Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten mit Maleinsäureanhydrid<sup>13)</sup> hergestellt werden können, in die Additionsreaktion eingesetzt werden. Die Addition führ-

te hier über ein primär entstehendes Na-Salz einer  $\beta$ -Ketocarbonsäure durch Decarboxylierung direkt zu 1,4-Diketonen (**27–35**), die auch durch Addition<sup>14)</sup> von Aldehyden an Aryl-vinyl-ketone zugänglich sind. Die neue Arbeitsweise hat aber den Vorteil, daß die 3-Aroylacrylsäuren im allgemeinen leichter zugänglich sind.



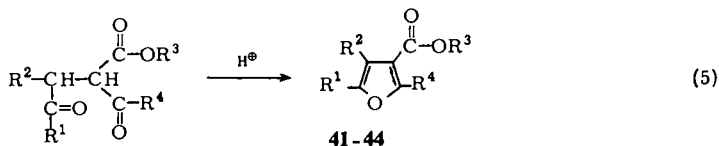
|           | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                                   | Ausb. % |           | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>                    | Ausb. % |
|-----------|----------------|--|---------|-----------|------------------|-----------------------------------|---------|
| <b>27</b> | H              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 81      | <b>32</b> | H                | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 83      |
| <b>28</b> | H              | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 86      | <b>33</b> | Cl               | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 82      |
| <b>29</b> | H              | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O                | 82      | <b>34</b> | OCH <sub>3</sub> | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 65      |
| <b>30</b> | H              | 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 73      | <b>35</b> | CH <sub>3</sub>  | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 82      |
| <b>31</b> | H              | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                  | 80      |           |                  |                                   |         |

Die nach (1) und (2) hergestellten verzweigten Tricarbonylverbindungen sind geeignete Ausgangsprodukte für die Darstellung heterocyclischer Ringsysteme. Durch Umsetzung mit primären Aminen konnten wir nach der Paal-Knorr-Methode<sup>15)</sup> in guten Ausbeuten 3-Pyrrolcarbonsäureester und 3-Acylpyrrole (**36–40**) darstellen.



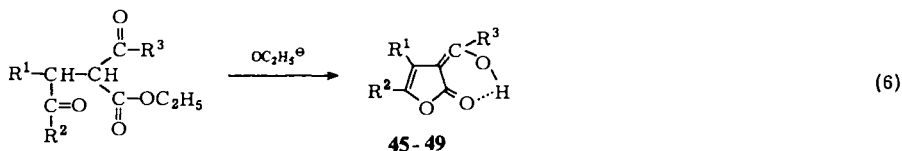
|           | R <sup>1</sup>                    | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                 | R <sup>4</sup>                  | R <sup>5</sup>                                   | % Ausb. |
|-----------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|---------|
| <b>36</b> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>                | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 69      |
| <b>37</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub>               | OCH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                                  | 61      |
| <b>38</b> | CH <sub>3</sub>                   | H                             | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                                  | 86      |
| <b>39</b> | CH <sub>3</sub>                   | H                             | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub>                                  | 78      |
| <b>40</b> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | OCH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                 | 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 85      |

Durch säurekatalysierte Wasserabspaltung aus den verzweigten Tricarbonylverbindungen wurden 3-Furancarbonsäureester hergestellt (**41–44**).

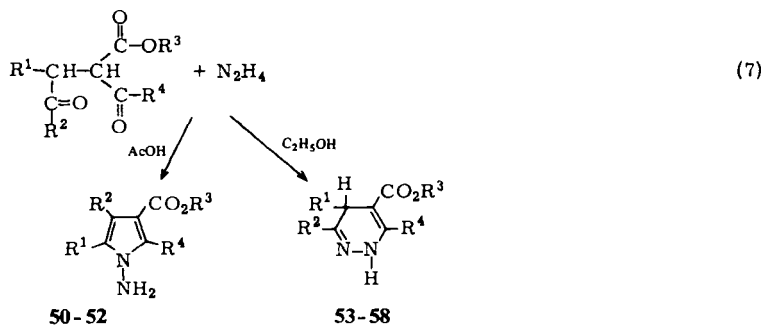


|           | R <sup>1</sup>                    | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>                    | % Ausb. |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------|
| <b>41</b> | CH <sub>3</sub>                   | H                                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 66      |
| <b>42</b> | CH <sub>3</sub>                   | H                                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | 65      |
| <b>43</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | H                                 | CH <sub>3</sub>               | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 95      |
| <b>44</b> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                   | 90      |

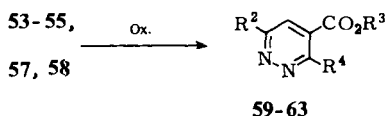
Bei der Umsetzung der aromatisch substituierten 1,4-Dioxo-2-carbonsäureester mit Natriumalkoholat wurden in schon bekannter Weise<sup>16)</sup> 3-Acyl-2(3*H*)-furanone (45 – 49) erhalten, die vollkommen in der Enol-Form vorliegen.



|           | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                    | % Ausb. |           | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                    | % Ausb. |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------|-----------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------|
| <b>45</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>     | CH <sub>3</sub>                   | 74      | <b>48</b> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | 83      |
| <b>46</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | CH <sub>3</sub>                   | 71      | <b>49</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub>                   | 76      |
| <b>47</b> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 85      |           |                               |                                   |                                   |         |



|           | R <sup>1</sup>                    | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>                | Ausb. % |           | R <sup>1</sup>                    | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>                    | Ausb. % |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------|
| <b>50</b> | H                                 | CH <sub>3</sub>                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 35      | <b>53</b> | H                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 73      |
| <b>51</b> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | 53      | <b>54</b> | H                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | 78      |
| <b>52</b> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 42      | <b>55</b> | H                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | CH <sub>3</sub>               | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 85      |
|           |                                   |                                   |                               |                               |         | <b>56</b> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>                   | 37      |
|           |                                   |                                   |                               |                               |         | <b>57</b> | H                                 | CH <sub>3</sub>                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 55      |
|           |                                   |                                   |                               |                               |         | <b>58</b> | H                                 | CH <sub>3</sub>                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | 55      |



|           | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>                    | Ausb. % |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------|
| <b>59</b> | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 83      |
| <b>60</b> | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | 85      |
| <b>61</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S | 77      |
| <b>62</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O | 80      |
| <b>63</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 80      |

Die Umsetzung der 1,4-Dioxo-2-carbonsäureester mit Hydrazinhydrat führte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. In Eisessig wurden bevorzugt 1-Amino-3-pyrrolcarbonsäureester (**50**–**52**) gebildet, während in Ethanol nur Dihydro-4-pyridazincarbonsäureester (**53**–**58**) entstanden.

Diese Dihydro-4-pyridazincarbonsäureester liegen nicht, wie in der Literatur<sup>17)</sup> angegeben, in der 4,5-Dihydro-, sondern, wie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigten, ausschließlich in der 2,5-Dihydroform vor. Durch Oxidation mit Kaliumpermanganat<sup>18)</sup> oder salpetriger Säure<sup>17)</sup> konnten sie leicht zu den aromatischen Pyridazinen (**59**–**63**) oxidiert werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die zur Verfügung gestellten Mittel.

## Experimenteller Teil

Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid<sup>19)</sup> (= Kat. I), für die Reaktionen mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethyl-1,3-thiazoliumiodid<sup>20)</sup> (= Kat. II) 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. – Die für die Additionsreaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

### *Darstellung der verzweigten Tricarbonylverbindungen 1 – 26*

*Allgemeine Darstellung 1:* Die Mischung der in Tab. 1 genannten Mengen Aldehyd, ungesättigte Verbindung, Katalysator, Hilfsbase und Lösungsmittel wird 14–16 h bei 80 °C Badtemp. im schwachen Stickstoffstrom gerührt (KOH-Trockenrohr). Anschließend wird abgekühlt, im Wasserstrahlvak. eingeeengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

*Allgemeine Darstellung 2:* Unter Rühren wird die Mischung der in Tab. 1 genannten Mengen ungesättigte Verbindung, Katalysator, Hilfsbase und Lösungsmittel auf ca. 80 °C erhitzt (KOH-Trockenrohr) und der Aldehyd in der angegebenen Zeit zugetropft. Anschließend wird noch ca. 8 h bei 80 °C nachgerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird im Wasserstrahlvak. eingeeengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

*Allgemeine Aufarbeitung:* Der Rückstand wird in Ether oder Trichlormethan gelöst und die Lösung je einmal mit schwach schwefelsaurem Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden jeweils nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeengt und der Rückstand wie folgt behandelt: a Vakuumdestillation, b aus Ethanol umkristallisiert, c aus Isopropylalkohol; s. Tab. 2.

*Darstellung der 1,4-Diketone 27 – 35:* Die in Tab. 4 angegebenen Mengen 3-Acylacrylsäure, 100 mmol Natriumcarbonat und Ethanol werden 10 min bei Raumtemp. gerührt (CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr). Anschließend werden Aldehyd, Katalysator und 100 mmol Triethylamin zugegeben, und unter Rühren wird für die angegebene Reaktionszeit auf 80 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird i. Vak. stark eingeeengt und der Rückstand mit 100 ml Wasser und 200 ml Chloroform versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und nacheinander mit 10proz. Schwefelsäure, 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wie weiter oben beschrieben behandelt; s. Tab. 3.

Tab. 1. Darstellungsbedingungen für die verzweigten Tricarbonylverbindungen 1–26

Abkürzungen: ungesättigte Verbindungen (= unges. Verb.): I Ethyldienmalonsäure-diethylester, II Benzylidenmalonsäure-diethylester, III Ethyldienacetessigsäure-methylester, IV Benzylidenacetessigsäure-methylester, V Benzylidenacetessigsäure-ethylester, VI Furfurylidenacetessigsäure-ethylester, VII (2-Thienylmethyl)acetessigsäure-methylester, VIII 3-Benzyliden-2,4-pentandion, IX 3-Furfuryliden-2,4-pentandion, X 3-Benzoylacrylsäure-ethylester, XI 3-Benzoylacrylsäure-methylester, XII 3-Acetylacrylsäure-ethylester; Kat. I: HEMBT<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, Kat. II: HEDIMT<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, Hilfsbase Triethylamin TEA, Reaktionszeit  $m+n$  bedeutet:  $m$  Stunden zugetropf,  $n$  Stunden weitergeführt.  
Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte ungesättigte Verbindung.

| Aldehyd (mmol)             | unges. Verb. (mmol) | Kat. (mmol) | TEA (mmol) | Lösungsmittel (ml) | Reaktionszeit (h) | Allg. Darst. + Aufarb. | Tricarbonylverbindung  | Ausb. (%) |
|----------------------------|---------------------|-------------|------------|--------------------|-------------------|------------------------|--|-----------|
| n-Butanal 300              | VIII 160            | I 18        | 108        | EtOH 150           | 1.5               | 2,c                    | 3-Acetyl-4-phenyl-2,5-octandion (1)  | 64        |
| 2-Thiophen-carbaldehyd 125 | VIII 100            | II 10       | 80         | EtOH 100           | 14                | 1,b                    | 3-Acetyl-2-phenyl-1-(2-thienyl)-1,4-pentandion (2)                                       | 41        |
| 2-Furancarbaldehyd 100     | IX 150              | I 18        | 108        | DMF 125            | 14                | 1,c                    | 3-Acetyl-1,2-dij(2-furyl)-1,4-pentandion (3)   | 46        |
| Acetaldehyd 450            | IX 150              | I 18        | 108        | DMF 125            | 8                 | 2,a                    | 3-Acetyl-4-(2-furyl)-2,5-hexandion (4)   | 43        |
| n-Butanal 250              | IX 150              | I 18        | 108        | DMF 125            | 8                 | 2,a                    | 3-Acetyl-4-(2-furyl)-2,5-octandion (5)   | 60        |
| Propionaldehyd 400         | III 200             | I 20        | 120        | Dioxan 150         | 1.5               | 2,a                    | 2-Acetyl-3-methyl-4-oxohexansäuremethylester (6)   | 49        |
| n-Butanal 400              | III 200             | I 20        | 120        | Dioxan 150         | 1.5               | 2,a                    | 2-Acetyl-3-methyl-4-oxoheptansäuremethylester (7)  | 43        |
| n-Pentanal 300             | III 200             | I 18        | 108        | Dioxan 150         | 8                 | 2,a                    | 2-Acetyl-3-methyl-4-oxooctansäuremethylester (8)   | 32        |
| 2-Thiophen-carbaldehyd 200 | IV 200              | II 20       | 120        | EtOH 150           | 16                | 1,c                    | $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -oxo- $\beta$ -phenyl-2-thiophenbutansäure-methylester (9)    | 51        |
| 2-Furancarbaldehyd 200     | V 200               | II 20       | 120        | EtOH 150           | 16                | 1,c                    | $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -oxo- $\beta$ -phenyl-2-furanbutansäure-ethylester (10)       | 81        |
| n-Butanal 250              | V 150               | I 18        | 108        | EtOH 150           | 1.5               | 2,a                    | 2-Acetyl-4-oxo-3-phenylheptansäureethylester (11)  | 52        |
| Zimtaldehyd 110            | V 110               | I 16        | 96         | EtOH 150           | 8                 | 1,c                    | (E)-2-Acetyl-4-oxo-3,6-diphenyl-5-hexensäure-ethylester (12)                             | 20        |
| 2-Thiophen-carbaldehyd 150 | VI 150              | II 15       | 90         | DMF 120            | 16                | 1,c                    | $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -(2-furyl)- $\gamma$ -oxo-2-thiophenbutansäure-ethylester (13) | 57        |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Aldehyd (mmol)             | unges. Verb. (mmol) | Kat. (mmol) | TEA (mmol) | Lösungsmittel (ml) | Reaktionszeit (h) | Allg. Darst. + Aufarb. | Tricarbonylverbindung  | Ausb. (%) |
|----------------------------|---------------------|-------------|------------|--------------------|-------------------|------------------------|--|-----------|
| 2-Thiophencarb-aldehyd 100 | VII 100             | II 10       | 60         | Dioxan 100         | 16                | 1, c                   | $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -oxo- $\beta$ -(2-thienyl)-2-thio-phenbutansäure-methylester (14) | 71        |
| n-Butanal 300              | I 150               | I 18        | 108        | EtOH 150           | 1.5<br>8          | 2, a                   | (1-Methyl-2-oxopentyl)malonsäure-diethylester (15)   | 32        |
| 2-Furancarbaldehyd 150     | I 150               | II 15       | 90         | EtOH 150           | 14                | 1, a                   | [2-(2-Furyl)-1-methyl-2-oxoethyl]malonsäure-diethylester (16)                                | 43        |
| 2-Furancarbaldehyd 150     | II 150              | II 15       | 90         | EtOH 150           | 14                | 1, c                   | [2-(2-Furyl)-2-oxo-1-phenylethyl]malonsäure-diethylester (17)                                | 56        |
| Benzaldehyd 100            | X 100               | II 10       | 60         | EtOH 125           | 14                | 1, b                   | $\alpha$ -Benzoyl- $\gamma$ -oxobenzolbutansäure-ethylester (18)                             | 53        |
| 2-Thiophencarb-aldehyd 100 | X 100               | II 10       | 60         | EtOH 125           | 14                | 1, c                   | $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ -(2-thienylcarbonyl)benzolbutansäure-ethylester (19)                 | 46        |
| 2-Furancarbaldehyd 100     | X 100               | II 10       | 60         | EtOH 125           | 14                | 1, c                   | $\alpha$ -(2-Furylcarbonyl)- $\gamma$ -oxobenzolbutansäure-ethylester (20)                   | 70        |
| 4-Chlorbenzaldehyd 100     | XI 100              | II 10       | 60         | EtOH 100           | 14                | 1, b                   | $\alpha$ -(4-Chlorbenzoyl)- $\gamma$ -oxobenzolbutansäure-methylester (21)                   | 70        |
| Propanal 300               | XII 200             | I 28        | 200        | Dioxan 200         | 1.5<br>8          | 2, a                   | 3-Oxo-2-(2-oxopropyl)pentansäure-ethylester (22)   | 71        |
| n-Butanal 300              | XII 200             | I 28        | 200        | Dioxan 200         | 1.5<br>8          | 2, a                   | 3-Oxo-2-(2-oxopropyl)hexansäure-ethylester (23)  | 74        |
| 2-Methylpropanal 300       | XII 200             | I 28        | 200        | Dioxan 200         | 1.5<br>8          | 2, a                   | 4-Methyl-3-oxo-2-(2-oxopropyl)pentansäure-ethylester (24)                                    | 46        |
| n-Pentanal 300             | XII 200             | I 28        | 200        | Dioxan 200         | 1.5<br>8          | 2, a                   | 3-Oxo-2-(2-oxopropyl)heptansäure-ethylester (25)   | 57        |
| n-Hexanal 300              | XII 200             | I 28        | 200        | Dioxan 200         | 1.5<br>8          | 2, a                   | 3-Oxo-2-(2-oxopropyl)octansäure-ethylester (26)  | 46        |

Tab. 2. Verbrennungsanalysen, spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen 1–26

| Verb. | Summenformel<br>(Molmasse)                                  | Analyse<br>C H                     | IR-Banden<br>(Solvens) (cm <sup>-1</sup> )     | <sup>1</sup> H-NMR (Auszug)<br>(Solvens) $\delta$ -Werte (ppm)  | Schmp. (°C)<br>Sdp. (°C/Torr)        |
|-------|---|------------------------------------|--|---|--------------------------------------|
| 1     | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub><br>(260.4)   | Ber. 73.81 7.76<br>Gef. 73.94 7.65 | (kap.) 1710 (C=O)                              | (CDCl <sub>3</sub> ) 0.8 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.45 (sext, CH <sub>2</sub> ), 1.84 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.24 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.25–2.35 (m, CH <sub>2</sub> ), 7.20 (Zufall s, 5 arom. H), AB-System $\delta_A = 4.65$ , $\delta_B = 4.46$ , $J_{AB} = 11$ Hz  | 139–141/0.4                          |
| 2     | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S<br>(300.3) | Ber. 67.99 5.36<br>Gef. 68.01 5.39 | (KBr) 1725, 1700<br>(C=O), 1660                | (CDCl <sub>3</sub> ) 1.9 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.27 (s, CH <sub>3</sub> ), 6.83–7.8 (m, 8 arom. H), AB-System $\delta_A = 5.17$ , $\delta_B = 4.83$ , $J_{AB} = 10$ Hz   | 105                                  |
| 3     | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub><br>(274.3)   | Ber. 65.68 5.14<br>Gef. 65.72 5.19 | (KBr) 1730, 1700<br>(C=O), 1660                | (CDCl <sub>3</sub> ) 2.1 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.27 (s, CH <sub>3</sub> ), 6.16–7.63 (m, 6 arom. H), AB-System $\delta_A = 5.31$ , $\delta_B = 4.89$ , $J_{AB} = 11$ Hz  | 122                                  |
| 4     | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub><br>(222.2)   | Ber. 64.86 6.34<br>Gef. 65.02 6.13 | (CHCl <sub>3</sub> ) 1700 (C=O)                | (CDCl <sub>3</sub> ) 2.00 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.09 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.30 (s, CH <sub>3</sub> ), 4.68 (s, CH–CH), 6.2–6.4 (m, 3-, 4-H Furan), 7.3–7.42 (m, 5-H Furan)   | 106–110/0.5<br>61 (EtOH,<br>n-Hexan) |
| 5     | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub><br>(250.3)   | Ber. 68.69 6.90<br>Gef. 68.77 7.02 | (kap.) 1700 (C=O)                              | (CDCl <sub>3</sub> ) 0.9 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.52 (sext, CH <sub>2</sub> ), 2.01 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.19 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.38 (t, CH <sub>2</sub> ), 4.7 (s, CH–CH), 6.2–6.4 (m, 3-, 4-H Furan), 7.3–7.43 (m, 5-H Furan)  | 118–121/0.1                          |
| 6     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub><br>(200.2)   | Ber. 59.99 8.04<br>Gef. 60.20 8.05 | (kap.) 1725, 1700<br>(C=O)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 0.90–1.30 (m, 2 CH <sub>3</sub> ), 2.23 u. 2.34 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.62 (q, CH <sub>2</sub> ), 3.12–3.62 (m, CH), 3.70 u. 3.79 (s, OCH <sub>3</sub> ), 3.98 (d, CH)  | 128–130/10                           |
| 7     | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub><br>(214.3)   | Ber. 61.65 8.49<br>Gef. 61.67 8.63 | (kap.) 1730, 1710<br>(C=O)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 0.64–1.93 (m, 8 H aliph. t.), 2.00 u. 2.08 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.50 (t, CH <sub>2</sub> ), 3.00–3.6 (m, CH), 3.64 u. 3.73 (s, OCH <sub>3</sub> ), 3.9 (d, CH)   | 86–88/0.5                            |
| 8     | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub><br>(228.3)   | Ber. 63.12 8.85<br>Gef. 63.00 8.87 | (kap.) 1730, 1710<br>(C=O)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 0.68–1.8 (m, 10 H aliph. t.), 2.21 u. 2.26 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.55 (t, CH <sub>2</sub> ), 3.05–3.65 (m, CH), 3.69 u. 3.79 (s, OCH <sub>3</sub> ), 3.96 (d, CH)   | 100–103/0.6                          |
| 9     | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S<br>(316.4) | Ber. 64.54 5.09<br>Gef. 64.10 5.11 | (KBr) 1735, 1710<br>(C=O), 1650 (C=O<br>konj.) | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 6:4<br>1.93 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.63 (s, OCH <sub>3</sub> ), 6.77–7.83 (m, 8 arom. H), AB-System $\delta_A = 5.11$ , $\delta_B = 4.63$ , $J_{AB} = 10$ Hz; II 2.33 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.48 (s, OCH <sub>3</sub> ), AB-System $\delta_A = 5.13$ , $\delta_B = 4.61$ , $J_{AB} = 10$ Hz | 91                                   |



Tab. 2 (Fortsetzung)

| Verb. | Summenformel (Molmasse)  | Analyse<br>C H                     | IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )        | <sup>1</sup> H-NMR (Auszug) (Solvens) δ-Werte (ppm)   | Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr) |
|-------|--|------------------------------------|--|---|----------------------------|
| 10    | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub><br>(314.3)                | Ber. 68.79 5.67<br>Gef. 68.69 5.97 | (KBr) 1735, 1715<br>(C=O), 1650<br>(C=O konj.) | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 6:4<br>1 0.97 (t, CH <sub>3</sub> ), 2.30 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.90 (q, OCH <sub>2</sub> ),<br>6.30–6.48 (m, 4-H Furan), 7.03–7.53 (m, 7 arom.<br>H), AB-System δ <sub>A</sub> = 5.13, δ <sub>B</sub> = 4.58,<br>J <sub>AB</sub> = 12 Hz; II 1.20 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.94 (s, CH <sub>3</sub> ), 4.10<br>(q, OCH <sub>2</sub> ), AB-System δ <sub>A</sub> = 5.10, δ <sub>B</sub> = 4.6,<br>J <sub>AB</sub> = 12 Hz   | 95                         |
| 11    | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub><br>(290.4)                | Ber. 70.32 7.64<br>Gef. 70.58 7.53 | (kap.) 1730, 1710<br>(C=O)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 7:3<br>I 0.57–1.73 (m, 8 H aliphatic.), 2.30 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.40<br>(t, CH <sub>2</sub> ), 3.87 (q, OCH <sub>2</sub> ), 4.43 (s, CH–CH), 7.10<br>(Zufall s, 5 arom. H); II 1.87 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.34 (t,<br>CH <sub>2</sub> ), 4.13 (q, OCH <sub>2</sub> ), 4.43 (s, CH–CH)<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 1.00 (t, CH <sub>3</sub> ), 2.35 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.92 (q,<br>OCH <sub>2</sub> ), 6.61 (d, PhCH=CH, J = 16 Hz),<br>7.09–7.20 (m, 10 arom. H), 7.36 (d,<br>PhCH=CH, J = 16 Hz), AB-System δ <sub>A</sub> = 4.76,<br>δ <sub>B</sub> = 4.46, J <sub>AB</sub> = 11 Hz | 138–142/0.5                |
| 12    | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub><br>(350.4)                | Ber. 75.40 6.33<br>Gef. 75.66 6.37 | (KBr) 1720, 1700<br>(C=O), 1670 (C=O<br>konj.) | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 5:4<br>I 1.10 (t, CH <sub>3</sub> ), 2.30 (s, CH <sub>3</sub> ), 4.03 (q, OCH <sub>2</sub> ),<br>6.23–7.87 (m, 6 arom. H), AB-System δ <sub>A</sub> =<br>5.30, δ <sub>B</sub> = 4.64, J <sub>AB</sub> = 12 Hz; II 1.13 (t, CH <sub>3</sub> ),<br>2.11 (s, CH <sub>3</sub> ), 4.10 (q, OCH <sub>2</sub> ), AB-System δ <sub>A</sub> =<br>5.36, δ <sub>B</sub> = 4.2, J <sub>AB</sub> = 12 Hz  | 124                        |
| 13    | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S<br>(320.3)              | Ber. 60.00 5.00<br>Gef. 60.02 4.96 | (KBr) 1730, 1710<br>(C=O), 1650 (C=O<br>konj.) | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 1:1<br>2.05 u. 2.3 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.57 u. 3.6 (s, OCH <sub>2</sub> ),<br>6.62–7.93 (m, 6 arom. H), AB-System<br>δ <sub>A</sub> = 5.45 u. 5.46, δ <sub>B</sub> = 4.58 u. 4.59, J <sub>AB</sub> = 12 Hz<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 0.65–2.10 (m, 12 H aliphatic.), 2.60<br>(t, CH <sub>2</sub> ), 3.05–4.50 (m, 8 H, aliphatic.)<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 0.81–1.39 (m, 9 H aliphatic.), 3.60–4.38<br>(m, 6 H aliphatic.), 6.40–6.58 (m, 4-H Furan),<br>7.1–7.28 (m, 3-H Furan),<br>7.49–7.63 (m, 5-H Furan)   | 94                         |
| 14    | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(290.3) | Ber. 55.89 4.34<br>Gef. 55.80 4.28 | (KBr) 1730, 1700<br>(C=O), 1650 (C=O<br>konj.) | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 1:1<br>2.05 u. 2.3 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.57 u. 3.6 (s, OCH <sub>2</sub> ),<br>6.62–7.93 (m, 6 arom. H), AB-System<br>δ <sub>A</sub> = 5.45 u. 5.46, δ <sub>B</sub> = 4.58 u. 4.59, J <sub>AB</sub> = 12 Hz<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 0.65–2.10 (m, 12 H aliphatic.), 2.60<br>(t, CH <sub>2</sub> ), 3.05–4.50 (m, 8 H, aliphatic.)<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 0.81–1.39 (m, 9 H aliphatic.), 3.60–4.38<br>(m, 6 H aliphatic.), 6.40–6.58 (m, 4-H Furan),<br>7.1–7.28 (m, 3-H Furan),<br>7.49–7.63 (m, 5-H Furan)   | 81                         |
| 15    | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub><br>(258.3)                | Ber. 60.44 8.59<br>Gef. 60.40 8.79 | (kap.) 1740, 1710<br>(C=O)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 1:1<br>2.05 u. 2.3 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.57 u. 3.6 (s, OCH <sub>2</sub> ),<br>6.62–7.93 (m, 6 arom. H), AB-System<br>δ <sub>A</sub> = 5.45 u. 5.46, δ <sub>B</sub> = 4.58 u. 4.59, J <sub>AB</sub> = 12 Hz<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 0.65–2.10 (m, 12 H aliphatic.), 2.60<br>(t, CH <sub>2</sub> ), 3.05–4.50 (m, 8 H, aliphatic.)<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 0.81–1.39 (m, 9 H aliphatic.), 3.60–4.38<br>(m, 6 H aliphatic.), 6.40–6.58 (m, 4-H Furan),<br>7.1–7.28 (m, 3-H Furan),<br>7.49–7.63 (m, 5-H Furan)   | 105–108/0.2                |
| 16    | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub><br>(282.2)                | Ber. 59.55 6.44<br>Gef. 59.65 6.33 | (kap.) 1730 (C=O),<br>1680 (C=O konj.)         | (CDCl <sub>3</sub> ) Diastereomergemisch 1:1<br>2.05 u. 2.3 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.57 u. 3.6 (s, OCH <sub>2</sub> ),<br>6.62–7.93 (m, 6 arom. H), AB-System<br>δ <sub>A</sub> = 5.45 u. 5.46, δ <sub>B</sub> = 4.58 u. 4.59, J <sub>AB</sub> = 12 Hz<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 0.65–2.10 (m, 12 H aliphatic.), 2.60<br>(t, CH <sub>2</sub> ), 3.05–4.50 (m, 8 H, aliphatic.)<br>(CDCl <sub>3</sub> ) 0.81–1.39 (m, 9 H aliphatic.), 3.60–4.38<br>(m, 6 H aliphatic.), 6.40–6.58 (m, 4-H Furan),<br>7.1–7.28 (m, 3-H Furan),<br>7.49–7.63 (m, 5-H Furan)   | 153–156/0.8                |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| Verb. | Summenformel (Molmasse)                                     | Analyse C H                        | IR-Banden (Solvens) (cm <sup>-1</sup> )                  | <sup>1</sup> H-NMR (Auszug) (Solvens) δ-Werte (ppm)   | Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr) |
|-------|---|------------------------------------|--|---|----------------------------|
| 17    | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub><br>(344.4)   | Ber. 66.26 5.87<br>Gef. 66.17 5.75 | (CHCl <sub>3</sub> ) 1720<br>(C=O),<br>1670 (C=O konj.)  | (CDCl <sub>3</sub> ) 0.9–1.4 (m, 2 CH <sub>3</sub> ), 3.85–4.38 (m, 2 OCH <sub>2</sub> ), 6.37–6.45 (m, 4-H Furan), 7.07–7.75 (m, 7 arom. H), AB-System δ <sub>A</sub> = 5.08, δ <sub>B</sub> = 4.38, J <sub>AB</sub> = 12 Hz           | 65                         |
| 18    | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub><br>(310.3)   | Ber. 73.54 5.83<br>Gef. 73.30 5.72 | (CHCl <sub>3</sub> ) 1720<br>(C=O),<br>1680 (C=O konj.)  | (CDCl <sub>3</sub> ) 1.07 (t, CH <sub>3</sub> ), 3.73 (d, CH <sub>2</sub> ), 4.10 (q, OCH <sub>2</sub> ), 5.10 (t, CH), 7.13–8.2 (m, 10 arom. H)  | 63 (Lit. 10);<br>59–62)    |
| 19    | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S<br>(316.3) | Ber. 64.55 5.09<br>Gef. 64.78 5.18 | (CHCl <sub>3</sub> ) 1720<br>1660 (C=O konj.)            | (CDCl <sub>3</sub> ) 1.17 (t, CH <sub>3</sub> ), 3.87 (d, CH <sub>2</sub> ), 4.10 (q, OCH <sub>2</sub> ), 4.95 t, CH), 6.88–8.08 (m, 8 arom. H)   | 56 (Lit. 21);<br>56)       |
| 20    | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub><br>(300.3)   | Ber. 68.00 5.36<br>Gef. 68.15 5.44 | (CHCl <sub>3</sub> ), 1720<br>(C=O),<br>1670 (C=O konj.) | (CDCl <sub>3</sub> ) 1.09 (t, CH <sub>3</sub> ), 3.70 (d, CH <sub>2</sub> ), 4.11 (q, OCH <sub>2</sub> ), 4.9 (t, CH), 6.5–8.12 (m, 8 arom. H)  | 58                         |
| 21    | C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>4</sub><br>(330.8) | Ber. 65.36 4.57<br>Gef. 65.51 4.38 | (KBr) 1720 (C=O),<br>1670 (C=O konj.)                    | (CDCl <sub>3</sub> ) 3.57–3.9 (m, OCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ), 5.06 (t, CH), 7.22–8.18 (m, 9 arom. H)  | 98                         |
| 22    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub><br>(200.1)   | Ber. 60.00 8.00<br>Gef. 60.20 7.75 | (kap.) 1720 (C=O)  | (CDCl <sub>3</sub> ) 1.0 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.22 (t, CH <sub>3</sub> ), 2.12 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.42–3.13 (m, 2 CH <sub>2</sub> ), 3.78–4.3 (m, OCH <sub>2</sub> , CH)  | 128/8                      |
| 23    | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub><br>(214.2)   | Ber. 61.67 8.44<br>Gef. 61.54 8.23 | (kap.) 1720 (C=O)  | (CDCl <sub>3</sub> ) 1.00 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.35 (t, CH <sub>2</sub> ), 1.74 (sext, CH <sub>2</sub> ), 2.22 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.7 (t, CH <sub>2</sub> ), 2.94–3.18 (m, CH <sub>2</sub> ), 3.85–4.4 (m, CH, OCH <sub>2</sub> ) | 135–136/8<br>(Lit. 22)     |
| 24    | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub><br>(214.2)   | Ber. 61.67 8.44<br>Gef. 62.11 8.49 | (kap.) 1720 (C=O)  | (CDCl <sub>3</sub> ) 1.01–1.43 (m, 9 H aliph. H), 2.2 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.66–3.14 (m, CH, CH <sub>2</sub> ), 3.94–4.38 (m, CH, OCH <sub>2</sub> )  | 89–92/0.5<br>127–128/8     |
| 25    | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub><br>(228.1)   | Ber. 63.12 8.85<br>Gef. 63.39 9.10 | (kap.) 1720 (C=O)  | (CDCl <sub>3</sub> ) 0.7–1.8 (m, 12 H aliph. H), 2.18 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.66 (t, CH <sub>2</sub> ), 2.92–3.16 (m, CH <sub>2</sub> ), 3.94–4.38 (m, OCH <sub>2</sub> , CH)  | 144–146/8                  |
| 26    | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub><br>(242.2)   | Ber. 64.48 9.08<br>Gef. 64.41 9.27 | (kap.) 1720 (C=O)  | (CDCl <sub>3</sub> ) 0.7–1.83 (m, 14 H aliph. H), 2.18 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.64 (t, CH <sub>2</sub> ), 2.9–3.2 (m, CH <sub>2</sub> ), 3.94–4.42 (m, OCH <sub>2</sub> , CH)   | 110–112/0.6                |

Tab. 3. Verbrennungsanalysen, spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen 27 - 35

| Nr. | Summenformel<br>(Molmasse)  | Analyse<br>C H                     | IR-Banden<br>(Solvens) (cm <sup>-1</sup> ) | <sup>1</sup> H-NMR (Auszug)<br>(Solvens) δ-Werte (ppm)   | Schmp. (°C)<br>Sdp. (C°/Torr)    |
|-----|---|------------------------------------|--|--|----------------------------------|
| 27  | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub><br>(238.3)                 | Ber. 80.64 5.91<br>Gef. 80.56 5.84 | (KBr) 1670 (C=O konj.)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) 3.43 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 7.12 - 8.2 (m, 10 aromat. H)  | 143<br>(Lit. 23); 144            |
| 28  | C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>2</sub><br>(272.7)               | Ber. 70.46 4.80<br>Gef. 70.54 4.69 | (KBr) 1670 (C=O konj.)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) 3.32 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 7.18 - 8.1 (m, 9 aromat. H)   | 110<br>(Lit. 24); 111            |
| 29  | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub><br>(228.3)                 | Ber. 73.67 5.30<br>Gef. 73.49 5.13 | (KBr) 1680 (C=O konj.)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) 3.00 - 3.55 (zm, CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> ), 6.35 - 6.54 (m, 4-H Furan), 7.08 - 8.12 (m, 7 aromat. H)  | 85                               |
| 30  | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub><br>(268.3)                 | Ber. 76.10 6.01<br>Gef. 76.14 6.10 | (KBr) 1670 (C=O konj.)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) 3.36 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.8 (s, OCH <sub>3</sub> ), 6.76 - 7.0 (m, 2 aromat. H), 7.26 - 7.53 (m, 3 aromat. H), 7.8 - 8.1 (m, 4 aromat. H) | 106<br>(Lit. 25); 107            |
| 31  | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub><br>(204.3)                 | Ber. 76.44 7.90<br>Gef. 76.33 8.07 | (kap.) 1700 (C=O),<br>1670 (C=O konj.)     | (CDCl <sub>3</sub> ), (t, CH <sub>3</sub> ), 1.40 (sext, CH <sub>2</sub> ), 2.41 (t, CH <sub>2</sub> ), 3.0 (zm, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 7.1 - 8.1 (m, 5 aromat. H)     | 125/0.7<br>(Lit. 26);<br>125/0.5 |
| 32  | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub><br>(218.4)                 | Ber. 77.01 8.34<br>Gef. 77.34 8.44 | (kap.) 1710 (C=O),<br>1680 (C=O konj.)     | (CDCl <sub>3</sub> ) 0.7 - 1.88 (m, 7 H aliphatic), 2.46 (t, CH <sub>2</sub> ), 2.62 - 3.38 (zm, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 7.12 - 8.09 (m, 5 aromat. H)                   | 137 - 138/0.6                    |
| 33  | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(307.2) | Ber. 62.55 3.93<br>Gef. 62.27 4.09 | (KBr) 1670 (C=O konj.)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) 3.45 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 7.25 - 7.52 (m, 4 aromat. H), 7.8 - 8.08 (m, 4 aromat. H)   | 151<br>(Lit. 27); 150            |
| 34  | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub><br>(302.8)               | Ber. 67.46 4.95<br>Gef. 67.28 4.74 | (KBr) 1670 (C=O konj.)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) 3.42 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.91 (s, OCH <sub>3</sub> ), 6.87 - 7.57 (m, 4 aromat. H), 7.82 - 8.17 (m, 4 aromat. H)                           | 136                              |
| 35  | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S<br>(258.3)               | Ber. 69.76 5.46<br>Gef. 69.41 5.38 | (KBr) 1660 (C=O konj.)                     | (CDCl <sub>3</sub> ) 2.35 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.31 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.97 - 7.34 (m, 3 aromat. H), 7.48 - 8.0 (m, 4 aromat. H)                             | 120                              |

Tab. 4. Darstellungsbedingungen der 1,4-Diketone 27–35

Abkürzungen: ungesättigte Verbindungen (= unges. Verb.): I 3-Benzoylacrylsäure, II 3-(4-Chlorbenzoyl)acrylsäure, III 3-(4-Methoxybenzoyl)acrylsäure, IV 3-(4-Methylbenzoyl)acrylsäure; Kat.: I HEMBT<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, II HEDIMT<sup>+</sup>I<sup>-</sup>; TEA Tetraethylamin; Reaktionszeit *m* + *n* bedeutet: *m* Stunden zugetropfelt, *n* Stunden weitergerührt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte ungesättigte Verbindung

| Aldehyd (mmol)            | unges. Verb. (mmol) | Kat. (mmol) | Reakt.-Zeit (h) | Aufarb. | 1,4-Diketon   | Ausb. (%) |
|---------------------------|---------------------|-------------|-----------------|---------|---|-----------|
| Benzaldehyd 100           | I 100               | II 10       | 6               | b       | 1,4-Diphenyl-1,4-butan-dion (27)                          | 81        |
| 4-Chlorbenzaldehyd 100    | I 100               | II 10       | 6               | b       | 1-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-1,4-butan-dion (28)            | 86        |
| 2-Furancarbaldehyd 100    | I 100               | II 10       | 6               | c       | 1-(2-Furyl)-4-phenyl-1,4-butan-dion (29)                  | 82        |
| 4-Methoxybenzaldehyd 100  | I 100               | II 10       | 8               | b       | 1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-butan-dion (30)          | 73        |
| n-Butanal 150             | I 100               | I 15        | 6               | a       | 1-Phenyl-1,4-heptan-dion (31)                             | 80        |
| n-Pentanal 150            | I 100               | I 10        | 6               | a       | 1-Phenyl-1,4-octandion (32)                               | 83        |
| 4-Chlorbenzaldehyd 100    | II 100              | II 10       | 6               | b       | 1,4-Bis(4-chlorphenyl)-1,4-butan-dion (33)                | 82        |
| 4-Chlorbenzaldehyd 100    | III 100             | II 10       | 6               | b       | 1-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-1,4-butan-dion (34) | 65        |
| 2-Thiophencarbaldehyd 100 | IV 100              | II 10       | 6               | c       | 1-(4-Methylphenyl)-4-(2-thienyl)-1,4-butan-dion (35)      | 82        |

#### Darstellung der Pyrrol-derivate

**3-Acetyl-2-methyl-1,4-diphenyl-5-(2-thienyl)pyrrol (36):** 6.0 g (20 mmol) **2**, 1.9 g (20 mmol) Anilin und 20 ml Diglyme werden 5 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt aus, wird abgesaugt und aus Ethanol/n-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 4.9 g (69%), Schmp. 135°C. – (KBr): 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O konj.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.93 (s, CH<sub>3</sub>), 6.43–7.48 (m, 13 H arom.).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NOS (357.4) Ber. C 77.30 H 5.34 N 3.92  
Gef. C 76.91 H 5.40 N 3.85

**5-Ethyl-1,2,4-trimethyl-3-pyrrolcarbonsäure-methylester (37):** 10.0 g (20 mmol) **6**, 50 ml Methanol und 50 ml wäbr. 35proz. Methylaminlösung werden 7 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird im Rotavapor stark eingeeengt. Die Lösung wird mit 150 ml Wasser verdünnt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Rotavapor entfernt und der Rückstand aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausb. 5.9 g (61%), Schmp. 54°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1680 (C=O konj.), 1580 cm<sup>-1</sup> (Arylring). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (t, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, CH<sub>3</sub>), 2.52 (q, OCH<sub>2</sub>), 3.38 (s, CH<sub>3</sub>), 3.77 (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (195.2) Ber. C 67.68 H 8.76 N 7.17 Gef. C 67.93 H 8.57 N 7.39

**2-Isopropyl-1,5-dimethyl-3-pyrrolcarbonsäure-ethylester (38):** Wie unter **37** beschrieben, werden 11.0 g (50 mmol) **24**, 70 ml Ethanol und 50 ml wäbr. 35proz. Methylaminlösung zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung Ausb. 9.2 g (86%), Schmp. 68°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1680

(C=O konj.), 1580  $\text{cm}^{-1}$  (Arylring). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14\text{--}1.49$  (m, 9 H aliph.), 2.14 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.46 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.66–4.43 (m, 3 H aliph.), 6.24 (s, 4-H Pyrrol).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (209.1) Ber. C 68.91 H 9.08 N 6.69 Gef. C 68.56 H 8.96 N 6.67

**2-Butyl-1,5-dimethyl-3-pyrrolcarbonsäure-ethylester (39):** Wie unter 37 beschrieben, werden 11.0 g (48 mmol) 25, 70 ml Ethanol und 150 ml 35proz. wäbr. Methylaminlösung zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung wird das Rohprodukt i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 8.4 g (78%), Sdp. 122°C/0.7 Torr. – IR (kap.): 1680 (C=O konj.), 1580  $\text{cm}^{-1}$  (Arylring). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.01\text{--}1.83$  (m, 10 H aliph.), 2.18 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.97 (t,  $\text{CH}_2$ ), 3.40 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.25 (q,  $\text{OCH}_2$ ), 6.24 (s, 4-H Pyrrol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (223.3) Ber. C 69.91 H 9.49 N 6.26 Gef. C 70.12 H 9.18 N 6.08

**1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-4-phenyl-5-(2-thienyl)-3-pyrrolcarbonsäure-methylester (40):** 6.3 g (20 mmol) 9, 2.5 g (21 mmol) *p*-Anisidin und 20 ml Diglyme werden 5 h zum Rückfluß erhitzt. Zu der warmen Reaktionslösung werden 50 ml Ethanol gegeben. Das über Nacht im Kühlschrank auskristallisierte Produkt wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 6.8 g (85%), Schmp. 173°C. – IR (KBr): 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O konj.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.53 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.20–7.3 (m, 12 H arom.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$  (403.4) Ber. C 71.46 H 5.23 N 3.47 Gef. C 71.40 H 5.30 N 3.70

#### Darstellung der 3-Furancarbonsäureester

**2-Ethyl-5-methyl-3-furancarbonsäure-ethylester (41):** Am Wasserabscheider für schwere Lösungsmittel werden 20.0 g (0.10 mol) 22, 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure und 80 ml Chloroform zum Rückfluß erhitzt, bis ca. 1.8 ml (0.10 mol) Wasser abgeschieden sind. Die Reaktionslösung wird mit verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel im Rotavapor entfernt und der Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 12.1 g (66%), Sdp. 100°C/10 Torr. – IR (kap.): 1700 (C=O), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Arylring). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (t,  $\text{CH}_3$ ), 2.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.92 (q,  $\text{CH}_2$ ), 4.22 (q,  $\text{OCH}_2$ ), 6.18 (s, 4-H Furan).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (182.2) Ber. C 65.92 H 7.74 Gef. C 66.00 H 7.91

**5-Methyl-2-propyl-3-furancarbonsäure-ethylester (42):** Wie unter 41 beschrieben, werden 30.0 g (0.14 mol) 23, 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure und 80 ml Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung Ausb. 17.9 g (65%), Sdp. 112°C/10 Torr. – IR (kap.): 1700 (C=O), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Arylring). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 (sext,  $\text{CH}_2$ ), 2.22 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.90 (t,  $\text{CH}_2$ ), 4.23 (q,  $\text{OCH}_2$ ), 6.18 (s, 4-H Furan).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (196.2) Ber. C 67.34 H 8.21 Gef. C 67.38 H 8.29

**2-(4-Chlorphenyl)-5-phenyl-3-furancarbonsäure-methylester (43):** 5.0 g (15 mmol) 21 und 100 ml 10proz. methanolische Salzsäure werden 30 min zum Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Produkt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 4.5 g (95%), Schmp. 95°C. – IR (KBr): 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.72$  (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.94 (s, 4-H Furan), 7.08–8.13 (m, 9 arom. H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$  (312.8) Ber. C 69.13 H 4.19 Gef. C 69.27 H 4.09

**2-Methyl-4,5-di(2-thienyl)-3-furancarbonsäure-methylester (44):** Wie unter 43 beschrieben, werden 4.0 g (14 mmol) 14 und 40 ml 10proz. methanolische Salzsäure zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung Ausb. 3.4 g (90%), Schmp. 123°C. – IR (KBr): 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.58$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.56 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.6–7.7 (m, 6 H arom.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2$  (304.3) Ber. C 59.21 H 3.98 Gef. C 59.17 H 4.15

*Darstellung der 2(3H)-Furanon-Derivate*

*3-Acetyl-4-phenyl-5-(2-phenylethenyl)-2(3H)-furanon (Enol-Form) (45)*: Zu einer aus 0.8 g (35 mmol) Natrium und 80 ml Ethanol bereiteten Natriumethylatlösung werden unter Rühren 2.8 g (8.0 mmol) **12** gegeben. Es wird 5 min bei Raumtemp. und anschließend 20 min bei 60 °C Badtemp. gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 100 ml Wasser verdünnt und unter Rühren mit Eisessig angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Ethanol/Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser (9:1) umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (74%), Schmp. 98 °C. – IR (KBr): 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80 (s, CH<sub>3</sub>), 6.42 (d, CH=, *J* = 16 Hz), 7.02 (d, CH=, *J* = 16 Hz), 7.08–7.56 (m, 10 H arom.), 11.1 (s, OH Enol).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (304.3) Ber. C 78.94 H 5.29 Gef. C 78.80 H 5.27

*3-Acetyl-4-phenyl-5-(2-thienyl)-2(3H)-furanon (Enol-Form) (46)*: Wie unter **45** beschrieben, werden 6.6 g (20 mmol) **9**, 2.0 g (85 mmol) Natrium und 100 ml Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung Ausb. 4.0 g (71%), Schmp. 119 °C (Methanol). – IR (KBr): 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.68 (s, CH<sub>3</sub>), 6.6–7.6 (m, 8 H arom.), 11.7 (s, OH-Enol).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (284.2) Ber. C 67.60 H 4.26 Gef. C 68.08 H 4.05

*5-Phenyl-3-(2-thienylcarbonyl)-2(3H)-furanon (Enol-Form) (47)*: Wie unter **45** beschrieben, werden 9.5 g (30 mmol) **19**, 1.8 g (80 mmol) Natrium und 100 ml Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung wird das Rohprodukt aus Benzol/Ethanol (3:7) umkristallisiert. Ausb. 6.9 g (85%), Schmp. 145 °C. – IR (KBr): 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.80 (s, 4-H Furanon), 7.0–7.9 (m, 8 H arom.), 11.3 (s, OH-Enol).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S (270.2) Ber. C 66.69 H 3.70 Gef. C 66.58 H 3.88

*3-(2-Furylcarbonyl)-5-phenyl-2(3H)-furanon (Enol-Form) (48)*: Wie unter **45** beschrieben, werden 9.0 g (29 mmol) **20**, 1.8 g (80 mmol) Natrium und 100 ml Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung wird das Rohprodukt aus Ethanol/Benzol (7:3) umkristallisiert. Ausb. 6.1 g (83%), Schmp. 147 °C. – IR (KBr): 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.48–6.78 (m, 4-H Furan), 6.97 (s, 4-H Furanon), 7.03–7.78 (m, 7 H arom.), 10.93 (s, OH Enol).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (254.2) Ber. C 70.89 H 3.93 Gef. C 71.00 H 4.09

*3-Acetyl-5-(2-furyl)-4-phenyl-2(3H)-furanon (Enol-Form) (49)*: Wie unter **45** beschrieben, werden 9.5 g (30 mmol) **10**, 1.8 g (80 mmol) Natrium und 80 ml Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung Ausb. 6.1 g (76%), Schmp. 104 °C. – IR (KBr): 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.70 (s, CH<sub>3</sub>), 6.13–6.41 (m, 3-, 4-H Furan), 7.06–7.27 (m, 5-H Furan), 7.33 (s, 5 H arom.), 11.8 (s, OH Enol).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (268.3) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.57 H 4.35

*Darstellung der 1-Amino-3-pyrrolcarbonsäureester*

*1-Amino-2-ethyl-4-methyl-3-pyrrolcarbonsäure-ethylester (50)*: Zu einer Lösung von 15.0 g (75 mmol) **22** in 40 ml Eisessig werden unter Rühren 6.0 g (0.12 mol) Hydrazinhydrat gegeben. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit 200 ml Wasser verdünnt und zweimal mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel wird im Rotavapor entfernt und der Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 5.1 g (35%), Sdp. 128–131 °C/0.3 Torr, Schmp. 60 °C (Ethanol/Hexan 1:10). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3320 (N–H), 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO): δ = 1.08 (t, CH<sub>3</sub>), 1.2 (t, CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, CH<sub>3</sub>), 2.94 (q, CH<sub>2</sub>), 4.20 (q, OCH<sub>2</sub>), 5.43 (s, NH<sub>2</sub>), 6.00 (s, 5-H Pyrrol).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (196.2) Ber. C 61.21 H 8.21 N 14.27 Gef. C 61.61 H 8.27 N 14.41

*1-Amino-4-(2-furyl)-2-methyl-5-(2-thienyl)-3-pyrrolcarbonsäure-ethylester (51)*: Wie unter **50** beschrieben, werden 8.0 g (25 mmol) **13**, 2.0 g (40 mmol) Hydrazinhydrat und 50 ml Eisessig zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung wird das Rohprodukt aus Ethanol/n-Pentan (1:2) umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (53%), Schmp. 108°C. – IR (KBr): 3350 (NH), 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.03 (t, CH<sub>3</sub>), 2.56 (s, CH<sub>3</sub>), 4.00 (q, OCH<sub>2</sub>), 5.8 (s, NH<sub>2</sub>), 6.12–6.24 (m, 1 H arom.), 6.38–6.52 (m, 1 H arom.), 6.9–7.09 (m, 2 H arom.), 7.29–7.52 (m, 1 H arom.), 7.58–7.68 (m, 1 H arom.).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (316.3) Ber. C 60.76 H 5.09 N 8.85 Gef. C 60.52 H 5.15 N 8.71

*1-Amino-2-methyl-4,5-di(2-thienyl)-3-pyrrolcarbonsäure-methylester (52)*: Wie unter **50** beschrieben, werden 9.7 g (50 mmol) **14**, 2.5 g (50 mmol) Hydrazinhydrat und 50 ml Eisessig zur Reaktion (5 h) gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung wird zur Abtrennung von mitgebildetem Dihydropyridazin das Rohprodukt in wenig Methanol in der Hitze gelöst und die Lösung heiß filtriert. Das beim Abkühlen auskristallisierende Produkt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 4.0 g (42%), Schmp. 119°C. – IR (KBr): 3300 (NH), 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.48 (s, CH<sub>3</sub>), 3.5 (s, OCH<sub>3</sub>), 5.68 (s, NH<sub>2</sub>), 6.65–7.48 (m, 6 H arom.).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (318.3) Ber. C 56.61 H 4.43 N 8.80 Gef. C 56.77 H 4.61 N 8.90

*Darstellung der 2,5-Dihydro-4-pyridazincarbonsäureester*

*2,5-Dihydro-6-phenyl-3-(2-thienyl)-4-pyridazincarbonsäure-ethylester (53)*: 6.3 g (20 mmol) **19**, 1.5 g (30 mmol) Hydrazinhydrat und 50 ml Ethanol werden 4 h bei Raumtemp. und anschließend 2 h bei 70°C gerührt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Produkt wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 9.0 g (73%), Schmp. 117°C. – IR (KBr): 3300 (NH), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 0.96 (t, CH<sub>3</sub>), 3.42 (s, CH<sub>2</sub>), 3.93 (q, OCH<sub>2</sub>), 6.95–8.02 (m, 8 H arom.), 10.4 (s, NH).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (312.3) Ber. C 65.38 H 5.16 N 8.97 Gef. C 65.53 H 5.06 N 8.63

*3-(2-Furyl)-2,5-dihydro-6-phenyl-4-pyridazincarbonsäure-ethylester (54)*: 9.0 g (30 mmol) **20**, 2.3 g (40 mmol) Hydrazinhydrat und 50 ml Ethanol werden 8 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Anschließend werden in der Hitze 40 ml Wasser zugegeben. Das beim Abkühlen auskristallisierende Produkt wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 7.0 g (78%), Schmp. 82°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3300 (NH), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 0.94 (t, CH<sub>3</sub>), 3.38 (s, CH<sub>2</sub>), 3.86 (q, OCH<sub>2</sub>), 6.44–6.58 (m, 4-H Furan), 6.69–6.85 (m, 3-H Furan), 7.16–7.85 (m, 6 H arom.), 10.64 (s, NH).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (296.3) Ber. C 68.91 H 5.43 N 9.45 Gef. C 69.19 H 5.55 N 9.29

*3-(4-Chlorphenyl)-2,5-dihydro-6-phenyl-4-pyridazincarbonsäure-methylester (55)*: 8.0 g (23 mmol) **21** werden unter Rühren in der Wärme in 50 ml Eisessig gelöst. Zu der klaren Lösung werden 2.0 g (40 mmol) Hydrazinhydrat gegeben, dann wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt, mit Ethanol/Wasser (1:1) gewaschen und getrocknet. Ausb. 6.4 g (85%), Schmp. 182°C. – IR (KBr): 3250 (NH), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.42 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.45 (s, CH<sub>2</sub>), 7.25–7.91 (m, 9 H arom.), 9.82 (s, NH).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (326.8) Ber. C 66.16 H 4.62 N 8.57 Gef. C 66.03 H 4.84 N 8.94

*5-(2-Furyl)-2,5-dihydro-3-methyl-6-(2-thienyl)-4-pyridazincarbonsäure-ethylester (56)*: Wie unter **54** beschrieben, werden 10.0 g (31 mmol) **13**, 3.5 g (70 mmol) Hydrazinhydrat und 50 ml Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach entsprechendem Aufarbeiten Ausb. 3.6 g (37%), Schmp. 140°C. – IR (KBr): 3300 (NH), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.05 (t, CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, CH<sub>3</sub>), 4.13 (q, OCH<sub>2</sub>), 5.68 (s, CH), 5.94–6.05 (m, 4-H Furan), 6.08–6.15 (m,

3-H Furan), 6.6–6.74 (m, 4-H Thiophen), 6.8–6.94 (m, 5-H Thiophen), 6.94–7.03 (m, 5-H Furan), 7.35–7.5 (m, NH u. 3-H Thiophen).

$C_{16}H_{16}N_2O_3S$  (316.3) Ber. C 60.76 H 5.09 N 8.86 Gef. C 60.86 H 4.92 N 9.07

*3-Ethyl-2,5-dihydro-6-methyl-4-pyridazincarbonsäure-ethylester* (57): 15.0 g (75 mmol) **22**, 6.0 g (120 mmol) Hydrazinhydrat und 50 ml Ethanol werden 5 h bei Raumtemp. gerührt. Das nach Zugabe von 150 ml Wasser auskristallisierende Produkt wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 8.0 g (55%), Schmp. 82 °C. – IR ( $CHCl_3$ ): 3300 (NH), 1680  $cm^{-1}$  (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta = 0.9$ –1.37 (m, 2  $CH_3$ ), 1.82 (s,  $CH_3$ ), 2.52 (q,  $CH_2$ ), 2.83 (s,  $CH_2$ ), 4.03 (q,  $OCH_2$ ), 9.5 (s, NH).

$C_{10}H_{16}N_2O_2$  (196.2) Ber. C 61.21 H 8.21 N 14.27 Gef. C 60.90 H 8.25 N 14.01

*2,5-Dihydro-6-methyl-3-propyl-4-pyridazincarbonsäure-ethylester* (58): Wie unter **50** beschrieben, werden 19.0 g (90 mmol) **23**, 7.2 g (130 mmol) Hydrazinhydrat und 100 ml Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung Ausb. 10.4 g (55%), Sdp. 120–122 °C/0.7 Torr. – IR (kap.): 3300 (NH), 1670  $cm^{-1}$  (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta = 0.9$  (t,  $CH_3$ ), 1.0–1.75 (m, 5 H aliph.), 1.84 (s,  $CH_3$ ), 2.5 (t,  $CH_2$ ), 2.84 (s,  $CH_2$ ), 4.06 (q,  $OCH_2$ ), 9.5 (s, NH).

$C_{11}H_{18}N_2O_2$  (210.2) Ber. C 62.85 H 8.61 N 13.22 Gef. C 63.05 H 8.68 N 13.06

#### Darstellung der 4-Pyridazincarbonsäureester

*3-Ethyl-6-methyl-4-pyridazincarbonsäure-ethylester* (59): Zu einer Lösung von 12.0 g (60 mmol) **57** in 80 ml Ethanol wird eine Lösung von 6.3 g (90 mmol)  $NaNO_2$  in 30 ml Wasser gegeben. Unter Rühren werden 20 ml Eisessig in 15 min zugetropft, und noch 1 h wird bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotavapor entfernt und der Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 9.9 g (83%), Sdp. 100 °C/0.4 Torr. – IR (kap.): 1720 (C=O), 1590  $cm^{-1}$  (Arylring). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.35$  (t,  $CH_3$ ), 1.42 (t,  $CH_3$ ), 2.74 (s,  $CH_3$ ), 3.29 (q,  $CH_2$ ), 4.40 (q,  $OCH_2$ ), 7.6 (s, 5-H Pyridazin).

$C_{10}H_{14}N_2O_2$  (194.2) Ber. C 61.85 H 7.26 N 14.42 Gef. C 61.69 H 7.28 N 14.69

*6-Methyl-3-propyl-4-pyridazincarbonsäure-ethylester* (60): Wie unter **59** beschrieben, werden 10.1 g (48 mmol) **58**, 4.6 g (67 mmol)  $NaNO_2$ , 80 ml Ethanol, 20 ml Wasser und 20 ml Eisessig zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung Ausb. 8.4 g (85%), Sdp. 102 °C/0.3 Torr. – IR (kap.): 1720 (C=O), 1590  $cm^{-1}$  (Arylring). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.04$  (t,  $CH_3$ ), 1.42 (t,  $CH_3$ ), 1.89–2.16 (m,  $CH_2$ ), 2.75 (s,  $CH_3$ ), 3.28 (t,  $CH_2$ ), 4.45 (q,  $OCH_2$ ), 7.64 (s, 5-H Pyridazin).

$C_{11}H_{16}N_2O_2$  (208.2) Ber. C 63.45 H 7.73 N 13.45 Gef. C 63.28 H 7.93 N 13.50

*6-Phenyl-3-(2-thienyl)-4-pyridazincarbonsäure-ethylester* (61): Zu einer Lösung von 4.7 g (15 mmol) **53** in 150 ml Aceton wird unter Rühren in 10 min die Lösung von 1.6 g (10 mmol)  $KMnO_4$  in 20 ml Wasser getropft. Anschließend wird noch 15 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird durch Zugabe von Trockeneis mit  $CO_2$  gesättigt und filtriert. Der Feststoff wird mit Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Rotavapor entfernt und der Feststoff aus wasserhaltigem Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (77%), Schmp. 102 °C. – IR (KBr): 1730  $cm^{-1}$  (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.3$  (t,  $CH_3$ ), 4.42 (q,  $OCH_2$ ), 6.93–7.58 (m, 6 H arom.), 7.86 (s, 5-H Pyridazin), 7.99–8.27 (m, 2 H arom.).

$C_{17}H_{14}N_2O_2S$  (310.3) Ber. C 65.81 H 4.54 N 9.02 Gef. C 65.57 H 4.39 N 9.10

*3-(2-Furyl)-6-phenyl-4-pyridazincarbonsäure-ethylester* (62): Wie unter **61** beschrieben, werden 4.8 g (16 mmol) **54**, 1.7 g (11 mmol)  $KMnO_4$ , 120 ml Aceton und 15 ml Wasser zur Reaktion ge-



bracht. Nach analoger Aufarbeitung Ausb. 3.7 g (80%), Schmp. 75 °C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.37 (t, CH<sub>3</sub>), 4.48 (q, OCH<sub>2</sub>), 6.55–6.7 (m, 4-H Furan, 7.28–7.64 (m, 5 H arom.), 7.92 (s, 5-H Pyridazin), 8.03–8.29 (m, 2 H arom.).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (294.3) Ber. C 69.38 H 4.79 N 9.51 Gef. C 69.24 H 4.83 N 9.59

*3-(4-Chlorphenyl)-6-phenyl-4-pyridazincarbon säure-methylester (63)*: Wie unter 61 beschrieben, werden 2.0 g (6.0 mmol) **55**, 0.50 g (3.0 mmol) KMnO<sub>4</sub>, 50 ml Aceton und 10 ml Wasser zur Reaktion gebracht. Nach entsprechendem Aufarbeiten Ausb. 1.6 g (80%), Schmp. 130 °C. – IR (KBr): 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.85 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.42–8.38 (m, 10 H arom.).

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (324.8) Ber. C 66.57 H 4.03 N 8.62 Gef. C 66.45 H 3.89 N 8.33

- 1) XXIV. Mitteil.: H. Stetter und P. Lappe, Chem. Ber. **113**, 1890 (1980).
- 2) H. Stetter und J. Nienhaus, Chem. Ber. **113**, 979 (1980).
- 3) E. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. **281**, 80 (1894).
- 4) I. Michorikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **27**, 213 (1954).
- 5) E. Knoevenagel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 172 (1896).
- 6) E. Knoevenagel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 730 (1898).
- 7) D. Bougot und R. Carrie, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 2526.
- 8) Organikum, S. 508, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
- 9) W. S. Fones, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 293 (1963).
- 10) S. Kapf und C. Paal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1485 (1888).
- 11) V. Grummitt, Org. Synth. **29**, 11 (1949).
- 12) R. L. Frank, P. G. Arvan, J. W. Richter und C. R. Vannemann, J. Am. Chem. Soc. **66**, und zwar S. 5 (1944); W. G. Overend, L. M. Turton und L. F. Wiggins, J. Chem. Soc. **1950**, 3500.
- 13) D. Papa und E. Schwenk, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3356 (1948).
- 14) H. Stetter, Angew. Chem. **88**, 695 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 639 (1976).
- 15) C. Paal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 367, 2254 (1885).
- 16) C. Paal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 914, 2762 (1884).
- 17) C. Paal und G. Kühn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4598 (1907).
- 18) R. Jones, J. Org. Chem. **25**, 956 (1960).
- 19) H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis **1975**, 379.
- 20) H. Stetter und H. Kuhlmann, Tetrahedron Lett. **1974**, 4505.
- 21) C. Trebaul und J. Teste, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 2272.
- 22) R. L. Huang, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1753 (1956).
- 23) S. Kapf und C. Paal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 3056 (1888).
- 24) S. Nimgirawath, E. Ritchie und W. C. Taylor, Aust. J. Chem. **29**, 339 (1976).
- 25) H. Stetter und J. Nienhaus, Chem. Ber. **111**, 2825 (1978).
- 26) P.-H. Schmitz, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1976.
- 27) E. Lutz, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1306 (1923).

[110/80]