

ADDITION VON ALDEHYDEN AN AKTIVIERTE DOPPELBINDUNGEN, XXVII.
MITTEILUNG : EIN EINFACHER WEG ZU 2-HYDROXY-CYCLOPENTENONEN

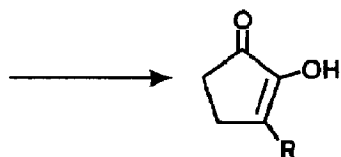
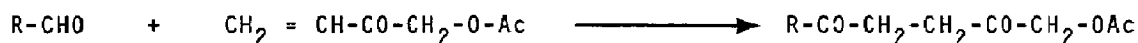
H. Stetter und W. Schlenker

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Summary: A new, easy synthetic route to 2-hydroxy-3-alkyl-cyclopentenones starting from the thiazolium salt catalyzed addition of aldehydes to 1-acetoxy-3-buten-2-one is described.

2-Hydroxy-3-alkyl-cyclopentenone haben auf Grund ihrer Geschmackstoff-Eigenschaften Bedeutung erlangt. Zahlreiche Synthesen zur Herstellung dieser Verbindungsklasse wurden in neuerer Zeit ausgearbeitet²⁾.

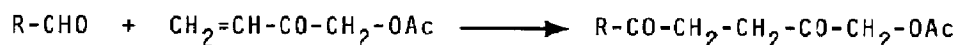
Ausgehend von dem aus Butindiol-(1,4) leicht zugänglichen 1-Acetoxy-3-buten-2-on³⁾ konnten wir eine einfache zweistufige Synthese entsprechend dem folgenden Formelschema entwickeln.



Die Addition der Aldehyde an 1-Acetoxy-3-buten-2-on erfolgt im Mol-Verhältnis 1 : 1,5 in Dioxan unter Zugabe von 0,1 Mol 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-thiazoliumchlorid⁴⁾ und 0,6 Mol Triethylamin.

Reaktionszeit : ca. 15 Stunden bei 70-80°C.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.

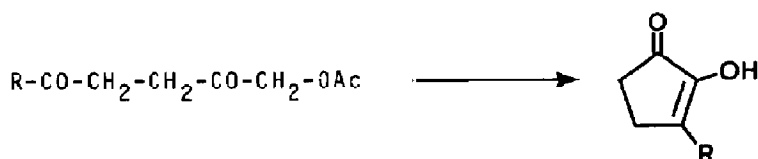


R	Reaktionsprodukt	Schmp. (Sdp.)	Ausbeute
CH ₃ -	1-Acetoxy-2,5-hexandion	Sdp. 100-104 ⁰ /0,6 Torr Schmp. 33,5-35 ⁰	70,4 %
CH ₃ -CH ₂ -	1-Acetoxy-2,5-heptandion	Sdp. 110-115 ⁰ /1 Torr Schmp. 43,5-45 ⁰	72,0 %
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1-Acetoxy-2,5-octandion	Schmp. 60-61 ⁰	78,7 %
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -	1-Acetoxy-6-methyl-2,5-heptandion	Sdp. 106-107 ⁰ /0,7 Torr	72,2 %
C ₆ H ₅ -	1-Acetoxy-5-phenyl-2,5-pentandion	Schmp. 62-64 ⁰	53,4 %
2-Furyl-	1-Acetoxy-5-(2'-furyl)-2,5-pentandion	Schmp. 76-78 ⁰	54,6 %
5-Methyl-2-furyl-	1-Acetoxy-5-[2'-(5'-methyl-furyl)]-2,5-pentandion	Schmp. 89-90 ⁰	56,7 %

Die Cyclisierung des auf anderem Wege erhaltenen 1-Acetoxy-2,5-hexandions wurde bereits beschrieben⁵⁾.

Die Cyclisierung des Diketons (0,05 Mol) wurde mit Natriummethylat (0,06 Mol) in Ethanol (600 ml) innerhalb von zwei Stunden durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte nach Versetzen mit Essigsäure und weitgehendem Abdestillieren des Lösungsmittels durch Extraktion mit Methylenchlorid.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse



R	Reaktionsprodukt	Sdp./Schmp.	Ausbeute
CH ₃ -	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	103-105 ⁰ (Methanol) Lit. ⁶⁾ 104,5-106 ⁰	66,0%
CH ₃ -CH ₂ -	2-Hydroxy-3-ethyl-2-cyclopenten-1-on	40-41 ⁰ (Essigester/ Petrolether) Lit. ⁶⁾ 42-44 ⁰	66,0%
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	2-Hydroxy-3-n-propyl-2-cyclopenten-1-on	56-57 ⁰ (Essigester/ Petrolether) Lit. ⁶⁾ 54-56 ⁰	64,2%
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -	2-Hydroxy-3-i-propyl-2-cyclopenten-1-on	82-83 ⁰ (Essigester/ Petrolether) Lit. ⁶⁾ 90-92 ⁰	65,6%
C ₆ H ₅ -	2-Hydroxy-3-phenyl-2-cyclopenten-1-on	187-189 ⁰ (Essigester) Lit. ⁷⁾ 150 ⁰	82,7%
2-Furyl-	2-Hydroxy-3-(2-furyl)-2-cyclopenten-1-on	200-202 ⁰ (Ethanol)	70,7%
5-Methyl-2-furyl-	2-Hydroxy-3-[2'-(5'-methylfuryl)]-2-cyclopenten-1-on	209-211 ⁰ (Ethanol)	86,4%

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

LITERATUR

1) XXVI Mitteil.: H. Stetter u. K.-H. Mohrmann, Synthesis im Druck

- 2) siehe u.a. A. Barco, S. Beuetti, G.P. Pollini u. R. Taddia,
Synthesis 1975, 104
- 3) G. F. Hennion u. F. D. Kuyiecke, J. Org. Chem. 18, 1608 (1953)
- 4) H. Stetter u. H. Kuhlmann, Synthesis 1975, 379
- 5) T. Shono, Y. Matsumura u. H. Hamaguchi, Chem. Comm, 1977, 712; DOS 2715080
(1977), Otsuka Chemical Co. Ltd., Erf. T. Shono u. Y. Matsumura, C.A. 88,
62041 (1978)
- 6) C. M. Lefr, J. Org. Chem. 35, 3203 (1970)
- 7) W. van Brussel u. M. Vandevalle, Synthesis 1976, 39

(Received in Germany 16 June 1980)