

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXV¹⁾ **α -Ketosäuren als Äquivalent für Aldehyde in der Thiazoliumsalz-katalysierten Addition***Hermann Stetter* und Günther Lorenz*

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

Eingegangen am 14. März 1984

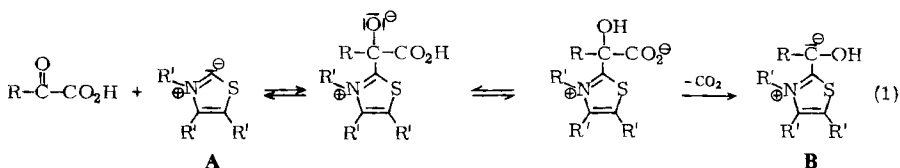
α -Ketosäuren können anstelle von Aldehyden in die Thiazoliumsalz-katalysierte Addition an Vinylketone eingesetzt werden. So entstehen die γ -Diketone **1** – **7** aus den α -Ketosäuren der aliphatischen Reihe in Ausbeuten, die der Aldehydaddition entsprechen. Aus den gut zugänglichen 2-Oxodisäuren werden die Diketosäuren **9** – **19** erhalten. Phenylbrenztraubensäuren sind besser als Phenylacetaldehyde zu synthetisieren und liefern in der Addition an Vinylketone zu den γ -Diketonen **20** – **29** bessere Ausbeuten. Diese Diketone wurden in Cyclopentenone übergeführt. Aus dem Dihydrofurylgyoxylsäure-ethylester **40** kann das Diketon **43** und daraus das Diketon **44** erhalten werden, ein entsprechender Aldehyd ist nicht bekannt.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXXV¹⁾ **α -Keto Acids as an Equivalent for Aldehydes in the Thiazolium Salt-Catalyzed Addition**

α -Keto acids can be used instead of aldehydes in the thiazolium salt-catalyzed addition to vinyl ketones. The yields of γ -diketones **1** – **7** resulting from the aliphatic α -keto acids are equivalent with those obtained from the aldehydes. The diketo acids **9** – **19** are prepared from the easily accessible 2-oxodiacids. Phenylpyruvic acids are easier to prepare than the phenylacetaldehydes and give better yields compared with the corresponding aldehydes in the addition to vinyl ketones leading to the γ -diketones **20** – **29**. These diketones are converted to cyclopentenones. The dihydrofurylgyoxylic ester **40** leads to the diketone **43**, which is converted to the diketone **44**. There is no aldehyde known equivalent to that keto acid.

In früheren Publikationen²⁾ konnten wir zeigen, daß sich Aldehyde unter Thiazoliumsalz-Katalyse mit ausgezeichnetem Erfolg an α,β -ungesättigte Ketone, Nitrile und Ester addieren lassen.

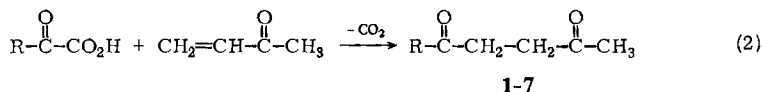
Es ist bekannt³⁾, daß unter der Wirkung von Vitamin B₁ (Thiamin) in gepufferter, wäßriger Lösung aus Brenztraubensäure Acetoin entsteht. Für die katalytische Wirksamkeit ist die Thiazoliumkomponente des Vitamins verantwortlich. In Gegenwart von Basen gehen quartäre Thiazoliumsalze in das Ylid **A** über, das sich nucleophil an die Carbonylgruppe der Brenztraubensäure ad-



diert. Nach tautomerer Verschiebung des Säureprotons und Decarboxylierung entsteht das gleiche Carbanion, das auch bei der Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen auftritt⁴⁾.

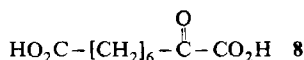
Wir haben in der vorliegenden Arbeit α -Ketosäuren anstelle von Aldehyden mit Thiazoliumsalsen als Katalysatoren an α,β -ungesättigte Ketone mit Erfolg addiert. Die Säure kann in Form der freien Säure oder des Salzes eingesetzt werden. Als Hilfsbase wurde Triethylamin verwendet, das in diesem Falle in größerem Überschuß als bei Verwendung der Aldehyde benötigt wird.

Die Addition der geradkettigen, aliphatischen α -Ketosäuren an Methylvinylketon ergibt die γ -Diketone **1–7** in Ausbeuten, die mit denen der Aldehydaddition⁵⁾ vergleichbar sind.

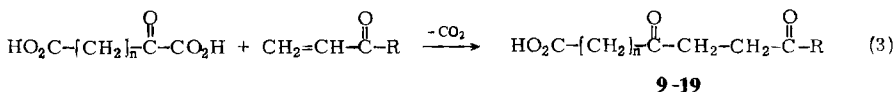


	R	% Ausb.		R	% Ausb.
1	CH ₃	69	5	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	76
2	C ₂ H ₅	72	6	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	85
3	<i>n</i> -C ₃ H ₇	75	7	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	74
4	<i>n</i> -C ₄ H ₉	79			

Vorteile bietet die Verwendung von α -Ketosäuren im Falle der α -Ketodisäuren, da diese vielfach leichter zugänglich sind als die entsprechenden Carboxaldehydeste⁶⁾. Die bisher nicht beschriebene 2-Oxononandisäure **8** wurde aus Korksäure-diethylester



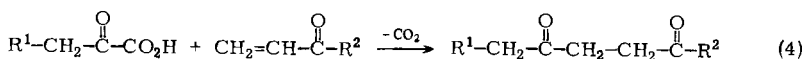
und Oxalsäure-diethylester in einer Ausbeute von 43% gewonnen. Bei der Darstellung der Diketosäuren **9–19** zeigte sich, daß Dioxan im Vergleich zu Ethanol das bessere Lösungsmittel ist.



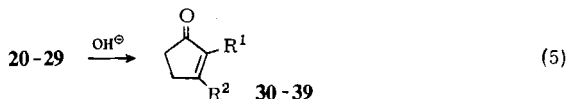
	n	R	% Ausb.		n	R	% Ausb.
9	2	CH ₃	42	15	5	<i>n</i> -C ₄ H ₉	86
10	3	CH ₃	64	16	6	CH ₃	64
11	4	CH ₃	41	17	6	C ₂ H ₅	70
12	5	CH ₃	74	18	6	<i>n</i> -C ₃ H ₇	78
13	5	C ₂ H ₅	67	19	6	<i>n</i> -C ₄ H ₉	78
14	5	<i>n</i> -C ₃ H ₇	76				

Phenylacetaldehyd und substituierte Phenylacetaldehyde ergeben bei der Thiazoliumsals-katalysierten Addition nur sehr geringe Ausbeuten an Additionsprodukt. Die Phenylbrenztraubensäuren sind über die Azlactonsynthese besser zugänglich und ergeben bei der Addition erheblich bessere Ausbeuten.

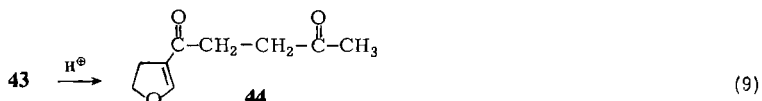
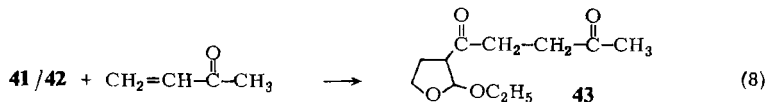
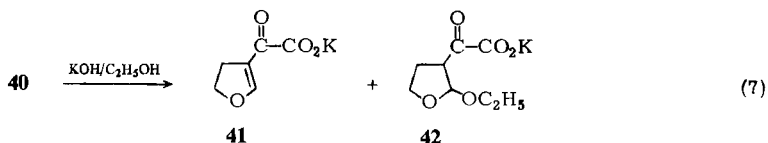
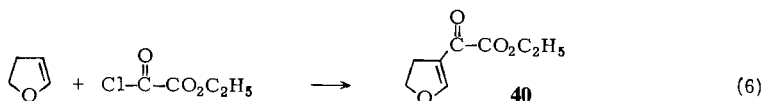
Bei der Addition von 3-(2-Chlorphenyl)- und 3-(3-Chlorphenyl)brenztraubensäure wurden Produktgemische erhalten, die neben den γ -Diketonen **28** und **29** zu 30–35% (gaschromatographisch bestimmt) die Cyclopentenone **38** und **39** enthielten.

**20–29**

	R ¹	R ²	% Ausb.		R ¹	R ²	% Ausb.
20	C ₆ H ₅	CH ₃	63	25	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	84
21	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	74	26	3-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	81
22	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	78	27	3,4-OCH ₂ OC ₆ H ₃ -5-yl	CH ₃	81
23	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	76	28	2-ClC ₆ H ₄	CH ₃	73
24	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	79	29	3-ClC ₆ H ₄	CH ₃	66



	R ¹	R ²	% Ausb.		R ¹	R ²	% Ausb.
30	C ₆ H ₅	CH ₃	87	35	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	73
31	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	82	36	3-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	79
32	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	81	37	3,4-OCH ₂ OC ₆ H ₃ -5-yl	CH ₃	85
33	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	79	38	2-ClC ₆ H ₄	CH ₃	74
34	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	78	39	3-ClC ₆ H ₄	CH ₃	70



Aus den 1-Phenyl-2,5-alkandionen **20–29** wurden durch cyclisierende Aldolreaktion nach *Hunsdiecker*⁷⁾ in guter Ausbeute die Cyclopentenone **30–39** dargestellt, die zum Teil als Ausgangsmaterial für pharmakologisch wirksame Verbindungen dienen⁸⁾. Bei der Cyclisierung der (Chlorphenyl)hexandione **28, 29** wurde das Gemisch aus Diketon und Cyclopentenon eingesetzt.

Die Diketone **43** und **44** sind nur durch Addition der Kaliumsalze **41/42** zu erhalten, da entsprechende Aldehyde bisher nicht bekannt sind.

Der Dihydrofurylgyoxylsäureester **40** wird in Analogie zum Verfahren von *Effenberger*⁹⁾ durch Acylierung von 2,3-Dihydrofuran mit Oxalsäure-ethylester-chlorid in einer Ausbeute von 84% erhalten. Durch Verseifung mit der stöchiometrischen Menge Kaliumhydroxid in Ethanol wurde ein Gemisch der Salze **41** und **42** im Verhältnis 30:70 erhalten. Diese Salze konnten nicht in reiner Form isoliert werden, deshalb wurde das Salzgemisch in die Addition an Methylvinylketon eingesetzt und das Diketon **43** in einer Ausbeute von 42% gewonnen. Das Diketon **43** kann durch Erhitzen mit Phosphorsäure/Pyridin in einer Ausbeute von 94% in das Diketon **44** übergeführt werden.

Experimenteller Teil

Das verwendete Dioxan wurde mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet und anschließend über basischem Aluminiumoxid (Alumina Woelm B Super I, Firma Woelm Pharma, Eschwege) gereinigt. Das Ethanol mit 99.5–99.9proz. Reinheit wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Triethylamin wurde über festem Kaliumhydroxid getrocknet und destilliert.

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G, Perkin-Elmer, PE 377. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), TMS innerer Standard. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

2-Oxononandisäure (8): Man tropft zu einer Lösung von 34.5 g (1.5 mol) Natrium in 900 ml absol. Ethanol bei 0°C 219.2 g (1.5 mol) Oxalsäure-diethylester. Zu dieser Mischung gibt man innerhalb von 20 min 345.4 g (1.5 mol) Korksäure-diethylester und rührt 12 h bei Raumtemp. Anschließend dampft man i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, wäscht mit Ether, säuert die wäßrige Phase mit 6N HCl an und extrahiert mit Chloroform. Das Chloroform wird i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit der doppelten Menge Salzsäure und der vierfachen Menge Wasser bis zur Beendigung der Decarboxylierung unter Rückfluß erhitzt. Die wäßrige Lösung dampft man bei 40°C i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Essigester/Pentan um. Ausb. 130.2 g (43%). Schmp. 85–86°C. – IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.17–1.88 (m, 8H, CH₂); 2.00–2.50 (m, 2H, CH₂); 2.65–3.03 (m, 2H, CH₂); 8.83 (s, 2H, CO₂H).

C₉H₁₄O₅ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.34 H 7.11

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen (2), (3) und (4): Für die Additionen wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid (HEMBT⁺Cl⁻)¹⁰⁾ als Katalysator verwendet. Die angegebene Menge (Tab. 1) α-Ketosäure wird im Lösungsmittel (100 ml für 100 mmol) mit der entsprechenden Menge Triethylamin versetzt. Anschließend gibt man die angegebenen Mengen Vinylketon und Katalysator zu und erhitzt unter Rühren und Feuchtigkeitsabschluß auf 80°C. Nach Beendigung der Decarboxylierung wird weitere 2 h erhitzt und nach einer der folgenden Methoden aufgearbeitet.

Aufarbeitung 1: Das Reaktionsgemisch wird vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und nach Zugabe von 5 g Aktivkohle 15 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat vom Ether befreit und der Rückstand über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Aufarbeitung 2: Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. eingengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand fraktioniert.

Tab. 1. Reaktionen (2), (3) und (4). Ausbeuten s. bei den Formeln

α -Ketosäure (mmol)	Vinyl- keton ^{a)} (mmol)	Auf- arbei- tung	Kata- lysator (mmol)	Base (mmol)	Lösungs- mittel	Name der Verbindung
Brenztrauben- säure 500	MVK 750	1	50	800	Ethanol	1 2,5-Hexandion
2-Oxobutan- säure ¹¹⁾ 80	MVK 120	1	10	160	Ethanol	2 2,5-Heptandion
2-Oxopentan- säure ¹²⁾ 300	MVK 450	2	30	480	Ethanol	3 2,5-Octandion
2-Oxohexan- säure ¹²⁾ 300	MVK 450	2	30	480	Ethanol	4 2,5-Nonandion
2-Oxoheptan- säure ¹²⁾ 300	MVK 450	2	30	480	Ethanol	5 2,5-Decandion
2-Oxoocutan- säure ¹²⁾ 360	MVK 540	2	40	600	Ethanol	6 2,5-Undecandion
2-Oxononan- säure ¹²⁾ 300	MVK 450	2	30	480	Ethanol	7 2,5-Dodecandion
2-Oxopentandi- säure ¹³⁾ 130	MVK 190	3 b	10	320	Dioxan	9 4,7-Dioxooctansäure
2-Oxohexandi- säure ¹⁴⁾ 300	MVK 450	3 c	30	780	Dioxan	10 5,8-Dioxononansäure
2-Oxoheptandi- säure ¹⁵⁾ 300	MVK 450	3 c	30	780	Dioxan	11 6,9-Dioxodecansäure
2-Oxooc tandi- säure ¹⁵⁾ 200	MVK 300	3 c	20	520	Dioxan	12 7,10-Dioxoundecansäure
2-Oxooc tandi- säure ¹⁵⁾ 200	EVK 300	3 c	20	520	Dioxan	13 7,10-Dioxododecansäure
2-Oxooc tandi- säure ¹⁵⁾ 100	PVK 150	3 c	10	260	Dioxan	14 7,10-Dioxotridecansäure
2-Oxooc tandi- säure ¹⁵⁾ 200	BVK 300	3 c	20	520	Dioxan	15 7,10-Dioxotetradecan- säure
8 300	MVK 450	3 c	30	780	Dioxan	16 8,11-Dioxododecansäure
8 200	EVK 300	3 c	20	520	Dioxan	17 8,11-Dioxotridecansäure
8 200	PVK 300	3 c	20	520	Dioxan	18 8,11-Dioxotetradecan- säure
8 200	BVK 300	3 c	20	520	Dioxan	19 8,11-Dioxopentadecan- säure

Tab. 1 (Fortsetzung)

α -Ketosäure (mmol)	Vinyl- keton ^{a)} (mmol)	Auf- arbei- tung	Kata- lysator (mmol)	Base (mmol)	Lösungs- mittel	Name der Verbindung
2-Oxo-3-phenyl- propansäure ¹⁶⁾ 300	MVK 450	3 a	30	480	Ethanol	20 1-Phenyl-2,5-hexandion
2-Oxo-3-phenyl- propansäure 300	EVK 450	3 a	30	480	Ethanol	21 1-Phenyl-2,5-heptandion
2-Oxo-3-phenyl- propansäure 300	PVK 450	3 a	30	480	Ethanol	22 1-Phenyl-2,5-octandion
2-Oxo-3-phenyl- propansäure 200	BVK 300	3 a	20	320	Ethanol	23 1-Phenyl-2,5-nonandion
2-Oxo-3-phenyl- propansäure 300	PhVK 450	3 c	30	480	Ethanol	24 1,5-Diphenyl-1,4-pentan- dion
3-(4-Methoxy- phenyl)-2-oxo- propansäure ¹⁷⁾ 250	MVK 375	3 a	25	400	Ethanol	25 1-(4-Methoxyphenyl)-2,5- hexandion
3-(3-Methoxy- phenyl)-2-oxo- propansäure ¹⁸⁾ 200	MVK 300	3 a	20	320	Ethanol	26 1-(3-Methoxyphenyl)-2,5- hexandion
3-(1,3-Benzodi- oxol-5-yl)-2-oxo- propansäure ¹⁷⁾ 200	MVK 300	3 a	20	320	Ethanol	27 1-(1,3-Benzodioxol-5-yl)- 2,5-hexandion
3-(2-Chlorphenyl)- 2-oxopropan- säure ¹⁹⁾ 180	MVK 300	3 a	20	300	Ethanol	28 1-(2-Chlorphenyl)-2,5- hexandion
3-(3-Chlorphenyl)- 2-oxopropan- säure ¹⁹⁾ 200	MVK 300	3 a	20	300	Ethanol	29 1-(3-Chlorphenyl)-2,5- hexandion

^{a)} MVK = Methylvinylketon; EVK = Ethylvinylketon; PVK = Propylvinylketon; BVK = Butylvinylketon; PhVK = Phenylvinylketon.

Aufarbeitung 3: Wie unter 2 beschrieben. Es wird jedoch anstelle von Natriumhydrogencarbonatlösung 20proz. Schwefelsäure verwendet. Der Rückstand wird fraktioniert (a), aus Ether bei -80°C (b) oder aus Diisopropylether bei 0°C (c) umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 2-Cyclopenten-1-one 30–39: Die in Tab. 2 angegebenen Mengen Diketon, Ethanol und 2proz. Natronlauge werden 6 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird abgekühlt, das Ethanol i. Vak. abgezogen und wie folgt aufgearbeitet.

a) Die wäßrige Phase wird ausgeethert, die vereinigten Etherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand i. Vak. destilliert.

b) Der Rückstand wird aus Diisopropylether umkristallisiert.

Tab. 2. Dargestellte Cyclopentanone **30** – **39**. Ausbeuten s. bei den Formeln

1,4-Diketon (mmol)	Aufar- beitung	Ethanol (ml)	Natronlauge (ml)	Name der Verbindung
20 100	a	120	160	30 3-Methyl-2-phenyl-2-cyclopenten-1-on
21 100	a	120	160	31 3-Ethyl-2-phenyl-2-cyclopenten-1-on
22 50	a	70	80	32 2-Phenyl-3-propyl-2-cyclopenten-1-on
23 50	a	70	80	33 3-Butyl-2-phenyl-2-cyclopenten-1-on
24 75	b	250	120	34 2,3-Diphenyl-2-cyclopenten-1-on
25 50	a	90	80	35 2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on
26 50	a	90	80	36 2-(3-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on
27 50	a	110	80	37 2-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on
28 110	a	170	160	38 2-(2-Chlorphenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on
29 110	a	170	160	39 2-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on

(4,5-Dihydro-3-furanyl)glyoxylsäure-ethylester (**40**): Zu einer Lösung von 70.1 g (1.00 mol) 2,3-Dihydrofuran in 400 ml absol. Ether wird innerhalb 1 h unter Rühren eine Lösung von 68.3 g (0.50 mol) Oxalsäure-ethylester-chlorid in 80 ml absol. Ether getropft. Nach 36 h werden unter Kühlung 75.9 g (0.75 mol) Triethylamin zugetropft und es wird für weitere 4 h gerührt. Anschließend versetzt man mit 600 ml Ether, filtriert vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid ab, engt die Lösung ein und destilliert den Rückstand. Ausb. 71.2 g (84%); Sdp. 97°C/0.2 Torr. – IR (kap.): 1729, 1650 (CO); 1594 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (t, 3 H, CH₃); 2.88 (t, 2 H, CH₂); 4.31 (q, 2 H, CH₂); 4.67 (t, 2 H, CH₂); 7.90–8.07 (m, 1 H, CH=C).

C₈H₁₀O₄ (170.2) Ber. C 56.47 H 5.92 Gef. C 56.27 H 5.98

1-(2-Ethoxytetrahydro-3-furanyl)-1,4-pentandion (**43**): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 52.7 g (0.31 mol) **40** in 250 ml absol. Ethanol wird unter Rühren eine Lösung von 17.4 g (0.31 mol) Kaliumhydroxid in 250 ml absol. Ethanol innerhalb 1 h zugetropft. Anschließend wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Rotationsverdampfer bei 30°C eingengt, der Rückstand mit Ether gewaschen, der Ether dekantiert und der Rückstand im Rotationsverdampfer getrocknet. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt, so daß der Rückstand fein kristallin ist. Ausb. 57.2 g (87%). 57.2 g (0.27 mol) der rohen Kaliumsalze **41**, **42** werden in 300 ml absol. Ethanol gelöst und mit 37.2 g (0.27 g) Triethylammoniumchlorid, 72.9 g (0.72 mol) Triethylamin, 32.4 g (0.45 mol) Methylvinylketon und 8.1 g (0.03 mol) HEMBT⁺ Cl⁻ versetzt und auf 80°C erhitzt. Nach Beendigung der Decarboxylierung wird 2 h nachgeheizt, abgekühlt und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 24.4 g (42%). Sdp. 108–110°C/0.01 Torr. – IR (kap.): 1703 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (t, 3 H,

Tab. 3. Verbrenungsanalysen, spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen 1–7, 9–39

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃) δ -Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
1		mit Lit. ²⁰⁾ verglichen			65–66/10 58–60/5 ²⁰⁾
2		mit Lit. ²¹⁾ verglichen			72–73/10 90/21 ²¹⁾
3		mit Lit. ⁵⁾ verglichen			92–93/10 95–96/12 ⁵⁾
4		mit Lit. ⁵⁾ verglichen			108–109/12 113/15 ⁵⁾
5		mit Lit. ⁵⁾ verglichen			122/10 124–125/12 ⁵⁾
6		mit Lit. ²²⁾ verglichen			133–134/10 128/8 ²²⁾
7		mit Lit. ⁵⁾ verglichen			138–139/10 148/12 ⁷⁾
9			1708 (C=O) 1695 (C=O)	2.17 (m, 3H, CH ₃); 2.43–2.95 (m, 8H, CH ₂); 12.15 (m, 1H, CO ₂ H)	75–76 77–78 ²³⁾
10	C ₉ H ₁₄ O ₄ (186.2)	Ber. 58.05 7.58 Gef. 57.86 7.31	1704 (C=O) 1689 (C=O)	1.73–2.17 (m, 2H, CH ₂); 2.18 (s, 3H, CH ₃), 2.23–2.80 (m, 8H, CH ₂); 12.42 (s, 1H, CO ₂ H)	65–66
11			1701 (C=O) 1689 (C=O)	1.47–1.80 (m, 6H, CH ₂); 2.07–2.77 (m, 2H, CH ₂); 2.17 (s, 3H, CH ₃); 2.68 (s, 4H, CH ₂); 12.80 (s, 1H, CO ₂ H)	70–71 73 ²⁴⁾
12			1692 (C=O)	1.40–1.97 (m, 8H, CH ₂); 2.13–2.87 (m, 2H, CH ₂); 2.20 (s, 3H, CH ₃); 2.68 (s, 4H, CH ₂); 12.80 (s, 1H, CO ₂ H)	71–72 71 ²⁵⁾
13	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ (228.3)	Ber. 63.13 8.83 Gef. 63.19 8.82	1697 (C=O)	1.05 (t, 3H, CH ₃); 1.22–1.92 (m, 6H, CH ₂); 2.13–2.73 (m, 6H, CH ₂); 2.68 (s, 4H, CH ₂); 8.67 (s, 1H, CO ₂ H)	79–80
14	C ₁₃ H ₂₂ O ₄ (242.3)	Ber. 64.43 9.15 Gef. 64.32 9.12	1686 (C=O)	0.75–1.97 (m, 11H, CH ₂ , CH ₃); 2.20–2.77 (m, 6H, CH ₂); 2.68 (s, 4H, CH ₂); 10.00 (s, 1H, CO ₂ H)	77–78
15	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ (256.3)	Ber. 65.60 9.44 Gef. 65.63 9.65	1695 (C=O)	0.73–1.93 (m, 13H, CH ₂ , CH ₃); 2.13–2.65 (m, 6H, CH ₂); 2.68 (s, 4H, CH ₂); 11.32 (s, 1H, CO ₂ H)	85–86

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm^{-1})	^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) δ -Werte	Sdp. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) Schmp. ($^\circ\text{C}$)
16			1695 (C=O)	1.03–1.90 (m, 8H, CH_2); 2.10–2.80 (m, 4H, CH_2); 2.18 (s, 3H, CH_3); 2.68 (s, 4H, CH_2); 10.63 (s, 1H, CO_2H)	73–74 71–75 ²⁶⁾
17	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (242.3)	Ber. 64.43 9.15 Gef. 64.65 9.26	1695 (C=O)	1.07 (t, 3H, CH_3); 1.13–1.90 (m, 8H, CH_2); 2.20–2.60 (m, 6H, CH_2); 2.68 (s, 4H, CH_2); 12.50 (s, 1H, CO_2H)	86–87
18	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (256.3)	Ber. 65.60 9.44 Gef. 65.69 9.50	1695 (C=O)	0.73–2.00 (m, 13H, CH_2 , CH_3); 2.13–2.69 (m, 6H, CH_2); 2.68 (s, 4H, CH_2); 12.50 (s, 1H, CO_2H)	81–82
19	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (270.4)	Ber. 66.63 9.69 Gef. 66.40 9.91	1695 (C=O)	0.75–1.93 (m, 15H, CH_2 , CH_3); 2.13–2.69 (m, 6H, CH_2); 2.68 (s, 4H, CH_2); 12.78 (s, 1H, CO_2H)	86–87
20	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2)	Ber. 75.76 7.42 Gef. 76.21 7.80	1710 (C=O) 1600 (Aromat)	2.00 (s, 3H, CH_3); 2.43–2.67 (m, 4H, CH_2); 3.62 (s, 2H, CH_2); 6.93–7.33 (m, 5 arom. H)	105–107/0.01 105/0.05 ²⁷⁾
21	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (204.3)	Ber. 76.44 7.90 Gef. 76.29 8.07	1710 (C=O) 1599 (Aromat)	0.97 (t, 3H, CH_3); 2.35 (q, 2H, CH_2); 2.47–2.73 (m, 4H, CH_2); 3.63 (s, 2H, CH_2); 6.97–7.33 (m, 5 arom. H)	117–119/0.05
22	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218.3)	Ber. 77.03 8.31 Gef. 76.84 8.40	1710 (C=O) 1600 (Aromat)	0.79–0.97 (m, 3H, CH_3); 1.41–1.77 (m, 2H, CH_2); 2.28–2.50 (m, 2H, CH_2); 2.57–2.77 (m, 4H, CH_2); 3.70 (s, 2H, CH_2); 7.09–7.43 (m, 5 arom. H)	117–118/0.01 140/0.05 ²⁸⁾
23	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (232.3)	Ber. 77.55 8.68 Gef. 77.55 8.72	1710 (C=O) 1600 (Aromat) 1580 (Aromat)	0.74–1.74 (m, 7H, CH_2 , CH_3); 2.26–2.54 (m, 2H, CH_2); 2.57–2.80 (m, 4H, CH_2); 3.70 (s, 2H, CH_2); 7.07–7.43 (m, 5 arom. H)	124–126/0.01
24	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (252.3)	Ber. 80.93 6.39 Gef. 81.03 6.45	1715 (C=O) 1671 (Aromat) 1594 (Aromat)	2.67–2.97 (m, 2H, CH_2); 3.05–3.35 (m, 2H, CH_2); 3.77 (s, 2H, CH_2); 7.07–7.62 (m, 8 arom. H); 7.77–8.07 (m, 2 arom. H)	59–60 56 ²⁷⁾
25	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220.4)	Ber. 70.88 7.32 Gef. 70.63 7.11	1711 (C=O) 1612 (Aromat) 1582 (Aromat)	2.08 (s, 3H, CH_3); 2.63 (s, 4H, CH_2); 3.60 (s, 2H, CH_2); 3.70 (s, 3H, OCH_3); 6.67–7.23 (m, 4 arom. H)	120–123/0.01
26	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220.4)	Ber. 70.88 7.32 Gef. 70.90 7.31	1708 (C=O) 1595 (Aromat) 1580 (Aromat)	2.13 (s, 3H, CH_3); 2.57–2.73 (m, 4H, CH_2); 3.67 (s, 2H, CH_2); 3.77 (s, 3H, OCH_3); 6.60–6.93 (m, 3 arom. H); 7.09–7.38 (m, 1 arom. H)	107–111/0.001

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR-Banden (Solvens) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
27	C ₁₃ H ₁₄ O ₄ (234.3)	Ber. 66.66 6.02 Gef. 66.71 6.03	1710 (C=O) 1605 (Aromat)	2.12 (s, 3H, CH ₃); 2.60–2.75 (m, 4H, CH ₂); 3.60 (s, 2H, CH ₂); 5.87 (s, 2H, OCH ₂ O); 6.47–6.83 (m, 3 aromat. H)	143–144/0.01
28 ^{a)}					140–144/0.01
29 ^{a)}					126–129/0.01
30	C ₁₂ H ₁₂ O (172.2)	Ber. 83.68 7.03 Gef. 83.96 6.95	1692 (C=O) 1637 (C=C)	2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.33–2.77 (m, 4H, CH ₂); 7.07–7.43 (m, 5 aromat. H)	85–86/0.01
31	C ₁₃ H ₁₄ O (186.3)	Ber. 83.83 7.58 Gef. 83.96 7.75	1692 (C=O) 1630 (C=C) 1599 (Aromat)	1.10 (t, 3H, CH ₃); 2.23–2.77 (m, 6H, CH ₂); 7.03–7.52 (m, 5 aromat. H)	116–117/0.4
32	C ₁₄ H ₁₆ O (200.3)	Ber. 83.96 8.05 Gef. 83.45 8.12	1692 (C=O) 1630 (C=C) 1596 (Aromat)	0.70–1.10 (m, 3H, CH ₃); 1.23–1.93 (m, 2H, CH ₂); 2.25–2.80 (m, 6H, CH ₂); 7.03–7.55 (m, 5 aromat. H)	93–95/0.01
33	C ₁₅ H ₁₈ O (214.3)	Ber. 84.06 8.47 Gef. 84.18 8.67	1050 (C=O) 1630 (C=C) 1595 (Aromat)	0.73–1.82 (m, 7H, CH ₂ , CH ₃); 2.25–2.78 (m, 6H, CH ₂); 7.08–7.50 (m, 5 aromat. H)	102–103/0.01
34	C ₁₇ H ₁₄ O (234.3)	Ber. 87.15 6.02 Gef. 87.31 6.23	1671 (C=O) 1595 (Aromat) 1579 (Aromat)	2.45–2.73 (m, 2H, CH ₂); 2.78–3.07 (m, 2H, CH ₂); 7.00–7.42 (m, 10 aromat. H)	73–74 95.29
35	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202.3)	Ber. 77.20 6.98 Gef. 77.40 7.07	1685 (C=O) 1632 (C=C) 1605 (Aromat)	2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.30–2.77 (m, 4H, CH ₂); 3.79 (s, 3H, OCH ₃); 6.73–7.35 (m, 4 aromat. H)	152–154/0.8 66–67
36	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202.3)	Ber. 77.20 6.98 Gef. 77.15 7.14	1690 (C=O) 1635 (C=C) 1601 (Aromat)	2.07 (s, 3H, CH ₃); 2.22–2.63 (m, 4H, CH ₂); 3.70 (s, 3H, OCH ₃); 6.63–6.92 (m, 3 aromat. H); 7.05–7.38 (m, 1 aromat. H)	97–99/0.01
37	C ₁₃ H ₁₂ O ₃ (216.2)	Ber. 72.21 5.59 Gef. 72.26 5.57	1680 (C=O) 1635 (C=C)	2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.28–2.80 (m, 4H, CH ₂); 5.90 (s, 2H, OCH ₂ O); 6.55–6.87 (m, 3 aromat. H)	138–139/0.01
38	C ₁₇ H ₁₁ ClO (206.7)	Ber. 69.73 5.37 Gef. 69.91 5.57	1690 (C=O) 1634 (C=C) 1590 Aromat)	2.20 (s, 3H, CH ₃); 2.40–2.87 (m, 4H, CH ₂); 7.08–7.54 (m, 4 aromat. H)	134–135/0.01 79–80
39	C ₁₂ H ₁₁ ClO (206.7)	Ber. 69.73 5.37 Gef. 69.50 5.51	1680 (C=O) 1630 (C=C) 1589 (Aromat)	2.17 (s, 3H, CH ₃); 2.35–2.87 (m, 4H, CH ₂); 7.00–7.43 (m, 4 aromat. H)	120–121/0.01 67–68

a) Die Verbindung war mit Cyclopentenon verunreinigt und konnte nicht rein isoliert werden.

CH₃), 1.98–2.33 (m, 2H, CH₂); 2.18 (s, 3H, CH₃); 2.77 (s, 4H, CH₂); 3.13–3.40 (m, 1H, CH); 3.42–4.13 (m, 4H, CH₂); 5.22, 5.37 (2 d, 1H, CH).

C₁₁H₁₈O₄ (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.55 H 8.61

1-(4,5-Dihydro-3-furanyl)-1,4-pentandion (44): Eine Mischung von 52.2 g (0.24 mol) **43**, 0.6 g Pyridin und 0.25 g 85proz. Phosphorsäure wird solange auf 180 °C erhitzt, bis kein Ethanol mehr abgespalten wird. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Ausb. 37.4 g (94%), Sdp. 92–94 °C/0.001 Torr. – IR (CDCl₃): 1711, 1642 (CO), 1608 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.17 (s, 3H, CH₃); 2.47–2.98 (m, 2H, CH₂); 2.78 (s, 4H, CH₂); 4.53 (t, 2H, CH₂); 7.43–7.58 (m, 1H, CH=C).

C₉H₁₂O₃ (169.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 63.98 H 7.32

- 1) XXXIV. Mittell.: *H. Stetter* und *W. Haese*, Chem. Ber. **117**, 682 (1984).
- 2) *H. Stetter*, Angew. Chem. **88**, 695 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 639 (1976).
- 3) ^{3a}) *S. Mizuhara*, *R. Tamura* und *H. Arata*, Proc. Jpn. Acad. **27**, 302 (1951). – ^{3b}) *S. Mizuhara* und *P. Handler*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 571 (1954). – ^{3c}) *R. Breslow* und *E. McNelis*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3080 (1959). – ^{3d}) *R. Breslow*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3719 (1958). – ^{3e}) *F. Jordan* und *Y. H. Mariam*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2534 (1978).
- 4) *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, Angew. Chem. **86**, 589 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 539 (1974).
- 5) *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, Chem. Ber. **109**, 3426 (1976).
- 6) ^{6a}) *W. M. McLamore*, *W. D. Celmer*, *V. V. Bogert*, *F. C. Pennington*, *B. A. Sobin* und *I. A. Solomons*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 105 (1953). – ^{6b}) *F. C. Pennington*, *W. D. Celmer*, *W. M. McLamore*, *V. V. Bogert* und *I. A. Solomons*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 109 (1953).
- 7) *H. Hunsdiecker*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 447 (1942).
- 8) *Richardson-Merrell*, *S. p. H.* (Erf. *R. Viterbo*, *M. Mastursi* und *C. Perri*) Ger. Offen 2241578 (24. Jan. 1984) [Chem. Abstr. **80**, 10806 4q (1974)].
- 9) ^{9a}) *E. Effenberger*, Chem. Ber. **98**, 2260 (1965). – ^{9b}) *E. Effenberger*, *R. Maier*, *K.-H. Schönwälder* und *T. Ziegler*, Chem. Ber. **115**, 2766 (1982).
- 10) *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, Synthesis **1975**, 379.
- 11) *E. Vogel* und *H. Schinz*, Helv. Chim. Acta **33**, 116 (1950).
- 12) *F. Adickes* und *G. Andresen*, Liebigs Ann. Chem. **555**, 41 (1948).
- 13) *L. Friedman* und *E. Kosower*, Org. Synth., Coll. Vol. III, 510 (1948).
- 14) *H. Gault*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1912**, 383.
- 15) *F. Adickes*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 211 (1925).
- 16) *R. M. Herbst* und *D. Shemin*, Org. Synth., Coll. Vol. II, 519 (1943).
- 17) *J. B. Niederl* und *A. Ziering*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 885 (1942).
- 18) *S. N. Chakravarti*, *R. D. Haworth* und *W. H. Perkin jr.*, J. Chem. Soc. **1927**, 2265.
- 19) *J. S. Buck* und *W. S. Ide*, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3302 (1932).
- 20) *N. Kornblum* und *P. A. Wade*, J. Org. Chem. **38**, 1418 (1973).
- 21) *G. K. Hughes*, *F. Lions*, *J. J. Maunsell* und *T. Wilkinson*, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **71**, 419 (1937).
- 22) *H. Kuhlmann*, Dissertation, RWTH Aachen 1976.
- 23) *F. L. Breusch* und *E. Ulusoy*, Rev. Fac. Sci. Istanbul **13**, 52 (1948).
- 24) *H. Stetter*, *W. Basse* und *K. Wiemann*, Chem. Ber. **111**, 431 (1978).
- 25) *J. Inanaga*, *A. Takeda*, *N. Okukado* und *M. Yamauchi*, Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C **9**, 293 (1975).
- 26) *Sankyo Co., Ltd.* (Erf. *K. Kojima* und *K. Sakai*), Japan. Pat. 7428508 (26. Juli 1974) [Chem. Abstr. **82**, 170197e (1975)].
- 27) *J. Ficini* und *J.-P. Genêt*, Tetrahedron Lett. **1971**, 1565.
- 28) *H. Wegmann* und *W. Steglich*, Chem. Ber. **114**, 2580 (1981).
- 29) *W. Borsche* und *A. Klein*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 2082 (1939).

[90/84]