

Chem. Ber. 114, 2479–2490 (1981)

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXII¹⁾**Synthesen und Reaktionen von 1,4-Diketoketalen,
1,4,8-Triketonen und 1,4,9-Triketonen***Hermann Stetter** und *Alfred Mertens*Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 12. Dezember 1980

Thiazoliumsalz-katalysierte Additionen von Aldehyden an die Vinylketone **4–6**, **47** führen zu 1,4-Diketoketalen **7–13**, 1,4,8-Triketonen **14–23** und 1,4,9-Triketonen **48–51**. Die Vinylketone entstehen durch Pyrolyse aus den Norbornenderivaten **1–3**, **46**, die durch metallorganische Synthesen dargestellt werden. Die 1,4,8-Triketone reagieren mit Hydrazin zu 5,6,7,8-Tetrahydrocinnolin **24–32**. Die cyclisierende Aldolreaktion führt bei den 1,4-Diketoketalen zu Cyclopentenonderivaten **33–36**, bei den 1,4,8-Triketonen zu Cyclohexenonderivaten **37–43**.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXXII¹⁾**Syntheses and Reactions of 1,4-Dioxo Ketals, 1,4,8-Triketones, and 1,4,9-Triketones**

Thiazolium salt catalyzed additions of aldehydes to the vinyl ketones **4–6**, **47** lead to 1,4-dioxo ketals **7–13**, 1,4,8-triketones **14–23**, and 1,4,9-triketones **48–51**. The vinylketones are obtained by pyrolysis of the norbornene derivatives **1–3**, **46**, which were synthesized by metal organic reactions. The 1,4,8-triketones react with hydrazine to give 5,6,7,8-tetrahydrocinnolines **24–32**. The aldol reaction of the 1,4-dioxo ketals leads to cyclopentenone derivatives **33–36**, the reaction of 1,4,8-triketones to cyclohexenone derivatives **37–43**.

In der XIII.²⁾ und XX.³⁾ Mitteilung berichteten wir über die Darstellung von 1,4,7-Triketonen.

Zur Herstellung der 1,4-Diketoketale **7–13** und der 1,4,8-Triketone **14–23** suchten wir zunächst nach einem einfachen Syntheseweg für die Michael-Systeme **4–6**. Durch Ausnutzung der von *Stowell*⁴⁾ vorgeschlagenen Umsetzung von Säurechloriden mit Grignard-Ketalen konnten wir die Ausbeute der Vinylketone **4–6** gegenüber den Literaturverfahren^{5,6)} wesentlich verbessern.

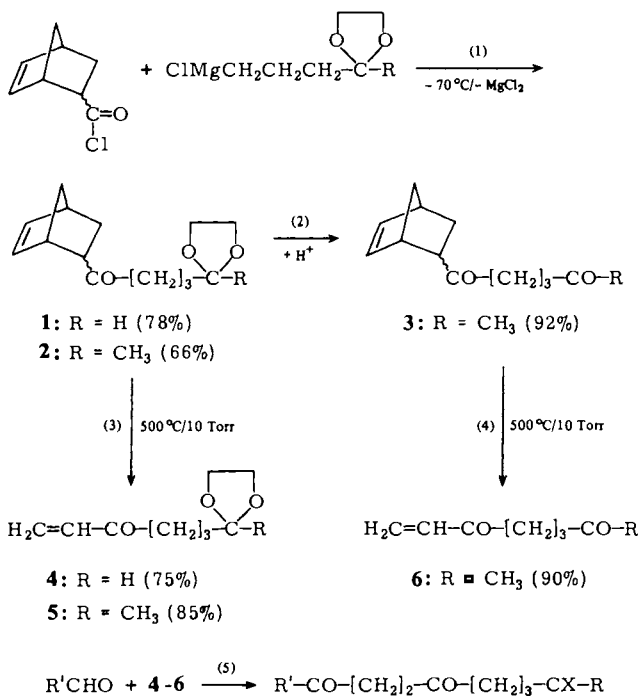
Die Halogenverbindungen für die Grignardierung sind für R = CH₃ aus käuflichem 2-(3-Chlorpropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan und für R = H nach *Forbes* et al.⁶⁾ zu gewinnen. Durch Einsatz des Norbornensäurechlorids⁷⁾ konnten wir gleichzeitig die Doppelbindung in geschützter Form einführen. Das Norbornensäurechlorid sowie die Norbornenderivate **1–3** fallen als *endo/exo*-Isomere an. Die Retro-Diels-Alder-Spaltung der Isomeren **1–3** unter den üblichen Pyrolysebedingungen (500°C/10 Torr) führt zu den Vinylketalen **4**, **5** und dem Vinyldiketon **6**.

Die Vinylketone **4–6** lassen sich durch Thiazoliumsalz-katalysierte Addition von Aldehyden zu 1,4-Diketoketalen **7–13** und 1,4,8-Triketonen **14–23** umsetzen.

Chem. Ber. 114(1981)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009–2940/81/0707–2479 \$ 02.50/0



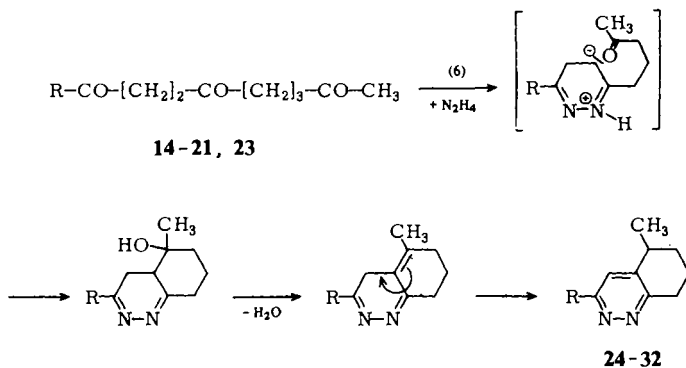
7-23

	R'	R	X	Ausb. %		R'	R	X	Ausb. %
7	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₂ O	82	14	CH ₃	CH ₃	O	78
8	C ₃ H ₇	H	OCH ₂ CH ₂ O	73	15	C ₂ H ₅	CH ₃	O	71
9	C ₆ H ₅	H	OCH ₂ CH ₂ O	64	16	C ₃ H ₇	CH ₃	O	76
10	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ O	83	17	C ₄ H ₉	CH ₃	O	76
11	C ₃ H ₇	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ O	77	18	C ₅ H ₁₁	CH ₃	O	75
12	C ₆ H ₁₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ O	73	19	C ₆ H ₁₃	CH ₃	O	73
13	2-Thienyl	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ O	71	20	C ₁₁ H ₂₃	CH ₃	O	73
					21	C ₆ H ₅	CH ₃	O	67
					22	2-Thienyl	CH ₃	O	68
					23	2-Furyl	CH ₃	O	70

Die Chemie der 1,4,8-Triketone zeigt einige Besonderheiten. Die Triketone lassen sich in Eisessig mit Hydrazinhydrat zu 3,5-disubstituierten 5,6,7,8-Tetrahydrocinnolinen **24**–**32** umsetzen.

Die Synthese läuft wahrscheinlich primär über ein Dihydropyridazin, welches ähnlich den Enaminen die Carbonylgruppe nucleophil angreift. Unter Wasserabspaltung und Aromatisierung entsteht das Endprodukt. Die 1,4,7-Triketone cyclisieren unter den gleichen Bedingungen zu Dihydropyrrolo[1,2-*b*]pyridazinen, was mit der intermediären Bildung eines *N*-Aminopyrrols zu erklären ist⁸⁾.

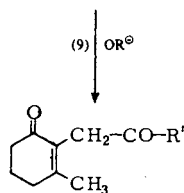
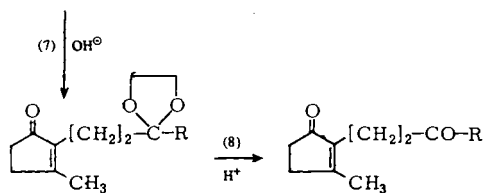
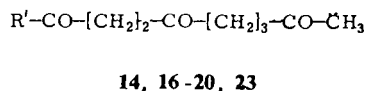
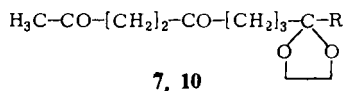
Reduzierte Cinnoline, wie sie bei der Cyclisierung der 1,4,8-Triketone entstehen, sind durch einfache chemische oder katalytische Reduktion nicht zugänglich, da hierbei zunächst der Pyridazinring hydriert wird⁹⁾.



	R	Ausb. (%)
24	CH ₃	89
25	C ₂ H ₅	89
26	C ₃ H ₇	81
27	C ₄ H ₉	85
28	C ₅ H ₁₁	84

	R	Ausb. (%)
29	C ₆ H ₁₃	83
30	C ₁₁ H ₂₃	85
31	C ₆ H ₅	87
32	2-Furyl	76

Durch cyclisierende Aldolreaktion nach *Hunsdiecker*¹⁰⁾ gelang es, die Diketoketale **7, 10** und die 1,4,8-Triketone **14, 16-20, 23** zu jasmonoiden Riechstoffen umzusetzen.



	R	Ausb. (%)
33	H	74
34	CH ₃	83

	R	Ausb. (%)
35	H	66
36	CH ₃	74

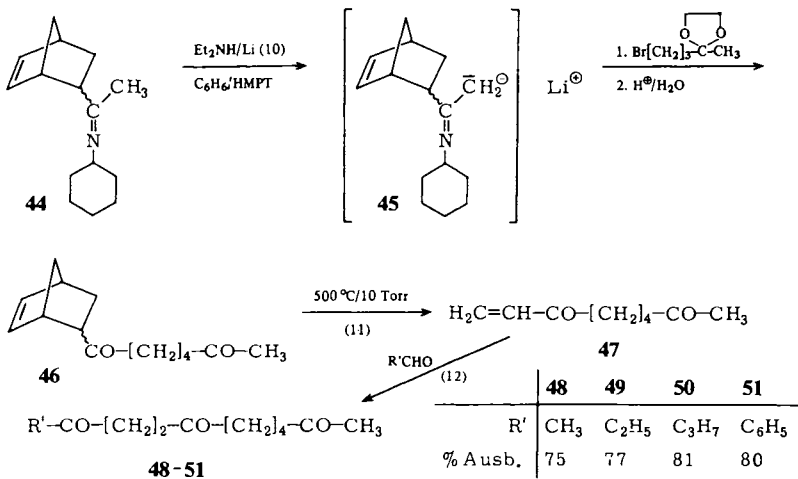
	R'	Ausb. (%)	R'	Ausb. (%)
37	CH ₃	60	41	C ₆ H ₁₃ 79
38	C ₃ H ₇	74	42	C ₁₁ H ₂₃ 77
39	C ₄ H ₉	77	43	2-Furyl 67
40	C ₅ H ₁₁	70		

Interessant ist hierbei die Cyclisierungsrichtung der 1,4,8-Triketone, denen zwei Möglichkeiten zur cyclisierenden Aldolreaktion gegeben sind. Es entstehen jedoch nur die Cyclohexenonderivate **37-43**, die im ¹H-NMR-Spektrum bei 3.40 ppm ein

Singulett-Signal für die exocyclische, direkt an das Cyclohexanon gebundene CH_2 -Gruppe zeigen. Erstaunlicherweise entstehen die gleichen Produkte unter den Bedingungen der Furanbildung¹¹⁾, d. h. unter Säurekatalyse und Entfernung des Reaktionswassers.

Alle so erhaltenen Cyclopentenone **33**–**36** und Cyclohexenone **37**–**43** besitzen ausgeprägten Riechstoffcharakter.

Die interessante Chemie der 1,4,8-Triketone veranlaßte uns, auch das Reaktionsverhalten von 1,4,9-Triketonen zu untersuchen. Zur Darstellung des 8-Nonen-2,7-dions (**47**) konnten wir mit Erfolg eine neuere metallorganische Synthese anwenden. Sie nutzt die Acidität von Ketiminen aus, die in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Benzol mit Lithiumamid metalliert und anschließend alkyliert werden können¹²⁾. In neuerer Zeit gelang es den Autoren, Alkylierungen auch mit Halogenacetalen zu γ - und δ -Ketoaldehyden durchzuführen. Zur Synthese des Vinyldiketons **47** wurde das Ketimin **44** des Norbornenyl-methyl-ketons mit Lithiumamid metalliert und mit 2-(3-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan alkyliert. Die Verseifung liefert das Norbornendiketon **46**, das unter den üblichen Bedingungen pyrolysiert wird.



Das auf dem geschilderten Weg dargestellte Vinyldiketon **47** setzten wir unter Thiazoliumsals-Katalyse mit Aldehyden erfolgreich zu 1,4,9-Triketonen **48**–**51** um.

Analoge Umsetzungen mit Hydrazin oder Cyclisierung nach *Hunsdiecker*, wie sie mit den 1,4,8-Triketonen beschrieben wurden, führten bei den 1,4,9-Triketonen nicht zu einheitlichen Produkten.

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

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi; Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

Reaktionen (1), (2): Nach Forbes et al.⁶⁾ wird eine 0.1 mol Grignard-Lösung aus 2-(3-Chlorpropyl)-1,3-dioxolan⁶⁾ oder 2-(3-Chlorpropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (EGA-Chemie) hergestellt. Die Lösung wird mit 60 ml absol. THF verdünnt und vom überschüssigen Magnesium abgetrennt. Das Grignard-Reagenz wird bei -70°C zu 0.1 mol 5-Norbornen-2-carbonylchlorid⁷⁾ in 30 ml absol. THF unter Stickstoff so zugetropft, daß die Temp. -60°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 20 min nachgerührt und bei -70°C 0.030 mol NEt_3 zugetropft. Man läßt auftauen, zieht das THF im Rotationsverdampfer ab und gießt den Rückstand zu eisgekühlter 10proz. NH_4Cl -Lösung. Es wird mit Ether extrahiert, mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und im Hochvak. destilliert.

1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4-(1,3-dioxolan-2-yl)-1-butanon (1): Ausb. 18.4 g (78%).

1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-butanon (2): Ausb. 16.5 g (66%).

25 g (100 mmol) 2 werden mit 200 ml Wasser, 200 ml Ethanol und 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und durch 20 min Kochen unter Rückfluß verseift. Ausb. 18.9 g (92%) 1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,5-hexandion (3).

Reaktion (10): Nach Normant et al.¹²⁾ und Larchevêque et al.¹³⁾ werden unter Stickstoff 0.11 mol Diethylamin, 20 ml Benzol, 20 ml HMPT und 0.11 mol Lithiumdraht bei 25°C über Nacht gerührt. Die entstandene dunkelrote Lösung wird mit 30 ml absol. THF verdünnt und bei -40°C in 30 min 0.09 mol *N*-[1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)ethyliden]cyclohexylamin¹⁴⁾ im doppelten Volumen absol. THF zugetropft. Man läßt in 1.5 h auf -10°C auftauen. Zu der Lösung werden 40 ml absol. THF gegeben und bei -30 bis -20°C 0.1 mol 2-(3-Brompropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan¹⁵⁾ im gleichen Volumen absol. THF getropft. Nach der Zugabe rührt man über Nacht bei Raumtemp. weiter. Die Lösung wird langsam mit 200 ml 2 *N* HCl versetzt und 2 h bei 45°C gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert, und die vereinigten Phasen werden mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und im Hochvak. destilliert. Ausb. 7.0 g (35%) 1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,6-heptandion (46).

Allgemeine Vorschrift für die Reaktionen (3), (4), (11): Die Norbornenverbindung (Tab. 1) wird aus einem mit Mariottischem Rohr versehenen Tropftrichter, der einen als Kegelschliff ausgeführten Hahn besitzt, bei einem Druck von 10 Torr in das auf 500°C erhitzte, senkrecht stehende Pyrolyserohr (Quarzrohr 30×1.3 cm, gefüllt mit Glaszylindern 4×4 mm) getropft (ca. 1 Tropfen / 5 s). Das Rohprodukt wird in einem Vorlagekolben aufgefangen, an dem ein Rückflußkühler angebracht ist, durch den das Vakuum gezogen wird. Das Cyclopentadien wird in einer auf -80°C gekühlten Falle kondensiert und das Rohprodukt anschließend unter Zusatz von 1% Hydrochinon destilliert. Das rohe 4 wird vor der Destillation in Ether aufgenommen und die Lösung dreimal mit gesättigter NaHSO_3 -Lösung und einmal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingengt.

Tab. 1. Reaktionen (3), (4) und (11)

Norbornenverb. (mmol)	Produkt % Ausb.	Norbornenverb. (mmol)	Produkt % Ausb.
1 100	4 6-(1,3-Dioxolan-2-yl)- 1-hexen-3-on 75	3 100	6 7-Octen-2,6-dion 90
2 100	5 6-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 1-hexen-3-on 85	44 100	47 8-Nonen-2,7-dion 88

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (5), (12): Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid¹⁶⁾ (= Kat. A), für die Reaktionen mit aromatischen Aldehyden 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethyl-1,3-thiazoliumiodid²⁾ (= Kat. B) als Katalysator verwendet. Das Molverhältnis von Katalysator: Triethylamin: Vinylketon und Aldehyd ist 1: 7: 10: 10, nur bei Acetaldehyd (Intensivkühler oder Glasautoklav), Propionaldehyd und Butyraldehyd sind die Molverhältnisse wegen der Flüchtigkeit

Tab. 2. Reaktionen (5) und (12). Ausbeuten s. bei den Formeln

Aldehyd (mmol)	Vinylketon (mmol)	Kat. (mmol)	Base (mmol)	Aufarb.	Produkt
Acetaldehyd 400	4 100	A 20	230	a	7 8-(1,3-Dioxolan-2-yl)- 2,5-octandion
Butanal 110	4 100	A 11	70	a	8 1-(1,3-Dioxolan-2-yl)- 4,7-decandion
Benzaldehyd 100	4 100	B 10	70	a	9 7-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-phenyl- 1,4-heptandion
Acetaldehyd 400	5 100	A 20	230	a	10 8-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 2,5-octandion
Butanal 110	5 100	A 11	70	a	11 1-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 4,7-decandion
Heptanal 100	5 100	A 10	70	a	12 1-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 4,7-tridecandion
2-Thiophencarb- aldehyd 100	5 100	A 10	70	a	13 7-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 1-(2-thienyl)-1,4-heptandion
Acetaldehyd 400	6 100	A 20	230	a + b	14 2,5,9-Decantrion
Propanal 150	6 100	A 12	90	a + b	15 2,6,9-Undecantrion
Butanal 110	6 100	A 11	70	a + b	16 2,6,9-Dodecantrion
Pentanal 100	6 100	A 10	70	b	17 2,6,9-Tridecantrion
Hexanal 100	6 100	A 10	70	b	18 2,6,9-Tetradecantrion
Heptanal 100	6 100	A 10	70	b	19 2,6,9-Pentadecantrion
Dodecanal 100	6 100	A 10	70	b	20 2,6,9-Icosantrion
Benzaldehyd 100	6 100	B 10	70	b	21 1-Phenyl-1,4,8-nonantrion
2-Thiophencarb- aldehyd 100	6 100	A 10	70	b	22 1-(2-Thienyl)-1,4,8-nonantrion
2-Furancarbo- aldehyd 100	6 100	A 10	70	b	23 1-(2-Furyl)-1,4,8-nonantrion
Acetaldehyd 400	47 100	A 20	230	a + b	48 2,5,10-Undecantrion
Propanal 150	47 100	A 12	90	b	49 2,7,10-Dodecantrion
Butanal 110	47 100	A 11	70	b	50 2,7,10-Tridecantrion
Benzaldehyd 100	47 100	B 10	70	b	51 1-Phenyl-1,4,9-decantrion

keit der Aldehyde etwas anders. Die in Tab. 2 genannten Mengen Katalysator, Triethylamin, Vinylketon und Aldehyd werden ohne Lösungsmittel bei 65 °C unter Stickstoff 15 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung in Chloroform aufgenommen und mit 10proz. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen (1,3-Dioxolan-haltige Produkte werden nur dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen). Das Waschwasser wird mit Chloroform nachextrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand wie folgt behandelt:

a = Destillation

b = aus Methanol umkristallisiert (– 18 °C)

Allgemeine Vorschrift für Reaktion (6): 0.20 mol 100proz. Hydrazinhydrat werden unter Stickstoff zu 100 ml Eisessig getropft. Zu der Lösung werden 0.050 mol 1,4,8-Triketon gegeben und bei 60 °C 1 h gerührt. Anschließend wird Chloroform zugegeben, mit Wasser verdünnt und die

Tab. 3. Reaktion (6). Ausbeuten s. bei den Formeln

Triketon	Aufarb.	-cinnolin
14	a	24 5,6,7,8-Tetrahydro-3,5-dimethyl-
15	a	25 3-Ethyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-methyl-
16	a	26 5,6,7,8-Tetrahydro-5-methyl-3-propyl-
17	a	27 3-Butyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-methyl-
18	a	28 5,6,7,8-Tetrahydro-5-methyl-3-pentyl-
19	a	29 3-Hexyl-5,6,7,8-tetrahydro-5-methyl-
20	a	30 5,6,7,8-Tetrahydro-5-methyl-3-undecyl-
21	a	31 5,6,7,8-Tetrahydro-5-methyl-3-phenyl-
23	b	32 3-(2-Furyl)-5,6,7,8-tetrahydro-5-methyl-

Tab. 4. Reaktionen (7) und (9). Ausbeuten s. bei den Formeln

Edukt (mmol)	Reakt.-Temp. Zeit	Produkt
7	25 °C	33 2-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)ethyl]-3-methyl-
100	48 h	2-cyclopenten-1-on
10	100 °C	34 3-Methyl-2-[2-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl]-
100	6 h	2-cyclopenten-1-on
14	25 °C	37 3-Methyl-2-(2-oxopropyl)-2-cyclohexen-1-on
100	48 h	
16	25 °C	38 3-Methyl-2-(2-oxopentyl)-2-cyclohexen-1-on
100	48 h	
17	25 °C	39 3-Methyl-2-(2-oxohexyl)-2-cyclohexen-1-on
100	48 h	
18	25 °C	40 3-Methyl-2-(2-oxoheptyl)-2-cyclohexen-1-on
100	48 h	
19	25 °C	41 3-Methyl-2-(2-oxooctyl)-2-cyclohexen-1-on
100	48 h	
20	25 °C	42 3-Methyl-2-(2-oxotridecyl)-2-cyclohexen-1-on
100	48 h	
23	25 °C	43 2-[2-(2-Furyl)-2-oxoethyl]-3-methyl-2-cyclohexen-1-on
100	48 h	

Tab. 5. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	IR-Banden (CHCl ₃) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
1	C ₁₄ H ₂₀ O ₃ (236.3)	Ber. 71.16 8.53 Gef. 71.10 8.45	1710 (C=O) 1570 (C=C)	1.20–3.30 (m, 6H, 3CH ₂ , und 7H, Norbornen), 3.90 (s, 4H), 4.85 (t, 1H), 5.70–6.30 (m, 2H, Norbornen)	108–110/0.01
2	C ₁₅ H ₂₂ O ₃ (250.3)	Ber. 71.97 8.86 Gef. 71.92 8.81	1705 (C=O) 1570 (C=C)	1.20–1.90 (m, 11H), 2.10–3.30 (m, 5H), 3.90 (s, 4H), 5.70–6.20 (m, 2H, Norbornen)	124–128/0.1
3	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206.3)	Ber. 75.69 8.80 Gef. 75.56 8.61	1705 (C=O) 1570 (C=C)	1.10–2.00 (m, 6H), 2.10 (s, 3H), 2.20–3.30 (m, 7H), 5.70–6.20 (m, 2H, Norbornen)	99–101/0.01
4	C ₉ H ₁₄ O ₃ (170.2)	Ber. 63.51 8.29 Gef. 63.33 8.28	1720 (C=O) 1690 (C=O) 1620 (C=C)	1.50–2.10 (m, 4H), 2.50–2.85 (m, 2H), 3.75–4.05 (m, 4H), 4.85 (t, 1H), 5.70–6.45 (m, 3H, H ₂ C=CH)	70/0.3
5	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. 65.19 8.75 Gef. 65.10 8.72	1680 (C=O) 1610 (C=C)	1.30 (s, 3H, CH ₃), 1.50–1.80 (m, 4H), 2.60 (m, 2H), 3.90 (s, 4H, 2CH ₂), 5.65–6.40 (m, 3H, H ₂ C=CH)	68/0.1 ⁵⁾
6	C ₈ H ₁₂ O ₂ (140.2)	Ber. 68.54 8.63 Gef. 67.81 8.65	1710 (C=O) 1680 (C=O) 1600 (C=C)	1.85 (m, 2H), 2.15 (s, 3H, CH ₃), 2.35–2.80 (m, 4H), 5.65–6.40 (m, 3H, CH ₂ =CH)	50/0.08 ⁵⁾
7	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ (214.3)	Ber. 61.66 8.47 Gef. 61.93 8.60	1710 (C=O)	1.70 (m, 4H), 2.15 (s, 3H, CH ₃), 2.50 (t, 2H, CH ₂), 2.70 (s, 4H), 3.90 (m, 4H), 4.85 (t, 1H, CH)	112/0.08 ¹⁸⁾
8	C ₁₃ H ₂₂ O ₄ (242.3)	Ber. 64.44 9.15 Gef. 64.18 9.05	1705 (C=O)	0.90 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.50–1.80 (m, 6H), 2.45 (m, 4H), 2.65 (s, 4H), 3.85 (m, 4H), 4.85 (t, 1H, CH)	115–118/0.04
9	C ₁₆ H ₂₀ O ₄ (276.3)	Ber. 69.54 7.30 Gef. 69.47 7.56	1705 (C=O) 1680 (C=O) 1595 (C=C)	1.50–4.00 (m, 14H), 4.70–4.90 (t, 1H, CH), 7.20–8.00 (m, 5 arom. H)	158–161/0.002 41
10	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ (228.3)	Ber. 63.13 8.83 Gef. 62.93 8.92	1700 (C=O)	1.30 (s, 3H, CH ₃), 1.50–1.80 (m, 4H), 2.15 (s, 3H, CH ₃), 2.30–2.70 (m, 2H), 2.65 (s, 4H), 3.90 (s, 4H)	118/0.1
11	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ (256.3)	Ber. 65.59 9.44 Gef. 65.53 9.60	1700 (C=O)	0.90 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.30 (s, 3H, CH ₃), 1.40–2.70 (m, 10H), 2.65 (s, 4H), 3.90 (s, 4H)	121/0.06
12	C ₁₇ H ₃₀ O ₄ (298.4)	Ber. 68.43 10.13 Gef. 68.38 10.06	1700 (C=O)	0.90 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.30 (s, 3H, CH ₃), 1.10–2.70 (m, 16H), 2.65 (s, 4H), 3.90 (s, 4H)	140/0.005

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	IR-Banden (CHCl_3) (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Auszug) (CDCl_3) δ -Werte	Sdp. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) Schmp. ($^\circ\text{C}$)
13	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (296.4)	Ber. 60.78 6.80 Gef. 60.51 6.71	1700 (C=O) 1650 (C=C)	1.30 (s, 3H, CH_3), 1.40–3.40 (m, 10H), 3.90 (s, 4H), 7.00–7.80 (m, 3H, Thiophen)	167–170/0.005
14	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (184.2)	Ber. 65.19 8.75 Gef. 65.05 8.59	1705 (C=O)	1.85 (m, 2H), 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.30–2.80 (m, 4H), 2.70 (s, 4H)	98–100/0.01 53
15	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.44 9.20	1705 (C=O)	1.00 (t, 3H, CH_3 , $J = 7 \text{ Hz}$), 1.85 (m, 2H), 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.30–2.70 (m, 6H), 2.68 (s, 4H)	105–107/0.01 65
16	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3)	Ber. 67.89 9.50 Gef. 67.84 9.65	1705 (C=O)	1.30 (t, 3H, CH_3 , $J = 7 \text{ Hz}$), 2.10 (s, 3H, CH_3), 1.30–2.70 (m, 10H), 2.65 (s, 4H)	114/0.01 65
17	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3)	Ber. 68.99 9.80 Gef. 69.00 9.75	1710 (C=O)	0.90 (t, 3H, CH_3 , $J = 7 \text{ Hz}$), 2.12 (s, 3H, CH_3), 1.10–2.65 (m, 12H), 2.70 (s, 4H)	72–73 77–78
18	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240.3)	Ber. 69.62 10.07 Gef. 69.70 9.89	1710 (C=O)	0.90 (t, 3H, CH_3 , $J = 7 \text{ Hz}$), 2.70 (s, 4H) 1.10–2.65 (m, 14H), 2.70 (s, 4H)	81
19	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (254.4)	Ber. 70.82 10.30 Gef. 70.68 10.35	1705 (C=O)	0.90 (t, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 1.20–2.70 (m, 16H), 2.65 (s, 4H)	93–94
20	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (324.5)	Ber. 74.03 11.18 Gef. 74.18 11.27	1710 (C=O)	0.90 (t, 3H, CH_3), 1.70–3.40 (m, 10H), 7.20–8.10 (m, 26H), 2.68 (s, 4H)	54
21	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (246.3)	Ber. 73.14 7.37 Gef. 73.19 7.32	1710 (C=O) 1685 (C=O) 1600 (C=C)	2.10 (s, 3H, CH_3), 1.70–3.40 (m, 10H), 7.20–8.10 (m, 5 arom. H)	78
22	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (252.3)	Ber. 61.88 6.39 Gef. 61.74 6.19	1705 (C=O) 1660 (C=O)	2.10 (s, 3H, CH_3), 1.70–3.40 (m, 10H), 7.00–7.85 (m, 3H, Thiophen)	61
23	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (256.3)	Ber. 66.09 6.83 Gef. 65.83 6.68	1710 (C=O) 1685 (C=O)	2.10 (s, 3H, CH_3), 1.85–3.30 (m, 10H), 6.90–7.65 (m, 3H, Furan)	92/0.005
24	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (162.2)	Ber. 74.03 8.70 17.27 Gef. 74.38 8.51 17.27	1580 (C=C)	1.30 (d, 3H, CH_3 , $J = 7 \text{ Hz}$), 1.50–2.20 (m, 4H), 2.60 (s, 3H, CH_3), 2.70–3.20 (m, 3H), 7.20 (s, 1H, Pyridazin)	97/0.005
25	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (176.3)	Ber. 74.95 9.15 15.90 Gef. 74.82 9.07 15.75	1580 (C=C)	1.30 (d, 3H, CH_3 , $J = 7 \text{ Hz}$), 1.35 (t, 3H, CH_3 , $J = 7 \text{ Hz}$), 2.95 (q, 2H, CH_2 , $J = 7 \text{ Hz}$), 1.60–3.30 (m, 7H), 7.20 (s, 1H, Pyridazin)	

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N	IR-Banden (CHCl ₃) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
26	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ (190.3)	Ber. 75.74 9.54 14.72 Gef. 75.46 9.44 14.57	1580 (C=C)	0.95 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.30 (d, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.40–3.20 (m, 11H), 7.15 (s, 1H, Pyridazin)	104/0.01
27	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ (204.3)	Ber. 76.42 9.87 13.71 Gef. 76.22 9.82 13.58	1595 (C=C)	0.95 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.10–3.30 (m, 13H), 7.15 (s, 1H, Pyridazin)	116/0.01
28	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ (218.3)	Ber. 77.01 10.16 12.83 Gef. 76.85 10.12 12.59	1595 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₃), 1.30 (d, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.10–3.30 (m, 15H), 7.15 (s, 1H, Pyridazin)	127/0.02
29	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ (232.4)	Ber. 77.53 10.41 12.06 Gef. 77.15 10.39 11.95	1580 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.30 (d, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.40–3.20 (m, 17H), 7.15 (s, 1H, Pyridazin)	120/0.01
30	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ (302.5)	Ber. 79.41 11.33 9.26 Gef. 79.43 11.10 9.27	1595 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₃), 1.30 (d, 3H, CH ₃), 1.10–3.20 (m, 27H), 7.10 (s, 1H, Pyridazin)	179–182/0.005
31	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ (224.3)	Ber. 80.32 7.19 12.49 Gef. 80.89 7.71 12.57	1580 (C=C)	1.15 (d, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.40–3.20 (m, 7H), 7.20–8.10 (m, 5 arom. H und 1H, Pyridazin)	165–167/0.01 64
32	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O (214.3)	Ber. 72.87 6.59 13.08 Gef. 72.97 6.41 12.89	1595 (C=C)	1.30 (d, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.20–3.30 (m, 7H), 6.55–7.60 (m, 3H, Furan und 1H, Pyridazin)	113
33	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ (196.2)	Ber. 67.32 8.22 Gef. 67.25 8.10	1690 (C=O) 1640 (C=C)	1.50–1.70 (m, 8H), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 3.90 (m, 4H), 4.80 (t, 1H, CH)	85/0.005 ⁽⁹⁾
34	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ (210.3)	Ber. 68.54 8.63 Gef. 68.46 8.54	1690 (C=O) 1630 (C=C)	1.35 (s, 3H, CH ₃), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 1.60–2.60 (m, 8H), 3.95 (s, 4H)	96–97/0.005
35	C ₉ H ₁₂ O ₂ (152.2)	Ber. 71.02 7.95 Gef. 70.87 8.16	1720 (C=O) 1690 (C=O) 1640 (C=C)	2.15 (s, 3H, CH ₃), 2.25–2.70 (m, 8H), 11.00 (s, 1H)	60/0.005
36	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ (166.2)	Ber. 72.25 8.49 Gef. 72.04 8.43	1700 (C=O) 1690 (C=O) 1640 (C=C)	2.10 (s, 6H), 2.20–2.70 (m, 8H)	76/0.01
37	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ (166.2)	Ber. 72.25 8.49 Gef. 72.14 8.29	1705 (C=O) 1660 (C=O) 1630 (C=C)	1.90 (s, 3H, CH ₃), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 1.90–2.60 (m, 6H), 3.40 (s, 2H, CH ₂)	67/0.01

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	IR-Banden (CHCl ₃) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
38	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ (194.3)	Ber. 74.19 9.34 Gef. 74.05 9.25	1705 (C=O) 1660 (C=O) 1630 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.85 (s, 3H, CH ₃), 1.30–2.65 (m, 10H), 3.40 (s, 2H, CH ₂)	78/0.05
39	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ (208.3)	Ber. 74.96 9.68 Gef. 74.80 9.64	1710 (C=O) 1670 (C=O) 1640 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₃), 1.90 (s, 3H, CH ₃), 1.00–2.70 (m, 12H), 3.40 (s, 2H, CH ₂)	90–92/0.01
40	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ (222.3)	Ber. 75.63 9.97 Gef. 75.36 9.80	1710 (C=O) 1670 (C=O) 1640 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₃), 1.90 (s, 3H, CH ₃), 0.90–2.75 (m, 14H), 3.40 (s, 2H, CH ₂)	105/0.05
41	C ₁₅ H ₂₄ O ₂ (236.3)	Ber. 76.22 10.24 Gef. 76.35 10.09	1705 (C=O) 1660 (C=O) 1630 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₃), 1.85 (s, 3H, CH ₃), 1.00–2.65 (m, 16H), 3.40 (s, 2H, CH ₂)	110/0.01
42	C ₂₀ H ₃₄ O ₂ (306.5)	Ber. 78.38 11.18 Gef. 78.16 11.01	1710 (C=O) 1670 (C=O) 1640 (C=C)	0.90 (t, 3H, CH ₃), 1.85 (s, 3H, CH ₃), 0.90–2.60 (m, 26H), 3.40 (s, 2H, CH ₂)	165–167/0.03
43	C ₁₃ H ₁₄ O ₃ (218.2)	Ber. 71.54 6.47 Gef. 71.56 6.35	1680 (C=O) 1640 (C=C)	1.90 (s, 3H, CH ₃), 1.75–2.60 (m, 6H), 3.85 (s, 2H, CH ₂), 6.50–7.55 (m, 3H, Furan)	136–138/0.02 53–55
46	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ (220.3)	Ber. 76.32 9.15 Gef. 76.45 9.33	1700 (C=O) 1570 (C=C)	1.00–2.00 (m, 8H), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 2.20–3.30 (m, 7H), 5.70–6.20 (m, 2H, Norbornen)	92/0.005
47	C ₉ H ₁₄ O ₂ (154.2)	Ber. 70.10 9.15 Gef. 69.74 9.31	1700 (C=O) 1685 (C=O) 1610 (C=C)	1.40–1.80 (m, 4H), 2.15 (s, 3H, CH ₃), 2.25–2.80 (m, 4H), 5.65–6.40 (m, 3H, H ₂ C=CH)	62/0.01
48	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.70 9.10	1700 (C=O)	1.30–1.80 (m, 4H), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 2.15 (s, 3H, CH ₃), 2.20–2.70 (m, 4H), 2.65 (s, 4H)	115–117/0.1 60
49	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ (212.3)	Ber. 67.89 9.50 Gef. 67.78 9.70	1700 (C=O)	1.00 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.30–1.80 (m, 4H), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 2.20–2.65 (m, 6H), 2.65 (s, 4H)	67
50	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ (226.3)	Ber. 68.99 9.80 Gef. 68.71 9.94	1700 (C=O)	0.85 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.30–1.80 (m, 6H), 2.10 (s, 3H, CH ₃), 2.20–2.65 (m, 6H), 2.65 (s, 4H)	68
51	C ₁₆ H ₂₆ O ₃ (260.3)	Ber. 73.82 7.74 Gef. 73.87 7.89	1700 (C=O) 1685 (C=O) 1595 (C=C)	1.30–1.70 (m, 4H), 2.00 (s, 3H, CH ₃), 2.20–3.80 (m, 8H), 7.20–8.00 (m, 5 arom. H)	55

wäßrige Phase zweimal mit Chloroform nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert, getrocknet und nach Einengen wie folgt aufgearbeitet:

a = destilliert

b = aus Benzin (80–100 °C) umkristallisiert (0 °C)

Allgemeine Vorschrift für die Reaktionen (7) und (9): Gemäß Tab. 4 werden die entsprechenden Mengen Diketoketal oder Triketon mit 100 mmol NaOEt (bei **34** 110 mmol NaOH) und 200 ml Ethanol (bei **34** 200 ml Ethanol/Wasser 1 : 1) versetzt und die angegebene Zeit auf Reaktionstemp. gebracht. Das Ethanol wird abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Eisessig genau neutralisiert. Die organische Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, eingengt und destilliert.

Reaktion (8): 0.10 mol **33** bzw. **34** werden mit der dreifachen Gewichtsmenge 99proz. Ameisensäure versetzt und 30 min auf 60–70 °C erwärmt¹⁷⁾. Die Hauptmenge der Ameisensäure wird abdestilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, getrocknet, eingengt und destilliert.

3-Methyl-2-(3-oxopropyl)-2-cyclopenten-1-on (35): Aus 100 mmol **33**. Ausb. 10 g (66%).

3-Methyl-2-(3-oxobutyl)-2-cyclopenten-1-on (36): Aus 100 mmol **34**. Ausb. 12.3 g (74%).

-
- ¹⁾ XXXI. Mittel.: H. Stetter und F. Jonas, Synthesis, im Druck.
²⁾ H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt und W. Schlenker, Chem. Ber. **110**, 1007 (1977).
³⁾ H. Stetter und A. Landscheidt, Chem. Ber. **112**, 1410 (1979).
⁴⁾ J. C. Stowell, J. Org. Chem. **41**, 560 (1976).
⁵⁾ O. P. Vig, B. Ram, U. Rani und J. Kaur, J. Indian Chem. Soc. **50**, 329 (1973).
⁶⁾ C. P. Forbes, G. L. Wenteler und A. Wiechers, J. Chem. Soc., Perkin 1 **1977**, 2353.
⁷⁾ W. R. Boehme, E. Schipper, W. G. Scharpf und J. Nichols, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5492 (1958).
⁸⁾ H. Stetter und A. Landscheidt, J. Heterocycl. Chem. **16**, 839 (1979).
⁹⁾ Chem. Heterocycl. Compd. Vol. **27**, 1–322 (1973).
¹⁰⁾ H. Hunsdiecker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 447 (1942).
¹¹⁾ H. Kuhlmann, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1976.
¹²⁾ T. Cuvigny, M. Larchevêque und H. Normant, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 719.
¹³⁾ M. Larchevêque, G. Valette und T. Cuvigny, Tetrahedron **35**, 1745 (1979).
¹⁴⁾ R. W. Layer, Chem. Rev. **63**, 489 (1963).
¹⁵⁾ G. W. Cannon, R. C. Ellis und J. R. Leal, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 597 (1963).
¹⁶⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis **1975**, 379.
¹⁷⁾ A. Gorgues, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 529.
¹⁸⁾ Hasegawa, T., Co., Ltd. (Erf. S. Ryo, A. Fujita, M. Iwamoto, A. Furukata und K. Kogami), Jpn. Pat. 7805106 (18. Jan. 1978) [Chem. Abstr. **89**, P 5926d (1978)].
¹⁹⁾ Hasegawa, T., Co., Ltd. (Erf. S. Ryo, A. Fujita, M. Iwamoto, A. Furukata und K. Kogami), Jpn. Pat. 7805143 (18. Jan. 1978) [Chem. Abstr. **89**, P 75280n (1978)].

[398/80]