

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

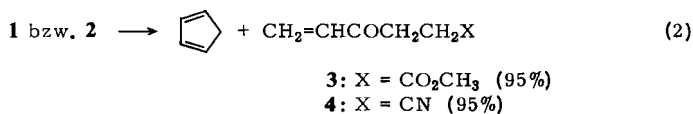
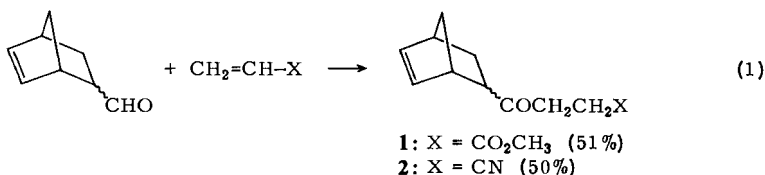
Eingegangen am 9. Oktober 1978

Unter Thiazoliumsals-Katalyse werden Aldehyde an den Vinylketoester **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 vinylketo-ester **3** or the vinylketo-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 Vinyldiketonen beschrieben. Diese entstanden durch thiazoliumsalskatalysierte 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 Norbornenylketoesters **1** bzw. des Norbornenylketonitrils **2** addieren läßt.



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

| 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 3000 | 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-Dioxononannitril | 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-phenyl-heptannitril | 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 Verbrenungsanalysen

| Nr. | Summenformel (Molmasse) | Analyse | H | N | IR-Banden (Solvens) (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 Gef. 70.31 | 7.74 | | (kap.) 1740 1710 | 1.00–3.40 (m, 11 H), 3.60 (s, CH ₃), 5.60–7.20 (m, HC=CH) | 110/0.7 |
| 2 | C ₁₁ H ₁₃ NO (175.2) | Ber. 75.40 Gef. 75.56 | 7.48 | 7.99 | (kap.) 2250 1710 | 1.00–3.60 (m, 11 H), 5.60–7.20 (m, HC=CH) | 125/0.5 |
| 3 | C ₇ H ₁₀ O ₃ (142.2) | Ber. 59.14 Gef. 59.40 | 7.09 | 8.10 | (kap.) 1740 1700 | 2.20–3.00 (m, 4 H, CH ₂), 3.60 (s, CH ₃) | 47/0.3 ³⁾ |
| 4 | C ₆ H ₇ NO (109.1) | Ber. 66.04 Gef. 66.24 | 6.47 | 12.84 | (kap.) 1680 1615 | 5.60–6.40 (m, 3 H, CH=CH ₂) (C=O) | 60/0.3 |
| 5 | C ₁₇ H ₃₀ O ₄ (289.4) | Ber. 68.42 Gef. 68.62 | 10.13 | | (CHCl ₃) 1735 1715 | 2.40–3.20 (m, 4 H, CH ₂), 5.70–6.50 (m, 3 H, CH=CH ₂) | 56 |
| 6 | C ₁₄ H ₁₅ ClO ₄ (282.7) | Ber. 59.47 Gef. 58.92 | 5.35 | 12.75 | (KBr) 1730 1700 | 2.40–3.40 (m, 8 H, CH ₂), 3.63 (s, 3 H, CH ₃) | 69 |
| 7 | C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ (167.2) | Ber. 64.64 Gef. 64.88 | 7.84 | 8.38 | (kap.) 2250 1705 | 7.20–8.00 (m, 4 arom. H) (C=O) | 130/0.5 |
| 8 | C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ (181.2) | Ber. 66.27 Gef. 66.08 | 8.34 | 7.73 | (kap.) 2250 1705 | 2.20–3.00 (m, 6 H, CH ₂), 2.63 (s, 4 H, CH ₂), 0.87 (t, J = 7 Hz, CH ₃), 1.53 (sext., J = 7 Hz, CH ₂) | 135/0.5 |
| 9 | C ₁₄ H ₂₃ NO ₂ (237.4) | Ber. 70.85 Gef. 70.60 | 9.77 | 5.90 | (CHCl ₃) 2250 1710 | 2.20–3.30 (m, 6 H, CH ₂), 2.63 (s, 4 H, CH ₂), 0.87 (t, J = 7 Hz, CH ₃), 1.00–2.00 (m, 10 H, CH ₂) | 40 |
| 10 | C ₁₆ H ₂₇ NO ₂ (265.4) | Ber. 72.41 Gef. 72.23 | 10.25 | 5.28 | (CHCl ₃) 2250 1710 | 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) | 56 |
| 11 | C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ (215.3) | Ber. 72.54 Gef. 72.50 | 6.09 | 6.51 | (CHCl ₃) 2250 1685 | 2.40–3.40 (m, 8 H, CH ₂), 7.20–7.60 (m, 3 arom. H) | 84 |
| 12 | C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₂ (249.7) | Ber. 62.53 Gef. 62.62 | 4.84 | 5.61 | (KBr) 2200 1710 | 7.70–8.10 (m, 2 arom. H), 2.40–3.50 (m, 8 H, CH ₂) | 100 |
| 13 | C ₁₁ H ₁₁ NO ₃ (205.2) | Ber. 64.38 Gef. 64.37 | 5.40 | 6.83 | (CHCl ₃) 2250 1710 | 2.40–3.40 (m, 8 H, CH ₂), 6.47–6.63 (m, 1 H), 7.17–7.30 (m, 1 H), 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 Mariottischem 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 Glaszylindern 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-hexennitril (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).