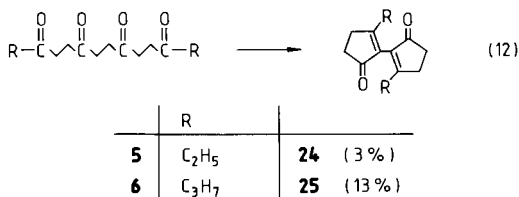


Seine Darstellung gelingt durch Diels-Alder-Reaktion des aus 1,5-Dichlor-3-pentanon⁴⁾ zugänglichen 5-Chlor-1-penten-3-ons⁵⁾ mit Cyclopentadien und anschließende Chlorwasserstoffeliminierung.

Die Synthese der symmetrisch oder unsymmetrisch substituierten 1,4,7,10-Tetraketone beginnt ausgehend von **1** mit einer thiazoliumsalkkatalysierten Aldehydaddition. Bei Verwendung von 5-Norbornen-2-carbaldehyd entsteht ein Zwischenprodukt **3**, aus dem sich das Divinyldiketon **4** durch Spaltung freisetzen läßt. Daraus sind dann durch doppelseitige Aldehydaddition die symmetrisch substituierten 1,4,7,10-Tetraketone **5** – **10** zugänglich.

Zur Synthese der unsymmetrisch substituierten 1,4,7,10-Tetraketone **21** – **23** werden beliebige Aldehyde an 1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-2-propen-1-on (**1**) addiert und das Produkt wird der Spaltung unterworfen. So entstehen aus den Diketonen **11** – **13** die Vinyldiketone **14** – **16**. Aus den Vinyldiketonen sind durch thiazoliumsalkkatalysierte Reaktion mit 5-Norbornen-2-carbaldehyd die Triketone **17** und **18** zugänglich, die bei Spaltung die Vinyltriketone **19** und **20** ergeben, an die sich dann Aldehyde zu den unsymmetrisch substituierten 1,4,7,10-Tetraketonen **21** – **23** addieren lassen.

Durch cyclisierende Aldolkondensation⁶⁾ lassen sich die 1,4,7,10-Tetraketone in die zweikernigen Cyclopentenone überführen, wie die Beispiele **24** und **25** zeigen.



Experimenteller Teil

Die Reaktion (1) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Danishefsky* et al.⁵⁾ durchgeführt. Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erbrachte der Einsatz des rohen 1,5-Dichlor-3-pentanons in die Eliminierung mit Natriumcarbonat im Molverhältnis 1:0.8. Es hat sich bewährt, diese Reaktion unter Rühren mit KPG-Rührer bei gleichzeitigem Abdestillieren des Eliminierungsproduktes im Wasserstrahlvakuum vorzunehmen. Analog wurde auch bei Reaktion (2) verfahren, jedoch mit Na₂CO₃ im Überschuß.

5-Norbornen-2-carbaldehyd und 1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-3-chlor-1-propanon (**2**) wurden durch Diels-Alder-Synthese⁷⁾ gewonnen. Für thiazoliumsalkkatalysierte Aldehydadditionsreaktionen wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid⁸⁾ als Katalysator verwendet; als Hilfsbase diente Triethylamin.

¹H-NMR-Spektren: Varian T-60, TMS interner Standard. — IR-Spektren: Perkin Elmer PE 377. — Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi. Alle Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert. — Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysenwerte s. Tab. 2.

Allgemeine Vorschrift für die Reaktionen (4), (6), (7), (9) und (11): Die in Tab. 1 genannten Mengen von Vinylverbindung, Katalysator und Triethylamin werden in Dioxan

Tab. 1. Reaktionen (4), (6), (7), (9), (11)

Aldehyd (mmol)	Vinyl- verbindung (mmol)	Auf- arbeitung	Katalysator (mmol)	Base (mmol)	Produkt	% Ausb.
5-Norbornen- 2-carbaldehyd (700)	1 (506)	a	50	300	1,4-Bis(bicyclo[2.2.1]hept-5-en- 2-yl)-1,4-butan-dion (3)	61
Propanal (250)	4 (55)	b	15	74	3,6,9,12-Tetradecan-tetron (5)	53
Butanal (400)	4 (117)	b	22	100	4,7,10,13-Hexadecan-tetron (6)	69
3-Methylbutanal (160)	4 (60)	b	12	60	2,15-Dimethyl-4,7,10,13-hexa- decantetron (7)	56
Hexanal (160)	4 (60)	b	12	60	6,9,12,15-Icosan-tetron (8)	54
Heptanal (120)	4 (45)	b	10	60	7,10,13,16-Docosan-tetron (9)	53
2-Furancarbaldehyd (150)	4 (55)	b	15	74	1,10-Di(2-furyl)-1,4,7,10-decan- tetron (10)	62
Propanal (750)	1 (475)	a	50	247	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4-hexandion (11)	72
Butanal (680)	1 (522)	a	52	260	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4-heptandion (12)	46
2-Methylpropanal (491)	1 (378)	a	38	189	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 5-methyl-1,4-hexandion (13)	63
5-Norbornen- 2-carbaldehyd (450)	14 (281)	a	36	178	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4,7-nonantrion (17)	33
5-Norbornen- 2-carbaldehyd (472)	15 (363)	a	36	181	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4,7-decantrion (18)	56
Hexanal (70)	19 (49)	b	5	30	3,6,9,12-Heptadecan-tetron (21)	49
Hexanal (254)	20 (196)	b	20	98	4,7,10,13-Octadecan-tetron (22)	42
2-Furancarbaldehyd (83)	20 (55)	b	6	28	1-(2-Furyl)-1,4,7,10-tridecan- tetron (23)	23

Tab. 2. Spektroskopische Daten und Verbrenungsanalysen

Verb.	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl ₃) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
1	(Kap.) 1610, 1674, 1693, 3052	1.2–3.4 (m, 7H), 5.5–6.0 (m, 2H), 6.0–6.8 (m, 3H)	85–100/10	C ₁₀ H ₁₂ O (148.2)	Ber. 81.04 Gef. 79.39
2	(Kap.) 1702, 1608, 3050	1.1–3.4 (m, 9H), 3.5–4.0 (m, 2H), 5.5–6.45 (m, 2H)	102–119/8	C ₁₀ H ₁₃ ClO (184.7)	Ber. 65.04 Gef. 65.04
3	(Kap.) 1611, 1679, 1700, 3050	1.2–3.2 (m, 18H), 5.7–6.45 (m, 4H)	146/0.04	C ₁₈ H ₂₀ O (270.4)	Ber. 79.96 Gef. 78.10
4	(Kap.) 1615, 1680, 3011, 3096	2.95 (s, 4H), 5.69–6.0 (m, 2H), 6.2–6.45 (m, 4H)	108/10	C ₈ H ₁₀ O ₂ (138.2)	Ber. 69.54 Gef. 69.47
5	(KBr) 1688	1.02 (t, 6H), 2.44 (q, 4H), 2.70 (d, 12H)	117	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ (254.3)	Ber. 66.11 Gef. 66.12
6	(KBr) 1690, 1660	0.9 (t, 6H), 1.6 (q, 4H), 2.46 (t, 4H), 2.72 (d, 12H)	109	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ (282.4)	Ber. 68.05 Gef. 68.03
7	(KBr) 1687, 1693	0.9 (d, 12H), 2.2–2.4 (m, 6H), 2.7 (m, 12H)	90–91	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ (310.4)	Ber. 69.64 Gef. 69.82
8	(KBr) 1695	0.6–1.9 (m, 18H), 2.43 (t, 4H), 2.72 (d, 12H)	118	C ₂₀ H ₃₄ O ₄ (338.5)	Ber. 70.97 Gef. 71.70
9	(KBr) 1690	0.6–2.0 (m, 22H), 2.44 (t, 4H), 2.7 (d, 12H)	121	C ₂₂ H ₃₈ O ₄ (366.5)	Ber. 72.09 Gef. 72.23
10	(KBr) 1560, 1661, 1710, 3095, 3128	2.7–3.3 (m, 12H), 6.5 (m, 2H), 7.16 (m, 2H), 7.53 (m, 2H)	96–97	C ₁₈ H ₁₈ O ₆ (330.3)	Ber. 65.45 Gef. 65.35
11	(Kap.) 1620, 1708, 3062	1.09–2.5 (m, 9H), 2.7–3.4 (m, 7H), 5.75–6.25 (m, 2H)	90–92/0.06	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206.3)	Ber. 75.69 Gef. 77.62
12	(Kap.) 1610, 1705, 3055	0.93–2.75 (m, 9H), 2.85–3.20 (m, 8H), 5.75–6.30 (m, 3H)	104–106/0.055	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ (220.3)	Ber. 76.32 Gef. 76.14
13	(Kap.) 1700, 3055	1.11 (d, 6H), 1.23–2.70 (m, 10H), 2.80–3.40 (m, 2H), 5.70–6.25 (m, 2H)	94/0.02	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ (220.3)	Ber. 76.32 Gef. 76.12
14	(Kap.) 1611, 1675	1.03 (t, 3H), 2.52 (q, 2H), 2.70–3.00 (m, 4H), 5.70–6.00 (m, 1H), 6.20–6.50 (m, 2H)	100–101/10	C ₈ H ₁₂ O ₂ (140.2)	Ber. 68.54 Gef. 68.38

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl ₃) δ-Werte	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
15	(Kap.) 1608, 1673, 3085	0.90 (t, 3H), 1.6 (sext., 2H), 2.52 (t, 2H), 2.78 (m, 4H), 5.70–6.10 (m, 1H), 6.10–6.50 (m, 2H)	115/12	C ₉ H ₁₄ O ₂ (154.2)	Ber. 70.10 9.33 Gef. 70.11 9.04
16	(Kap.) 1611, 1677, 1698, 1707, 3015	1.14 (d, 6H), 2.70 (m, 1H), 2.88 (m, 4H), 5.70–6.00 (m, 1H), 6.20–6.50 (m, 2H)	104/12	C ₉ H ₁₄ O ₂ (154.2)	Ber. 70.10 9.33 Gef. 70.19 9.27
17	(Kap.) 1606, 1705, 3055	1.08–2.75 (m, 15H), 2.80–3.30 (m, 3H), 5.70–6.00 (m, 2H), 6.00–6.40 (m, 2H)	120–125/0.05	C ₁₆ H ₂₂ O ₃ (262.3)	Ber. 73.25 8.46 Gef. 72.58 8.45
18	(Kap.) 1693, 3039	0.90 (t, 3H), 1.10–2.75 (m, 17H), 2.80–3.40 (m, 2H), 5.70–6.70 (m, 2H)	160/0.05	C ₁₇ H ₂₄ O ₃ (276.4)	Ber. 73.88 8.75 Gef. 73.78 8.87
19	(Kap.) 1613, 1680, 1705	1.05 (t, 3H), 2.10–3.00 (m, 10H), 5.65–6.00 (m, 1H), 6.10–6.70 (m, 2H)	105–107/0.03	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ (196.2)	Ber. 64.32 8.22 Gef. 64.48 8.03
20	(Kap.) 1611, 1674, 3015, 3090	0.90 (t, 3H), 1.62 (m, 2H), 2.45 (t, 2H), 2.8 (m, 8H), 5.70–6.20 (m, 1H), 6.20–6.50 (m, 2H)	107–110/0.009	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ (210.3)	Ber. 68.54 8.63 Gef. 68.43 8.67
21	(KBr) 1700	0.80–1.50 (m, 12H), 2.48 (q, 4H), 2.72 (d, 12H)	103–104	C ₁₇ H ₂₈ O ₄ (296.4)	Ber. 68.89 9.52 Gef. 68.95 9.65
22	(KBr) 1687	0.60–1.90 (m, 14H), 2.43 (t, 4H), 2.72 (d, 12H)	99–102	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ (310.4)	Ber. 69.64 9.74 Gef. 69.76 9.83
23	(KBr) 1659, 3090, 3120	0.90 (t, 3H), 1.20–1.90 (m, 2H), 2.45 (t, 2H), 2.65–3.20 (m, 12H), 6.4–6.7 (m, 1H), 7.10–7.35 (m, 1H), 7.50–7.70 (m, 1H)	63–65	C ₁₇ H ₂₂ O ₅ (306.4)	Ber. 66.65 7.24 Gef. 66.52 7.06
24	(KBr) 1600, 1648, 1685	1.10 (t, 6H), 1.60–2.90 (m, 12H)	78–79	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218.3)	Ber. 77.03 8.31 Gef. 77.20 8.45
25	(KBr) 1596, 1641, 1665, 1693	0.96 (t, 6H), 1.20–1.90 (m, 4H), 2.10–2.90 (m, 12H)	75	C ₁₆ H ₂₂ O ₂ (246.3)	Ber. 78.01 9.00 Gef. 77.81 8.91

vorgelegt, unter Rühren auf 65°C erhitzt, und die Menge Aldehyd in Dioxan gelöst zuge-
tropt. Danach wird noch 6 h (in Reaktion (11) 7 h) bei 65°C gerührt (Trockenrohr!).

Allgemeine Aufarbeitung für die Reaktionen (4), (6), (7), (9) und (11): Das Reaktions-
gemisch wird eingengt (Rotationsverdampfer), in Chloroform aufgenommen und die Lö-
sung dreimal mit Wasser gewaschen; dabei werden die wäßrigen Phasen stets noch einmal
mit Chloroform nachextrahiert. Nach Trocknen der Chloroformphasen mit MgSO₄ und
Einengen der Lösung wird entweder destilliert (a) oder aus Ethanol umkristallisiert (b).

Tab. 3. Reaktionen (2), (5), (8), (10), (12)

Ausgangsverbindung	Produkt	% Ausb.
5-Chlor-1-penten-3-on	1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 3-chlor-1-propanon (2)	58
1,4-Bis(bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4-butandion (3)	1,7-Octadien-3,6-dion (4)	100
1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4-hexandion (11)	1-Octen-3,6-dion (14)	53
1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4-heptandion (12)	1-Nonen-3,6-dion (15)	69
1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 5-methyl-1,4-hexandion (13)	7-Methyl-1-octen-3,6-dion (16)	96
1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4,7-nonantrion (17)	1-Undecen-3,6,9-trion (19)	93
1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)- 1,4,7-decantrion (18)	1-Dodecen-3,6,9-trion (20)	96
3,6,9,12-Tetradecantetron (5)	2,2'-Diethyl[bi-1-cyclopenten- 1-yl]-5,5'-dion (24)	3
4,7,10,13-Hexadecantetron (6)	2,2'-Dipropyl[bi-1-cyclopenten- 1-yl]-5,5'-dion (25)	13

Die Vorschrift für die Reaktionen (5), (8) und (10) ist bereits bei *Stetter und Landscheidt*⁹⁾
beschrieben.

Allgemeine Vorschrift für die Reaktion (12): 70 mmol des 1,4,7,10-Tetraketons (5 bzw. 6)
werden in 240 ml Ethanol unter Zusatz von 240 ml 2proz. wäßriger Natronlauge 9 h unter
Rühren bei Rückflußtemp. erhitzt. Die Aufarbeitung besteht im Ansäuern mit Schwefelsäure,
Extrahieren mit Ether, Waschen der Etherphasen mit NaHCO₃-Lösung und Wasser, Trock-
nen mit MgSO₄, Einengen der Lösung und Destillieren (Quecksilberdiffusionspumpe). In
beiden Fällen wurden nach einiger Zeit aus dem Destillat Kristalle erhalten.

¹⁾ XXXVI. Mittel.: *H. Stetter und W. Haese*, Chem. Ber. **117**, 682 (1984).

²⁾ *H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt und W. Schlenker*, Chem. Ber. **110**,
1007 (1977).

³⁾ *H. Stetter und A. Mertens*, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1550.

⁴⁾ *N. Jones und H. T. Taylor*, J. Chem. Soc. **1961**, 1345; *G. R. Owen und G. B. Reese*, ebenda
1970, 2401.

⁵⁾ *S. Danishefsky und B. H. Migdalof*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2806 (1969).

⁶⁾ *H. Hunsdiecker*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 447 (1942).

⁷⁾ *O. Diels und K. Alder*, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 (1928).

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

⁹⁾ *H. Stetter und A. Landscheidt*, Chem. Ber. **112**, 2419 (1979).