

Chem. Ber. 114, 581–596 (1981)

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXVIII¹⁾**Herstellung und Reaktionen von Alkoxy- und Acetoxy-2,5-diketonen***Hermann Stetter*, Karl-Heinrich Mohrmann und Walter Schlenker*Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 4. Juni 1980

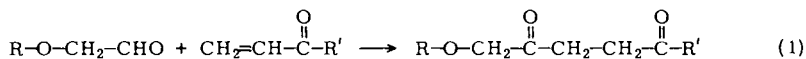
Thiazoliumsalz-katalysierte Additionen von aliphatischen Etheraldehyden und Pyranccarbaldehyden an Vinylketone führen zu entsprechenden 1-Alkoxy-2,5-alkanedionen **1–11** und Pyranyl-1,4-alkanedionen **28–47**. In gleicher Weise reagieren Aldehyde mit 1-Acetoxy-3-buten-2-on zu den 1-Acetoxy-2,5-alkanedionen **12–19**, die nach Verseifung die 1-Hydroxy-5-alkyl-2,5-pentanedione **20–27** liefern.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXVIII¹⁾**Preparations and Reactions of Alkoxy- and Acetoxy-2,5-diones**

Thiazolium salt-catalyzed addition of aliphatic ether-aldehydes and pyranccarbaldehydes leads to corresponding 1-alkoxy-2,5-alkanediones **1–11** and pyranyl-1,4-alkanediones **28–47**. In the same manner aldehydes react with 1-acetoxy-3-buten-2-one to give 1-acetoxy-2,5-alkanediones **12–19**, which after saponification yield the 1-hydroxy-5-alkyl-2,5-pentanediones **20–27**.

In einer früheren Veröffentlichung²⁾ beschrieben wir die Darstellung ethergruppenhaltiger 1,4-Diketone durch Addition von Aldehyden an Alkoxychalkone. Nunmehr berichten wir über die Darstellung von aliphatischen und cyclischen Ether-1,4-diketonen durch thiazoliumsalz-katalysierte Addition von Etheraldehyden an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.

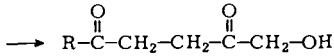
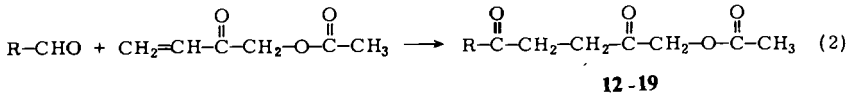
Bei der Addition von Alkoxyacetaldehyden³⁾ an Vinylketone unter Katalyse von 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid werden die 1-Alkoxy-2,5-diketone **1–11** erhalten.

**1–11**

	R	R'	% Ausb.		R	R'	% Ausb.
1	CH ₃	CH ₃	62	7	n-C ₄ H ₉	CH ₃	68
2	CH ₃	C ₂ H ₅	65	8	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	64
3	CH ₃	C ₆ H ₅	69	9	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	65
4	i-C ₃ H ₇	CH ₃	63	10	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	68
5	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	67	11	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	65
6	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	61				

Chem. Ber. 114 (1981)

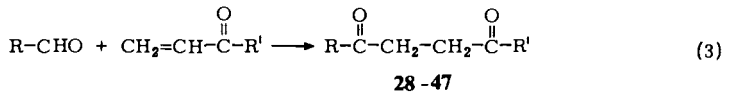
Für die Darstellung der analogen, unsubstituierten 1-Hydroxy-2,5-alkandione wurde ein ähnlicher Syntheseweg gefunden: Die Addition aliphatischer Aldehyde an 1-Acetoxy-3-buten-2-on⁴⁾ führt zu den 1-Acetoxy-2,5-alkandionen **12**–**19**. Durch deren Verseifung gelingt die Darstellung der 1-Hydroxy-5-alkyl-2,5-pentandione **20**–**27**.























20-27

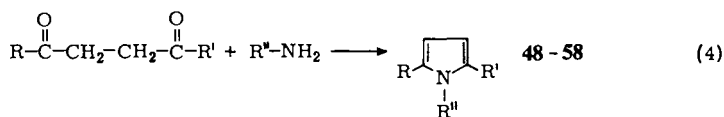
	R	% Ausb.		R	% Ausb.
12	CH ₃	70	20	CH ₃	71
13	C ₂ H ₅	72	21	C ₂ H ₅	72
14	n-C ₃ H ₇	79	22	n-C ₃ H ₇	77
15	i-C ₃ H ₇	72	23	i-C ₃ H ₇	77
16	CH ₃ COC ₂ H ₄	60	24	CH ₃ COC ₂ H ₄	73
17	C ₆ H ₅	63	25	C ₆ H ₅	75
18	2-Furyl	55	26	2-Furyl	80
19	5-Methyl- 2-furyl	57	27	5-Methyl- 2-furyl	71

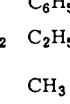

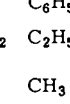
Cyclische Ether-1,4-diketone, die Pyranyl-1,4-alkandione **28**–**47**, werden bei der Addition von Pyrancarbaldehyden⁵⁾ an Vinylketone gebildet.



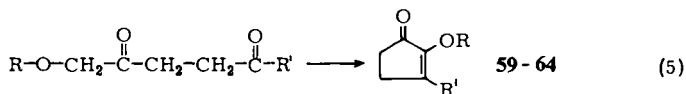
	R	R'	% Ausb.		R	R'	% Ausb.
28		CH ₃	64	38		CH ₃	83
29		C ₂ H ₅	68	39		C ₂ H ₅	71
30		n-C ₅ H ₁₁	53	40		n-C ₅ H ₁₁	59
31		n-C ₆ H ₁₃	43	41		n-C ₆ H ₁₃	57
32		C ₆ H ₅	83	42		C ₆ H ₅	64
33		CH ₃	73	43		CH ₃	65
34		C ₂ H ₅	58	44		C ₂ H ₅	61
35		n-C ₅ H ₁₁	65	45		n-C ₅ H ₁₁	68
36		n-C ₆ H ₁₃	63	46		n-C ₆ H ₁₃	67
37		C ₆ H ₅	57	47		C ₆ H ₅	46


Verschiedene der dargestellten 1,4-Diketoverbindungen können in einfacher Weise durch Umsetzung mit primären Aminen in die entsprechenden Pyrrole **48**–**58**⁶⁾ übergeführt werden.



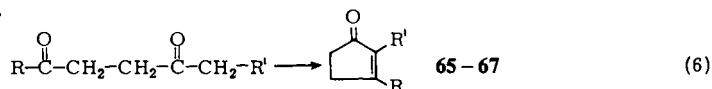
	R	R'	R''	% Ausb.		R	R'	R''	% Ausb.
48	CH ₃ OCH ₂	C ₆ H ₅	CH ₃	74		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	69
49	n-C ₄ H ₉ OCH ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	64					
50		CH ₃	CH ₃	48					
51		n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	45					
52		C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	42					
53						n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	72
54									
55		C ₆ H ₅	CH ₃	64					
56		C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	80					
57		n-C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅	66					
58		C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	62					




Die Verbindungsklasse der 2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one findet in neuerer Zeit Verwendung als Geschmackstoffe⁷⁾. Gleiche und strukturverwandte Cyclopentenone fanden wir bei der intramolekularen Aldolkondensation⁸⁾ der oben dargestellten 1-Alkoxy-2,5-alkandione.



	R	R'	% Ausb.		R	R'	% Ausb.	
59	CH ₃	CH ₃	56		62	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	68
60	CH ₃	C ₆ H ₅	63		63	n-C ₄ H ₉	CH ₃	70
61	i-C ₃ H ₇	CH ₃	65		64	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	70

Gleichfalls durch intramolekulare Cyclisierung⁸⁾ stellten wir die 3-Pyranyl-2-cyclopenten-1-one **65**–**67** dar, von denen sich besonders 3-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on (**65**) durch einen besonders intensiven jasmonatartigen Geruch auszeichnet.



	R	R'	% Ausb.
65		n-C ₅ H ₁₁	50
66		n-C ₅ H ₁₁	65
67		n-C ₅ H ₁₁	59

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

Experimenteller Teil

Das verwendete Dioxan wurde mit Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend über basisches Aluminiumoxid (Alumina Woelm B – Super I, Firma Woelm Pharma Eschwege) gereinigt. Das Ethanol mit 99.5–99.9proz. Reinheit wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tab. 1. Darstellungsbedingungen für 1-Alkoxy-2,5-diketone und 1-Acetoxy-2,5-alkandione (Kat. = Katalysator; Ausbeuten s. Gleichung (1) und (2))

Aldehyd ^{a)} mmol	Vinyl- keton ^{b)} mmol	Darst. Aufarb.	Kat. mmol	Base mmol	Lösungs- mittel	Name der Verbindung
MAA 100	MVK 150	1 a	10	60	Ethanol	1-Methoxy- 2,5-hexandion (1)
MAA 100	EVK 120	1 a	10	60	Ethanol	1-Methoxy- 2,5-heptandion (2)
MAA 100	PhVK 110	1 a	10	60	Ethanol	5-Methoxy-1-phenyl- 1,4-pentandion (3)
IAA 100	MVK 150	1 a	10	60	Ethanol	1-Isopropoxy- 2,5-hexandion (4)
IAA 100	EVK 120	1 a	10	60	Ethanol	1-Isopropoxy- 2,5-heptandion (5)
IAA 100	PhVK 110	1 a	10	60	Ethanol	5-Isopropoxy-1-phenyl- 1,4-pentandion (6)
BAA 100	MVK 150	1 a	10	60	Ethanol	1-Butyloxy- 2,5-hexandion (7)
BAA 100	EVK 120	1 a	10	60	Ethanol	1-Butyloxy- 2,5-heptandion (8)
BAA 100	PhVK 110	1 a	10	60	Ethanol	5-Butyloxy-1-phenyl- 1,4-pentandion (9)
BOAA 100	EVK 120	1 a	10	60	Ethanol	1-Benzyloxy- 2,5-heptandion (10)
BOAA 100	PhVK 110	1 a	10	60	Ethanol	5-Benzyloxy-1-phenyl- 1,4-pentandion (11)
Acetaldehyd 750	AOMVK 500	1 b	50	300	Dioxan	1-Acetoxy- 2,5-hexandion (12)
Propanal 750	AOMVK 500	1 b	50	300	Dioxan	1-Acetoxy- 2,5-heptandion (13)
Butanal 750	AOMVK 500	1 b	50	300	Dioxan	1-Acetoxy- 2,5-octandion (14)
2-Methylpropanal 750	AOMVK 500	1 b	50	300	Dioxan	1-Acetoxy-6-methyl- 2,5-heptandion (15)
Lävulinaldehyd 360	AOMVK 300	1 b	30	180	Dioxan	1-Acetoxy- 2,5,8-nonantrion (16)
Benzaldehyd 200	AOMVK 220	1 b	20	120	Dioxan	5-Acetoxy-1-phenyl- 1,4-pentandion (17)
Furfural 200	AOMVK 220	1 b	20	120	Dioxan	5-Acetoxy-1-(2-furyl)- 1,4-pentandion (18)
5-Methylfurfural 220	AOMVK 200	1 b	20	120	Dioxan	5-Acetoxy-1-(5-methyl- 2-furyl)-1,4-pentandion (19)

^{a)} MAA = Methoxyacetaldehyd; IAA = Isopropoxyacetaldehyd; BAA = n-Butyloxyacetaldehyd; BOAA = Benzyloxyacetaldehyd. – ^{b)} MVK = Methylvinylketon; EVK = Ethylvinylketon; PhVK = Phenylvinylketon; AOMVK = (Acetoxymethyl)vinylketon.

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 mit TMS als inneren Standard. – Die Siede- und Druckangaben sowie die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Für die Reaktionen wurde als Katalysator 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid⁹⁾ verwendet. Als Hilfsbase wurde Triethylamin eingesetzt, das über Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend durch Destillation gereinigt wurde.

Allgemeine Darstellung 1: Eine Lösung aus der in Tab. 1 angegebenen Mengen Aldehyd, Vinylketon, Katalysator und Triethylamin in dem verzeichneten Lösungsmittel (200 ml/100 mmol Aldehyd) werden unter Rühren im Stickstoffstrom 15 h auf 80 °C erhitzt (KOH-Trockenrohr). Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung im Wasserstrahlvakuum eingeengt und nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Darstellung 2: Die Reaktionen werden analog der allgemeinen Darstellung 1 durchgeführt. Jedoch wird nur die angegebene Menge Vinylketon, Katalysator und Triethylamin im Lösungsmittel vorgelegt und der Aldehyd, gelöst in 50 ml Lösungsmittel, über 6 h bei 80 °C zuge tropft. Nach der Zugabe wird weitere 7 h im Stickstoffstrom gerührt und nach Einengen der Lösung wie unten aufgearbeitet.

Allgemeine Darstellung 3: Die Reaktionen werden analog der allgemeinen Darstellung 1 durchgeführt. Jedoch wird nur die angegebene Menge Aldehyd, Katalysator und Triethylamin im Lösungsmittel vorgelegt und das Vinylketon über 6 h bei 80 °C zugetropft. Nach der Zugabe wird weitere 7 h bei 80 °C im Stickstoffstrom gerührt und nach Einengen der Lösung wie unten aufgearbeitet.

Allgemeine Aufarbeitung: Die Lösung des Rückstandes in Chloroform wird jeweils einmal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden jeweils mit Chloroform nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand wie folgt behandelt:

a) Vakuumdestillation.

b) Nach Versetzen mit der doppelten Menge Essigester/Petrolether (40–80 °C) wird die Lösung abgekühlt; das kristallisierte Rohprodukt wird in der Kälte abgesaugt, nachgewaschen und anschließend im angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Tab. 2. Darstellung der 1-Hydroxy-2,5-alkandione 20–27

In 100 ml Wasser werden 50 mmol des entsprechenden 1-Acetoxy-2,5-alkandions 12–19 mit 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit NaHCO_3 gesättigt und mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Extraktionsmittel abdestilliert und der Rückstand bei –15 °C aus einem Gemisch Essigester/Petrolether (40–80 °C) umkristallisiert. Ausbeuten s. Gleichung (2)

Eingesetztes 1-Acetoxy-2,5- alkandion	Name der Verbindung
12	1-Hydroxy-2,5-hexandion (20)
13	1-Hydroxy-2,5-heptandion (21)
14	1-Hydroxy-2,5-octandion (22)
15	1-Hydroxy-6-methyl-2,5-heptandion (23)
16	1-Hydroxy-2,5,8-nonantrion (24)
17	5-Hydroxy-1-phenyl-1,4-pentandion (25)
18	1-(2-Furyl)-5-hydroxy-1,4-pentandion (26)
19	5-Hydroxy-1-(5-methyl-2-furyl)-1,4-pentandion (27)

Tab. 3. Darstellungsbedingungen für Pyranyl-1,4-alkandione (Kat. = Katalysator; Ausbeuten s. Gleichu.

Aldehyd ^{a)} mmol	Vinyl- keton ^{b)} mmol	Darst. Aufarb.	Base mmol (Kat., mmol)	Lösungs- mittel (mmol)	Name der Verbindung
3,4-DHP 100	MVK 150	2 a	120 (12)	Dioxan	1-(3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yl)- 1,4-pentandion (28)
3,4-DHP 100	EVK 150	2 a	120 (12)	Dioxan	1-(3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yl)- 1,4-hexandion (29)
3,4-DHP 100	PVK 150	2 a	120 (12)	Dioxan	1-(3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yl)- 1,4-nonandion (30)
3,4-DHP 200	HVK 300	2 a	200 (25)	Dioxan	1-(3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yl)- 1,4-decandion (31)
3,4-DHP 100	PhVK 150	2 a	120 (12)	Dioxan	1-(3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yl)- 4-phenyl-1,4-butandion (32)
5,6-DHP 100	MVK 300	3 a	250 (37)	Ethanol	1-(5,6-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-3-yl)- 1,4-pentandion (33)
5,6-DHP 100	EVK 200	3 a	200 (25)	Ethanol	1-(5,6-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-3-yl)- 1,4-hexandion (34)
5,6-DHP 200	PVK 300	3 a	200 (25)	Ethanol	1-(5,6-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-3-yl)- 1,4-nonandion (35)
5,6-DHP 200	HVK 300	3 a	200 (25)	Ethanol	1-(5,6-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-3-yl)- 1,4-decandion (36)
5,6-DHP 270	PhVK 275	3 a	135 (33)	Ethanol	1-(5,6-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran-3-yl)- 4-phenyl-1,4-butandion (37)
THP-2 175	MVK 350	1 a	120 (17)	Ethanol	1-(Tetrahydropyran-2-yl)- 1,4-pentandion (38)
THP-2 200	EVK 300	1 a	120 (25)	Ethanol	1-(Tetrahydropyran-2-yl)- 1,4-hexandion (39)
THP-2 200	PVK 300	1 a	200 (20)	Ethanol	1-(Tetrahydropyran-2-yl)- 1,4-nonandion (40)
THP-2 200	HVK 300	1 a	200 (20)	Ethanol	1-(Tetrahydropyran-2-yl)- 1,4-decandion (41)
THP-2 200	PhVK 200	1 a	350 (25)	Ethanol	4-Phenyl-1-(tetrahydropyran-2-yl)- 1,4-butandion (42)
THP-3 200	MVK 300	1 a	120 (20)	Ethanol	1-(Tetrahydropyran-3-yl)- 1,4-pentandion (43)
THP-3 200	EVK 300	1 a	120 (20)	Ethanol	1-(Tetrahydropyran-3-yl)- 1,4-hexandion (44)
THP-3 200	PVK 300	1 a	120 (20)	Ethanol	1-(Tetrahydropyran-3-yl)- 1,4-nonandion (45)
THP-3 400	HVK 500	1 a	240 (40)	Ethanol	1-(Tetrahydropyran-3-yl)- 1,4-decandion (46)
THP-3 300	PhVK 300	1 a	180 (30)	Ethanol	4-Phenyl-1-(tetrahydropyran-3-yl)- 1,4-butandion (47)

^{a)} 3,4-DHP = 3,4-Dihydro-2*H*-pyran-2-carbaldehyd; 5,6-DHP = 5,6-Dihydro-2*H*-pyran-3-carbalde
 THP-2 = Tetrahydro-2-pyran-carbaldehyd; THP-3 = Tetrahydro-3-pyran-carbaldehyd.

^{b)} MVK = Methylvinylketon; EVK = Ethylvinylketon; PVK = Pentylvinylketon; HVK = Hexylvinylke
 PhVK = Phenylvinylketon.

Darstellung der N-Methylpyrrole 48 – 51, 53 – 55 und N-Phenylpyrrole 52, 56 – 58: 50 mmol 1,4-Diketoverbindung werden mit

a) 100 mmol Methylamin (45proz. wäßr. Lösung) in 150 ml Ethanol 14 h unter Rückfluß erhitzt bzw.

b) mit 70 mmol Anilin versetzt und in 50 ml Diethylenglycol-dimethylether mit 1 Tropfen 36proz. Salzsäure 24 h unter Rückfluß erhitzt.

Die Isolierung der Pyrrole vom Lösungsmittel erfolgt durch Destillation bzw. Extraktion und anschließende Hochvakuumdestillation.

Tab. 4. Dargestellte Pyrrole 48 – 58 (Ausbeute s. Gleichung (4))

Eingesetztes 1,4-Diketon	Pyrrol
3	2-(Methoxymethyl)-1-methyl-5-phenylpyrrol (48)
8	2-(Butyloxymethyl)-5-ethyl-1-methylpyrrol (49)
38	1,2-Dimethyl-5-(tetrahydropyran-2-yl)pyrrol (50)
40	1-Methyl-2-pentyl-5-(tetrahydropyran-2-yl)pyrrol (51)
42	1,2-Diphenyl-5-(tetrahydropyran-2-yl)pyrrol (52)
44	2-Ethyl-1-methyl-5-(tetrahydropyran-3-yl)pyrrol (53)
45	1-Methyl-2-pentyl-5-(tetrahydropyran-3-yl)pyrrol (54)
47	1-Methyl-2-phenyl-5-(tetrahydropyran-3-yl)pyrrol (55)
44	2-Ethyl-1-phenyl-5-(tetrahydropyran-3-yl)pyrrol (56)
45	2-Pentyl-1-phenyl-5-(tetrahydropyran-3-yl)pyrrol (57)
47	1,2-Diphenyl-5-(tetrahydropyran-3-yl)pyrrol (58)

Darstellung der 2-Alkoxy-2-cyclopenten-1-one 59 – 64 und 3-Pyranyl-2-cyclopenten-1-one 65 – 67: 60 mmol der 1,4-Diketoverbindung werden zu einer Lösung aus 2,4 g (60 mmol) NaOH und 100 ml Ethanol gegeben. Unter Rühren erhitzt man 12 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 20proz. Essigsäure neutralisiert und dreimal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wird der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Tab. 5. Dargestellte Cyclopentenone 59 – 67 (Ausbeuten s. Gleichungen (5) und (6))

Eingesetztes 1,4-Diketon	-2-cyclopenten-1-on
1	2-Methoxy-3-methyl- (59)
3	2-Methoxy-3-phenyl- (60)
4	2-Isopropoxy-3-methyl- (61)
6	2-Isopropoxy-3-phenyl- (62)
7	2-Butyloxy-3-methyl- (63)
9	2-Butyloxy-3-phenyl- (64)
31	3-(3,4-Dihydro-2H-pyran-2-yl)-2-pentyl- (65)
41	2-Pentyl-3-(tetrahydropyran-2-yl)- (66)
46	2-Pentyl-3-(tetrahydropyran-3-yl)- (67)

Tab. 6. Spektroskopische Daten und Verbrenungsanalysen

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N	IR (C=O) cm ⁻¹	¹ H-NMR (Solvens) δ -Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
1	C ₇ H ₁₂ O ₃ (144.2)	Ber. 58.32 Gef. 58.45	8.39 8.31		1700 (kap.)	(CCl ₄) 2.06 (s, 3 H, CH ₃ CO), 2.55 (s, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.27 (s, 3 H, CH ₃ O), 3.81 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	75 - 77/1
2	C ₈ H ₁₄ O ₃ (158.2)	Ber. 60.74 Gef. 60.71	8.92 8.80		1700 (kap.)	(CCl ₄) 0.98 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₃ CH ₂), 2.33 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH ₃ CH ₂), 2.56 (s, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.27 (s, 3 H, CH ₃ O), 3.83 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	66 - 69/0.35
3	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ (206.2)	Ber. 69.89 Gef. 69.68	6.84 6.87		1710 1680 (kap.)	(CCl ₄) 2.58 - 3.32 (m, 4 H, A ₂ B ₂ -System, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.33 (s, 3 H, CH ₃ O), 3.91 (s, 2 H, OCH ₂ CO), 7.22 - 7.95 (m, 5 arom. H)	120 - 121/0.1
4	C ₆ H ₁₆ O ₃ (172.2)	Ber. 62.77 Gef. 62.45	9.36 9.13		1700 (kap.)	(CDCl ₃) 1.18 (d, 6 H, J = 6 Hz, (CH ₃) ₂ C), 2.18 (s, 3 H, CH ₃ CO), 2.75 (s, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.65 (sept., 1 H, J = 6 Hz, (CH ₃) ₂ CH), 4.08 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	59 - 61/0.3
5	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.2)	Ber. 64.49 Gef. 64.28	9.74 9.75		1710 (kap.)	(CCl ₄) 0.98 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₃ CH ₂), 1.13 (d, J = 6 Hz, 6 H, (CH ₃) ₂ C), 2.35 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH ₃ CH ₂), 2.55 (s, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.50 (sept., 1 H, J = 6 Hz, 1 H, (CH ₃) ₂ CH), 2.79 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	90 - 94/0.6
6	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ (234.3)	Ber. 71.77 Gef. 71.72	7.74 7.72		1715 1680 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.23 (d, J = 6 Hz, 6 H, (CH ₃) ₂ C), 2.77 - 3.47 (m, 4 H, A ₂ B ₂ -Syst., COCH ₂ CH ₂ CO), 3.7 (sept., J = 6 Hz, 1 H, (CH ₃) ₂ CH), 4.18 (s, 2 H, OCH ₂ CO), 7.28 - 8.32 (m, 5 arom. H)	112 - 114/0.08
7	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200.3)	Ber. 65.97 Gef. 65.83	10.07 10.05		1710 (CHCl ₃)	(CCl ₄) 0.67 - 1.73 (m, 7 H, CH ₃ CH ₂ CH ₂), 0.98 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₃ CH ₂), 2.40 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH ₃ CH ₂), 2.57 (s, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.38 (t, J = 6 Hz, 2 H, CH ₂ O), 3.85 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	120 - 122/0.8
8	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.2)	Ber. 64.49 Gef. 64.37	9.74 9.91		1700 (kap.)	(CDCl ₃) 0.68 - 1.72 (m, 7 H, CH ₃ CH ₂ CH ₂), 2.12 (s, 3 H, CH ₃ CO), 2.65 (s, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.42 (t, J = 6 Hz, 2 H, CH ₂ O), 4.00 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	93 - 95/0.5

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	IR (C=O) cm ⁻¹	¹ H-NMR (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
9	C ₁₅ H ₂₀ O ₃ (248.3)	Ber. 72.55 Gef. 72.79	8.12 8.41		1715 1680 (kap.)	(CDCl ₃) 0.70–1.87 (m, 7H, CH ₃ CH ₂ CH ₂), 2.70–3.46 (m, 4H, A ₂ B ₂ -Syst., COCH ₂ CH ₂ CO), 3.53 (t, J = 6 Hz, 2H, CH ₂ O), 4.17 (s, 2H, OCH ₂ CO), 7.23–8.20 (m, 5 arom. H)	134–136/0.1
10	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ (234.3)	Ber. 71.77 Gef. 71.81	7.74 7.71		1710 1700 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.20 (t, J = 7 Hz, 3H, CH ₃ CH ₂), 2.43 (q, J = 7 Hz, 2H, CH ₃ CH ₂), 2.67 (s, 4H, COCH ₂ CH ₂ CO), 4.10 (s, 2H, OCH ₂ CO), 4.57 (s, 2H, PhCH ₂ O), 7.27 (s, 5 arom. H)	145–148/0.2
11	C ₁₈ H ₁₈ O ₃ (282.3)	Ber. 76.57 Gef. 76.24	6.43 6.31		1670 1710 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 2.72–3.45 (m, 4H, A ₂ B ₂ -Syst., COCH ₂ CH ₂ CO), 4.18 (s, 2H, OCH ₂ CO), 4.63 (s, 2H, PhCH ₂ O), 7.2–8.1 (m, 10 arom. H)	59–61 (Methanol)
12	C ₈ H ₁₂ O ₄ (172.2)	Ber. 55.81 Gef. 55.91	7.03 7.16		1710 1730 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 2.13 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.17 (s, 3H, CH ₃ CO), 2.60–2.83 (m, 4H, COCH ₂ CH ₂ CO), 4.70 (s, 2H, OCH ₂ CO)	100–104/1 33.5–35 (Essig- ester/Petrolether)
13	C ₉ H ₁₄ O ₄ (186.2)	Ber. 58.05 Gef. 58.29	7.58 7.66		1710 1730 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.03 (t, J = 7 Hz, 3H, CH ₃ CH ₂), 2.13 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.40 (q, J = 7 Hz, 2H, CH ₃ CH ₂), 2.70 (s, 4H, COCH ₂ CH ₂ CO), 4.72 (s, 2H, OCH ₂ CO)	110–115/1 43.5–45 (Essig- ester/Petrolether)
14	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (200.2)	Ber. 59.99 Gef. 59.62	8.05 7.87		1710 1730 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 0.87 (t, J = 7 Hz, 3H, CH ₃ CH ₂), 1.37–1.83 (m, 2H, CH ₃ CH ₂), 2.13 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.43 (t, J = 7 Hz, 2H, CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO), 2.70 (s, 4H, COCH ₂ CH ₂ CO), 4.70 (s, 2H, OCH ₂ CO)	60–61 (Methanol)
15	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (200.2)	Ber. 59.99 Gef. 59.80	8.05 7.81		1700 1730 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.08 (d, J = 7 Hz, 6H, (CH ₃) ₂ C), 2.12 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.37–3.00 (m, 5H, (CH ₃) ₂ CH und COCH ₂ CH ₂ CO), 4.73 (s, 2H, OCH ₂ CO)	106–107/0.7
16	C ₁₁ H ₁₆ O ₅ (228.2)	Ber. 57.89 Gef. 57.89	7.07 7.00		1710 1730 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 2.13 (s, 6H, CH ₃ CO und CH ₃ CO ₂), 2.70 (s, 8H, COCH ₂ CH ₂ CO), 4.68 (s, 2H, OCH ₂ CO)	62–63.5 (Essig- ester/Petrolether)
17	C ₁₃ H ₁₄ O ₄ (234.2)	Ber. 66.67 Gef. 66.53	6.02 5.89		1680 1720 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 2.15 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.67–3.47 (m, 4H, COCH ₂ CH ₂ CO), 4.80 (s, 2H, OCH ₂ CO), 7.20–8.07 (m, 5 arom. H)	62–64 (Ethanol)
18	C ₁₁ H ₁₂ O ₅ (224.2)	Ber. 58.93 Gef. 59.16	5.40 5.23		1670 1730 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 2.13 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.63–3.30 (m, 4H, COCH ₂ CH ₂ CO), 4.90 (s, 2H, OCH ₂ CO), 6.47–6.60 (m, 1H, 4-H, Furan), 7.13–7.30 (m, 1H, 3-H, Furan), 7.56–7.63 (m, 1H, 5-H, Furan)	76–78 (Ethanol)

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	IR (C=O) cm ⁻¹	¹ H-NMR (Solvens) δ -Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
19	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ (238.2)	Ber. 60.50 Gef. 60.34	5.92 5.88		1660 (CHCl ₃) 1720	(CDCl ₃) 2.13 (s, 3 H, CH ₃ CO ₂), 2.37 (s, 3 H, CH ₃ Furan), 2.63–3.30 (m, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 4.77 (s, 2 H, OCH ₂ CO), 6.17 (d, 1 H, 3-H, Furan), 7.13 (d, 1 H, 4-H, Furan)	89–90 (Methanol)
20	C ₆ H ₁₀ O ₃ (130.1)	Ber. 55.37 Gef. 55.23	7.75 7.86		1700 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 2.20 (s, 3 H, CH ₃ CO), 2.47–2.93 (m, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.00 (breite Bande, 1 H, OH), 4.25 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	42–43 (Essig- ester/Petrolether)
21	C ₇ H ₁₂ O ₃ (144.2)	Ber. 58.32 Gef. 58.42	8.39 8.22		1700 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.05 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₃ CH ₂), 2.47 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH ₃ CH ₂), 2.62–2.82 (m, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.32 (breite Bande, 1 H, OH), 4.28 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	38–39 (Essig- ester/Petrolether)
22	C ₈ H ₁₄ O ₃ (158.2)	Ber. 60.74 Gef. 60.35	8.92 8.70		1700 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 0.97 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₃ CH ₂ CH ₂), 1.27–1.95 (m, 2 H, CH ₃ CH ₂ CH ₂), 2.43 (t, J = 7 Hz, 2 H, EtCH ₂ O), 2.53–2.90 (m, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.22 (s, 1 H, OH), 4.30 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	41–42 (Essig- ester/Petrolether)
23	C ₈ H ₁₄ O ₃ (158.2)	Ber. 60.74 Gef. 60.77	8.92 8.69		1700 (kap.)	(CDCl ₃) 1.12 (d, J = 6 Hz, 6 H, (CH ₃) ₂ C), 2.40–3.00 (m, 5 H, COCH ₂ CH ₂ CO und (CH ₃) ₂ CH), 3.27 (s, 1 H, OH), 4.33 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	90–92/0.5
24	C ₉ H ₁₄ O ₄ (186.2)	Ber. 58.05 Gef. 57.87	7.58 7.54		1700 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 2.20 (s, 3 H, CH ₃), 2.73 (s, 8 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.23 (s, 1 H, OH), 4.33 (s, 2 H, OCH ₂ CO)	61–62 (Ethanol)
25	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ (192.2)	Ber. 68.74 Gef. 68.89	6.29 6.44		1680 (KBr) 1710	(CDCl ₃) 2.67–3.57 (m, 4 H, COCH ₂ CH ₂ CO), 3.14 (s, 1 H, OH), 4.43 (s, 2 H, OCH ₂ CO), 7.27–8.23 (m, 5 arom. H)	83–84 (Ethanol)
26	C ₉ H ₁₀ O ₄ (182.9)	Ber. 59.11 Gef. 59.02	5.51 5.77		1660 (KBr) 1710	(CDCl ₃) 2.60–3.43 (m, 5 H, COCH ₂ CH ₂ CO und OH), 4.37 (s, 2 H, OCH ₂ CO), 6.47–6.60 (m, 1 H, 4-H, Furan), 7.13–7.30 (m, 1 H, 3-H, Furan), 7.56–7.63 (m, 1 H, 5-H, Furan)	90–92 (Ethanol)
27	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ (196.2)	Ber. 61.22 Gef. 61.18	6.17 6.36		1660 (KBr) 1710	(CDCl ₃) 2.38 (s, 3 H, CH ₃), 2.62–3.33 (m, 5 H, COCH ₂ CH ₂ CO und OH), 4.38 (s, 2 H, OCH ₂ CO), 6.17 (d, 1 H, 3-H, Furan), 7.13 (d, 1 H, 4-H, Furan)	67–68 (Ethanol)

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N	IR (C=O) cm ⁻¹	¹ H-NMR (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
28	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ (182.2)	Ber. 65.91 Gef. 65.67	7.74 7.79		1710 (kap.)	(D ₆)Aceton) 1.83–2.03 (m, 4H, 3, 4-H Pyran), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 2.61–2.90 (m, 4 aliph. H), 4.22–4.40 (m, 1H, 2-H Pyran), 4.62–4.82 (m, 1H, 5-H Pyran), 6.40–6.55 (m, 1H, 6-H Pyran)	100–106/0.05
29	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ (196.2)	Ber. 67.32 Gef. 67.29	8.21 8.30		1710 (kap.)	(D ₆)Aceton) 0.80–1.15 (t, 3H, CH ₃), 1.45–2.18 (m, 4H, 3, 4-H Pyran), 2.30–2.93 (m, 6 aliph. H), 4.20–4.45 (m, 1H, 2-H Pyran), 4.60–4.90 (m, 1H, 5-H Pyran), 6.35–6.56 (d, 1H, 6-H Pyran)	115–118/0.04
30	C ₁₄ H ₂₂ O ₃ (238.3)	Ber. 70.55 Gef. 70.29	9.31 9.24		1710 (kap.)	(D ₆)Aceton) 0.76–1.04 (t, 3H, CH ₃), 1.08–2.80 (m, 16H, 3, 4-H Pyran, aliph. H), 4.15–4.40 (m, 1H, 2-H Pyran), 4.58–4.80 (m, 1H, 5-H Pyran), 6.20–6.50 (m, 1H, 6-H Pyran)	120–125/0.01
31	C ₁₅ H ₂₄ O ₃ (252.3)	Ber. 71.39 Gef. 71.50	9.58 9.55		1710 (kap.)	(D ₆)Aceton) 0.68–1.00 (t, 3H, CH ₃), 1.10–2.85 (m, 18 aliph. H, 3, 4-H Pyran), 4.18–4.40 (m, 1H, 2-H Pyran), 4.58–4.85 (m, 1H, 5-H Pyran), 6.20–6.50 (m, 1H, 6-H Pyran)	135–140/0.01
32	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ (244.3)	Ber. 73.75 Gef. 73.69	6.60 6.59		1720 (kap.)	(D ₆)Aceton) 1.80–2.04 (m, 4H, 3, 4-H Pyran), 2.86–3.35 (m, 4 aliph. H), 4.25–4.45 (m, 1H, 2-H Pyran), 4.60–4.81 (m, 1H, 5-H Pyran), 7.29–7.60 (m, 3 arom. H), 7.90–8.10 (m, 2 arom. H)	158–160/0.01
33	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ (182.2)	Ber. 65.91 Gef. 65.71	7.74 7.79		1720 (kap.)	(CDCl ₃) 2.16 (s, 3H, CH ₃), 2.23–2.60 (m, 2H, 5-H Pyran), 2.60–3.05 (m, 4H, [CH ₂] ₂), 3.59–3.87 (m, 2H, 6-H Pyran), 4.05–4.12 (m, 2H, 2-H Pyran), 6.90–7.18 (m, 1H, 4-H Pyran)	120–130/0.1
34	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ (196.2)	Ber. 67.26 Gef. 66.60	8.22 7.92		1725 (kap.)	(CDCl ₃) 0.83–1.23 (t, 3H, CH ₃), 2.12–3.08 (m, 8H, 5-H Pyran, aliph. H), 3.55–3.93 (m, 2H, 6-H Pyran), 4.12–4.32 (m, 2H, 2-H Pyran), 6.90–7.16 (m, 1H, 4-H Pyran)	135–140/0.05

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N	IR (C=O) cm ⁻¹	¹ H-NMR (Solvens) δ -Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
35	C ₁₄ H ₂₂ O ₃ (238.3)	Ber. 70.55 Gef. 71.30	9.30 9.39		1720 (kap.)	(CDCl ₃) 0.71–1.08 (m, 3 H, CH ₃), 1.08–2.09 (m, 8 aliph. H), 2.09–2.61 (m, 2 H, 5-H Pyran), 2.01–3.10 (m, 4 aliph. H), 3.51–4.05 (m, 2 H, 6-H Pyran), 4.08–4.38 (m, 2 H, 2-H Pyran), 6.86–7.28 (m, 1 H, 4-H Pyran)	140–142/0.05
36	C ₁₅ H ₂₄ O ₃ (252.3)	Ber. 71.39 Gef. 71.57	9.59 9.82		1720 (kap.)	(CDCl ₃) 0.86–1.05 (m, 3 H, CH ₃), 1.05–1.50 (m, 10 aliph. H), 1.78–2.00 (m, 2 H, 5-H Pyran), 2.00–3.05 (m, 4 aliph. H), 3.17–3.97 (m, 2 H, 6-H Pyran), 4.10–4.59 (m, 2 H, 2-H Pyran), 6.80–7.10 (m, 1 H, 4-H Pyran)	140–148/0.05
37	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ (244.3)	Ber. 73.75 Gef. 73.53	6.91 6.95		1665 (kap.)	(CDCl ₃) 2.18–2.45 (m, 2 H, 5-H Pyran), 2.78–3.33 (m, 4 aliph. H), 3.58–3.87 (m, 2 H, 6-H Pyran), 4.22–4.45 (m, 2 H, 2-H Pyran), 7.00–7.65 (m, 4 H, 4-H Pyran, arom. H), 7.60–8.00 (m, 2 arom. H)	140/0.05
38	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (182.2)	Ber. 65.20 Gef. 65.03	8.76 8.65		1710 (kap.)	(CDCl ₃) 1.30–1.95 (m, 5 H, Pyran), 2.10 (s, 3 H, CH ₃), 2.55–2.80 (m, 4 aliph. H), 3.20–4.19 (m, 4 H, Pyran)	140–145/10
39	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198.2)	Ber. 66.64 Gef. 66.49	9.13 9.19		1705 (kap.)	(D ₆ Aceton) 0.80–1.18 (t, 3 H, CH ₃), 1.25–2.00 (m, 6 H, Pyran), 2.40–2.60 (qu, 2 aliph. H), 2.30–2.86 (m, 4 aliph. H), 3.15–4.20 (m, 3 H, Pyran)	98–100/0.08
40	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (238.3)	Ber. 70.56 Gef. 70.49	10.15 10.05		1705 (kap.)	(D ₆ Aceton) 0.60–1.10 (t, 3 H, CH ₃), 1.18–2.21 (m, 14 H, aliph. H, Pyran), 2.30–2.90 (m, 4 aliph. H), 3.15–4.20 (m, 3 H, Pyran)	124–128/0.08
41	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ (254.4)	Ber. 70.83 Gef. 70.39	10.30 10.37		1705 (kap.)	(D ₆ Aceton) 0.60–1.10 (t, 3 H, CH ₃), 1.15–2.19 (m, 16 H, aliph. H, Pyran), 2.30–2.90 (m, 4 aliph. H), 3.15–4.20 (m, 3 H, Pyran)	135–138/0.08
42	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ (246.3)	Ber. 73.14 Gef. 72.93	7.37 7.31		1640 1705 (kap.)	(CDCl ₃) 1.37–2.08 (m, 6 H, 3, 4, 5-H Pyran), 2.80–4.40 (m, 7 H, 2, 6-H Pyran, aliph. H), 7.12–7.59 (m, 3 arom. H), 7.80–8.07 (m, 2 arom. H)	160–162/0.03

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N	IR (C=O) cm ⁻¹	¹ H-NMR (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
43	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. 65.19 Gef. 65.00	8.75 8.69		1710 (kap.)	(CDCl ₃) 1.41–2.00 (m, 4H, 4, 5-H Pyran), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 2.50–2.93 (m, 5H, 3-H Pyran, aliph. H), 3.14–4.25 (m, 4H, 2, 6-H Pyran)	108–112/0.08
44	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198.2)	Ber. 67.70 Gef. 66.09	9.15 9.20		1710 (kap.)	(CDCl ₃) 0.86–1.23 (m, 3H, CH ₃), 1.45–2.00 (m, 4H, 4, 5-H Pyran), 2.15–2.90 (m, 7H, 3-H Pyran, aliph. H), 3.14–4.21 (m, 4H, 2, 6-H Pyran)	120–125/0.05
45	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.3)	Ber. 69.96 Gef. 70.32	10.06 9.86		1705 (kap.)	(CDCl ₃) 0.68–1.03 (m, 3H, CH ₃), 1.03–2.02 (m, 12H, aliph. H, 4, 5-H Pyran), 2.22–2.83 (m, 5H, 3-H Pyran, aliph. H), 3.13–4.22 (m, 4H, 2, 6-H Pyran)	150–155/0.04
46	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ (254.4)	Ber. 70.83 Gef. 69.60	10.30 10.33		1710 (kap.)	(CDCl ₃) 0.68–1.08 (m, 3H, CH ₃), 1.08–2.07 (m, 14H, 4, 5-H Pyran, aliph. H), 2.26–2.80 (m, 5H, 3-H Pyran, aliph. H), 3.13–4.24 (m, 4H, 2, 6-H Pyran)	140–153/0.04
47	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ (246.3)	Ber. 73.15 Gef. 72.94	7.37 7.60		1700 (kap.)	(CDCl ₃) 1.26–2.25 (m, 4H, 4, 5-H Pyran), 2.42–4.25 (m, 9H, 2, 3, 6-H Pyran), 7.14–8.08 (m, 5 arom. H)	175–185/0.1 30 (Isopropyl-alkohol)
48	C ₁₃ H ₁₅ NO (201.3)	Ber. 77.57 Gef. 77.31	7.51 7.54	6.96 7.01		(CDCl ₃) 3.27 (s, 3H, CH ₃ O), 3.52 (s, 3H, CH ₃), 4.37 (s, 2H, OCH ₂), 6.03–6.23 (m, 2H, AB-Syst., Pyrrol), 7.30 (s, 5 arom. H)	96–98/0.1
49	C ₁₂ H ₂₁ NO (195.3)	Ber. 73.80 Gef. 73.56	10.84 11.09	7.17 7.43		(CDCl ₃) 0.67–1.74 (m, 7 aliph. H), 1.23 (t, J = 7 Hz, 3 aliph. H), 2.57 (q, J = 7 Hz, 2 aliph. H), 3.40 (t, J = 6 Hz, 2H, CH ₂ O), 3.50 (s, 3H, CH ₃ , CH ₃ N), 4.40 (s, 2H, OCH ₂), 5.73–6.07 (2 d, 2H, AB-Syst., Pyrrol)	66–68/0.05
50	C ₁₁ H ₁₇ NO (179.2)	Ber. 73.30 Gef. 72.61	9.56 9.49	7.81 7.75	1440 (kap.)	(CDCl ₃) 1.38–2.01 (m, 6H, 3, 4, 5-H Pyran), 2.10–2.20 (s, 3H, CH ₃), 3.32–3.52 (m, 3H, NCH ₃), 3.52–4.68 (m, 2H, 6-H Pyran), 4.68–4.97 (m, 1H, 2-H Pyran), 5.69–6.11 (m, 2H, Pyrrol)	88–92/0.4

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N	IR (C=O) cm ⁻¹	¹ H-NMR (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
51	C ₁₅ H ₂₅ NO (235.4)	Ber. 76.54	10.70	6.95	1435 (kap.)	(D ₆ OAceton) 0.60–2.00 (m, 15H, 3, 4, 5-H Pyran, aliphatic H), 2.15–2.59 (m, 2 aliphatic H), 3.12–3.41 (m, 3H, NCH ₃), 3.41–4.25 (m, 2H, 6-H Pyran), 4.60–4.89 (m, 1H, 2-H Pyran), 5.49–5.90 (m, 2H, Pyrrol)	110–115/0.1
		Gef. 76.39	10.59	6.00			
52	C ₂₁ H ₂₁ NO (303.4)	Ber. 83.13	6.98	4.62	1495 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.07–2.71 (m, 6H, 3, 4, 5-H Pyran), 2.92–4.13 (m, 3H, 2, 6-H Pyran), 5.96–6.52 (m, 2H, Pyrrol), 6.09–8.03 (m, 10 aromatic H)	130 (Isopropyl- alkohol)
		Gef. 82.90	6.90	4.57			
53	C ₁₂ H ₁₉ NO (193.3)	Ber. 74.57	9.91	7.25	1510 (kap.)	(CDCl ₃) 0.99–1.40 (t, 3H, CH ₃), 1.40–2.11 (m, 4H, 4, 5-H Pyran), 2.24–2.78 (m, 2 aliphatic H), 2.96–4.14 (m, 8H, NCH ₃ , 2, 3, 6-H Pyran), 5.75 (s, 2H, Pyrrol)	110–120/0.08
		Gef. 74.51	9.99	7.19			
54	C ₁₅ H ₂₅ NO (235.2)	Ber. 76.59	10.71	5.95	1450 (kap.)	(CDCl ₃) 0.79–1.08 (m, 3H, CH ₃), 1.08–2.01 (m, 10H, 4, 5-H Pyran, aliphatic H), 2.01–2.67 (m, 2 aliphatic H), 2.90–4.21 (m, 8H, NCH ₃ , 2, 3, 6-H Pyran), 5.72 (s, 2H, Pyrrol)	135–140/0.1
		Gef. 76.43	10.64	6.03			
55	C ₁₁ H ₁₉ NO (241.3)	Ber. 79.63	7.94	5.80	1510 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.50–2.13 (m, 4H, 4, 5-H Pyran), 2.57–4.33 (m, 8H, NCH ₃ , 2, 3, 6-H Pyran), 5.91–6.21 (m, 2 aliphatic H), 7.16–7.48 (m, 5 aromatic H)	96 (Isopropyl- alkohol)
		Gef. 79.09	7.69	5.76			
56	C ₁₇ H ₂₁ NO (255.4)	Ber. 79.96	8.29		1500 (kap.)	(CDCl ₃) 0.84–1.26 (t, 3H, CH ₃), 1.26–2.03 (m, 4H, 4, 5-H Pyran), 2.03–2.87 (m, 3H, aliphatic H, Pyran), 2.87–4.09 (m, 4H, 2, 5-H Pyran), 5.94 (s, 2 aliphatic H), 7.00–7.51 (m, 5 aromatic H)	138–140/0.05
		Gef. 79.62	8.27				
57	C ₂₀ H ₂₇ NO (297.4)	Ber. 80.76	8.15		1505 (kap.)	(CDCl ₃) 0.60–0.94 (m, 3H, CH ₃), 0.94–2.02 (m, 10H, aliphatic H, 4, 5-H Pyran), 2.02–2.73 (m, 3H, aliphatic H, 3-H Pyran), 2.82–4.03 (m, 4H, 2, 6-H Pyran), 5.92 (s, 2H, Pyrrol), 6.70–7.51 (m, 5 aromatic H)	145–150/0.05
		Gef. 80.50	8.11				
58	C ₂₁ H ₂₁ NO (303.4)	Ber. 83.13	6.98		1495 (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.34–2.06 (m, 4H, 4, 5-H Pyran), 2.38–3.00 (m, 1H, 3-H Pyran), 3.00–4.10 (m, 4H, 2, 6-H Pyran), 6.02–6.48 (m, 2H, Pyrrol), 6.95–7.45 (m, 10 aromatic H)	110 (Isopropyl- alkohol)
		Gef. 82.89	7.05				

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N	IR (C=O) cm ⁻¹	¹ H-NMR (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)
59	C ₇ H ₁₀ O ₂ (162.2)	Ber. 66.65 Gef. 66.72	7.99 8.20		1695 (CO) 1640 (C=C) (kap.)	(CDCl ₃) 2.00 (s, 3H, CH ₃), 2.18–2.67 (m, 4H), 3.85 (s, 3H, OCH ₃)	45–47/0.4 ¹⁰
60	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (188.2)	Ber. 76.57 Gef. 76.68	6.43 6.62		1685 (CO) 1600 (C=C) (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 2.37–2.97 (m, 4H), 4.03 (s, 3H, OCH ₃), 7.23–8.03 (m, 5H, Phenyl)	110–113/0.3 44–45 (Methanol) 48–49/0.5
61	C ₉ H ₁₄ O ₂ (154.2)	Ber. 70.10 Gef. 70.36	9.15 9.24		1695 (CO) 1640 (CO) (kap.)	(CDCl ₃) 1.22 (d, 6H, (CH ₃) ₂ C, J = 6 Hz), 2.00 (s, 3H, CH ₃), 2.18–2.63 (m, 4H), 4.80 (sept., J = 6 Hz, 1H, CH)	46–48 (Methanol)
62	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (216.3)	Ber. 77.75 Gef. 77.55	7.46 7.64		1685 (CO) 1600 (C=C) (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.28 (d, J = 6 Hz, 6H, (CH ₃) ₂ C), 2.37–2.97 (m, 4H), 5.27 (sept., J = 6 Hz, 1H), 7.27–8.20 (m, 5H, Phenyl)	58–59/0.25
63	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (168.2)	Ber. 71.39 Gef. 71.19	9.59 9.55		1695 (CO) 1640 (C=C) (kap.)	(CDCl ₃) 0.56–1.57 (m, 7H, C ₃ H ₇), 1.73 (s, 3H, CH ₃), 1.90–2.37 (m, 4H), 3.87 (t, J = 6 Hz, 2H, CH ₂ –O)	128–131/0.05 33–34.5 (Methanol)
64	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (230.3)	Ber. 78.23 Gef. 77.99	7.88 7.55		1685 (CO) 1600 (C=C) (CHCl ₃)	(CDCl ₃) 1.38–1.95 (m, 7H, C ₃ H ₇), 2.37–2.97 (m, 4H), 4.33 (t, J = 6 Hz, 2H, CH ₂ –O), 7.20–8.03 (m, 5H, Phenyl)	124–125/0.1
65	C ₁₅ H ₂₂ O ₂ (234.3)	Ber. 76.88 Gef. 76.84	9.47 9.42		1695 (CO) (kap.)	(CDCl ₃) 0.70–1.08 (t, 3H, CH ₃), 1.10–1.55 (m, 6H, Pyran), 1.65–2.80 (m, 10H, Pyran), 4.60–5.05 (m, 2H, 2, 5-H Pyran), 6.34–6.55 (d, 1H, 6-H Pyran)	125–127/0.08
66	C ₁₅ H ₂₄ O ₂ (236.3)	Ber. 76.22 Gef. 76.10	10.23 10.11		1704 1190 (C–O–C) (kap.)	(CDCl ₃) 0.55–1.03 (m, 3H, CH ₃), 1.05–2.68 (m, 18H, 3, 4, 5-H Pyran + 4, 5-H Cyclop.), 3.00–4.20 (m, 2H, 6-H Pyran), 4.22–4.55 (t, 1H, 2-H Pyran)	125–130/0.1
67	C ₁₅ H ₂₄ O ₂ (236.3)	Ber. 76.22 Gef. 76.14	10.23 10.05		1700 (CO) 1640 (C=C) 1100 (C–O–C) (kap.)	¹³ C-NMR: (C ₆ D ₆) 207.32 (C=O), 170.75 (C=C–C=O), 140.39 (C=C), 70.53 (C–O)	

- 1) XXVII. Mittel.: H. Stetter und W. Schlenker, *Tetrahedron Lett.* **21**, 3479 (1980).
- 2) H. Stetter und J. Nienhaus, *Chem. Ber.* **113**, 979 (1980).
- 3) ^{3a)} A. Fairbourne, G. P. Gibson und D. W. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1931**, 456. – ^{3b)} A. Grün und F. Bockisch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 3471 (1908). – ^{3c)} S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, 1746 (1935). – ^{3d)} L. F. Hatsch und S. S. Nesbitt, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 39 (1945).
- 4) G. F. Hennion und F. D. Kupiecki, *J. Org. Chem.* **18**, 1608 (1953).
- 5) ^{5a)} R. C. Schultz, *Kunststoffe* **47**, 303 (1957). – ^{5b)} Acrolein, Herausg. C. W. Smith, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1975. – ^{5c)} R. Paul, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **53**, 149 (1933). – ^{5d)} J. Cologue und P. Jeltsch, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 1288.
- 6) C. Paal und L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18**, 3617, 2254 (1885).
- 7) Pfizer Inc (Erf. Ch. R. Stephens jr., A. Tores), US-Pat. 3.628.970 (21. Dez. 1971) [*Chem. Abstr.* **76**, P 152329 (1972)].
- 8) H. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75**, 455 (1942).
- 9) H. Stetter und H. Kuhlmann, *Synthesis* **1975**, 379.
- 10) M. A. Gianturco und P. Friedel, *Tetrahedron* **19**, 2047 (1963).

[182/80]