

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXIX¹⁾

Neue Methode zur Darstellung symmetrischer 1,4-Diketone

Hermann Stetter* und Hans-Jürgen Bender

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

Eingegangen am 12. August 1980

Phenyl-vinyl-sulfon reagiert unter Thiazoliumsals-Katalyse mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden in einem dreistufigen Additions-Eliminierungs-Mechanismus zu 1,4-Diketonen (1–3) und dem 1,4-Disulfon (23). Bei Verwendung von Divinyl-sulfon werden in guter Ausbeute die entsprechenden 1,4-Diketone (1–22) erhalten.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXIX¹⁾

A New Preparation of Symmetric 1,4-Diketones

Thiazolium salt-catalysed addition of aliphatic, aromatic, and heterocyclic aldehydes to phenyl vinyl sulfone yields in a three-step addition-elimination mechanism 1,4-diketones (1–3) and 1,4-disulfone (23). The analogous reaction with divinyl sulfone leads in good yields to the corresponding 1,4-diketones (1–22).

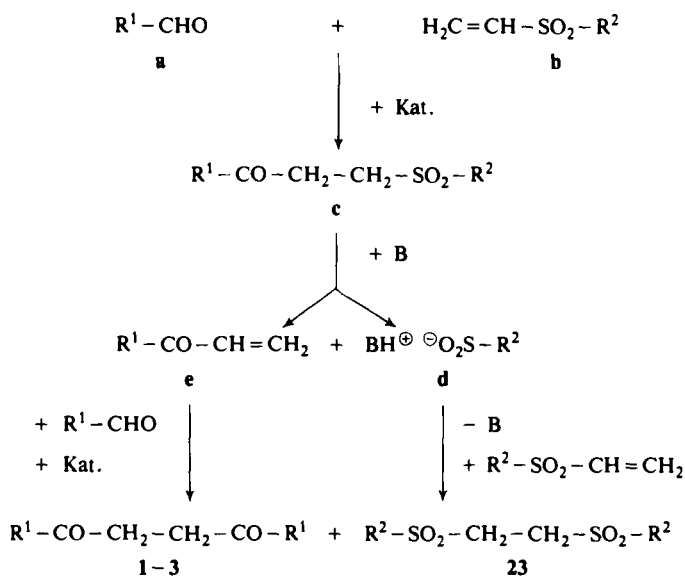
Die thiazoliumsals-katalysierte Addition von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen läßt sich auch auf α,β -ungesättigte Sulfone übertragen²⁾. Hierbei wird jedoch nicht das nach primärer Addition zu erwartende γ -Ketosulfon, sondern ein Gemisch aus 1,4-Diketon und 1,4-Disulfon nebeneinander isoliert. Wir nehmen hier die Spaltung des γ -Ketosulfons (c) in Sulfinat (d) und Vinylketon (e) an. An dieses Vinylketon addiert sich ein weiteres Molekül a zum symmetrischen 1,4-Diketon (1–3), das schließlich auch isoliert werden kann. Das Sulfinat-Ion hingegen bildet mit noch unverbrauchtem Vinylsulfon (b) das ebenfalls isolierbare 1,4-Disulfon (23).

Im Schema 1 sind die Ergebnisse für die Reaktion von Aldehyden mit Phenyl-vinyl-sulfon zusammengefaßt. Der skizzierte Reaktionsweg ist auch bei der Reaktion des käuflichen Divinyl-sulfons mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden anzunehmen. Hierbei bietet sich einmal der Vorteil der leichten Abtrennbarkeit der Sulfonkomponente und zum anderen wegen der Reaktionsbereitschaft beider Doppelbindungen der Einsatz geringerer Mengen an ungesättigtem Sulfon an.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

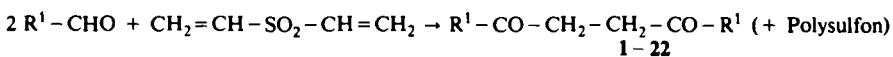
Chem. Ber. 114 (1981)

Schema 1



	R ¹	R ²	Ausb. (%) 1,4-Diketon	Ausb. (%) Disulfon 23
1	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	47	66
2	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	46	71
3	n-C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅	49	72

Schema 2



	R ¹	Ausb. (%)	R ¹	Ausb. (%)	
1	n-C ₃ H ₇	42	12	C ₄ H ₃ S	48
2	n-C ₄ H ₉	55	13	3-Cl-C ₆ H ₄	40
3	n-C ₅ H ₁₁	53	14	4-Cl-C ₆ H ₄	36
4	n-C ₆ H ₁₃	63	15	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	39
5	n-C ₇ H ₁₅	61	16	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	35
6	n-C ₈ H ₁₇	49	17	(CH ₃) ₂ C=CH	25
7	n-C ₉ H ₁₉	42	18	Phth-CH ₂ -CH ₂	69
8	n-C ₁₀ H ₂₁	69	19	4-Phth-C ₆ H ₄	49
9	n-C ₁₁ H ₂₃	57	20	Phth-CH ₂	68
10	C ₆ H ₅ O	75	21	(C ₆ H ₅) ₂ C=CH	52
11	C ₆ H ₅	46	22	H ₃ CO ₂ C-CH ₂ CH ₂	38

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert. Das Divinylsulfon der Firma Aldrich wurde frisch destilliert in die Reaktionen eingesetzt. Ethanol wurde nach der Phthalestermethode mit Natriumethylat getrocknet. Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-chlorid³⁾ (Kat. 1), für die Reaktionen aromatischer und heterocyclischer Aldehyde 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethylthiazolium-iodid⁴⁾ (Kat. 2) verwendet.

Tab. 1. Darstellung der 1,4-Diketone 1–3 (durch Addition an Phenyl-vinyl-sulfon)

Aldehyd (mmol)	Phenyl-vinyl-sulfon (mmol)	Kat. (mmol)	Na-Acetat (mmol)	Ethanol (ml)	Darst. Aufarb.	Produkt	Ausb. (%)
n-Butanal (300)	200	1 20	60	250	3 C	1 4,7-Decandion	47 ⁵⁾
n-Pentanal (300)	200	1 20	60	250	3 C	2 5,8-Dodecandion	46 ⁶⁾
n-Hexanal (300)	200	1 20	60	250	3 C	3 6,9-Tetradecandion	49 ⁷⁾

Allgemeine Vorschriften

Darstellung 1: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Gasableitungsrohr sowie Rückflußkühler mit Calciumchloridtrockenrohr werden Natriumacetat, Katalysator und Aldehyd in Ethanol zusammengegeben. Man erwärmt in schwachem Stickstoffstrom auf 80°C Badtemp. und tropft dann in 3 h Divinyl-sulfon in Ethanol zu. Man kocht so dann weitere 12 h unter Rückfluß und arbeitet nach einer der unten angegebenen Methoden auf.

Aufarbeitung A: Die Reaktionslösung wird mit Hilfe einer Filtriereinrichtung in der Wärme von Feststoffen befreit, diese werden mit Chloroform extrahiert. Das Filtrat sowie die aus der Extraktion erhaltene Chloroformphase werden gemeinsam i. Wasserstrahlvak. eingengt und der Rückstand in 200 ml Chloroform aufgenommen. Die Chloroformphase wird dann mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Die wäßr. Phasen werden mit Chloroform nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Darstellung 2: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Anschützaufsatz, zwei Tropftrichtern mit Druckausgleich und Gasableitungsrohr sowie Rückflußkühler mit Calciumchloridtrockenrohr werden Natriumacetat und Katalysator in Ethanol zusammengegeben. Man erwärmt im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C Badtemp. und tropft dann Aldehyd und Divinyl-sulfon aus verschiedenen Tropftrichtern innerhalb von 3 h so zu, daß immer ein geringer Überschuß an Aldehyd in der Lösung vorliegt. Man kocht dann weitere 12 h unter Rückfluß und arbeitet nach einer der angegebenen Methoden auf.

Aufarbeitung B: Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemp. abkühlen, filtriert von Feststoffen ab und extrahiert diese mehrfach mit Chloroform. Das Filtrat schüttet man auf 200 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung und extrahiert mehrfach mit Chloroform. Die vereinigten Extrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet. Man destilliert dann das Lösungsmittel ab.

Tab. 2. Darstellung der 1,4-Diketone 1–22 (durch Addition an Divinyl-sulfon)

Aldehyd ^{a)} (mmol)	Divinyl-sulfon (mmol)	Kat. (mmol)	Na-Acetat (mmol)	Ethanol (ml)	Darstellung Aufarbeitung	Produkt	Ausb. (%)
n-Butanal 300	100	1 20	60	250	2 B	1 4,7-Decandion	42
n-Pentanal 300	100	1 20	60	250	2 B	2 5,8-Dodecandion	55
n-Hexanal 300	100	1 20	60	250	2 B	3 6,9-Tetradecandion	53
n-Heptanal 300	100	1 20	60	250	2 B	4 7,10-Hexadecandion	63 ⁸⁾
n-Octanal 300	100	1 20	60	250	2 B	5 8,11-Octadecandion	61
n-Nonanal 100	50	1 20	60	200	2 B	6 9,12-Eicosandion	49
n-Decanal 100	50	1 20	60	200	2 B	7 10,13-Docosandion	42
n-Undecanal 100	50	1 20	60	200	2 B	8 11,14-Tetracosandion	69
n-Dodecanal 100	50	1 20	60	200	2 B	9 12,15-Hexacosandion	57
FCA 200	100	2 20	60	200	1 A	10 1,4-Di(2-furyl)-1,4-butandion	75 ⁹⁾
BA 200	100	2 20	60	200	1 A	11 1,4-Diphenyl-1,4-butandion	46 ¹⁰⁾
TCA 200	100	2 20	60	200	1 A	12 1,4-Di(2-thienyl)-1,4-butandion	48 ¹¹⁾
3-CBA 200	100	2 20	60	200	1 A	13 1,4-Bis(3-chlorphenyl)-1,4-butandion	40
4-CBA 200	100	2 20	60	200	1 A	14 1,4-Bis(4-chlorphenyl)-1,4-butandion	36 ¹²⁾
3-MBA 200	100	2 20	60	200	1 A	15 1,4-Bis(3-methylphenyl)-1,4-butandion	39

Tab. 2 (Fortsetzung)

Aldehyd ^{a)} (mmol)	Divinyl-sulfon (mmol)	Kat. (mmol)	Na-Acetat (mmol)	Ethanol (ml)	Darstellung Aufarbeitung	Produkt	Ausb. (%)
4-MBA 200	100	2	60	200	1 A	16 1,4-Bis(4-methylphenyl)-1,4-butan-dion	35 ⁽¹³⁾
DMA 300	100	1 20	60	200	2 B	17 2,9-Dimethyl-2,8-decadien-4,7-dion	25
Phth-P 100	75	1 10	30	300	1 A	18 1,8-Bis(phthalimido)-3,6-octandion	69
Phth-B 100	75	1 10	30	300	1 A	19 1,4-Bis(4-phthalimidophenyl)-1,4-butan-dion	49
Phth-A 100	75	1 10	30	300	1 A	20 1,6-Bis(phthalimido)-2,5-hexandion	68
DPA 50	50	1 10	30	200	1 A	21 1,1,8,8-Tetra-phenyl-1,7-octadien-3,6-dion	52
BMA 100	75	1 10	30	200	2 B	22 4,7-Dioxosebacinsäure-dimethylester	38 ⁽¹⁴⁾

a) Erklärung der Abkürzungen: FCA = 2-Furancarbaldehyd; BA = Benzaldehyd; TCA = 2-Thiophencarbaldehyd; 3-CBA = 3-Chlorbenzaldehyd; 4-CBA = 4-Chlorbenzaldehyd; 3-MBA = 3-Methylbenzaldehyd; 4-MBA = 4-Methylbenzaldehyd; DMA = 3,3-Dimethylacrolein; Phth-P = 3-Phthalimidopropionaldehyd; Phth-B = 4-Phthalimidobenzaldehyd; Phth-A = 2-Phthalimidoacetaldehyd; DPA = 3,3-Diphenylacrolein, BMA = Bernsteinsäure-methylester-aldehyd.

Tab. 3. Verbrennungsanalysen, spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen 1–22

Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C)/Torr
1 C ₁₀ H ₁₈ O ₂ (170.2)	Ber. 70.55 10.66 Gef. 70.61 10.70	(CHCl ₃) 1710 (CO)	(CDCl ₃) 0.68–1.02 (t, 6H, 2CH ₃), 1.25–1.80 (m, 4H, 2CH ₂), 2.25–2.58 (m, 4H, 2CH ₂), 2.60 (m, 4H, 2CH ₂)	110–115/7
2 C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (198.3)	Ber. 72.68 11.18 Gef. 72.56 11.19	(CHCl ₃) 1705 (CO)	(CDCl ₃) 0.70–1.70 (m, 14H, 2C ₃ H ₇), 2.25–2.60 (m, 4H, 2CH ₂), 2.64 (m, 4H, 2CH ₂)	75/0.3
3 C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (226.3)	Ber. 74.28 11.57 Gef. 74.08 11.50	(CHCl ₃) 1705 (CO)	(CDCl ₃) 0.70–1.70 (m, 18H, 2C ₄ H ₉), 2.20–2.60 (m, 4H, 2CH ₂), 2.64 (m, 4H, 2CH ₂)	98/0.3
4 C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4)	Ber. 75.53 11.89 Gef. 75.35 11.89	(CHCl ₃) 1702 (CO)	(CDCl ₃) 0.70–1.70 (m, 22H, 2C ₅ H ₁₁), 2.20–2.58 (m, 4H, 2CH ₂), 2.68 (m, 4H, 2CH ₂)	68a)
5 C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (282.5)	Ber. 76.54 12.13 Gef. 76.39 12.16	(CHCl ₃) 1700 (CO)	(CDCl ₃) 0.70–1.80 (m, 26H, 2C ₆ H ₁₃), 2.20–2.62 (m, 4H, 2CH ₂), 2.65 (m, 4H, 2CH ₂)	73a)
6 C ₂₀ H ₃₈ O ₂ (310.5)	Ber. 77.36 12.33 Gef. 77.06 12.59	(CHCl ₃) 1705 (CO)	(CDCl ₃) 0.70–1.50 (m, 30H, 2C ₇ H ₁₅), 2.30–2.65 (m, 4H, 2CH ₂), 2.68 (m, 4H, 2CH ₂)	77–79a)
7 C ₂₂ H ₄₂ O ₂ (338.6)	Ber. 78.04 12.50 Gef. 77.86 12.33	(CHCl ₃) 1702 (CO)	(CDCl ₃) 0.70–1.50 (m, 34H, 2C ₈ H ₁₇), 2.30–2.65 (m, 4H, 2CH ₂), 2.65 (m, 4H, 2CH ₂)	78–80a)
8 C ₂₄ H ₄₆ O ₂ (366.6)	Ber. 78.62 12.65 Gef. 78.51 12.75	(CHCl ₃) 1705 (CO)	(CDCl ₃) 0.70–1.50 (m, 38H, 2C ₉ H ₁₉), 2.30–2.65 (m, 4H, 2CH ₂), 2.65 (m, 4H, 2CH ₂)	81–83a)
9 C ₂₆ H ₅₀ O ₂ (394.7)	Ber. 79.12 12.77 Gef. 78.91 12.51	(CHCl ₃) 1700 (CO)	(CDCl ₃) 0.70–1.50 (m, 42H, 2C ₁₀ H ₂₁), 2.30–2.63 (m, 4H, 2CH ₂), 2.65 (m, 4H, 2CH ₂)	82–84a)
10 C ₁₂ H ₁₀ O ₄ (218.20)	Ber. 66.05 4.62 Gef. 65.92 4.82	(KBr) 1653 (CO)	(CDCl ₃) 3.22 (m, 4H, 2CH ₂), 6.40–6.60 (m, 2H, Furan), 7.13–7.28 (m, 2H Furan), 7.50–7.68 (m, 2H, Furan)	131 b)
11 C ₁₆ H ₁₄ O ₂ (238.3)	Ber. 80.65 5.92 Gef. 80.37 5.97	(KBr) 1678 (CO)	(CDCl ₃) 3.42 (m, 4H, 2CH ₂), 7.18–7.62 (m, 6H, Phenyl), 7.85–8.10 (m, 4H, Phenyl)	143–145b)
12 C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₂ (250.3)	Ber. 57.57 4.03 Gef. 57.38 3.90	(KBr) 1642 (CO)	(CDCl ₃) 3.38 (m, 4H, 2CH ₂), 6.95–7.18 (m, 2H, Thiophen), 7.50–7.80 (m, 4H, Thiophen)	130–131b)
13 C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ (307.2)	Ber. 62.56 3.94 Gef. 62.33 3.76	(KBr) 1672 (CO)	(CDCl ₃) 3.38 (m, 4H, 2CH ₂), 7.22–7.45 (m, 4H, Phenyl), 7.75–7.92 (m, 4H, Phenyl)	142–143b)
14 C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ (307.2)	Ber. 62.56 3.94 Gef. 62.58 3.91	(KBr) 1667 (CO)	(CDCl ₃) 3.35 (m, 4H, 2CH ₂), 7.18–7.25 (m, 4H, Phenyl), 7.75–7.96 (m, 4H, Phenyl)	149–150b)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse)	Analyse		IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C)/Torr
	C	H			
15 C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266.3)	Ber. 81.17 Gef. 80.94	6.81 6.81	(KBr) 1663 (CO)	(CDCl ₃) 2.41 (s, 6H, CH ₃), 3.40 (m, 4H, 2CH ₂), 7.28–7.43 (m, 4H, Phenyl), 7.75–7.90 (m, 4H, Phenyl)	124–126 ^{b)}
16 C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266.3)	Ber. 81.17 Gef. 81.31	6.81 6.72	(KBr) 1664 (CO)	(CDCl ₃) 2.38 (s, 6H, 2CH ₃), 3.35 (m, 4H, 2CH ₂), 7.05–7.15 (m, 4H, Phenyl), 7.75–7.92 (m, 4H, Phenyl)	158–160 ^{b)}
17 C ₁₂ H ₁₈ O ₂ (194.3)	Ber. 74.19 Gef. 74.01	9.34 9.20	(CHCl ₃) 1620 (C=C) 1680 (C=O)	(CDCl ₃) 1.90 (s, 6H, 2CH ₃), 2.18 (s, 6H, 2CH ₃), 2.75 (m, 4H, 2CH ₂), 6.00–6.20 (m, 2H, Olefin)	90–95/0.2
18 C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆ (432.4)	Ber. 66.66 Gef. 66.35	4.66 4.73	(KBr) 1710 (CO) 1770 (CO)	d)	212–215 ^{c)}
19 C ₃₃ H ₃₀ N ₂ O ₆ (528.5)	Ber. 72.72 Gef. 72.50	3.81 3.60	(KBr) 1705 (CO) 1715 (CO)	d)	202 ^{c)}
20 C ₂₇ H ₁₆ N ₂ O ₆ (404.4)	Ber. 65.34 Gef. 65.18	3.99 3.93	(KBr) 1700 (CO) 1750 (CO)	d)	242–244 ^{c)}
21 C ₃₂ H ₂₆ O ₂ (442.5)	Ber. 86.85 Gef. 86.64	5.92 6.07	(KBr) 1640 (C=C) 1685 (C=O)	(CDCl ₃) 2.55 (m, 4H, 2CH ₃), 6.64 (m, 2H, Olefin), 7.30 (m, 20H, Phenyl)	110–112 ^{b)}
22 C ₁₂ H ₁₈ O ₆ (258.3)	Ber. 55.80 Gef. 55.56	7.02 6.88	(KBr) 1695 (C=O) 1724 (COO)	(CDCl ₃) 2.25–2.90 (m, 8H, 4CH ₃), 2.67 (m, 4H, 2CH ₂), 3.55 (2s, 6H, 2CH ₃)	98 ^{b)}

a) Aus n-Hexan. – b) Aus Ethanol. – c) Aus Ethanol/Chloroform (1:2). – d) Die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren ist wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht möglich.

Darstellung 3: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich sowie Rückflußkühler mit Calciumchloridtrockenrohr werden Natriumacetat, Katalysator und Phenylvinyl-sulfon in Ethanol zusammengegeben. Man erwärmt unter Rühren in gelindem Stickstoffstrom auf 80 °C Badtemp. und tropft dann in 3 h den Aldehyd zu. Nach weiteren 12 h bei 80 °C im Stickstoffstrom wird nach einer der angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Aufarbeitung C: Man kühlt die Reaktionslösung auf Raumtemp. ab, saugt scharf ab und erhält zunächst das 1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethan (**23**, Schmp. 175 °C, Lit.¹⁵⁾). Die Mutterlauge wird eingeeengt, in Chloroform aufgenommen, mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach dem Entfernen des Lösungsmittels destilliert.

-
- ¹⁾ XXVIII. Mitteil.: *H. Stetter, K.-H. Mohrmann und W. Schlenker*, Chem. Ber. **114**, 581 (1981).
 - ²⁾ *H. Stetter und H.-J. Bender*, Angew. Chem. **90**, 130 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 131 (1978).
 - ³⁾ *H. Stetter und H. Kuhlmann*, Synthesis **1975**, 379.
 - ⁴⁾ *H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt und W. Schlenker*, Chem. Ber. **110**, 1007 (1977).
 - ⁵⁾ *W. B. Sudweeks*, J. Org. Chem. **40**, 1131 (1975).
 - ⁶⁾ *S. Yashihiko, I. Hashimoto und M. Ryang*, J. Org. Chem. **33**, 2159 (1968).
 - ⁷⁾ *G. Hooz und D. M. Gunn*, Chem. Commun. **1969**, 139.
 - ⁸⁾ *M. Larcheveque, G. Valette und T. Cuvigny*, Synthesis **1975**, 256.
 - ⁹⁾ *E. Niwa*, Chem. Ber. **102**, 1443 (1969).
 - ¹⁰⁾ *M. Scheidt und L. Knorr*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1168 (1894).
 - ¹¹⁾ *D. C. Owsley, M. G. Nelke und J. J. Bloomfield*, J. Org. Chem. **38**, 901 (1973).
 - ¹²⁾ *E. Lutz*, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1306 (1923).
 - ¹³⁾ *H. Limprecht*, Liebigs Ann. Chem. **312**, 115 (1900).
 - ¹⁴⁾ *E. A. Kehrler und E. Hofacker*, Liebigs Ann. Chem. **294**, 165, 176 (1896).
 - ¹⁵⁾ *H. Gilman und N. J. Beaber*, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1451 (1925).

[268/80]