

β -Polycarbonylverbindungen, IX¹⁾**Kettenverlängerung von Carbonylverbindungen um Isopreneinheiten. Aufbau geschützter β,δ -Tri- und β,δ,ξ -Tetraketone durch Acylierung von 4,4-Diäthoxy-1-pentin und 4-Äthoxy-3-penten-1-in***Hans Zak und Ulrich Schmidt**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien,
A-1090 Wien, Währingerstraße 38

Eingegangen am 8. Juni 1973

4-Äthoxy-3-penten-1-in (**4**) und 4,4-Diäthoxy-1-pentin (**3**) werden auf metallorganischem Wege hergestellt. Die optimalen Bedingungen für die Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Orthocarbonsäureestern zu Acetalen werden ermittelt. **4** kann zur Verlängerung von Carbonylverbindungen um eine Isopreneinheit herangezogen werden (z.B. Synthese von **7** und **9**). Aus **3** und **4** werden durch Acylierung Derivate von Tri- und Tetracarbonylverbindungen hergestellt (**10**, **15** und **16**), die sich durch Hydrolyse in das γ -Pyron **14** bzw. in das Acetophenon **17** umwandeln lassen.

 β -Polycarbonyl Compounds, IX¹⁾**Extension of the Chain of Carbonyl Compounds by Isoprene Units.****Synthesis of Protected β,δ -Tri- and β,δ,ξ -Tetraketones by Acylation of 4,4-Diethoxy-1-pentyne and 4-Ethoxy-3-penten-1-yne**

4-Ethoxy-3-penten-1-yne (**4**) and 4,4-diethoxy-1-pentyne (**3**) have been synthesized using metallorganic preparations. The most favorable conditions for the synthesis of acetals from orthocarboxylic acid esters and Grignard reagents have been determined. **4** can be used to extend the chain of carbonyl compounds by an isoprene unit (e. g. synthesis of **7** and **9**). Acylation of **3** and **4** yields derivatives of tri- and tetracarbonyl compounds (**10**, **15**, and **16**), which can be transformed into the γ -pyrone **14** or the acetophenone **17**.

Im Rahmen von Versuchen zur Synthese von Polycarbonylverbindungen mit alternierenden $-\text{CO}-$ und $-\text{CH}_2-$ -Gruppen – mit denen Modellreaktionen ausgeführt werden sollten, die nach dem Muster biologischer Reaktionen entsprechend der „Acetatregel“ ablaufen²⁾ –, hatten wir „maskierte“ Polyketomethylenverbindungen aufgebaut, die an Stelle der $-\text{COCH}_2-$ -Gruppierung Enoläthergruppen, Acetylenfunktionen bzw. Ketomethylengruppen in Form der stabilen cyclischen Acetale mit Mercaptoäthanol enthalten. In der VIII. Mitteilung¹⁾ haben wir die Darstellung und Acylierung von Ortho-3-butinsäure-triäthylester beschrieben, mit dem die „Verlängerung“ einer Carbonsäure um zwei Essigsäureeinheiten zur Diketosäure möglich ist.

¹⁾ VIII. Mitteil.: R. Finding und U. Schmidt, Monatsh. Chem. **102**, 220 (1971).

²⁾ J. H. Richards und J. B. Hendrickson, Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Acetogenins, Benjamin, New York 1964.

Die Umwandlung einer Carbonsäure in ein β,δ -Triketon sollte durch eine entsprechende Reaktionsfolge mit dem Äthoxypentenin **4** möglich sein. Letzteres durch eine Grignard-Reaktion von 2-Propinylmagnesiumbromid mit Orthoessigsäure-triäthylester darzustellen, war uns früher nicht gelungen. Erst nachdem Stetter gezeigt hatte, daß bei der Umsetzung von Orthoameisensäureester mit Grignard-Verbindungen der Orthoameisensäure-diäthylester-phenylester ganz besondere Vorteile bietet³⁾, haben wir die bisher vergeblichen Versuche zur Gewinnung des Äthoxypentenins **4** und des Diäthoxypentins **3** unter Einsatz von Orthoessigsäure-diäthylester-phenylester (**1**) wieder aufgenommen und erfolgreich abgeschlossen.

4-Äthoxy-3-penten-1-in (**4**)

Grignard-Verbindungen reagieren mit Orthocarbonsäure-triäthylestern zu einer Mischung von Acetal und Äther, da auch Acetale — entgegen landläufiger Meinung — gegen Organomagnesiumverbindungen nicht stabil sind. Da das Gleichgewicht bei der Abspaltung des Magnesiumalkoholats (Reaktion A) umso weiter auf der erwünschten Seite liegen sollte, je saurer der zugrundeliegende Alkohol ist, besteht der große Vorteil bei der Umsetzung von Orthocarbonsäure-diäthylester-phenylestern in der Begünstigung der Reaktionsstufe A auf Kosten von B. Es gelingt auf diese Weise, die Reaktion vorzüglich zum Acetal **2** und **3** zu leiten.

Die Grignard-Reaktion mit einem Orthoester oder Acetal beginnt offenbar mit der Bildung eines Assoziates (Reaktion A), wobei solvatisierende Äthermoleküle von der metallorganischen Verbindung verdrängt werden müssen. Es ist deshalb verständlich, daß nur Magnesium- und nicht Lithiumverbindungen in der gewünschten Weise mit Orthoester reagieren. Wie eigene orientierende Versuche (mit 2-Propinylmagnesiumverbindung) zeigten, setzen sich auch Dialkylmagnesiumverbindungen — durch Ausfällung des Magnesiumbromids mit Dioxan bereitet — nicht um; besonders vorteilhaft hingegen erwiesen sich Lösungen von Grignard-Verbindungen (1-Propinyl- und 2-Propinylmagnesiumbromid), aus denen durch Zusatz von Tetrahydrofuran knapp die Hälfte des Magnesiumbromids ausgefällt war. Darüber hinaus setzt offenbar die starke Solvation mit dem Tetrahydrofuran die Koordinationsfähigkeit der metallorganischen Verbindung mit dem Orthoester herab und bremst damit die Reaktionsfähigkeit. Die optimalen Bedingungen zur Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Orthoester zu Acetalen sind also:

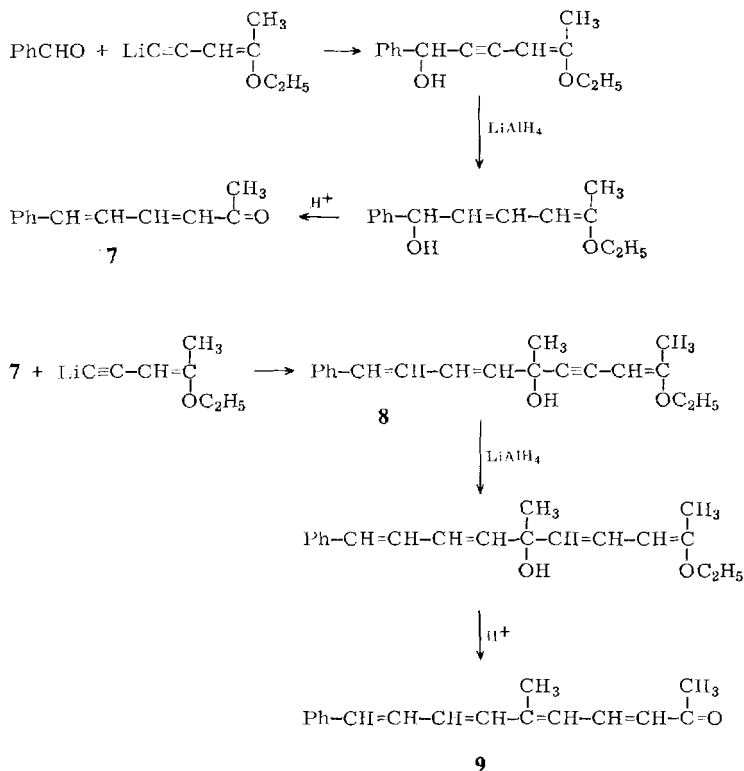
- 1) Steigerung der Reaktionsfähigkeit des Orthoesters für die erste Reaktionsstufe (A) durch Verwendung des Orthocarbonsäure-diäthylester-phenylesters.
- 2) Dämpfung der Reaktionsfähigkeit der Grignard-Verbindung durch Entfernung eines Teils der Halogenid-Ionen und möglichst starke Solvation.

Unter Beachtung dieser Kautelen ließ sich 4,4-Diäthoxy-2-pentin (**2**) aus 1-Propinylmagnesiumbromid in 70proz. Ausbeute gewinnen. Die Verschiebung der Dreifachbindung und die Abspaltung von Alkohol zu **4** gelang — entgegen unserer Erwartung aus den Erfahrungen von Normant⁴⁾ — nicht mit katalytischen Mengen starker Basen

³⁾ H. Stetter und E. Reske, Chem. Ber. **103**, 643 (1970).

⁴⁾ R. Mantione, M. L. Martin, G. J. Martin und H. Normant, Bull. Chim. Soc. France **1967**, 2912.

einheit verlängern läßt. Als Beispiel sei der Aufbau des Ketons **9**, ausgehend von Benzaldehyd, durch zweimaliges „Homologisieren“ mit Äthoxypentenin beschrieben. Die Reaktionsfolge ist ohne weiteres verständlich.



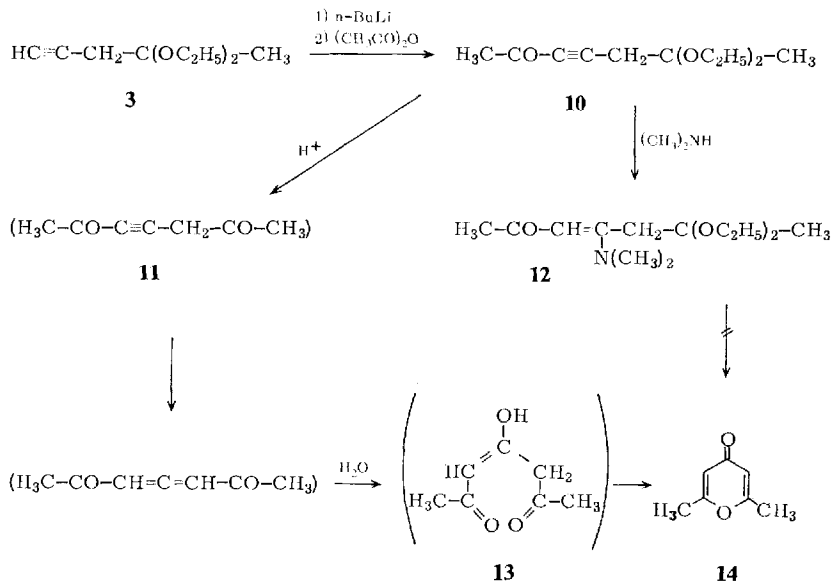
4,4-Diäthoxy-1-pentin (3)

Aus 2-Propinylmagnesiumbromid und Orthoessigsäure-diäthylester-phenylester (**1**) gelingt bei Beachtung der oben aufgezeigten experimentellen Details die Herstellung von 4,4-Diäthoxy-1-pentin (**3**). Die Ausbeute ist etwas geringer als bei der Bildung des 4,4-Diäthoxy-2-pentins (**2**), weil die 2-Propinylmagnesiumverbindung schwieriger zu bereiten ist und nicht so eindeutig reagiert (Bildung von Allenen) wie die 1-Propinylverbindung.

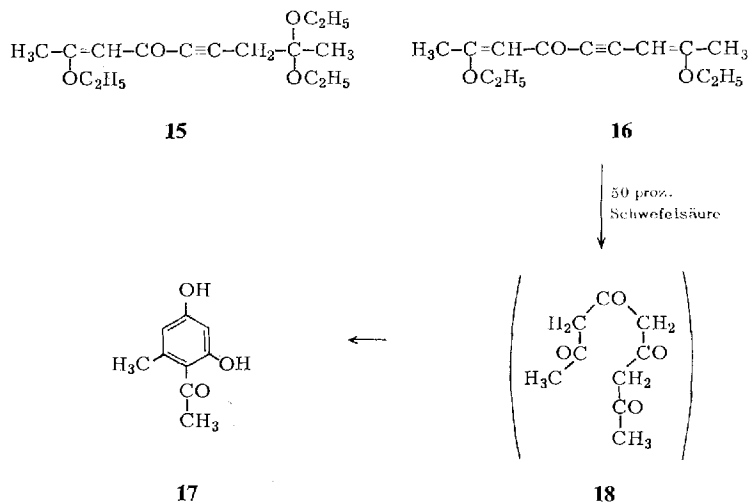
4,4-Diäthoxy-1-pentin (**3**) läßt sich ohne Schwierigkeiten metallieren und acetylieren. Um Alkoholabspaltung durch die Base zum Alkoxy-pentenin zu vermeiden, wurden die Reaktionen unterhalb von -100°C durchgeführt. Das Acetylenketon **10** addierte leicht Dimethylamin zum β,δ -Triketonderivat (**12**). Der Versuch, durch längeres Behandeln mit kochender Salzsäure aus der geschützten Verbindung **12** das freie 2,4,6-Heptantrion **13** herzustellen, welches unter diesen Bedingungen zum 2,6-Dimethyl- γ -pyron **14** cyclisieren sollte⁶⁾, schlug fehl. Es entstanden viele Zer-

⁶⁾ N. Collie, J. Chem. Soc. **59**, 620 (1891).

setzungsprodukte, und das Pyron konnte nur dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Ohne Schwierigkeit ließ sich jedoch das Acetylenketon **10** in 85proz. Ausbeute in Dimethylpyron (**14**) umwandeln. Sicher wird zuerst das Acetal gespalten zum Diketon **11**, das nach Allenumlagerung Wasser addiert zum Triketon **13**.



Die Acylierung von **3** und **4** mit β -Äthoxycrotonsäurechlorid führte zu den maskierten β,δ,ξ -Tetraketonen **15** und **16**. Letzteres (**16**) ließ sich durch Einwirkung von halbkonzentrierter Schwefelsäure hydrolysieren zu **18**, das zum Isooracetophenon (**17**) kondensierte.



Wir danken dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Förderung dieser Arbeit und für die Mittel zur Anschaffung eines CH-7-Massenspektrometers und eines XL-100-NMR-Spektrometers.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit metallorganischen Reagentien wurden unter Reinststickstoff durchgeführt.

Die NMR-Spektren wurden mit TMS als innerem Standard mit einem A 60-A Varian, die Massenspektren mit einem Varian MAT CH-7, die IR-Spektren mit einem Modell 237 von Perkin-Elmer aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Sie wurden mit einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt.

4,4-Diäthoxy-2-pentin (2): In einer mit Trockeneis-Rückflußkühler ausgestatteten Apparatur setzt man in 150 ml wasserfreiem Äther 6.5 g (0.27 mol) Magnesium mit 29.1 g (0.27 mol) Äthylbromid um. In die entstandene Lösung der Grignard-Verbindung werden 11.8 g (0.30 mol) Propin eingeleitet, das zur Gewichtsbestimmung vorher in eine Kühlfalle kondensiert worden ist. Das Ende der Ummetallierung zeigt sich am Auftreten zweier Phasen. Unter heftigem Rühren tropft man anschließend 30 ml absol. THF zu, wobei sich unter Erwärmung MgBr_2 abscheidet. Zu dieser Suspension läßt man 50.0 g (0.24 mol) Orthoessigsäure-diäthylester-phenylester (**1**) fließen und kocht dann 24 h unter Rückfluß. Mit wäßr. Ammoniumchloridlösung wird hydrolysiert. Die organ. Phase wäscht man zur Beseitigung des Phenols mehrmals mit 10proz. Natronlauge. Zuletzt wird mit gesätt. NaCl-Lösung geschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und schließlich nach Abziehen des Lösungsmittels an einer 20-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert. Ausb. 26.7 g (71%), Sdp. 62–64°C/12 Torr, n_D^{20} 1.4266.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 6.48 (q, $J = 7$ Hz, 4H), 8.16 (s, 3H), 8.55 (s, 3H), 8.87 (t, $J = 7$ Hz, 6H).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.15 H 10.10

4,4-Diäthoxy-1-pentin (3): In 60 ml wasserfreiem Äther werden 2.1 g (86 mmol) Magnesium mit 10.3 g (86 mmol) 2-Propinylbromid zur Grignard-Verbindung umgesetzt, wobei man als Katalysator eine Spatelspitze Sublimat zugibt⁷⁾. Zur vollständigen Auflösung des Magnesiums rührt man noch 1 h und tropft dann 20 ml absol. THF zu. Das Lösungsmittelgemisch beginnt zu sieden, und Magnesiumbromid fällt aus. Dieser Suspension setzt man in einem Guß 14.5 g (69 mmol) Orthoessigsäure-diäthylester-phenylester (**1**), gelöst in 20 ml absol. THF, zu und kocht dann 24 h unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **2**. Ausb. 7.3 g (68%), Sdp. 51–53°C/12 Torr, n_D^{20} 1.4276.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 6.51 (q, $J = 7$ Hz, 4H), 7.52 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 8.07 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 8.61 (s, 3H), 8.87 (t, $J = 7$ Hz, 6H).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.37 H 10.20

4-Äthoxy-3-penten-1-in (4): Zu einer NaNH_2 -Suspension aus 7.5 g (0.37 mol) Natrium in ca. 600 ml flüssigem Ammoniak tropft man 26.4 g (0.17 mol) **2**. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks hydrolysiert man mit feinerteiltem Eis und setzt Äther zu. Die organ. Phase wird mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach vorsichtigem Abziehen des Lösungsmittels destilliert man i. Vak., Ausb. 16.0 g (86%), Sdp. 62°C/45 Torr, n_D^{20} 1.4620.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 5.51 (d, $J = 2$ Hz, 1H), 6.25 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 2$ Hz, 1H), 8.00 (s, 3H), 8.69 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.20 H 8.92

⁷⁾ M. Gaudemar, Ann. Chim. (Paris) [13] 1, 161 (1956).

2-Äthoxy-2-hepten-4-in-6-on (6): Bei -60°C metalliert man 3.5 g (31.8 mmol) **4** in 30 ml Äther/THF (2:1) mit 15.5 ml n-Butyllithiumlösung in Hexan (2.05 M). Die kalte Lösung wird in einen Tropftrichter übergeführt und zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 3.24 g (31.8 mmol) Acetanhydrid in 30 ml absol. Äther/THF (2:1) getropft. Nach der Umsetzung läßt man auf Raumtemp. kommen und gießt in Wasser. Die organ. Phase wird abgetrennt, mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Die Destillation bei 0.3 Torr und 60°C Badtemp. ergibt 2.9 g (60%) **6** als grüngelbes, fluoreszierendes Öl, das unterhalb Raumtemp. zu gelben Nadeln erstarrt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 5.32 (s, 1 H), 6.32 (q, $J = 7$ Hz, 2 H), 7.78 (s, 3 H), 7.90 (s, 3 H), 8.64 (t, $J = 7$ Hz, 3 H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.48 H 8.07

1-Phenyl-1,3-hexadien-5-on, Cinnamylidenaceton (7): Entsprechend dem Verfahren von Marshall und Whiting⁵⁾ metalliert man **4** in THF mit n-Butyllithiumlösung in Hexan und addiert an Benzaldehyd. Nach der Reduktion mit 0.7 mol LiAlH_4 (in Gegenwart von 0.7 mol Äthanol) wird mit verd. Schwefelsäure behandelt. Ausb. 50%. Schmp. $67-68^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁸⁾ 68°C).

9-Äthoxy-5-hydroxy-5-methyl-1-phenyl-1,3,8-decatrien-6-in (8): 3.3 g (30 mmol) **4** werden, in 60 ml absol. Äther/THF (2:1) gelöst, bei -60°C mit 20 ml n-Butyllithiumlösung in Hexan (1.65 mol) metalliert. Nach 15 min Rühren tropft man zur kalten Lösung 5.15 g (30 mmol) **7** in 20 ml Äther. Dann wird 3 h bei Raumtemp. gerührt und schließlich mit NaCl-haltigem Wasser hydrolysiert. Man trennt die organ. Phase ab, wäscht mit gesätt. NaCl-Lösung und trocknet über Natriumsulfat. **8** erhält man rein bei einer Kugelrohrdestillation i. Hochvak. bei 170°C Badtemp. in 67proz. Ausb. als gelbes, sehr zähes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 2.54–4.25 (m, 9 H), 5.45 (s, 1 H), 6.33 (q, $J = 7$ Hz, 2 H), 7.00 (s, 1 H), 7.97 (s, 3 H), 8.41 (s, 3 H), 8.77 (t, $J = 7$ Hz, 3 H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (282.4) Ber. C 80.85 H 7.80 Gef. C 80.91 H 7.90

5-Methyl-1-phenyl-1,3,5,7-decatetraen-9-on (9): Eine Lösung von 2.8 g (1 mmol) **8** in 10 ml absol. THF wird auf 0°C gekühlt. Aufeinanderfolgend gibt man zuerst 0.4 ml (7 mmol) Äthanol und dann in mehreren Portionen 0.27 g (7 mmol) LiAlH_4 zu, wobei heftiges Schäumen auftritt. Nach 3 h Rühren setzt man zuerst etwas feuchten Äther, dann Wasser und schließlich 1 N H_2SO_4 bis pH 1 zu. Man schüttelt einige min heftig, trennt danach die organ. Phase ab und wäscht mit NaHCO_3 -Lösung säurefrei. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Bei 140°C Badtemp. gehen 1.4 g (59%) **9** als hellgelbes, zähes Öl über.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 2.52–4.52 (m, 12 H), 7.97 (s, 3 H), 8.03 (s, 3 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$ (238.3) Ber. C 85.67 H 7.61

Gef. C 85.70 H 7.69 Mol.-Masse 238 (massenspektrometr.)

6,6-Diäthoxy-3-heptin-2-on (10): Bei -80°C metalliert man 3.9 g (25 mmol) **3**, gelöst in 40 ml trockenem Lösungsmittel (Äther/THF 3:1), mit 15.3 ml n-Butyllithium in Hexan (1.65 M). Die kalte Lösung wird in einen mit Trockeneis gekühlten Tropftrichter übergeführt und zu einer auf -120°C gekühlten Lösung von 2.55 g (25 mmol) Acetanhydrid in 40 ml eines wasserfreien Lösungsmittelgemisches (Äther/THF/Petroläther 2:1:1) getropft. Danach läßt man langsam auf -40°C kommen und gießt die sich oberhalb dieser Temperatur rasch verfärbende Lösung in Wasser. Die organ. Phase wird separiert, mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Destilliert wird i. Ölpumpenvak. bei 80°C Badtemp. Man erhält 2.3 g (46%) gelbliches Öl. n_D^{20} 1.4512.

⁸⁾ L. Diehl und A. Einhorn, Ber. Deut. Chem. Ges. **18**, 2320 (1885).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 6.51 (q, $J = 7$ Hz, 4H), 7.34 (s, 2H), 7.74 (s, 3H), 8.58 (s, 3H), 8.84 (t, $J = 7$ Hz, 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198.3) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.90 H 9.09

6,6-Diäthoxy-4-(dimethylamino)-3-hepten-2-on (12): 2.0 g (10 mmol) **10** versetzt man unter Kühlung auf 0°C mit einem Überschuß an Äthanol. Dimethylaminlösung. Nach 12 stdg. Stehenlassen werden die leichtflüchtigen Anteile abgesaugt. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert (Badtemp. 100°C). Das tiefrote Öl kristallisiert im Kühlschrank. Ausb. 2.1 g (86%), Schmp. $60-62^\circ\text{C}$ (aus Petroläther $60-70^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 5.03 (s, 1H), 6.48 (s, 2H), 6.50 (q, $J = 7$ Hz, 4H), 6.99 (s, 6H), 8.06 (s, 3H), 8.77 (s, 3H), 8.86 (t, $J = 7$ Hz, 6H). MS (70 eV): $m/e - 243$ (7%, M^+), 198 (51%), 170 (21%), 152 (24%), 117 (100%), 89 (52%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ (243.3) Ber. C 64.20 H 10.25 N 5.76 Gef. C 64.41 H 10.17 N 6.01

2,6-Dimethyl-4-pyron (14): 3.0 g (1.23 mmol) **10** werden in 30 ml 20proz. Salzsäure 6 h unter Rückfluß gekocht. Dann zieht man die Säure i. Vak. ab und löst den Rückstand in Wasser. Durch Zugabe von festem KOH setzt man **14** aus dem Hydrochlorid frei und extrahiert mehrmals mit viel Äther. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 fällt **14** beim Einengen der organ. Phase aus. Ausb. 1.3 g (85%), Schmp. $131-132^\circ\text{C}$ (Lit.⁶⁾ 132°C).

β -Äthoxycrotonsäurechlorid: Wasserfreies Natrium- β -äthoxycrotonat wird in Äther suspendiert und bei 0°C mit einer äquimolaren Menge an Thionylchlorid, gelöst im doppelten Vol. Äther, versetzt. Diese Suspension rührt man heftig 6 h, nutsch dann unter Feuchtigkeitsausschluß ab und destilliert. Die Fraktion bei $83-86^\circ\text{C}/12$ Torr wird isoliert. Sie enthält neben dem Chlorid stets eine geringe Menge an β -Äthoxycrotonsäure-äthylester, wie das Kernresonanzspektrum zeigt. Ausb. 55%.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 6.01 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.65 (s, 1H), 7.77 (s, 3H), 8.61 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

β -Äthoxycrotonsäureanilid: 1.6 g (10 mmol) β -Äthoxycrotonsäurechlorid und 2.14 g (20 mmol) Anilin, beide gelöst in je 10 ml Äther, werden zur Reaktion gebracht. Nach 30 min Rühren saugt man vom ausgefallenen Anilinhydrochlorid ab und engt das Filtrat ein. Das sich abscheidende Anilid wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (80%), Schmp. $115-117^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 1.08 (s verbreitert, 1H), 2.17–3.21 (m, 5H), 4.65 (s, 1H), 6.15 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 7.68 (s, 3H), 8.71 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (205.2) Ber. C 70.24 H 7.32 N 6.83 Gef. C 70.48 H 7.45 N 6.83

2,8-Triäthoxy-2-nonen-5-in-4-on (15): Wie bei **10** beschrieben, metalliert man bei sehr tiefer Temp. 6.85 g (44 mmol) **3** mit *n*-Butyllithiumlösung in Hexan und setzt mit 6.5 g (44 mmol) β -Äthoxycrotonsäurechlorid um. Bei der Kugelrohrdestillation i. Hochvak. gehen bei 160°C Badtemp. 5.5 g (45%) **15** als rotes Öl über.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 4.48 (s, 1H), 6.08 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.51 (q, $J = 7$ Hz, 4H), 7.34 (s, 2H), 7.71 (s, 3H), 8.58 (s, 3H), 8.64 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 8.85 (t, $J = 7$ Hz, 6H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (268.3) Ber. C 67.16 H 8.96 Gef. C 67.31 H 8.95

2,8-Diäthoxy-2,7-nonadien-4-in-6-on (16): Wie bei **6** beschrieben, metalliert man 2.2 g (20 mmol) **4** mit 10.8 ml *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (1.85 M) und setzt mit 3.0 g (20 mmol) β -Äthoxycrotonsäurechlorid um. Bei der Kugelrohrdestillation i. Hochvak. gehen bei 130°C Badtemp. 1.8 g (40%) eines gelben Öls über, das bald zu gelben Kristallen erstarrt. Schmp. $69-70^\circ\text{C}$ (Petroläther $60-70^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 4.57 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 6.13 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.17 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 2.28 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.35 (t, $J = 7$ Hz, 6H). — MS (70 eV): $m/e = 222$ (45%, M^+), 207 (19%), 193 (19%), 177 (70%), 165 (55%), 151 (79%), 137 (74%), 123 (85%), 109 (68%), 95 (73%), 85 (100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222.3) Ber. C 70.27 H 8.10 Gef. C 70.39 H 8.01

4,6-Dihydroxy-2-methylacetophenon (17): 200 mg **16** werden in 5 ml 50proz. Schwefelsäure gelöst. Nach 10 min setzt man Eis zu und extrahiert anschließend mit Äther. Aus der getrockneten organ. Phase isoliert man durch Eindampfen braune Kristalle, die sublimiert werden. Schmp. 158–159°C (Lit.⁹⁾ 159°C). Die Identität mit einer authent. Probe wurde durch DC-Vergleich erwiesen.

⁹⁾ K. Hoesch, Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 1127 (1915).