

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, X<sup>1)</sup>

## Addition von aliphatischen, heterocyclischen und aromatischen Aldehyden an $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, Nitrile und Ester

Hermann Stetter\* und Heinrich Kuhlmann

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

Eingegangen am 8. Januar 1976

Sowohl aromatische und heterocyclische Aldehyde als auch aliphatische Aldehyde addieren an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile, Ester und Ketone unter dem katalytischen Einfluß von Thiazoliumsalzen (3a, b) in Gegenwart von Basen. Man erhält  $\gamma$ -Ketosäurenitrile,  $\gamma$ -Ketocarbonsäureester und  $\gamma$ -Diketone (4–14).

### Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, X<sup>1)</sup>

#### Addition of Aliphatic, Heterocyclic, and Aromatic Aldehydes to $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones, Nitriles, and Esters

Both aromatic and heterocyclic aldehydes as well as aliphatic aldehydes add to  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitriles, esters, and ketones under the catalytic influence of thiazolium salts (3a, b) in the presence of bases,  $\gamma$ -ketonitriles,  $\gamma$ -keto acid esters, and  $\gamma$ -diketones (4–14) are obtained.

Die in den vorhergehenden Publikationen beschriebenen Cyanid-Ion-katalysierten Additionen von Aldehyden an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile, Ester und Ketone<sup>2)</sup> lassen sich mit ausgezeichnetem Erfolg bei aromatischen und heterocyclischen Aldehyden anwenden. Bei aliphatischen Aldehyden versagt die Reaktion infolge der starken Basizität der verwendeten Alkalicyanide.

Aus der Biochemie ist bekannt, daß Vitamin B<sub>1</sub> (Thiamin) in gepufferten, wäßrigen Lösungen aliphatische Aldehyde in Acyloine überführen kann<sup>3)</sup>. Für die katalytische Wirksamkeit ist die Thiazolkomponente des Vitamins verantwortlich. In Gegenwart von Basen gehen quartäre Thiazoliumsalze in die Ylid-Struktur 1 über, wobei das Ylid eine ähnliche katalytische Funktion übernehmen kann wie das Cyanid-Ion in der Benzoin-kondensation.

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> IX. Mitteil.: H. Stetter, M. Schreckenberger und K. Wiemann, Chem. Ber. 109, 541 (1976). –

<sup>1b)</sup> Siehe auch: Vorveröffentlichung H. Stetter und H. Kuhlmann, Angew. Chem. 86, 589 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 539 (1974). – <sup>1c)</sup> DOS 2437219 (1974) (Erf. H. Stetter und H. Kuhlmann).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> Ketone, IV. Mitteil.: H. Stetter und M. Schreckenberger, Chem. Ber. 107, 2453 (1974). –

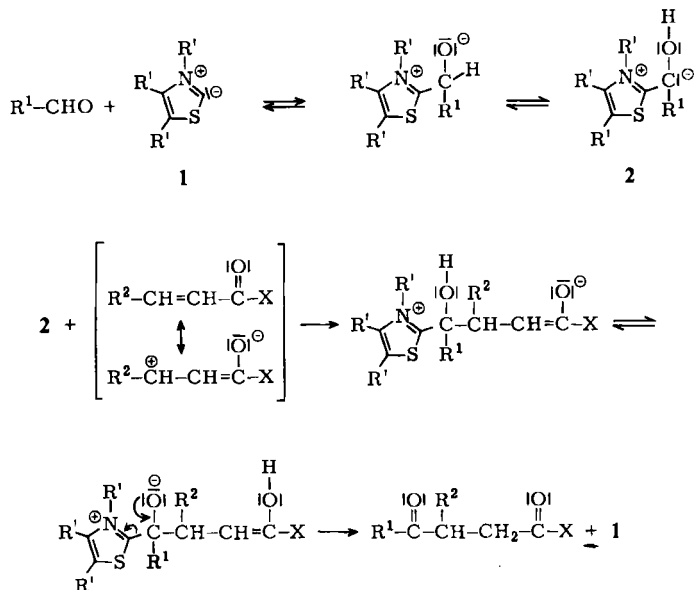
<sup>2b)</sup> Nitrile, III. Mitteil.: Chem. Ber. 107, 210 (1974). – <sup>2c)</sup> Ester, IX. Mitteil., siehe l. c. <sup>1a)</sup>.

<sup>3)</sup> R. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3719 (1958).

Es ist auch bekannt, daß Thiazoliumsalze ganz allgemein als Katalysator hierfür brauchbar sind. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Azoliumsalzen anderer Heterocyclen, wie z. B. Benzimidazoliumsalzen, Benzo- und Naphtho[2,1-*d*]thiazoliumsalzen beobachtet<sup>3,4)</sup>.

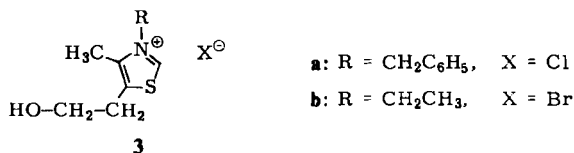
Wir haben in der vorliegenden Arbeit Thiazoliumsalze in Gegenwart von Basen mit Erfolg als Katalysatoren für die Addition von aliphatischen, aber auch aromatischen und heterocyclischen Aldehyden an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile, Ester und Ketone verwendet.

Entsprechend dem Formelschema erhält man  $\gamma$ -Ketosäurenitrile,  $\gamma$ -Ketocarbonsäureester und  $\gamma$ -Diketone in meist zufriedenstellenden Ausbeuten.



X = Alkyl, Aryl, Alkoxy

Eingehende Untersuchungen bei quartären Thiazoliumsalzen und auch solchen anderer Heterocyclen wie z. B. quartären Salzen von Thiazol, 4,5-Dimethylthiazol, Poly-(5-vinyl)-4-methylthiazol, 1-Methylbenzimidazol und von 4-(4-Chlorphenyl)-1*H*-1,2,4-triazol ergaben zwar eine katalytische Wirksamkeit bei fast allen verwendeten Salzen, da aber gegenüber der Verwendung von quartären Salzen des 5-(2-Hydroxyäthyl)-4-methylthiazols (**3**) kein entscheidender Vorteil festzustellen war, wurden ausschließlich die Salze dieses preiswert käuflichen Thiazols<sup>5)</sup> verwendet.



<sup>4)</sup> B. Lachmann, H. Steinmaus und H.-W. Wanzlick, Tetrahedron 27, 4085 (1971).

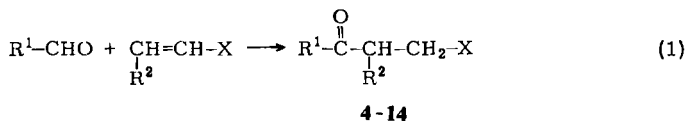
<sup>5)</sup> Verwendet wurde das 5-(2-Hydroxyäthyl)-4-methylthiazol der Firma Merck AG, Darmstadt.

Von den quartären Salzen bewährten sich bei aliphatischen Aldehyden am besten *N*-benzylsubstituierte Thiazoliumsalze<sup>6)</sup> z. B. 3-Benzyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methylthiazolium-chlorid (**3a**), während bei aromatischen Aldehyden *N*-alkylsubstituierte Thiazoliumsalze<sup>6)</sup> z. B. 3-Äthyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methylthiazolium-bromid (**3b**) die besten Ergebnisse ergaben. Bei den heterocyclischen Aldehyden waren beide Sorten Katalysatoren geeignet. Die Katalysatormenge betrug in der Regel 0.1 Moläquivalente. Als Base diente Triäthylamin. Zum Unterschied zu der cyanidkatalysierten Reaktion kann sowohl in protischen Lösungsmitteln wie Alkoholen als auch in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Dioxan gearbeitet werden. Auch ohne Lösungsmittel lassen sich die Reaktionen mit Erfolg durchführen<sup>7)</sup>.

Unter Stickstoff erfordern die Reaktionen eine Temperatur von 60–80°C und eine Reaktionszeit von ca. 12–15 Stunden.

Es konnte festgestellt werden, daß im Falle der aromatischen und heterocyclischen Aldehyde ähnlich wie bei der Cyanidkatalyse die Benzoinbildung als kinetisch kontrollierte Reaktion vorgelagert ist, so daß mit gleichem Erfolg auch die den Aldehyden entsprechenden Benzoinen in die Reaktion eingesetzt werden können. Bei den aliphatischen Aldehyden scheint dies nicht in gleicher Weise der Fall zu sein<sup>8)</sup>.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt [Gl. (1)].



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Ausb. (%)
<b>4</b>	CH <sub>3</sub>	H	CN	30
<b>5</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	19
<b>6</b>	CH <sub>3</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	35
<b>7</b>	CH <sub>3</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70
<b>8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	46
<b>9</b>	2-Furyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	80
<b>10</b>	2-Furyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	91
<b>11</b>	2-Furyl	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	34
<b>12</b>	2-Furyl	H	CN	49
<b>13</b>	2-Furyl	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	31
<b>14</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84

## Experimenteller Teil

Äthanol wurde nach der Phthalestermethode mit Natriumäthylat getrocknet, Dimethylformamid i. Wasserstrahlvak. destilliert und dann mit Molsieb 4 Å getrocknet, Triäthylamin über Kaliumhydroxid getrocknet, kohlendioxidfrei gemacht und destilliert. Alle Aldehyde wurden destilliert eingesetzt. Acetaldehyd wurde wie üblich aus Paraldehyd hergestellt.

<sup>6)</sup> G. Hilboll, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1975.

<sup>7)</sup> H. Stetter und H. Kuhlmann, *Synthesis* 1975, 379.

<sup>8)</sup> Hierüber soll in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Protonenresonanzspektrometer Varian T 60 (60 MHz), TMS als innerer Standard. — IR-Spektren: Leitz-Modell III G.

Die Darstellung von 3-Benzyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methylthiazolium-chlorid (**3a**) wurde bereits beschrieben <sup>7)</sup>.

3-Äthyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methylthiazolium-bromid (**3b**): In einem 1-Liter-Rundkolben mit Rückflußkühler (mit Kaliumhydroxid-Trockenrohr) werden 143.2 g (1.00 mol) 5-(2-Hydroxyäthyl)-4-methylthiazol, 109.0 g (1.00 mol) Bromäthan und 500 ml trockenes Acetonitril zusammengegeben und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Acetonitril entfernt und der Rückstand mit 200 ml Isopropylalkohol versetzt. Nach dem Versetzen mit Äther bis zur gerade bleibenden Trübung wird angeimpft oder angerieben. Nach beendeter Kristallisation wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und das ätherfeuchte Produkt i. Wasserstrahlvak. getrocknet. **3b** ist hygroskopisch. Ausb. 192.2 g (76 %). Schmp. 85.0–86.5°C.

IR (KBr): 3300 (OH), 1592 cm<sup>-1</sup> (Thiazol-Ring). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 10.12 (s, 2-H); 5.20 (t, J = 5 Hz, OH); 4.38 (q, J = 7 Hz, NCH<sub>2</sub>); 3.53–3.87 (m, CH<sub>2</sub>); 3.08 (t, J = 5 Hz, CH<sub>2</sub>); 2.53 (s, CH<sub>3</sub>); 1.52 ppm (t, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>).

[C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NOS]Br (252.2) Ber. C 38.10 H 5.60 N 5.55 Gef. C 38.50 H 5.74 N 5.66

4-Oxovaleronitril (**4**): In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Gasauflösungsrohr und Intensivkühler mit Kaliumhydroxid-Trockenrohr werden 26.5 g (0.50 mmol) stabilisiertes Acrylnitril, 33.0 g (0.75 mol) Acetaldehyd (Überschuß!), 13.5 g (0.050 mol) **3a**, 20.2 g (0.20 mol) Triäthylamin und 500 ml Äthanol gegeben. Im schwachen Stickstoffstrom wird unter Rühren mit einem vorgeheizten Ölbad (ca. 90°C) für 12–15 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt. Der abgekühlte Rückstand wird mit 400 ml Äther versetzt und nach Zugabe von 5 g Aktivkohlepulver 15 min gekocht. Es wird filtriert, mit etwas Äther nachgewaschen und das Filtrat vom Äther befreit. Der Rückstand wird i. Wasserstrahlvak. vordestilliert und dann über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Sdp. 100–103°C/12 Torr (Lit. <sup>9)</sup> Sdp. 112–113°C/15 Torr). Ausb. 14.6 g (30 %). 4-Nitrophenylhydrazon: Schmp. 178–179°C (Lit. <sup>10)</sup> Schmp. 178–179°C).

3-Phenyl-2,5-hexandion (**5**): Wie bei **4** werden 73.1 g (0.50 mol) Benzylidenacetone, 13.5 g (0.050 mol) **3a**, 30.3 g (0.30 mol) Triäthylamin und 44.0 g (1.0 mol) Acetaldehyd in 500 ml Äthanol zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird abgekühlt und das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt. Der abgekühlte Rückstand wird mit 350 ml Äther und 1 Liter Wasser, das 50 ml 15proz. Schwefelsäure enthält, in einen Scheidetrichter gebracht. Es wird gut durchgeschüttelt und nach dem Abtrennen der Ätherphase noch einmal mit 150 ml Äther nachextrahiert. Die Ätherphase wird jetzt mit 1 Liter Wasser, das 50 ml 15proz. Natronlauge enthält, gewaschen. Es wird mit 150 ml Äther nachextrahiert. Zuletzt wird die Ätherphase mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der flüssige Rückstand der Ätherphase wird über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Nach einem beträchtlichen Vorlauf, der aus Benzylidenacetone und Acetone besteht, wird **5** erhalten. Sdp. 79–81°C/0.15 Torr (Lit. <sup>11)</sup> Sdp. 97–100°C/0.4 Torr). Ausb. 18.6 g (20 %).

IR (kapillar): 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.13 (s, 5 arom. H); ABX-System: δ<sub>A</sub> = 2.52, J<sub>AB</sub> = 18 Hz, δ<sub>B</sub> = 3.38, J<sub>AX</sub> = 4 Hz, δ<sub>X</sub> = 4.17, J<sub>BX</sub> = 10 Hz; 2.10 (s, CH<sub>3</sub>); 2.07 ppm (s, CH<sub>3</sub>).

<sup>9)</sup> N. C. Ross und R. Levine, J. Org. Chem. **29**, 2341 (1964).

<sup>10)</sup> I. G. Farbenindustrie (Erf. E. O. Leupold und H. Vollmann), D. R. P. 691 621 (1940)/Franz. Pat. 820 188 (5. 11. 1937) [C. 1938 I, 2624].

<sup>11)</sup> F. Boberg und G. R. Schultze, Chem. Ber. **90**, 1215 (1957).

**4-Phenyl-2,5-nonandion (6):** Wie bei 4 werden 73.1 g (0.50 mol) Benzylidenacetone, 43.1 g (0.50 mol) Pentanal, 12.6 g (0.050 mol) **3b** und 30.3 g (0.30 mol) Triäthylamin in 100 ml Äthanol zur Reaktion gebracht. Aufgearbeitet wird wie bei 5 beschrieben. Auch hier wird ein beträchtlicher Vorlauf an Valeroin und Benzylidenacetone gewonnen. Die Fraktion Sdp. 108–110°C/0.35 Torr ist Verbindung 6 (Lit.<sup>12)</sup> Sdp. 101°C/0.1 Torr). Ausb. 40.3 g (35%). — IR und NMR wurden mit Lit.<sup>12)</sup> und einer authent. Probe verglichen.

**1,3-Diphenyl-1,4-heptandion (7):** Wie bei 4 werden 52.1 g (0.25 mol) Benzylidenacetophenon, 18.0 g (0.25 mol) Butanal, 6.8 g (0.025 mol) **3a** und 10.1 g (0.10 mol) Triäthylamin in 250 ml Äthanol zur Reaktion gebracht. Aufgearbeitet wird wie bei 5. Die Fraktion Sdp. 160–164°C/0.2 Torr ist die Verbindung 7. Ausb. 49.0 g (70%).

IR (CHCl<sub>3</sub>): 1706 (C=O), 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.03–7.83 (m, 2 arom. H); 7.53–7.10 (bm, 8 arom. H); ABX-System: δ<sub>A</sub> = 3.05, J<sub>AB</sub> = 17 Hz, δ<sub>B</sub> = 4.02, J<sub>AX</sub> = 3 Hz, δ<sub>X</sub> = 4.45, J<sub>BX</sub> = 10 Hz; 2.70–2.33 (m, CH<sub>2</sub>); 1.55 [sextett (1. Näherung), J = 7 Hz], 0.78 ppm (t, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (280.4) Ber. C 81.39 H 7.19 Gef. C 81.48 H 7.06

Als Derivate der 1,4-Diketone wurden mit Anilin nach der Paal-Knorr-Synthese die Phenylpyrrole hergestellt: 0.05 mol 1,4-Diketon, 4.7 g (0.05 mol) dest. Anilin, ein Tropfen konz. Salzsäure und 50 ml Diäthylenglycol-dimethyläther werden 3 h in einem Rundkolben mit Rückflußkühler bei 200°C Badtemp. gekocht. Die Produkte kristallisieren entweder beim Abkühlen aus, werden abgesaugt und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert oder, sollte das Produkt nicht kristallisieren, wird in Wasser, das mit verd. Salzsäure angesäuert ist, gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und nach dem Abtrennen mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und das Produkt destilliert oder umkristallisiert. In einigen Fällen lassen sich die Destillate kristallisieren und werden dann aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert. Ausb. 70–95%.

*Derivat aus 7: 1,3,5-Triphenyl-2-propylpyrrol.* Schmp. 128–130°C (aus Isopropylalkohol).

IR (KBr): 1592 cm<sup>-1</sup> (Aryl-Ring). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.55–7.05 (m, 15 arom. H); 6.53 (s, 4-H); 2.80–2.43 (m, CH<sub>2</sub>); 1.63–1.13 (m, CH<sub>2</sub>); 0.65 ppm (t, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N (337.4) Ber. C 88.98 H 6.87 Gef. C 88.87 H 6.93

**1,3,6-Triphenyl-1,4-hexandion (8):** Wie bei 4 werden 67.1 g (0.50 mol) 3-Phenylpropanal, 104.2 g (0.50 mol) Benzylidenacetophenon, 6.8 g (0.025 mol) **3a** und 15.2 g (0.149 mol) Triäthylamin in 150 ml Äthanol zur Reaktion gebracht. Aufgearbeitet wird wie bei 5 beschrieben. Zur weiteren Aufarbeitung wird alles Destillierbare bis Sdp. ca. 195°C/0.6 Torr abgetrennt. Es wird in der Hauptsache Benzylidenacetophenon zurückgewonnen. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit Isopropylalkohol versetzt. Nach dem Auskristallisieren wird das Produkt abgesaugt und noch einmal aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Schmp. 95–96°C. Ausb. 78.8 g (46%).

IR (KBr): 1700 (C=O), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00–7.80 (m, 2 arom. H); 7.50–6.93 (m, 13 arom. H); ABX-System: δ<sub>A</sub> = 3.08, J<sub>AB</sub> = 17 Hz, δ<sub>B</sub> = 4.00, J<sub>AX</sub> = 3 Hz, δ<sub>X</sub> = 4.43, J<sub>BX</sub> = 10 Hz; 2.87 ppm (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (342.4) Ber. C 84.17 H 6.47 Gef. C 83.80 H 6.68

*Derivat von 8: 1-Methyl-2-phenäthyl-3,5-diphenylpyrrol:* 17.1 g (0.050 mol) **8**, 60 ml Methylaminlösung (35proz.) und 240 ml Äthanol werden 5 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird 12 h zur Kristallisation stehengelassen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 80–81°C. Ausb. 12.3 g (73%).

<sup>12)</sup> H. Stetter und B. Rajh, Chem. Ber. 109, 534 (1976).

IR (KBr): 1592  $\text{cm}^{-1}$  (Aryl-Ring). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.47–6.97 (m, 15 arom. H); 6.30 (s, 4-H); 3.40 (s,  $\text{CH}_3$ ); 3.10–2.83 (m,  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}$  (337.4) Ber. C 88.98 H 6.87 N 4.15 Gef. C 88.77 H 6.70 N 4.32

1-(2-Furyl)-2-phenyl-1,4-pentandion (9): Wie bei 4 beschrieben werden 48.0 g (0.50 mol) 2-Furancarbaldehyd, 73.1 g (0.50 mol) Benzylidenacetone, 12.6 g (0.050 mol) **3b**, 30.0 g (0.30 mol) Triäthylamin und 100 ml Äthanol zur Reaktion gebracht. Aufgearbeitet wird wie bei 5 beschrieben. Die Fraktion Sdp. 142–145°C/0.2–0.3 Torr (Lit. Sdp. 140–142°C/0.2 Torr) wird aufgefangen und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 97.0 g (80%). Schmp. 66–67°C (Lit.<sup>2a</sup>) Schmp. 66–67°C). — IR und NMR wurden mit Lit.<sup>2a</sup>) verglichen.

9 aus Furoin und Benzylidenacetone: In gleicher Weise wie im vorigen Beispiel wird die Reaktion ausgeführt, statt 2-Furancarbaldehyd werden 48.0 g (0.25 mol) Furoin eingesetzt. Ausb. 93.6 g (77%).

1-(2-Furyl)-2,4-diphenyl-1,4-butandion (10): Wie bei 4 werden 104.2 g (0.50 mol) Benzylidenacetophenon, 48.0 g (0.50 mol) 2-Furancarbaldehyd, 6.3 g (0.025 mol) **3b**, 15.2 g (0.15 mol) Triäthylamin und 250 ml Äthanol in die Reaktion eingesetzt. Zur Aufarbeitung wird unter Rühren auf Raumtemp. abgekühlt. Der Kolbeninhalt wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 138.2 g (91%). Schmp. 114–115°C (aus Äthanol) (Lit.<sup>2a</sup>) Schmp. 113–114°C).

1-(2-Furyl)-2-methyl-1,4-pentandion (11): Wie bei 4 werden 48.0 g (0.50 mol) 2-Furancarbaldehyd, 42.0 g (0.50 mol) 3-Penten-2-on, 12.6 g (0.050 mol) **3b**, 30.3 g (0.30 mol) Triäthylamin und 500 ml Äthanol in die Reaktion eingesetzt. Wie bei 5 beschrieben wird aufgearbeitet. Isoliert wird die Fraktion Sdp. 94–95°C/0.4 Torr. Ausb. 30.3 g (34%).

IR (kapillar): 1709 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1667  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.72–7.68 (m, 5-H, Furan); 7.30–7.22 (m, 3-H, Furan); 6.58–6.48 (m, 4-H, Furan); ABX-System:  $\delta_{\text{A}}$  = 2.52,  $J_{\text{AB}}$  = 18 Hz,  $\delta_{\text{B}}$  = 3.13,  $J_{\text{AX}}$  = 5 Hz,  $\delta_{\text{X}}$  = 3.68,  $J_{\text{BX}}$  = 9 Hz; 2.12 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1.15 ppm (d,  $J_{\text{CH}_3-\text{X}}$  = 7 Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 65.75 H 6.82

Nach der allgemeinen Vorschrift (siehe nach 7) wird als Derivat von **11** 2-(2-Furyl)-3,5-dimethyl-1-phenylpyrrol dargestellt: Sdp. 113–114°C/0.35 Torr. Schmp. 67–69°C (aus Isopropylalkohol).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1592 (Aryl-Ring), 1493  $\text{cm}^{-1}$  (Aryl-Ring). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.37–7.13 (m, 5-H, Furan und 5 arom. H); 6.22–6.12 (m, 3-H, Furan); 5.93 (s, 4-H, Pyrrol); 5.67–5.57 (m, 4-H, Furan); 2.23 (s,  $\text{CH}_3$ ); 2.03 ppm (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$  (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 80.22 H 6.88 N 6.32

4-(2-Furyl)-4-oxobutyronitril (12): Wie bei 4 beschrieben werden 48.0 g (0.50 mol) 2-Furancarbaldehyd, 27.0 g (0.51 mol) dest. Acrylnitril, 13.5 g (0.050 mol) **3a**, 20.2 g (0.20 mol) Triäthylamin und 500 ml Äthanol in die Reaktion eingesetzt. Zur Aufarbeitung wird mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt und für  $\frac{1}{2}$  h gerührt. Der Kolbeninhalt wird abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 36.1 g (48%). Schmp. 77–78°C (Lit.<sup>2b</sup>) Schmp. 77–78°C).

4-(2-Furyl)-4-oxobuttersäure-äthylester (13): Wie bei 4 werden 48.0 g (0.50 mol) 2-Furancarbaldehyd, 10.0 g (0.040 mol) **3a**, 20.2 g (0.20 mol) Triäthylamin und 300 ml Äthanol zusammengegeben. Nach Erreichen der Reaktionstemp. wird über  $2\frac{1}{2}$  h 50.0 g (0.50 mol) dest. Acrylsäure-äthylester zugetropft. Aufgearbeitet wird nach den 12 h Reaktionszeit wie bei 5 beschrieben. Isoliert wird die Fraktion Sdp. 115–120°C/0.5 Torr. Ausb. 30.6 g (31%). Schmp. 52–53°C (aus Hexan/Essigester) (Lit.<sup>13</sup>) Schmp. 52–53°C).

<sup>13</sup>) E. B. Knorr, J. Chem. Soc. 1947, 1190.

*1,2,4-Triphenyl-1,4-butandion (14)*: Wie bei 4 beschrieben werden 52.1 g (0.25 mol) Benzylidenacetophenon, 26.5 g (0.25 mol) Benzaldehyd, 12.6 g (0.050 mol) **3a** und 20.2 g (0.20 mol) Triäthylamin in 400 ml Dimethylformamid zur Reaktion gebracht. Die Badtemp. beträgt in diesem Fall 80°C. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt. Der noch heiße Rückstand wird mit Isopropylalkohol versetzt. Nach beendeter Kristallisation wird abgesaugt und mit Isopropylalkohol gewaschen. Zuletzt wird getrocknet. Ausb. 65.6 g (83%). Schmp. 127°C (Lit.<sup>2a</sup>) Schmp. 127°C).

[4/76]