

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXI¹⁾

Synthesen von 4,7-Diketoestern und 4,7-Diketonitrilen

Hermann Stetter* und Alfons Landscheidt

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

Eingegangen am 9. Oktober 1978

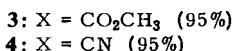
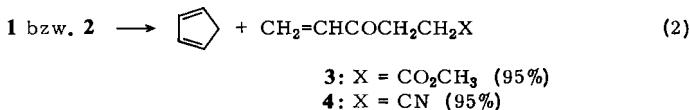
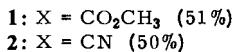
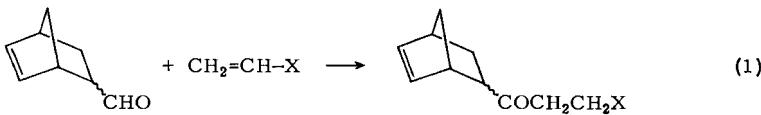
Unter Thiazoliumsalz-Katalyse werden Aldehyde an den Vinylketester **3** und an das Vinylketonitril **4** unter Bildung von 4,7-Diketoestern **5** und **6** bzw. 4,7-Diketonitrilen **7–13** addiert. **3** bzw. **4** entstehen durch Addition von 5-Norbornen-2-carbaldehyd an Acrylsäure-methylester bzw. Acrylnitril und nachfolgende Pyrolyse.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXI¹⁾

Syntheses of 4,7-Dioxo-esters and 4,7-Dioxo-nitriles

Thiazolium salt-catalyzed addition of aldehydes to the vinyloxo-ester **3** or the vinyloxo-nitrile **4** leads to the dioxo-esters **5** and **6** or to the dioxo-nitriles **7–13**. **3** or **4** are obtained by addition of 5-norbornene-2-carbaldehyde to methyl acrylate or to acrylonitrile, followed by pyrolysis.

In der XX. Mitteil.¹⁾ dieser Reihe wurde die Darstellung von Vinylketonen beschrieben. Diese entstanden durch thiazoliumsalzkatalysierte Addition des 5-Norbornen-2-carbaldehyds, der durch Diels-Alder-Synthese aus Cyclopentadien und Acrolein als Gemisch der *endo*/*exo*-Isomeren leicht zugänglich ist²⁾, an Alkylvinylketone und nachfolgende pyrolytische Spaltung des Norbornensystems. Wir fanden nun, daß sich der 5-Norbornen-2-carbaldehyd in guten Ausbeuten auch an Acrylsäure-methylester und an Acrylnitril unter Bildung des Norbornenylketesters **1** bzw. des Norbornenylketonitrils **2** addieren läßt.



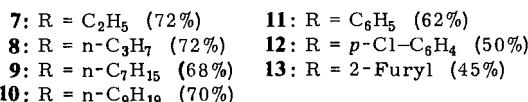
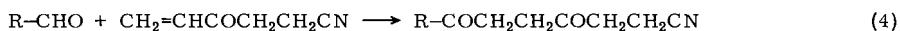
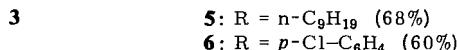
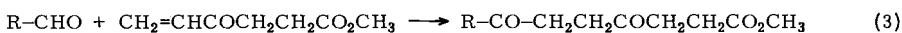
Aus den so gewonnenen Isomerengemischen dieser Norbornenylketone **1** und **2** konnten durch Pyrolyse der Vinylketester **3**, der auf diese Weise in besserer Gesamtausbeute als in der

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

Literatur beschrieben³⁾ zugänglich ist, und das Vinylketonitril **4** fast quantitativ erhalten werden.

Die Addition von Aldehyden an den Vinylketoester **3** unter Bildung von 4,7-Diketoestern ist schon beschrieben worden⁴⁾, zwei weitere Beispiele (**5**, **6**) folgen hier.

Die Darstellung der noch unbekannten 4,7-Diketonitrile (7 – 13) gelang durch Addition von Aldehyden an das Vinylketonitril 4.



Experimenteller Teil

Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid⁵⁾ (Kat. a), für die Reaktionen mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden wurde 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethyl-1,3-thiazolium-iodid⁶⁾ (Kat. b) als Katalysator verwendet.

Tab. 1. Reaktionen (1), (3) und (4)

| Aldehyd (mmol) | Vinylverb. (mmol) | Aufarb. | Kat. (mmol) | Base (mmol) | Produkt | Ausb. % | |
|-----------------------------------|--------------------------------|---------|----------------|----------------|---------|--|----|
| 5-Norbornen-2-carbaldehyd 3000 | Acrylsäure-methylester 3000 | a | a | 150 | 1000 | 1 4-(Bicyclo[2.2.1.]hept-5-en-2-yl)-4-oxobuttersäure-methylester | 51 |
| 5-Norbornen-2-carbaldehyd 3000 | Acrylnitril | a | a | 150 | 1000 | 2 4-(Bicyclo[2.2.1.]hept-5-en-2-yl)-4-oxobutyronitril | 50 |
| Decanal 200 | 3 200 | c | a | 20 | 200 | 5 4,7-Dioxohexadecansäure-methylester | 68 |
| 4-Chlorbenzaldehyd 200 | 3 200 | c | b | 20 | 200 | 6 7-(4-Chlorphenyl)-4,7-dioxoheptansäure-methylester | 60 |
| Propanal 100 | 4 100 | a | a | 10 | 100 | 7 4,7-Dioxonannitril | 72 |
| Butanal 100 | 4 100 | a | a | 10 | 100 | 8 4,7-Dioxodecannitril | 72 |
| Octanal 100 | 4 100 | b | a | 10 | 100 | 9 4,7-Dioxotetradecannitril | 68 |
| Decanal 100 | 4 100 | b | a | 10 | 100 | 10 4,7-Dioxohexadecannitril | 70 |
| Benzaldehyd 100 | 4 100 | c | b | 10 | 100 | 11 4,7-Dioxo-7-phenylheptannitril | 62 |
| 4-Chlorbenzaldehyd 200 | 4 200 | c | b | 20 | 200 | 12 7-(4-Chlorphenyl)-4,7-dioxoheptannitril | 50 |
| 2-Furancarbaldehyd 100 | 4 100 | d | b | 10 | 100 | 13 7-(2-Furyl)-4,7-dioxoheptannitril | 45 |

Tab. 2. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen

| Nr. | Summenformel (Molmasse) | Analyse | C | H | N | IR-Banden (Solvans) (cm ⁻¹) | ¹ H-NMR-Spektren (Auszug) (CDCl ₃) δ-Werte | Schmp. (°C) Sdp. (°C/ Torr) | |
|-----|--|---------|-------|-------|-------|--|---|---|-----|
| 1 | C ₁₂ H ₁₆ O ₃ (208.3) | Ber. | 69.21 | 7.74 | | (Kap.) | 1740 (CO ₂ R), 1710 (C=O) 2250 (CN), 1710 (C=O) 1740 (CO ₂ R), 1700 (C=O), 1700 (C=O), 1680 (C=O), 1615 (C=C) | 110/0.7 125/0.5 47/0.3 ³⁾ | |
| 2 | C ₁₁ H ₁₃ NO (175.2) | Gef. | 70.31 | 7.71 | | (Kap.) | 1710 (C=O) 2250 (CN), 1710 (C=O) 1740 (CO ₂ R), 1700 (C=O), 1700 (C=O), 1680 (C=O), 1615 (C=C) | | |
| 3 | C ₇ H ₁₆ O ₃ (142.2) | Ber. | 75.40 | 7.48 | 7.99 | (Kap.) | 5.60–7.20 (m, HC=CH) 1.00–3.60 (m, 11 H), 5.60–7.20 (m, HC=CH) 2.20–3.00 (m, 4 H, CH ₂), 3.60 (s, CH ₃), 5.60–6.40 (m, 3 H, CH=CH ₂) | | |
| 4 | C ₆ H ₇ NO (109.1) | Ber. | 66.04 | 6.47 | 12.84 | (Kap.) | 2.40–3.20 (m, 4 H, CH ₂), 5.70–6.50 (m, 3 H, CH=CH ₂) | 60/0.3 | |
| | | Gef. | 66.24 | 6.63 | 12.75 | | 1700 (C=O), 1680 (C=O), 1615 (C=C) | | |
| 5 | C ₁₁ H ₁₀ O ₄ (289.4) | Ber. | 68.42 | 10.13 | | (CHCl ₃) | 0.87 (t, J=7 Hz, CH ₃), 2.20–3.00 (m, 6 H, CH ₂), 1735 (CO ₂ R), 1715 (C=O) | 56 | |
| 6 | C ₁₀ H ₅ ClO ₄ (282.7) | Gef. | 68.62 | 10.35 | | (KBr) | 2.67 (s, 4 H, CH ₂), 3.67 (s, CH ₃) 2.40–3.40 (m, 8 H, CH ₂), 1730 (CO ₂ R), 1700 (C=O), 1670 (C=O), 1615 (C=C) | 69 | |
| 7 | C ₉ H ₁₃ NO ₂ (167.2) | Ber. | 59.47 | 5.35 | | | 3.63 (s, 3 H, CH ₃), 7.20–8.00 (m, 4 aromat. H) | | |
| 8 | C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ (181.2) | Ber. | 58.92 | 5.11 | | (Kap.) | 1.00 (t, J=7 Hz, CH ₃), 2.20–3.00 (m, 6 H, CH ₂), 2.63 (s, 4 H, CH ₂), 1705 (C=O) | 130/0.5 | |
| 9 | C ₁₄ H ₂₃ NO ₂ (237.4) | Gef. | 64.88 | 7.84 | 8.38 | (Kap.) | 0.87 (t, J=7 Hz, CH ₃), 1.53 (sext, J=7 Hz, CH ₂), 2.20–3.30 (m, 6 H, CH ₂), 2.63 (s, 4 H, CH ₂), 1705 (C=O) | 135/0.5 | |
| 10 | C ₁₆ H ₂₇ NO ₂ (265.4) | Ber. | 66.27 | 8.34 | 7.73 | (Kap.) | 0.87 (t, J=7 Hz, CH ₃), 1.53 (sext, J=7 Hz, CH ₂), 2.20–3.30 (m, 6 H, CH ₂), 2.63 (s, 4 H, CH ₂), 1705 (C=O) | 40 | |
| 11 | C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ (215.3) | Gef. | 66.08 | 8.09 | 7.74 | (CHCl ₃) | 0.87 (t, J=7 Hz, CH ₃), 1.00–2.00 (m, 10 H, CH ₂), 2.20–3.00 (m, 6 H, CH ₂), 2.63 (s, 4 H, CH ₂), 1705 (C=O) | 56 | |
| 12 | C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₂ (249.7) | Ber. | 72.34 | 6.09 | 6.51 | (CHCl ₃) | 0.87 (t, J=7 Hz, CH ₃), 1.00–2.00 (m, 14 H, CH ₂), 2.20–3.00 (m, 6 H, CH ₂), 2.63 (s, 4 H, CH ₂), 1710 (C=O) | 84 | |
| 13 | C ₁₁ H ₁₁ NO ₃ (205.2) | Gef. | 72.50 | 6.32 | 6.26 | (KBr) | 2.40–3.40 (m, 8 H, CH ₂), 7.20–7.60 (m, 3 aromat. H), 1685 (C=O), 1710 (C=O), 1710 (C=O) | 7.70–8.10 (m, 2 aromat. H) 2.40–3.50 (m, 8 H, CH ₂), 7.20–8.00 (m, 4 aromat. H) | 100 |
| | | Gef. | 64.37 | 5.50 | 7.09 | | 1680 (C=O) | 7.57–7.67 (m, 1 H) | 71 |

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. — Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (1), (3) und (4): Die in Tab. 1 genannten Mengen Aldehyd, Vinylverbindung, Katalysator und Triethylamin werden 15 h unter Rühren im Stickstoffstrom auf 65°C erhitzt (KOH-Trockenrohr).

Allgemeine Aufarbeitung für die Reaktionen (1), (3) und (4): Das Reaktionsgemisch wird in Chloroform gelöst und je einmal mit NaHCO₃-Lösung und mit NaCl-Lösung gewaschen; die wäßrigen Phasen werden jeweils mit Chloroform nachextrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit MgSO₄ getrocknet.

a: destilliert

b: aus Methanol umkristallisiert (-80°C)

c: aus Methanol umkristallisiert (0°C)

d: aus Aceton umkristallisiert (-80°C)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion (2): Die Norbornenverbindung 1 bzw. 2 wird aus einem mit Mariottschem Rohr versehenen Tropftrichter, der einen als Kegelschliff ausgeführten Hahn besitzt, bei einem Druck von 10 Torr in das auf 500°C erhitzte, senkrecht stehende Pyrolyserohr (Quarzrohr 30 × 1.3 cm, das mit Glaszylinern 4 × 4 mm gefüllt ist) getropft (ca. 1 Tropfen/5 s). Das Rohprodukt wird in einem Vorlagekolben aufgefangen, an dem an einem zweiten Schliff ein Rückflußkühler angebracht ist, durch den das Vakuum gezogen wird. Das Cyclopentadien wird in einer auf -80°C gekühlten Kühlfalle kondensiert. Das Rohprodukt wird anschließend unter Zusatz von 1% Hydrochinon destilliert.

4-Oxo-5-hexensäure-methylester (3): Aus 50.0 g (240 mmol) 1. Ausb. 32.4 g (95%).

4-Oxo-5-hexenonitril (4): Aus 52.6 g (300 mmol) 2. Ausb. 31.1 g (95%).

Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen s. Tab. 2.

Literatur

- ¹⁾ XX. Mitteil.: H. Stetter und A. Landscheidt, Chem. Ber. **112**, 1410 (1979).
- ²⁾ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 (1928).
- ³⁾ H. T. Taylor, J. Chem. Soc. **1958**, 3922.
- ⁴⁾ H. Stetter, W. Basse und K. Wiemann, Chem. Ber. **111**, 431 (1978).
- ⁵⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis **1975**, 379.
- ⁶⁾ H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt und W. Schlenker, Chem. Ber. **110**, 1007 (1977).