

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXIII¹⁾

Synthesen und Reaktionen von ether- und von estergruppenhaltigen γ -Diketonen

Hermann Stetter* und Hans Theo Leinen

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 22. April 1982

Durch Oxidation der entsprechenden Alkohole mit Pyridinium-chlorochromat werden die ester- oder ethergruppenhaltigen Aldehyde **1** – **8** erhalten. Die Thiazoliumsalz-katalysierten Additionen dieser Aldehyde an Vinylketone liefern die γ -Diketone **9** – **22**. 2,3-*O*-Isopropylidenglycerinaldehyd addiert sich an Vinylketone unter Bildung der 1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-diketone **23** – **29**. Einige Folgereaktionen der dargestellten γ -Diketone werden beschrieben.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXXIII¹⁾

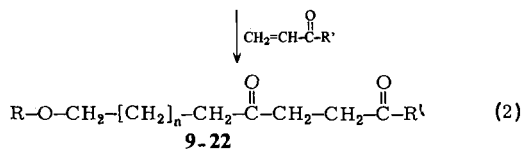
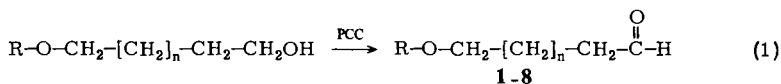
Syntheses and Reactions of γ -Diketones Containing Ether- or Ester Groups

The aldehydes **1** – **8** containing ether- or ester groups are prepared by oxidation of the corresponding alcohols with pyridinium chlorochromate. Thiazolium salt-catalyzed additions of these aldehydes to vinyl ketones lead to γ -diketones **9** – **22**. 2,3-*O*-Isopropylidenglycerinaldehyde adds to vinyl ketones forming 1-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-diketones **23** – **29**. Some reactions of the γ -diketones are described.

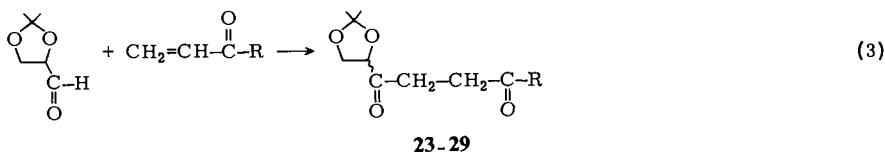
In früheren Veröffentlichungen^{2,3)} beschrieben wir die Darstellung von ether- und estergruppenhaltigen 1,4-Diketonen durch Thiazoliumsalz-katalysierte Additionen von Aldehyden an Alkoxyvinylketone und an (Acetoxymethyl)vinylketone und von Alkoxyacetaldehyden an Vinylketone. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Thiazoliumsalz-katalysierten Addition von 4-Alkoxy-butanalen, 5-Alkoxy-pentanal, 4-Acetoxy- (bzw. 4-Benzoyloxy)-butanal und 5-Benzoyloxy-pentanal an Vinylketone. Die Aldehyde **1** – **8** wurden durch Oxidation der betreffenden 4-Alkoxy-1-butanol, 5-Alkoxy-1-pentanol⁴⁾ bzw. 4-Acetoxy-⁵⁾ (bzw. 4-Benzoyloxy)-1-butanol und 5-Benzoyloxy-1-pentanol⁶⁾ mit Pyridinium-chlorochromat (PCC)⁷⁾ hergestellt.

Die Additionen der Aldehyde **1** – **8** an die Vinylketone zu den 1,4-Diketonen **9** – **22** wurden in absolutem Dioxan in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase und 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid (HEMBT⁺Cl⁻)⁸⁾ als Katalysator durchgeführt.

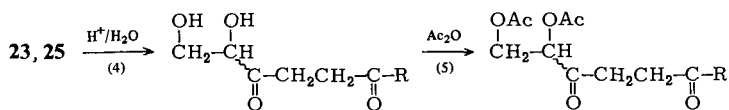
Während Ether- und Esteraldehyde dabei glatt reagieren, gelingt die Addition bei ungeschützten Hydroxyaldehyden nur in seltenen Fällen⁹⁾. Insbesondere gelang die Addition von Aldosen bisher nicht. Nunmehr konnte der durch Ketalisierung geschützte D-Glycerinaldehyd¹⁰⁾ an Vinylketone addiert werden. Unter Racemisierung werden die entsprechenden 1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-diketone **23** – **29** erhalten.



	R	n	Ausb. %		R	R'	n	Ausb. %
1	CH ₃	1	47	9	CH ₃	CH ₃	1	68
2	C ₂ H ₅	1	50	10	CH ₃	C ₂ H ₅	1	71
3	<i>n</i> -C ₃ H ₇	1	53	11	C ₂ H ₅	CH ₃	1	63
4	CH ₃	2	44	12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1	63
5	C ₂ H ₅	2	56	13	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	1	61
6	CH ₃ CO	1	44	14	CH ₃	C ₆ H ₅	1	68
7	C ₆ H ₅ CO	1	60	15	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	1	64
8	C ₆ H ₅ CO	2	59	16	CH ₃	CH ₃	2	67
				17	C ₂ H ₅	CH ₃	2	73
				18	CH ₃	C ₂ H ₅	2	65
				19	CH ₃	C ₆ H ₅	2	63
				20	CH ₃ CO	CH ₃	1	52
				21	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	1	54
				22	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	2	60



	R	% Ausb.		R	% Ausb.
23	CH ₃	37	27	[CH ₂] ₆ CH ₃	29
24	C ₂ H ₅	36	28	[CH ₂] ₇ CH ₃	28
25	C ₆ H ₅	56	29	CH ₂ OAc	43
26	[CH ₂] ₅ CH ₃	28			

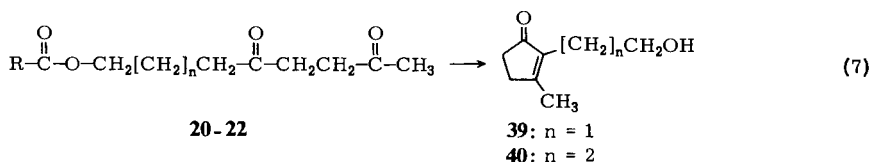
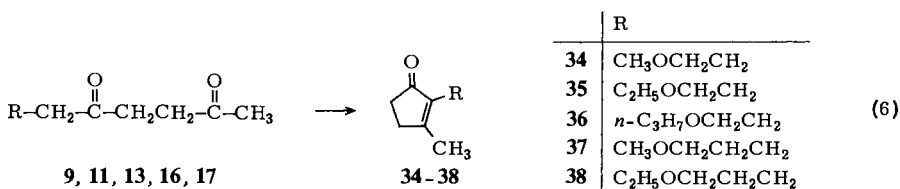


	% Ausb.	R	% Ausb.	
30	65	CH ₃	75	32
31	80	C ₆ H ₅	72	33

Die saure Verseifung von **23** mit 50proz. Ameisensäure und von **25** mit 50proz. Essigsäure lieferte die entsprechenden Dihydroxy-1,4-diketone **30**, **31**. Diese liegen in der offenkettigen Form vor. Eine cyclische Halbacetalbildung wurde nicht beobachtet. Durch Umsetzung von **30** und **31** mit Acetanhydrid in Pyridin wurden die Diacetate **32**, **33** erhalten.

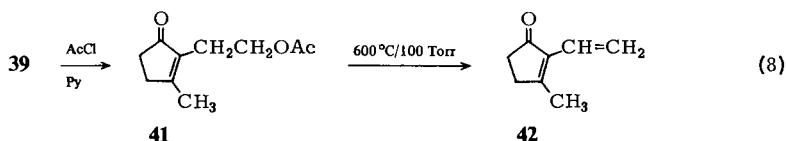
Aus den Diketonen **9–22** können in einfacher Weise und guten Ausbeuten Furane und aus den Diketonen **9–29** die entsprechenden Pyrrole hergestellt werden¹¹⁾.

Durch intramolekulare Cyclisierung¹²⁾ ließen sich die 1,4-Diketone in glatter Reaktion zu 2-Cyclopenten-1-onen **34–38** umsetzen. Diese zeichnen sich durch einen angenehmen jasminartigen Duft aus.



Die Diketone **20–22** lieferten bei der cyclisierenden Aldolreaktion unter gleichzeitiger Verseifung der Esterfunktion die 2-(Hydroxyalkyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-one **39**, **40**.

Die Reaktion von **39** mit Acetylchlorid in Pyridin führte zu 2-(2-Acetoxyethyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (**41**), das bei 600 °C und 100 Torr zu 3-Methyl-2-vinyl-2-cyclopenten-1-on (**42**) pyrolysiert wurde.



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

Experimenteller Teil

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

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G, Perkin-Elmer PE 377. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), TMS innerer Standard. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Fir-

ma Büchi. Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert. – DC: DC-Alufolie Kieselgel 60 F 254 (Merck). Entwicklung: Violanthron/Schwefelsäure.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Aldehyde 1–8: Man gibt zu einer gerührten Suspension von 0.75 mol Pyridinium-chlorochromat⁷⁾ und 10 g wasserfreiem Natriumacetat in 1500 ml wasserfreiem Methylenchlorid auf einmal 0.50 mol des entsprechenden Alkohols in 70 ml absol. Methylenchlorid und rührt 2.5 h bei Raumtemp. (CaCl₂-Trockenrohr). Anschließend dekantiert man vom Rückstand und destilliert das Methylenchlorid bei Normaldruck im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand im Reaktionskolben und der Destillationsrückstand werden solange mit Ether (ca. 2 l) behandelt, bis sie kristallin werden. Die vereinigten Etherauszüge werden über Silicagel (10% H₂O) filtriert und anschließend bei Normaldruck eingeeengt. Der Rückstand wird destilliert.

Tab. 1. Dargestellte Aldehyde 1–8

Verb.	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr)	Name der Verbindung
1	47	68–70/60 Lit. ¹³⁾ 138–140	4-Methoxybutanal
2	50	72–74/40 Lit. ¹³⁾ 154–155	4-Ethoxybutanal
3 ¹⁴⁾	53	75–77/22	4-Propoxybutanal
4	44	55–58/10 Lit. ¹⁵⁾ 59/14.5	5-Methoxypentanal
5	56	58–61/6 Lit. ¹⁶⁾ 55/9	5-Ethoxypentanal
6	44	85–89/14 Lit. ¹³⁾ 87/13	4-Acetoxybutanal
7	60	92–94/0.04 Lit. ¹⁷⁾ 168/14	4-(Benzoyloxy)butanal
8 ^{a)}	59	115–118/0.07	5-(Benzoyloxy)pentanal

^{a)} C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.83 H 7.08. – IR (kap.): 1712 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57–1.92 (m, 4H, 3-, 4-H₂); 2.37–2.58 (m, 2H, (CH₂C=O), 4.20–4.40 (m, 2H, OCH₂); 7.28–8.15 (m, 5H, Ph); 9.73 (t, 1H, CHO, J = 1 Hz).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (2) und (3): Die in Tab. 2 genannten Mengen für Katalysator, Triethylamin, Vinylketon und Aldehyd werden entweder in 100 ml wasserfreiem Ethanol oder in 200 ml Dioxan bei 90°C Ölbadtemp. 15 h im langsamen Stickstoffstrom gerührt.

Aufarbeitung a: Die erkaltete Reaktionsmischung wird i. Vak. eingeeengt. Dann wird in 200 ml Chloroform aufgenommen, nacheinander mit 100 ml 5proz. Schwefelsäure, 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen, wobei die wäßrigen Phasen jeweils mit 70 ml Chloroform nachextrahiert werden. Die vereinigten Chloroformlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und destilliert.

Aufarbeitung b: Wie unter a beschrieben, jedoch entfällt das Waschen mit 5proz. Schwefelsäure.

6,7-Dihydroxy-2,5-heptandion (30): 2.0 g (10 mmol) **23** werden mit 20 ml 50proz. Ameisensäure 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird bei 25°C im Rotationsverdampfer i. Vak. eingedampft, der Rückstand im Vakuumexsikkator über KOH stehengelassen, anschließend in Ether aufgenommen und über Silicagel (10% H₂O) mit Ether als Eluens filtriert (Abtrennen von

Tab. 2. Darstellungsbedingungen für Diketone 9 – 29 (Ausbeuten s. Gleichung (2) und (3))

Aldehyd ^{a)} (mmol)	Vinylketon ^{b)} (mmol)	Aufarbeitung	Katalysator (mmol)	Base (mmol)	Lösungsmittel	Name der Verbindung
1 200	MVK 300	a	20	120	Dioxan	8-Methoxy-2,5-octandion (9)
1 200	EVK 300	a	20	120	Dioxan	9-Methoxy-3,6-octandion (10)
2 200	MVK 300	a	20	120	Dioxan	8-Ethoxy-2,5-octandion (11)
2 200	EVK 300	a	20	120	Dioxan	9-Ethoxy-3,6-nonandion (12)
3 200	MVK 300	a	20	120	Dioxan	8-Propoxy-2,5-octandion (13)
1 200	PhVK 200	a	20	120	Dioxan	7-Methoxy-1-phenyl-1,4-heptandion (14)
2 200	PhVK 200	a	20	120	Dioxan	7-Ethoxy-1-phenyl-1,4-heptandion (15)
4 200	MVK 300	a	20	120	Dioxan	9-Methoxy-2,5-nonandion (16)
5 200	MVK 300	a	20	120	Dioxan	9-Ethoxy-2,5-nonandion (17)
4 200	EVK 300	a	20	120	Dioxan	10-Methoxy-3,6-decandion (18)
4 200	PhVK 200	a	20	120	Dioxan	8-Methoxy-1-phenyl-1,4-octandion (19)
6 200	MVK 300	a	20	120	Dioxan	8-Acetoxy-2,5-octandion (20)
7 200	MVK 300	a	20	120	Dioxan	8-(Benzoyloxy)-2,5-octandion (21)
8 200	MVK 300	a	20	120	Dioxan	9-(Benzoyloxy)-2,5-nonandion (22)
DDC 100	MVK 150	b	10	60	Ethanol	1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-pentandion (23)
DDC 100	EVK 150	b	10	60	Ethanol	1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-hexandion (24)
DDC 100	PhVK 150	b	10	60	Ethanol	1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-4-phenyl-1,4-butan-dion (25)
DDC 100	HVK 100	b	10	60	Ethanol	1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-decandion (26)
DDC 100	HEVK 120	b	10	60	Ethanol	1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-undecandion (27)
DDC 100	OVK 120	b	10	60	Ethanol	1-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-dodecandion (28)
DDC 100	AMVK 120	b	10	60	Ethanol	5-Acetoxy-1-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,4-pentandion (29)

^{a)} DDC = 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyd¹⁰⁾. – ^{b)} MVK = Methylvinylketon; EVK = Ethylvinylketon; PhVK = Phenylvinylketon; HVK = Hexylvinylketon; HEVK = Heptylvinylketon; OVK = Octylvinylketon; AMVK = (Acetoxymethyl)vinylketon¹⁸⁾.

23). **30** wird mit Methanol ausgewaschen. Es wird i. Vak. eingeengt und im Hochvak. bei Raumtemp. 2 h gerührt. Ausb. 1.0 g (65%), sirupöses Öl. – IR (kap.): 3400 (OH); 1710 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.17 (s, 3 H, CH_3); 2.82 (s, 4 H, CH_2CH_2); 3.87 (d, 2 H, CH_2 , J = 4 Hz); 4.13 (s, 2 H, 2 $\times$ OH, Austausch mit D_2O); 4.30 (t, 1 H, CH, J = 4 Hz). – DC: R_F = 0.52 (Butanol/Essigester/Wasser 3:6:1).

5,6-Dihydroxy-1-phenyl-1,4-hexandion (31): 2.0 g (7.6 mmol) **25** werden mit 10 ml 50proz. Essigsäure 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird bei 25°C i. Vak. eingeengt, mit Ether versetzt und über Nacht bei 0°C stehengelassen. Es wird abgesaugt und aus Ether umkristallisiert. Ausb. 1.36 g (80%), Schmp. 78–80°C (Ether). – IR (KBr): 3492, 3400 (OH); 1703, 1670 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.77–3.48 (m, 4 H, CH_2CH_2); 3.17–4.00 (breites s, 2 H, 2 OH, Austausch mit D_2O); 4.00 (d, 2 H, CH_2 , J = 4 Hz); 4.40 (t, 1 H, CH, J = 4 Hz); 7.27–8.05 (5 arom. H). – DC: R_F = 0.64 (Butanol/Essigester/Wasser 3:6:1).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.80 H 6.45

6,7-Diacetoxy-2,5-heptandion (32): 1.0 g (6.2 mmol) **30** werden mit 10 ml Acetanhydrid und 10 ml wasserfreiem Pyridin 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird eingedampft, mit 20 ml Wasser versetzt, mit Ether extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und aus Ether/*n*-Hexan kristallisiert. Ausb. 1.15 g (75%), Schmp. 60–62°C (Ether/*n*-Hexan). – IR (KBr): 1732 (C=O); 1710 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.07 (s, 3 H, CH_3); 2.20 (s, 6 H, 2 $\times$ CH_3); 2.79 (s, 4 H, CH_2CH_2); 4.40–4.51 (m, 2 H, CH_2); 5.27–5.40 (m, 1 H, CH). – DC: R_F = 0.77 (Butanol/Essigester/Wasser 3:6:1).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 Gef. C 54.19 H 6.62

5,6-Diacetoxy-1-phenyl-1,4-hexandion (33): Wie für **32** beschrieben, werden 0.60 g (2.7 mmol) **31** mit 10 ml Acetanhydrid und 10 ml wasserfreiem Pyridin umgesetzt. Ausb. 0.60 g (72%), Schmp. 64°C (Ether/*n*-Hexan). – IR (KBr): 1730 (C=O); 1678 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$

Tab. 3. Dargestellte Cyclopentenone **34–40**

1,4-Diketon (mmol)	Auf- arb.	Ethanol (ml)	Natron- lauge (ml; %)	Ausb. (%)	-2-cyclopenten-1-on
9 75	a	40	135 2	72	2-(2-Methoxyethyl)- 3-methyl- (34)
11 133	a	55	220 2	78	2-(2-Ethoxyethyl)- 3-methyl- (35)
13 124	a	55	220 2	75	3-Methyl-2-(2-propoxy- ethyl)- (36)
16 100	a	45	170 2	75	2-(3-Methoxypropyl)- 3-methyl- (37)
17 100	a	55	220 2	77	2-(3-Ethoxypropyl)- 3-methyl- (38)
20 70	b	40	250 3	76	2-(2-Hydroxyethyl)- 3-methyl- (39)
21 176	b	60	500 4	81	39
22 60	b	50	220 4	82	2-(3-Hydroxypropyl)- 3-methyl- (40)

Tab. 4. Spektroskopische Daten und Verbrenungsanalysen

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR (kap.) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte	Sdp. (°C/Torr)
9	C ₉ H ₁₆ O ₃ (172.2)	Ber. 62.76 Gef. 62.79 9.15	1711 (C=O)	1.55–1.97 (m, 2H, CH ₂); 2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.37–2.65 (m, 2H, CH ₂); 2.65 (s, 4H, CH ₂ CH ₂); 3.25 (s, 3H, CH ₃); 3.25–3.33 (m, 2H, CH ₂)	72–74/0.3
10	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.2)	Ber. 64.49 Gef. 64.51 9.57	1711 (C=O)	1.03 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.57–2.00 (m, 2H, CH ₂); 2.46 (q, 2H, CH ₂ , J = 7 Hz; m, 2H, CH ₂); 2.87 (s, 4H, CH ₂ CH ₂); 3.27 (s, 3H, CH ₃); 3.33 (t, 2H, CH ₂ , J = 6 Hz)	85–87/0.3
11	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.2)	Ber. 64.49 Gef. 64.28 9.59	1712 (C=O)	1.10 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.60–1.95 (m, 2H, CH ₂); 2.10 (s, 3H, CH ₃); 2.40–2.65 (m, 2H, CH ₂); 2.65 (s, 4H, CH ₂ CH ₂); 3.23–3.58 (m, 4H, CH ₂ OCH ₂)	77–81/0.2
12	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200.3)	Ber. 65.97 Gef. 65.74 9.88	1712 (C=O)	1.06–1.17 (m, 6H, 2 × CH ₃); 1.68–2.03; (m, 2H, CH ₂); 2.30–2.63 (m, 4H, 2 × CH ₂); 2.63 (s, 4H, CH ₂ CH ₂); 3.27–3.60 (m, 4H, CH ₂ OCH ₂)	83–87/0.2
13	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200.3)	Ber. 65.97 Gef. 66.13 10.14	1707 (C=O)	0.73–1.03 (m, 3H, CH ₃); 1.27–2.03 (m, 4H, CH ₂); 2.23 (s, 3H, CH ₃); 2.38–2.67 (m, 2H, CH ₂); 2.67 (s, 4H, CH ₂ CH ₂); 3.23–3.47 (m, 4H, CH ₂ OCH ₂)	82–86/0.2
14	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ (234.3)	Ber. 71.77 Gef. 71.92 7.74 7.88	1711 1686 (C=O)	1.57–2.03 (m, 2H, CH ₂); 2.43–2.87 (m, 6H, CH ₂ CH ₂); 3.08–3.40 (m, 2H, CH ₂ O); 3.33 (s, 3H, CH ₃); 7.30–8.00 (m, 5 arom. H)	116–120/0.02
15	C ₁₅ H ₂₀ O ₃ (248.3)	Ber. 72.55 Gef. 72.38 8.12 8.31	1703 1675 (C=O)	1.17 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.67–2.07 (m, 2H, CH ₂); 2.47–2.88 (m, 4H, CH ₂ CH ₂); 3.10–3.60 (m, 6H, CH ₂ OCH ₂ , CH ₂); 7.30–8.00 (m, 5 arom. H)	126–130/0.05
16	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.2)	Ber. 64.49 Gef. 64.44 9.77	1709 (C=O)	1.45–1.72 (m, 4H, 7-, 8-H ₂); 2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.30–2.68 (m, 2H, CH ₂); 2.68 (s, 4H, 3-, 4-H ₂); 3.26 (s, 3H, CH ₃); 3.26–3.47 (m, 2H, CH ₂ O)	82–85/0.25
17	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200.3)	Ber. 65.97 Gef. 66.12 10.07	1710 (C=O)	1.19 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.43–1.74 (m, 4H, 7-, 8-H ₂); 2.16 (s, 3H, CH ₃); 2.32–2.62 (m, 2H, CH ₂); 2.67 (s, 4H, 3-, 4-H ₂); 3.25–3.60 (m, 4H, CH ₂ OCH ₂)	81–85/0.05

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H	IR (kap.) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte	Sdp. (°C/Torr)
18	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200.3)	Ber. 65.97 10.04 Gef. 66.12 9.95	1710 (C=O)	1.03 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.60–2.03 (m, 4H, 8-, 9-H ₂); 2.30–2.60 (m, 4H, 2 × CH ₂ CO); 2.70 (s, 4H, 4-, 5-H ₂); 3.24 (s, 3H, CH ₃); 3.33 (t, 2H, CH ₂ O, J = 6 Hz)	68–72/0.05
19	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ (248.3)	Ber. 72.55 8.12 Gef. 72.62 7.85	1702 1675 (C=O)	1.33–1.70 (m, 4H, 6-, 7-H ₂); 2.35–2.85 (m, 6H, 2-, 3-, 5-H ₂); 3.07–3.40 (m, 2H, CH ₂ O); 3.28 (s, 3H, CH ₃); 7.32–7.97 (m, 5 arom. H)	138–141/0.03
20	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (200.2)	Ber. 59.98 8.06 Gef. 59.71 8.09	1727 1701 (C=O)	1.77–2.03 (m, 2H, CH ₂); 2.03 (s, 3H, CH ₃); 2.18 (s, 3H, CH ₃); 2.45–2.70 (m, 2H, CH ₂); 2.70 (s, 4H, 3-, 4-H ₂); 4.07 (t, 2H, CH ₂ O, J = 6 Hz)	107–110/0.03
21	C ₁₅ H ₁₈ O ₄ (262.3)	Ber. 68.68 6.92 Gef. 68.89 6.72	1705 breit (C=O)	1.90–2.23 (m, 2H, CH ₂); 2.10 (s, 3H, CH ₃); 2.47–2.88 (m, 2H, CH ₂); 2.67 (s, 4H, 3-, 4-H ₂); 4.30 (t, 2H, CH ₂ O, J = 6 Hz); 7.37–8.08 (m, 5 arom. H)	150–154/0.1
22	C ₁₆ H ₂₀ O ₄ (276.3)	Ber. 69.53 7.30 Gef. 69.32 7.24	1712 1705 (C=O)	2.03 (s, 3H, CH ₃); 2.30–2.83 (m, 6H, 6-, 7-, 8-H ₂); 2.67 (s, 4H, 3-, 4-H ₂); 4.20–4.40 (m, 2H, CH ₂ O); 7.37–8.13 (m, 5 arom. H)	169–172/0.07
23	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (200.2)	Ber. 59.98 8.06 Gef. 59.75 7.88	1715 (C=O)	1.43 (s, 3H, CH ₃); 1.50 (s, 3H, CH ₃); 2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.78 (s, 4H, 2-, 3-H ₂); 4.00–4.63 (m, 3H, Dioxolan)	83–86/0.5
24	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ (214.2)	Ber. 61.69 8.47 Gef. 61.29 8.72	1705 (C=O)	1.00 (t, 3H, CH ₃); 1.36 (s, 3H, CH ₃); 1.45 (s, 3H, CH ₃); 2.44 (q, 2H, 5-H ₂); 2.73 (s, 4H, 2-, 3-H ₂); 3.95–4.60 (m, 3H, Dioxolan)	95–99/0.6
25	C ₁₅ H ₁₈ O ₄ (262.3)	Ber. 68.68 6.29 Gef. 68.60 7.08	1710 1680 (C=O)	1.33 (s, 3H, CH ₃); 1.47 (s, 3H, CH ₃); 2.80–3.32 (m, 4H, 2-, 3-H ₂); 4.00–4.62 (m, 3H, Dioxolan); 7.22–7.97 (m, 5 arom. H)	137–139/0.02
26	C ₁₅ H ₂₆ O ₄ (270.4)	Ber. 66.63 9.69 Gef. 66.62 9.49	1710 (C=O)	0.87 (m, 3H, CH ₃); 1.10–1.60 (m, 8H, [CH ₂] ₄); 1.35 (s, 3H, CH ₃); 1.46 (s, 3H, CH ₃); 2.27–2.53 (m, 2H, CH ₂ CO); 2.65–2.97 (m, 4H, 2-, 3-H ₂); 3.95–4.62 (m, 3H, Dioxolan)	95–100/0.02
27	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ (284.4)	Ber. 67.57 9.92 Gef. 67.17 10.03	1705 (C=O)	0.77–1.53 (m, 13H, CH ₃ [CH ₂] ₅); 1.35 (s, 3H, CH ₃); 1.43 (s, 3H, CH ₃); 2.30–2.57 (m, 2H, CH ₂ CO); 2.67–2.93 (m, 4H, 2-, 3-H ₂); 4.00–4.60 (m, 3H, Dioxolan)	106–110/0.01

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR (kap.) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte	Sdp. (°C/Torr)
28	C ₁₇ H ₃₀ O ₄ (298.4)	Ber. 68.42 10.13 Gef. 68.63 9.90	1710 (C=O)	0.78–1.50 (m, 15H, CH ₃ [CH ₂] ₆); 1.36 (s, 3H, CH ₃); 1.50 (s, 3H, CH ₃); 2.29–2.56 (m, 2H, CH ₂ CO); 2.67–2.92 (m, 4H, 2-, 3-H ₂); 3.96–4.66 (m, 3H, Dioxolan)	127–131/0.02
29	C ₁₂ H ₁₈ O ₆ (258.3)	Ber. 55.80 7.02 Gef. 56.09 7.25	1745 1722 (C=O)	1.40 (s, 3H, CH ₃); 1.50 (s, 3H, CH ₃); 2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.53–3.03 (m, 4H, 2-, 3-H ₂); 3.95–4.60 (m, 3H, Dioxolan); 4.70 (s, 2H, CH ₂ OAc)	129–133/0.04
34	C ₉ H ₁₄ O ₂ (154.2)	Ber. 70.10 9.15 Gef. 69.98 9.26	1685 (C=O) 1647 (C=C)	2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.23–2.67 (m, 6H, CH ₂ ; CH ₂ CH ₂); 3.27 (s, 3H, CH ₃); 3.27–3.37 (m, 2H, CH ₂ O)	108–110/5
35	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (168.2)	Ber. 71.39 9.59 Gef. 71.19 9.48	1685 (C=O) 1650 (C=C)	1.13 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 2.08 (s, 3H, CH ₃); 2.21–2.57 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ ; CH ₂); 3.25–3.60 (m, 4H, CH ₂ OCH ₂)	55–58/0.2
36	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ (182.3)	Ber. 72.49 9.95 Gef. 72.44 1.10	1689 (C=O) 1647 (C=C)	0.73–1.08 (m, 3H, CH ₃); 1.25–1.85 (m, 2H, CH ₂); 2.17 (s, 3H, CH ₃); 2.23–2.60 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ ; CH ₂); 3.23–3.55 (m, 4H, CH ₂ OCH ₂)	62–65/0.15
37	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (168.2)	Ber. 71.39 9.59 Gef. 71.47 9.84	1686 (C=O) 1637 (C=C)	1.50–1.83 (m, 2H, CH ₂); 2.10 (s, 3H, CH ₃); 2.20–2.58 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ ; CH ₂); 3.28 (s, 3H, CH ₃); 3.28 (t, 2H, CH ₂ O, J = 6 Hz)	54–56/0.1
38	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ (182.3)	Ber. 72.49 9.95 Gef. 72.33 9.74	1687 (C=O) 1640 (C=C)	1.17 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.40–1.90 (m, 2H, CH ₂); 2.07 (s, 3H, CH ₃); 2.35–2.68 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ ; CH ₂); 3.22–3.63 (m, 4H, CH ₂ OCH ₂)	62–65/0.12
39	C ₈ H ₁₂ O ₂ (140.2)	Ber. 68.54 8.63 Gef. 68.45 8.81	3400 (OH) 1680 (C=O)	2.10 (s, 3H, CH ₃); 2.23–2.60 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ ; CH ₂); 3.40–3.73 (m, 2H, CH ₂ O); 4.13 (br. s, 1H, OH, tauscht mit D ₂ O aus)	80–82/0.05
40	C ₉ H ₁₄ O ₂ (154.2)	Ber. 70.10 9.36 Gef. 70.02 9.24	IR und ¹ H-NMR stimmen mit Lit. ⁹⁾ überein		100–102/0.08 95–97/0.02 ⁹⁾

(CDCl₃): δ = 2.10 (s, 3 H, CH₃); 2.22 (s, 3 H, CH₃); 2.83–3.47 (m, 4 H, CH₂CH₂); 4.47–4.57 (m, 2 H, CH₂); 5.33–5.48 (m, 1 H, CH); 7.30–8.05 (m, 5 arom. H).

C₁₆H₁₈O₆ (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.82 H 6.05

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 2-Cyclopenten-1-one 34–40: Die in Tab. 3 angegebenen Mengen Diketon, Ethanol und Natronlauge werden in Stickstoffatmosphäre 7 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird abgekühlt, das Ethanol i. Vak. abgezogen und wie folgt aufgearbeitet:

a Die wäßrige Phase wird mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeethert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, eingeengt und i. Vak. destilliert.

b Nach der Natriumchloridzugabe wird mit Ether 16 h perfortiert und wie unter a angegeben weiter verarbeitet.

2-(2-Acetoxyethyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (41): Man läßt zur Lösung von 7.0 g (50 mmol) **39** in 40 ml wasserfreiem Pyridin bei 0°C langsam 5 g frisch destilliertes Acetylchlorid tropfen, läßt danach auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt 2 h auf 100°C. Nach Aufarbeiten wird i. Vak. destilliert. Ausb. 8.0 g (88%), Sdp. 70–72°C/0.04 Torr. – IR (kap.): 1728 (C=O); 1678 (C=O); 1641 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.98 (s, 3 H, CH₃); 2.10 (s, 3 H, CH₃); 2.23–2.60 (m, 6 H, CH₂CH₂, CH₂); 4.03 (t, 2 H, CH₂, J = 7 Hz).

C₁₀H₁₄O₃ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 65.92 H 7.97

2-Ethenyl-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (42): 17 g (93 mmol) **41** werden in einer Pyrolyseapparatur¹⁹⁾ bei 600°C und 100 Torr umgesetzt. Das Pyrolyseprodukt wird mit 50 ml halbgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, mit 100 ml Ether ausgeschüttelt und zweimal mit 50 ml Ether nachextrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und nach Einengen i. Vak. destilliert. Ausb. 7.5 g (66%), Sdp. 90–92°C/12 Torr. – IR (kap.): 3002 (C–H); 1688 (C=O); 1638, 1580 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.17 (s, 3 H, CH₃); 2.35–2.61 (m, 4 H, CH₂CH₂); ABX (δ_A = 5.37; δ_B = 6.13; δ_X = 6.50; J_{AB} = 4; J_{AX} = 8; J_{BX} = 18 Hz).

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.52 H 8.19

¹⁾ XXXII. Mitteil.: H. Stetter und A. Mertens, Chem. Ber. **114**, 2479 (1981).

²⁾ H. Stetter und J. Nienhaus, Chem. Ber. **111**, 2825 (1978).

³⁾ H. Stetter, K. H. Mohrmann und W. Schlenker, Chem. Ber. **114**, 581 (1981).

⁴⁾ L. Pichat, C. Baret und M. Audinot, Bull. Soc. Chim. Fr. **1956**, 151, und zwar S. 153.

⁵⁾ F. Nerdel und Th. Remmets, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **60**, 378 (1956).

⁶⁾ J. M. J. Frechet und L. J. Nujens, Can. J. Chem. **54**, 926 (1976).

⁷⁾ E. J. Corey und J. W. Suggs, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.

⁸⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis **1975**, 379.

⁹⁾ W. Schlenker, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1979.

¹⁰⁾ D. Horton, J. B. Hughes und J. K. Thomson, J. Org. Chem. **33**, 728 (1968).

¹¹⁾ H. T. Leinen, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1982.

¹²⁾ H. Hunsdiecker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 455 (1942).

¹³⁾ R. Paul und S. Thelitcheff, Bull. Soc. Chim. Fr. **1948**, 197.

¹⁴⁾ Rhône-Poulenc S. A. (Erf. P. Charbardes), D.O.S. 2701489 (21.07.1977) [Chem. Abstr. **87**, 133895 p (1977)].

¹⁵⁾ R. Pummerer und M. Schönamgruber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 1834 (1939).

¹⁶⁾ J. D'Angelo und Vu Moc Thuy, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2823.

¹⁷⁾ H. Zamarlik, C. R. Acad. Sci., Ser. C **271**, 1138 (1970).

¹⁸⁾ G. F. Hennion und F. D. Kupiecki, J. Org. Chem. **18**, 1608 (1953).

¹⁹⁾ H. Stetter und A. Mertens, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1560.