

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXXVI¹⁾

Synthesen und Reaktionen von 3-Acyl-1,5-dicarbonyl-Verbindungen

Hermann Stetter* und Leo Simons

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

Eingegangen am 30. August 1984

Thiazoliumsals-katalysierte Addition von Aldehyden an die 2-Methylen-1,4-ketoketale **6–10** und an die ungesättigten 2-(Alkoxy-carbonyl)-1,5-ketoketale **21–24** führt zu 3-Acyl-1,5-dicarbonyl-Verbindungen (**30–41**). Ferner wurden die 4- bzw. 5-(2-Oxoalkyl)-2-cyclopenten-1-one **42–49** und die 5-Acyl-2-cyclohexen-1-one **50–55** dargestellt.

Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXXVI¹⁾

Syntheses and Reactions of 3-Acyl-1,5-dicarbonyl Compounds

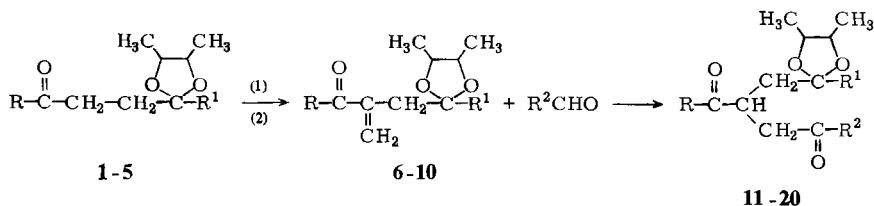
Thiazolium salt-catalyzed addition of aldehydes to the 2-methylene-1,4-ketoketals **6–10** and to the unsaturated 2-(alkoxycarbonyl)-1,5-ketoketals **21–24** leads to 3-acyl-1,5-dicarbonyl compounds **30–41**. Furthermore, the 4- and 5-(2-oxoalkyl)-2-cyclopenten-1-ones **42–49**, respectively, and the 5-acyl-2-cyclohexen-1-ones **50–55** are prepared.

In einer früheren Mitteilung²⁾ berichteten wir über die Herstellung von 1,4,8-Triketonen, bei denen eine Kombination von 1,4- und 1,5-Diketonen vorliegt. Die vorliegende Arbeit beschreibt Herstellung und Reaktionen von verzweigten Triketonen des gleichen Typs.

Die Monoketale dieser Triketone (**11–20**) wurden erhalten durch Thiazoliumsals-katalysierte Addition von Aldehyden an 2-Methylen-1,4-ketoketale **6–10**. Für die Herstellung von **6–10** bewährte sich die Phasentransfer-katalysierte Hydroxymethylierung (1) der 1,4-Ketoketale **1–5** und anschließende Dehydratisierung mit Dicyclohexylcarbodiimid³⁾ (2).

Ein weiterer Weg zur Herstellung der gesuchten Triketone war die Knoevenagel-Reaktion (3) von durch Ketalisierung geschützten 1,3-Ketoaldehyden^{4,5)} mit β -Ketoestern⁶⁾, wobei die ungesättigten 2-(Alkoxy-carbonyl)-1,5-ketoketale (bzw. Acetale) **21–24** dargestellt wurden. Durch Thiazoliumsals-katalysierte Addition von Aldehyden (4) an **21–24** wurden nach Verseifung und Decarboxylierung (5) die Monoketale (bzw. Acetale) der verzweigten Triketone des gesuchten Typs **25–29** erhalten.

Die verzweigten Triketone selbst (**30–41**) konnten durch Ketalspaltung (6) gewonnen werden⁷⁾.

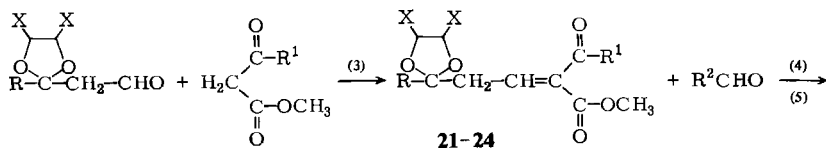


	R	R ¹	Ausb. (%)
1	CH ₃	CH ₃	61
2	2-Furyl	CH ₃	85
3	C ₆ H ₅	CH ₃	86
4	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	69
5	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	71

	R	R ¹	Ausb. (%)
6	CH ₃	CH ₃	60
7	2-Furyl	CH ₃	72
8	C ₆ H ₅	CH ₃	67
9	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	65
10	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	52

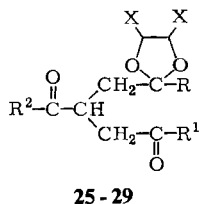
	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)
11	2-Furyl	CH ₃	CH ₃	52
12	2-Furyl	CH ₃	C ₂ H ₅	53
13	2-Furyl	CH ₃	C ₆ H ₅	63
14	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	50
15	C ₆ H ₅	CH ₃	2-Furyl	57

	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)
16	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	2-Furyl	74
17	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	48
18	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	2-Furyl	78
19	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	30
20	CH ₃	CH ₃	2-Furyl	55



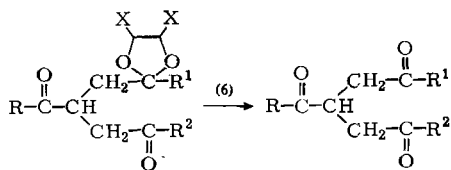
	R	R ¹	X	Ausb. (%)
21	CH ₃	CH ₃	H	70
22	CH ₃	C ₂ H ₅	H	71
23	H	CH ₃	CH ₃	64
24	H	C ₂ H ₅	CH ₃	69

	R	R ¹	R ²	X	Ausb. (%)
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	44
26	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	44
27	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	H	46
28	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	45
29	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	42

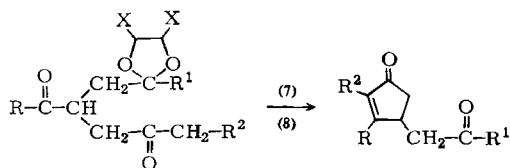


Cyclisierende Aldolkondensation (7) der geschützten Triketone und anschließende Ketalsspaltung (8) führten zu 4-(2-Oxoalkyl)-⁸⁾ oder 5-(2-Oxoalkyl)-2-cyclopenten-1-onen⁹⁾.

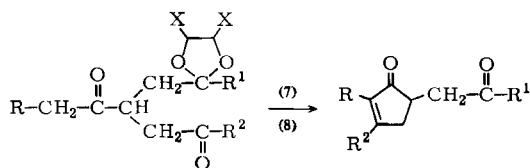
Die cyclisierende Aldolkondensation (9) der Triketone selbst ergab ausschließlich 5-Acyl-2-cyclohexen-1-one **50–55**^{2,10)}.

X = H oder CH₃**30-41**

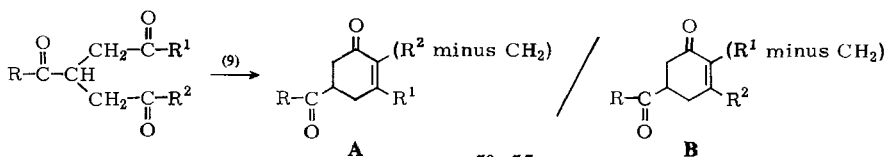
	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)		R	R ¹	R ²	Ausb. (%)
30	2-Furyl	CH ₃	CH ₃	90	36	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	94
31	2-Furyl	CH ₃	C ₂ H ₅	90	37	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	2-Furyl	83
32	2-Furyl	CH ₃	C ₆ H ₅	74	38	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82
33	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	90	39	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	87
34	C ₆ H ₅	CH ₃	2-Furyl	80	40	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	88
35	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	2-Furyl	91	41	CH ₃	CH ₃	2-Furyl	92

**A: 42-46**

	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)
42	CH ₃	H	CH ₃	67
43	CH ₃	CH ₃	CH ₃	72
44	2-Furyl	CH ₃	CH ₃	77
45	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	68
46	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	70

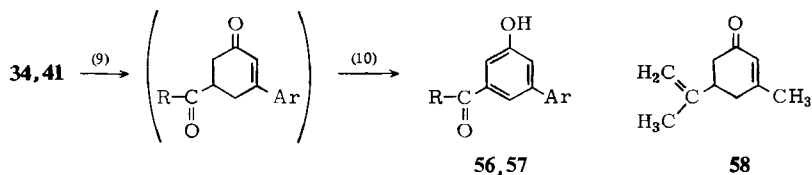
X = H oder CH₃**B: 47-49**

	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)
47	CH ₃	CH ₃	CH ₃	66
48	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	61
49	H	CH ₃	2-Furyl	61

**A****50-55****B**

	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Typ
50	2-Furyl	C ₆ H ₅	CH ₃	60	A
51	2-Furyl	CH ₃	CH ₃	64	A/B
52	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	2-Furyl	81	B
53	C ₆ H ₅	CH ₃	2-Furyl	64	B
54	CH ₃	CH ₃	CH ₃	86	A/B
55	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	82	A/B

Im Fall der Cyclisierung von **34** und **41** wurden beim Arbeiten ohne Schutzgas durch Dehydrierung mittels Sauerstoff (10) 3-(2-Furyl)-5-hydroxybenzophenon (**56**) und 3'-(2-Furyl)-5'-hydroxyacetophenon (**57**) erhalten.



Die Wittig-Reaktion von **54** mit Methylentriphenylphosphoran führte zu einem bisher noch unbekannten Isomeren des *d,l*-Carvons^{11,12}, 3-Methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexen-1-on (**58**), mit interessanten Riechstoffeigenschaften.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Experimenteller Teil

Ethanol mit 99,5–99,9proz. Reinheit wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Triethylamin wurde über festem Kaliumhydroxid getrocknet und destilliert. Als Katalysator wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid¹³ (Kat. A) für aliphatische und 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-bromid¹⁴ (Kat. B) für aromatische und heterocyclische Aldehyde verwandt.

IR-Spektren: 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.

4-(2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-butanon (**1**): Ein Gemisch von 114 g (1.0 mol) Acetylaceton, 45 g (0.50 mol) 2,3-Butandiol, 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure und 500 ml Dichlormethan wird 3–6 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Abscheiden von 9 ml Wasser läßt man erkalten und wäscht mit NaHCO₃-Lösung und wenig Wasser. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird filtriert und eingengt. Der Rückstand wird über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne und anschließend über eine Widmer-Kolonne i. Wasserstrahlvak. destilliert. Nach einem Vorlauf aus Ausgangsmaterial werden 56.4 g (61%, bezogen auf Diol) **1** erhalten, Sdp. 108°C/18 Torr. — IR (Kap.): 1720 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (d, 6H, 2CH₃, *J* = 5 Hz), 1.27 (s, 3H, CH₃), 1.85 (t, 2H, CH₂, *J* = 7 Hz), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.45 (t, 2H, CH₂, *J* = 7 Hz), 3.33–3.77 (m, 2H, 2CH).

C₁₀H₁₈O₃ (186.3) Ber. C 64.49 H 9.74 Gef. C 64.45 H 9.75

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 1,4-Ketoketale **2–5**: Ein Gemisch von 1.0 mol Diketon^{15,16}, 1.1 mol 2,3-Butandiol (99 g), 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure und 500 ml Tetrachlormethan wird so lange am Wasserabscheider unter Rückfluß gerührt, bis 18 ml Wasser abgeschieden sind. Nach Abkühlen wird die Lösung mit einer verd. K₂CO₃-Lösung und zweimal mit Wasser neutral gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird über K₂CO₃ (0.5 g) i. Ölpumpenvak. destilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 2-Methylen-1,4-ketoketale **6–10**: Ein Gemisch von 1.0 mol Ketoketal **1–5**, 7.5 g (0.02 mol) Tetrabutylammoniumiodid, 5.6 g (0.10 mol) Kaliumhydroxid, 33 g (1.1 mol) Paraformaldehyd, 250 ml Tetrahydrofuran und

500 ml Wasser wird 1–3 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Nach vollständiger Umsetzung (Kontrolle mittels DSC; Laufmittel Diethylether, R_F Ausgangsketoketal: 0.5; R_F Produkt: 0.2–0.3) wird durch Zugabe von 300 ml Dichlormethan aufgearbeitet. Die organische Phase wird dreimal mit einer gesättigten Kochsalzlösung nachgewaschen. Die wäßrigen Phasen werden mit 100 ml Dichlormethan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und nach Abfiltrieren i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird ohne Reinigung mit 204 g (1.0 mol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), 1.5 g (0.0152 mol) Kupfer(I)-chlorid und 400 ml Tetrahydrofuran umgesetzt¹⁷⁾. Die Lösung wird 20 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird durch Zugabe von 500 ml Wasser und 100 ml Methanol auch das überschüssige DCC umgesetzt (4 h Rückfluß). Das Gemisch wird zunächst teilweise eingengt. Nach Zugabe von 500 ml Diethylether fällt der größte Teil des Harnstoffs aus. Nach dem Abfiltrieren wird die organische Phase nacheinander mit 5proz. Salzsäure (bis das Gemisch leicht sauer reagiert), einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. destilliert und gegebenenfalls anschließend umkristallisiert.

Tab. 1. Dargestellte 1,4-Ketoketale 2–5

Verb.	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr)	Name der Verbindung
2	85	107–108/0.15	1-(2-Furyl)-3-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-propanon
3	86	115–116/0.15	1-Phenyl-3-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-propanon
4	69	144–149/0.1	1-(4-Chlorphenyl)-3-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-propanon
5	71	140–145/1.0	3-(2-Ethyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-phenyl-1-propanon

Tab. 2. Dargestellte 2-Methylen-1,4-ketoketale 6–10

Verb.	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)	Name der Verbindung
6	60	102–103/11	3-Methylen-4-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-butanon
7	72	101–103/0.05 45–46 (<i>n</i> -Hexan)	1-(2-Furyl)-2-methylen-3-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-propanon
8	67	113–115/0.1	2-Methylen-1-phenyl-3-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-propanon
9	65	124–126/0.05	1-(4-Chlorphenyl)-2-methylen-3-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1-propanon
10	52	132–134/1.1	3-(2-Ethyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-methylen-1-phenyl-1-propanon

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der ungesättigten 2-(Alkoxy-carbonyl)-1,5-ketoketale bzw. Acetale **21–24**: Zu einem Gemisch aus 1.0 mol β -Ketoester⁶⁾ und 1.5 mol

geschütztem 1,3-Ketoaldehyd^{4,5)} werden 4.5 g (0.053 mol) Piperidin in 7.5 ml absol. Ethanol zwischen -20 und -10°C zugetropft. Nach 1–3 h Rühren bei 10 bis -5°C wird 10–30 min bei 70°C gerührt. Zur abgekühlten Lösung werden 500 ml Diethylether gegeben und die organische Phase mit Wasser (3mal) gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Diethylether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und nach Abfiltrieren i. Wasserstrahlvak. destilliert. (Zur Stabilisierung wird ein wenig Hydrochinon zugegeben.)

Tab. 3. Dargestellte ungesättigte 2-(Alkoxy-carbonyl)-1,5-ketoketale bzw. Acetale **21**–**24**

Verb.	Ausb. (%)	Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	Name der Verbindung
21	70	101–102/0.03	2-Acetyl-4-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-butensäure-methylester
22	71	98–100/0.04	4-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-propionyl-2-butensäure-methylester
23	64	110–112/0.05	2-Acetyl-4-(4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-butensäure-methylester
24	69	110–113/0.05	4-(4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2-propionyl-2-butensäure-methylester

Darstellung der geschützten 3-Acyl-1,5-dicarbonyl-Verbindungen 11–20

Allgemeine Darstellung 1): Die Mischung der in Tab. 4 genannten Mengen Aldehyd, ungesättigte Verbindung, Katalysator, Hilfsbase und Lösungsmittel wird 16 h bei 80°C Badtemp. im schwachen Stickstoffstrom gerührt (KOH-Trockenrohr). Anschließend wird abgekühlt, i. Wasserstrahlvak. eingeengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Darstellung 2): Unter Rühren wird die Mischung der in Tab. 4 genannten Mengen ungesättigte Verbindung, Katalysator, Hilfsbase und Lösungsmittel im schwachen Stickstoffstrom auf ca. 80°C erhitzt (KOH-Trockenrohr) und der Aldehyd in der angegebenen Zeit zugetropft. Anschließend wird noch ca. 12 h bei 80°C nachgerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird i. Wasserstrahlvak. eingeengt und der Rückstand nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Allgemeine Aufarbeitung: Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und die Lösung je einmal mit verd. Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden jeweils nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand wie folgt behandelt: a Vakuumdestillation, b aus *n*-Hexan/Diisopropylether (1:1) umkristallisiert.

3-[(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl]-2,5-hexandion (25): Ein Gemisch von 45.6 g (0.2 mol) **21**, 88.0 g (2.0 mol) Acetaldehyd, 12.1 g (0.12 mol) Triethylamin, 10.8 g (0.04 mol) $\text{HEMBT}^+\text{Cl}^-$ und 150 ml Ethanol wird 16 h bei 90°C im Glasautoklaven behandelt. Bei der Aufarbeitung (ähnlich der allgemeinen Aufarbeitung) wird nur mit Wasser (3mal) gewaschen. Der Rückstand wird ohne Reinigung weiter mit 17.0 g (0.29 mol) Natriumchlorid, 13 ml Wasser und 240 ml Dimethylsulfoxid während 8 h bei 160 – 180°C umgesetzt¹⁸⁾. Anschließend wird Wasser zugegeben und mit Diethylether extrahiert (3mal). Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Kochsalzlösung nachgewaschen (3mal) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Einengen wird der Rückstand

Tab. 4. Darstellungsbedingungen für die geschützten 3-Acyl-1,5-dicarbonyl-Verbindungen **11–20**. Abkürzungen: Ungesättigte Verbindungen (U.V.); **6–10**, Kat. A: HEMBT⁺Cl⁻, Kat. B: HEMET⁺Br⁻, Hilfsbase: Triethylamin (TEA); Reaktionszeit m + n bedeutet: m Stunden zugetropft, n Stunden nachgerührt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte ungesättigte Verbindung

Aldehyd (mmol)	U. V. (mmol)	Kat. (mmol)	TEA (mmol)	Solvens EtOH (ml)	Reakt.- Zeit (h)	Allg. Darst. u. Aufarb.	Produkte	Ausb. (%)
Acetaldehyd 200	7 100	A 20	60	150	6 12	2, a	4-(2-Furoyl)-5-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 2-pentanon (11)	52
Propanal 200	7 100	A 20	60	150	4 12	2, a	5-(2-Furoyl)-6-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 3-hexanon (12)	53
Benzaldehyd 100	7 200	B 20	60	150	16	1, b	3-(2-Furoyl)-1-phenyl-4-(2,4,5-trimethyl-1,3-di- oxolan-2-yl)-1-butanon (13)	63
n-Butanal 200	8 200	A 20	60	150	4 12	2, a	6-Benzoyl-7-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 4-heptanon (14)	50
2-Furancarbo- aldehyd 100	8 100	B 20	60	150	16	1, b	3-Benzoyl-1-(2-furyl)-4-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxo- lan-2-yl)-1-butanon (15)	57
2-Furancarbo- aldehyd 50	10 50	B 10	30	75	16	1, a	3-Benzoyl-4-(2-ethyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan- 2-yl)-1-(2-furyl)-1-butanon (16)	74
Propanal 200	9 200	A 20	60	150	4 12	2, a	5-(4-Chlorbenzoyl)-6-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxo- lan-2-yl)-3-hexanon (17)	48
2-Furancarbo- aldehyd 100	9 200	B 20	60	150	16	1, a	3-(4-Chlorbenzoyl)-1-(2-furyl)-4-(2,4,5-trimethyl- 1,3-dioxolan-2-yl)-1-butanon (18)	78
Propanal 400	6 200	A 20	60	150	6 12	2, a	5-Acetyl-6-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)- 3-hexanon (19)	30
2-Furancarbo- aldehyd 100	6 100	B 20	60	150	16	1, a	3-Acetyl-1-(2-furyl)-4-(2,4,5-trimethyl-1,3-dioxo- lan-2-yl)-1-butanon (20)	55

i. Ölpumpenvak. destilliert. Ausb. 19.0 g (44%), Sdp. 85–87°C/0.05 Torr. — IR (Kap.): 1710 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.31 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.27 (s, 3H, CH_3), 1.68–3.26 (m, 5H, $2\text{CH}_2 + \text{CH}$), 3.91 (s, 4H, 2CH_2).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.80 H 8.29

4-[(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl]-2,5-heptandion (**26**): Unter Rühren wird eine Mischung von 22.8 g (0.1 mmol) **21**, 6.0 g (0.06 mol) Triethylamin, 5.4 g (0.02 mol) $\text{HEMBT}^+\text{Cl}^-$ und 150 ml Ethanol im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt (KOH-Trockenrohr) und 34.8 g (0.6 mol) Propanol während 4 h zugetropft. Anschließend wird noch ca. 12 h bei 80°C nachgerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird i. Wasserstrahlvak. eingeengt und der Rückstand aufgearbeitet und weiter umgesetzt mit 8.5 g (0.145 mol) Natriumchlorid, 6.5 ml Wasser und 120 ml Dimethylsulfoxid, wie unter **25** beschrieben. Ausb. 10.0 g (44%), Sdp. 98–100°C/0.05 Torr. — IR (Kap.): 1690 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.01 (t, 3H, CH_3 , J = 7 Hz), 1.34 (s, 3H, CH_3), 1.67–3.33 (m, 7H, $3\text{CH}_2 + \text{CH}$), 2.10 (s, 3H, CH_3), 3.93 (s, 4H, 2CH_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.05 H 9.01

4-[(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl]-2,5-octandion (**27**): Wie unter **26** beschrieben, werden 22.8 g (0.1 mol) **21**, 36 g (0.5 mol) *n*-Butanal, 6.0 g (0.06 mol) Triethylamin, 5.4 g (0.02 mol) $\text{HEMBT}^+\text{Cl}^-$ und 150 ml Ethanol umgesetzt und aufgearbeitet. Anschließend wird der Rückstand mit 8.5 g (0.145 mol) Natriumchlorid, 6.5 ml Wasser und 120 ml Dimethylsulfoxid umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 11.1 g (46%), Sdp. 100–102°C/0.05 Torr. — IR (CHCl_3): 1690 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.92 (t, 3H, CH_3 , J = 7 Hz), 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.39–3.33 (m, 9H, $4\text{CH}_2 + \text{CH}$), 2.13 (s, 3H, CH_3), 3.93 (s, 4H, 2CH_2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (242.3) Ber. C 64.43 H 9.15 Gef. C 64.31 H 9.22

3-[(4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl]-2,5-hexandion (**28**): Wie unter **25** beschrieben, werden 48.4 g (0.2 mol) **23**, 88.0 g (2.0 mol) Acetaldehyd, 12.1 g (0.12 mol) Triethylamin, 10.8 g (0.04 mol) $\text{HEMBT}^+\text{Cl}^-$ und 150 ml Ethanol umgesetzt und aufgearbeitet. Anschließend wird der Rückstand weiter mit 17.0 g (0.29 mol) Natriumchlorid, 13 ml Wasser und 240 ml Dimethylsulfoxid umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 20.4 g (45%), Sdp. 80–82°C/0.05 Torr. — IR (Kap.): 1710 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10–1.37 (m, 6H, 2CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.24 (s, 3H, CH_3), 1.63–3.92 (m, 7H, $2\text{CH}_2 + 3\text{CH}$), 5.02 (t, 1H, CH, J = 5 Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.28 H 8.89

3-[(4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl]-2,5-heptandion (**29**): Wie unter **25** beschrieben, werden 25.6 g (0.1 mol) **24**, 44.0 g (1.0 mol) Acetaldehyd, 6.0 g (0.06 mol) Triethylamin, 5.4 g (0.02 mol) $\text{HEMBT}^+\text{Cl}^-$ und 75 ml Ethanol umgesetzt und aufgearbeitet. Anschließend wird der Rückstand weiter mit 8.5 g (0.145 mol) Natriumchlorid, 6.5 ml Wasser und 120 ml Dimethylsulfoxid umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 10.1 g (42%), Sdp. 79–81°C/0.02 Torr. — IR (Kap.): 1710 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.05 (t, 3H, CH_3 , J = 7 Hz), 1.13–1.40 (m, 6H, 2CH_3), 1.60–3.88 (m, 9H, $3\text{CH}_2 + 3\text{CH}$), 2.28 (s, 3H, CH_3), 5.04 (t, 1H, CH, J = 5 Hz).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (242.3) Ber. C 64.43 H 9.15 Gef. C 64.43 H 9.14

Darstellung der 3-Acyl-1,5-dicarbonyl-Verbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ketalspaltung: Ein Gemisch von 0.05 mol Ketal und 100 ml 50proz. Essigsäure wird 5 h bei 70°C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit NaHCO_3 neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser (2mal) gewaschen. Die vereinigten wäß-

rigen Phasen werden mit Dichlormethan nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. destilliert oder umkristallisiert.

Tab. 5. Dargestellte 3-Acyl-1,5-dicarbonyl-Verbindungen **30–41**

Ketal	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)	Name der Verbindung
11	90	120–122/0.04	4-(2-Furoyl)-2,6-heptandion (30)
12	90	130–132/0.05	4-(2-Furoyl)-2,6-octandion (31)
13	74	160–166/0.03	3-(2-Furoyl)-1-phenyl-1,5-hexandion (32)
14	90	134–137/0.06	4-Benzoyl-2,6-nonandion (33)
15	80	65–66 (<i>n</i> -Hexan/Iso-propylalkohol, 2:1)	3-Benzoyl-1-(2-furyl)-1,5-hexandion (34)
16	91	168–172/0.05	3-Benzoyl-1-(2-furyl)-1,5-heptandion (35)
17	94	142–146/0.12	4-(4-Chlorbenzoyl)-2,6-octandion (36)
18	83	175–180/0.04	3-(4-Chlorbenzoyl)-1-(2-furyl)-1,5-hexandion (37)
25	82	79–80/0.05 75–82/0.09 ¹⁰⁾	4-Acetyl-2,6-heptandion (38)
26	87	89–90/0.02	4-Propionyl-2,6-heptandion (39)
27	88	90–92/0.03	4-Butyryl-2,6-heptandion (40)
20	92	125–126/0.025	3-Acetyl-1-(2-furyl)-1,5-hexandion (41)

Tab. 6. Dargestellte 4- bzw. 5-(2-Oxoalkyl)-2-cyclopenten-1-one **42–49**

Di-keton	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)	Name der Verbindung
29	67*	73–74/0.01	2,3-Dimethyl-4-(2-oxoethyl)-2-cyclopenten-1-on (42)
19	72	82–83/0.04	2,3-Dimethyl-4-(2-oxopropyl)-2-cyclopenten-1-on (43)
12	77	132–133 (Diisopropylether/ Isopropylalkohol, 1:1)	3-(2-Furyl)-2-methyl-4-(2-oxopropyl)-2-cyclopenten-1-on (44)
17	68	72–72.5 (Diisopropylether)	3-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-4-(2-oxopropyl)-2-cyclopenten-1-on (45)
14	70	100–101 (Diisopropylether)	2-Ethyl-3-phenyl-4-(2-oxopropyl)-2-cyclopenten-1-on (46)
26	84	46–47 (Diisopropylether)	2,3-Dimethyl-5-(2-oxopropyl)-2-cyclopenten-1-on (47)
27	83	74–75/0.04	2-Ethyl-3-methyl-5-(2-oxopropyl)-2-cyclopenten-1-on (48)
20	61	84–84.5 (Diisopropylether)	3-(2-Furyl)-5-(2-oxopropyl)-2-cyclopenten-1-on (49)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 4- bzw. 5-(2-Oxoalkyl)-2-cyclopenten-1-one **42–49**:* Ein Gemisch von 0.02 mol Diketon, 0.8 g (0.02 mol) Natriumhydroxid, 20 ml Ethanol und 20 ml Wasser wird 2 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit

verd. Essigsäure neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit einer verd. NaHCO_3 -Lösung und Wasser nachgewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Dichlormethan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird ohne Reinigung weiter umgesetzt entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Ketalsspaltung oder mit 10 ml wasserfreier Ameisensäure während 1–3 h bei 100°C^* (Tab. 6).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 5-Acyl-2-cyclohexen-1-one 50–55: Ein Gemisch von 0.02 mol Triketon, 0.8 g (0.02 mol) Natriumhydroxid, 20 ml Ethanol und 20 ml Wasser wird unter Stickstoff 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Lösung mit verd. Essigsäure neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit verd. NaHCO_3 -Lösung und Wasser nachgewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Dichlormethan nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. destilliert oder aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

Tab. 7. Dargestellte 5-Acyl-2-cyclohexen-1-one 50–55

Triketon	Ausb. (%)	Sdp. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) Schmp. ($^\circ\text{C}$)	Name der Verbindung
32	60	123–124 (Isopropylalkohol)	5-(2-Furoyl)-3-phenyl-2-cyclohexen-1-on (50)
30	64	80–81 (Diisopropylether)	5-(2-Furoyl)-3-methyl-2-cyclohexen-1-on (51)
35	81	164–166/0.03	5-Benzoyl-3-(2-furyl)-2-methyl-2-cyclohexen-1-on (52)
34	64	112–113 (Diisopropylether/Iso-propylalkohol, 1:1)	5-Benzoyl-3-(2-furyl)-2-cyclohexen-1-on (53)
38	86	83–84/0.01	5-Acetyl-3-methyl-2-cyclohexen-1-on (54) ¹⁰⁾
40	82	88–90/0.05	5-Butyryl-3-methyl-2-cyclohexen-1-on (55)

3-(2-Furyl)-5-hydroxybenzophenon (56): Entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von 5-Acyl-2-cyclohexen-1-onen werden 5.6 g (0.02 mol) 34, 0.8 g (0.02 mol) Natriumhydroxid, 20 ml Ethanol und 20 ml Wasser unter Luftzufuhr umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 3.2 g (61%), Schmp. $124\text{--}125^\circ\text{C}$ (aus *n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1). — IR (KBr): 3330, br. (OH), 1640 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 6.47\text{--}6.60$ (m, 1H, 4-H-Furan), $6.83\text{--}6.92$ (m, 1H, 3-H-Furan), $7.14\text{--}7.95$ (m, 9H, Phenyl-H + Furan-H), 8.91 (br.s, 1H, OH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (264.3) Ber. C 77.26 H 4.58 Gef. C 77.08 H 4.55

3'-(2-Furyl)-5'-hydroxyacetophenon (57): Entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von 5-Acyl-2-cyclohexen-1-onen werden 2.3 g (0.015 mol) 41, 0.6 g (0.015 mol) Natriumhydroxid, 15 ml Ethanol und 15 ml Wasser unter Luftzufuhr umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1.6 g (52%), Schmp. $112\text{--}113^\circ\text{C}$ (aus *n*-Hexan). — IR (KBr): 3150, br. (OH), 1660 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.57$ (s, 3H, CH_3), $6.45\text{--}6.62$ (m, 1H, 4-H-Furan), $6.83\text{--}6.97$ (m, 1H, 3-H-Furan), $7.27\text{--}7.47$ (m, 2H, Phenyl-H), $7.55\text{--}7.70$ (m, 1H, 5-H-Furan), $7.75\text{--}7.87$ (m, 1H, Phenyl-H), 8.90 (br.s, 1H, OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (202.2) Ber. C 71.27 H 4.98 Gef. C 71.47 H 5.17

Tab. 8. Spektroskopische Daten (IR:¹⁾ Kap., ²⁾CHCl₃, ³⁾KBr) und Verbrennungsanalysen

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CHCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
2	C ₁₃ H ₁₆ O ₄ (238.3)	Ber. 65.53 7.61 Gef. 65.84 7.38	1675 (C=O) ¹⁾	1.21 (d, 6H, 2CH ₃ , <i>J</i> = 5 Hz); 1.36 (s, 3H, CH ₃); 1.91–2.28 (m, 2H, CH ₂); 2.79–3.14 (m, 2H, CH ₂); 3.40–3.92 (m, 2H, 2CH); 6.47–7.30 (m, 1H, 3-H-Furan); 6.45–6.60 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.59–7.74 (m, 1H, 5-H-Furan)	107–108/0.15
3	C ₁₅ H ₂₀ O ₃ (248.3)	Ber. 72.55 8.12 Gef. 72.73 8.24	1670 (C=O) ¹⁾	1.23 (d, 6H, 2CH ₃ , <i>J</i> = 5 Hz); 1.39 (s, 3H, CH ₃); 1.96–2.32 (m, 2H, CH ₂); 2.90–3.26 (m, 2H, CH ₂); 3.37–3.94 (m, 2H, 2CH); 7.16–8.11 (m, 5H, Ph)	115–116/0.15
4	C ₁₅ H ₁₆ ClO ₃ (287.8)	Ber. 63.71 6.77 Gef. 63.59 6.72	1680 (C=O) ¹⁾	1.22 (d, 6H, 2CH ₃ , <i>J</i> = 5 Hz); 1.38 (s, 3H, CH ₃); 1.98–2.24 (m, 2H, CH ₂); 2.92–3.37 (m, 2H, CH ₂); 3.40–3.86 (m, 2H, 2CH); 7.30–7.97 (m, 4H, Phenyl-H)	144–149/0.10
5	C ₁₆ H ₂₂ O ₃ (262.4)	Ber. 73.24 8.45 Gef. 73.35 8.41	1685 (C=O) ¹⁾	0.95 (t, 3H, CH ₃ , <i>J</i> = 7 Hz); 1.20 (d, 6H, 2CH ₃ , <i>J</i> = 5 Hz); 1.73 (q, 2H, CH ₂ , <i>J</i> = 7 Hz); 1.92–2.30 (m, 2H, CH ₂); 2.88–3.23 (m, 2H, CH ₂); 3.38–3.91 (m, 2H, 2CH); 7.12–8.10 (m, 5H, Ph)	140–145/1.0
6	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.44 9.31	1680 (C=O) ¹⁾ 1620 (C=C)	1.25 (d, 6H, 2CH ₃ , <i>J</i> = 5 Hz); 1.34 (s, 3H, CH ₃); 2.36 (s, 3H, CH ₃); 2.73 (br. s, 2H, CH ₂); 3.34–3.83 (m, 2H, 2CH); 5.84 und 6.08 (2 br. s, 2H, CH ₂)	102–103/1.1
7	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ (250.3)	Ber. 67.18 7.25 Gef. 67.22 7.14	1645 (C=O) ³⁾ 1615 (C=C)	1.03–1.28 (m, 6H, 2CH ₃); 1.39 (s, 3H, CH ₃); 2.90 (br. s, 2H, CH ₂); 3.38–3.85 (m, 2H, 2CH); 5.80 und 5.95 (2 br. s, 2H, CH ₂); 6.45–6.60 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.07–7.23 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.56–7.70 (m, 1H, 5-H-Furan)	45–46 101–103/0.05
8	C ₁₆ H ₂₀ O ₃ (260.3)	Ber. 73.83 7.74 Gef. 73.89 7.84	1660 (C=O) ¹⁾ 1620 (C=C)	1.14 (d, 6H, 2CH ₃ , <i>J</i> = 5 Hz); 1.37 (s, 3H, CH ₃); 2.90 (br. s, 2H, CH ₂); 3.37–3.74 (m, 2H, 2CH); 5.60 und 5.84 (2 br. s, 2H, CH ₂); 7.27–7.92 (m, 5H, Phenyl-H)	113–115/0.1
9	C ₁₆ H ₁₉ ClO ₃ (294.8)	Ber. 65.19 6.50 Gef. 65.20 6.64	1660 (C=O) ¹⁾ 1620 (C=C)	1.05–1.23 (m, 6H, 2CH ₃); 1.42 (s, 3H, CH ₃); 2.90 (br. s, 2H, CH ₂); 3.43–3.76 (m, 2H, 2CH); 5.62 und 5.86 (2 br. s, 2H, CH ₂); 7.30–7.83 (m, 4H, Phenyl-H)	124–126/0.05
10	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ (274.4)	Ber. 74.42 8.08 Gef. 74.30 8.26	1660 (C=O) ¹⁾ 1620 (C=C)	0.96 (t, 3H, CH ₃ , <i>J</i> = 7 Hz); 1.15 (d, 6H, 2CH ₃ , <i>J</i> = 5 Hz); 1.75 (q, 2H, CH ₂ , <i>J</i> = 7 Hz); 2.91 (br. s, 2H, CH ₂); 3.35–3.93 (m, 2H, 2CH ₂); 5.61 und 5.82 (2 br. s, 2H, CH ₂); 7.14–7.95 (m, 5H, Phenyl-H)	132–134/1.1

Tab. 8 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CHCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
11	C ₁₆ H ₂₂ O ₈ (294.3)	Ber. 65.28 7.54 Gef. 65.18 7.45	1716 (C=O) ¹⁾ 1675 (C=O)	0.97–1.29 (m, 6H, 2CH ₃); 1.35 (s, 3H, CH ₃); 1.73–3.20 (m, 4H, 2CH ₂); 2.20 (s, 3H, CH ₃); 3.21–4.08 (m, 3H, 3CH); 6.44–6.59 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.20–7.34 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.52–7.66 (m, 1H, 5-H-Furan)	128–129/0.04
12	C ₁₇ H ₂₄ O ₈ (308.4)	Ber. 66.22 7.85 Gef. 66.05 7.85	1720 (C=O) ¹⁾ 1670 (C=O)	1.02 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.20–1.32 (m, 6H, 2CH ₂); 1.39 (s, 3H, CH ₃); 1.52–3.08 (m, 4H, 2CH ₂); 2.47 (q, 2H, CH ₂ , J = 7 Hz); 3.30–4.35 (m, 3H, 3CH); 6.45–6.64 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.17–7.40 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.55–7.70 (m, 1H, 5-H-Furan)	135–139/0.02
13	C ₂₁ H ₂₄ O ₈ (356.4)	Ber. 70.77 6.79 Gef. 70.58 6.71	1670 (C=O) ³⁾	1.10–1.33 (m, 6H, 2CH ₂); 1.43 (s, 3H, CH ₃); 1.67–2.55 (m, 2H, CH ₂); 3.39–3.80 (m, 4H, CH ₂ + 2CH); 3.83–4.37 (m, 1H, CH); 6.43–6.63 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.27–8.10 (m, 7H, Ph + 2 Furan-H)	71–72
14	C ₃₀ H ₃₈ O ₄ (332.4)	Ber. 72.26 8.46 Gef. 72.01 8.30	1720 (C=O) ¹⁾ 1680 (C=O)	0.75 (t, 3H, CH ₃); 1.01–4.42 (m, 11H, 4CH ₂ + 3CH); 1.13 (d, 6H, 2CH ₃ , J = 5 Hz); 1.42 (s, 3H, CH ₃); 7.09–8.20 (m, 5H, Ph)	135–137/0.02
15	C ₂₁ H ₂₆ O ₈ (356.4)	Ber. 70.77 6.79 Gef. 70.92 6.83	1675 (C=O) ³⁾	1.16 (d, 6H, 2CH ₃ , J = 5 Hz); 1.38 (s, 3H, CH ₃); 1.63–2.52 (m, 2H, CH ₂); 3.25–3.86 (m, 4H, CH ₂ + 2CH); 4.07–4.60 (m, 1H, CH); 6.39–6.57 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.09–7.25 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.34–8.26 (m, 6H, Ph + 5-H-Furan)	58–60
16	C ₂₂ H ₂₈ O ₈ (370.4)	Ber. 71.33 7.08 Gef. 71.24 7.29	1665 (C=O) ²⁾	0.83–2.50 (m, 10H, 2CH ₂ + 2CH ₃); 0.93 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 3.28–3.90 (m, 4H, CH ₂ + 2CH); 4.09–4.61 (m, 1H, CH); 6.42–6.62 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.12–8.32 (m, 7H, Ph + Furan-H)	160–165/0.01
17	C ₁₉ H ₂₅ ClO ₄ (352.9)	Ber. 64.67 7.14 Gef. 64.57 7.07	1720 (C=O) ²⁾ 1680 (C=O)	1.02 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.19 (d, 6H, 2CH ₃ , J = 5 Hz); 1.34 (s, 3H, CH ₃); 1.45–4.43 (m, 9H, 3CH ₂ + 3CH); 7.31–8.19 (m, 4H, Phenyl-H)	150–153/0.05
18	C ₂₁ H ₂₃ ClO ₈ (390.9)	Ber. 64.53 5.93 Gef. 64.37 6.09	1675 (C=O) ²⁾	1.23 (d, 6H, 2CH ₃ , J = 5 Hz); 1.42 (s, 3H, CH ₃); 1.67–2.55 (m, 2H, CH ₂); 3.30–3.91 (m, 4H, CH ₂ + 2CH); 4.02–4.60 (m, 1H, CH); 6.45–6.63 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.19–7.30 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.38–8.27 (m, 5H, Phenyl-H + 5-H-Furan)	160–164/0.03
19	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ (256.3)	Ber. 65.60 9.44 Gef. 65.72 9.35	1715 (C=O) ¹⁾	0.99 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.08–1.31 (m, 6H, 2CH ₂); 1.35 (s, 3H, CH ₃); 1.64–2.00 (m, 2H, CH ₂); 2.23 (s, 3H, CH ₃); 2.16–3.82 (m, 7H, 2CH ₂ + 3CH)	105–108/0.7

Tab. 8 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CHCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
20	C ₁₆ H ₂₂ O ₅ (294.3)	Ber. 65.28 7.54 Gef. 65.06 7.37	1720 (C=O) ¹⁾ 1675 (C=O)	1.20–1.37 (m, 6H, 2CH ₃); 1.44 (s, 3H, CH ₃); 1.76–2.20 (m, 2H, CH ₂); 2.32 (s, 3H, CH ₃); 2.88–3.91 (m, 5H, CH ₂ + 3CH); 6.43–6.61 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.10–7.26 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.52–7.66 (m, 1H, 5-H-Furan)	122–124/0.06
21	C ₁₁ H ₁₆ O ₅ (228.2)	Ber. 57.88 7.07 Gef. 57.71 7.24	1695 (C=O) ¹⁾ 1630 (C=C)	(1:1-E/Z-Gemisch) 1.36 (s, 3H, CH ₃); 2.33 u. 2.36 (2s, 3H, CH ₃); 2.64 und 2.73 (2d, 2H, CH ₂ , J = 8 Hz); 3.80 und 3.84 (2s, 3H, CH ₃); 3.98 (s, 4H, 2CH ₂); 6.93 und 6.98 (2t, 1H, CH, J = 8 Hz)	101–102/0.03
22	C ₁₂ H ₁₈ O ₅ (242.3)	Ber. 59.49 7.49 Gef. 59.48 7.34	1700 (C=O) ¹⁾ 1635 (C=C)	(1:1-E/Z-Gemisch) 1.05 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.36 (s, 3H, CH ₃); 2.46–2.90 (m, 4H, 2CH ₂); 3.75 und 3.81 (2s, 3H, CH ₃); 3.98 (s, 4H, 2CH ₂); 6.89 und 6.95 (2t, 1H, CH, J = 8 Hz)	98–100/0.04
23	C ₁₂ H ₁₈ O ₅ (242.3)	Ber. 59.49 7.49 Gef. 59.40 7.38	1700 (C=O) ¹⁾ 1635 (C=C)	(1:1-E/Z-Gemisch) 1.20 und 1.28 (2d, 6H, 2CH ₂ , J = 5 Hz); 2.32 und 2.37 (2s, 3H, CH ₃); 2.50–2.87 (m, 2H, CH ₂); 3.43–3.90 (m, 2H, 2CH); 3.78 und 3.81 (2s, 3H, CH ₃); 5.13 und 5.17 (2t, 1H, CH, J = 6 Hz); 6.92 und 6.97 (2t, 1H, CH, J = 8 Hz)	110–112/0.05
24	C ₁₃ H ₂₀ O ₅ (256.3)	Ber. 60.92 7.87 Gef. 60.88 7.81	1715 (C=O) ¹⁾ 1640 (C=C)	(1:1-E/Z-Gemisch) 1.08 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.21 und 1.28 (2d, 6H, 2CH ₂ , J = 5 Hz); 2.22–2.90 (m, 4H, 2CH ₂); 3.40–3.91 (m, 2H, 2CH); 3.75 und 3.80 (2s, 3H, CH ₃); 5.12 und 5.16 (2t, 1H, CH, J = 6 Hz); 6.90 und 6.95 (2t, 1H, CH, J = 8 Hz)	110–113/0.05
30	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ (222.2)	Ber. 64.85 6.35 Gef. 64.70 6.51	1710 (C=O) ¹⁾ 1670 (C=O)	2.13 (s, 6H, CH ₃); 2.33–3.20 (m, 4H, 2CH ₂); 3.80–4.32 (m, 1H, CH); 6.44–6.60 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.16–7.32 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.54–7.66 (m, 1H, 5-H-Furan)	120–122/0.04
31	C ₁₃ H ₁₆ O ₄ (236.3)	Ber. 66.08 6.83 Gef. 66.16 6.88	1710 (C=O) ²⁾ 1665 (C=O)	1.04 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 2.14 (s, 3H, CH ₃); 2.22–3.20 (m, 6H, 3CH ₂); 3.83–4.37 (m, 1H, CH); 6.46–6.62 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.20–7.34 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.54–7.67 (m, 1H, 5-H-Furan)	130–132/0.05
32	C ₁₇ H ₁₆ O ₄ (284.3)	Ber. 71.81 5.67 Gef. 71.82 5.84	1710 (C=O) ²⁾ 1670 (C=O)	2.14 (s, 3H, CH ₃); 2.43–3.76 (m, 4H, 2CH ₂); 4.07–4.58 (m, 1H, CH); 6.43–6.62 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.23–8.08 (m, 7H, Phenyl-H + Furan-H)	160–166/0.03

Tab. 8 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CHCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
33	C ₁₄ H ₂₀ O ₃ (260.3)	Ber. 73.83 7.74 Gef. 73.82 7.93	1710 (C=O) ²⁾ 1680 (C=O)	0.87 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.08–1.91 (m, 2H, CH ₂); 2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.20–3.21 (m, 6H, 3CH ₂); 4.09–4.62 (m, 1H, CH); 7.20–8.16 (m, 5H, Ph)	134–137/0.06
34	C ₁₇ H ₁₆ O ₄ (284.3)	Ber. 71.81 5.67 Gef. 71.85 5.50	1710 (C=O) ³⁾ 1670 (C=O)	2.11 (s, 3H, CH ₃); 2.70–3.32 (m, 4H, 2CH ₂); 4.25–4.78 (m, 1H, CH); 6.37–6.54 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.06–7.20 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.28–8.13 (m, 6H, Ph + 5-H-Furan)	65–66
35	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ (298.3)	Ber. 72.46 6.08 Gef. 72.22 6.30	1705 (C=O) ²⁾ 1665 (C=O)	1.01 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 2.45 (q, 2H, CH ₂ , J = 7 Hz); 2.72–3.33 (m, 4H, 2CH ₂); 4.26–4.80 (m, 1H, CH); 6.42–6.58 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.10–7.23 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.30–8.23 (m, 6H, Ph + 5-H-Furan)	168–172/0.05
36	C ₁₅ H ₁₇ ClO ₃ (280.8)	Ber. 64.17 6.10 Gef. 64.35 6.09	1705 (C=O) ²⁾ 1675 (C=O)	1.02 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.18–3.19 (m, 6H, 3CH ₂); 4.06–4.57 (m, 1H, CH); 7.33–8.09 (m, 4H, Phenyl-H)	142–146/0.12
37	C ₁₇ H ₁₆ ClO ₄ (318.8)	Ber. 64.05 4.74 Gef. 63.94 4.85	1710 (C=O) ²⁾ 1670 (C=O)	2.15 (s, 3H, CH ₃); 2.74–3.31 (m, 4H, 2CH ₂); 4.20–4.70 (m, 1H, CH); 6.43–6.60 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.11–8.14 (m, 6H, Phenyl-H + Furan-H)	175–180/0.04
38	C ₉ H ₁₄ O ₃ (170.2)	Ber. 63.51 8.29 Gef. 63.63 8.13	1710 (C=O) ¹⁾	2.14 (s, 6H, 2CH ₃); 2.26 (s, 3H, CH ₃); 2.45–3.82 (m, 5H, 2CH ₂ + CH)	79–80/0.05 75–82/0.09 ¹⁰⁾
39	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. 65.19 8.76 Gef. 65.10 8.82	1695 (C=O) ¹⁾	1.01 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 2.12 (s, 6H, 2CH ₃); 2.28–3.90 (m, 5H, 2CH ₂ + CH)	89–90/0.02
40	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.55 9.08	1695 (C=O) ¹⁾	0.90 (t, 3H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.20–1.85 (m, 2H, CH ₂); 2.15 (s, 6H, 2CH ₃); 2.30–3.80 (m, 7H, 3CH ₂ + CH)	90–92/0.03
41	C ₁₂ H ₁₄ O ₄ (222.2)	Ber. 64.85 6.35 Gef. 64.62 6.51	1710 (C=O) ¹⁾ 1670 (C=O)	2.13 (s, 3H, CH ₃); 2.30 (s, 3H, CH ₃); 2.62–3.78 (m, 5H, 2CH ₂ + CH); 6.44–6.63 (m, 1H, 4-H-Furan); 7.11–7.28 (m, 1H, 3-H-Furan); 7.52–7.66 (m, 1H, 5-H-Furan)	125–126/0.025
42	C ₉ H ₁₂ O ₂ (152.2)	Ber. 71.02 7.95 Gef. 70.87 8.09	1720 (C=O) ¹⁾ 1695 (C=O) 1645 (C=C)	1.70 (s, 3H, CH ₃); 2.02 (s, 3H, CH ₃); 2.08–3.30 (m, 5H, 2CH ₂ + CH); 9.77 (br. s, 1H, CHO)	73–74/0.01
43	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ (166.2)	Ber. 72.26 8.49 Gef. 72.11 8.54	1720 (C=O) ¹⁾ 1695 (C=O) 1645 (C=C)	1.67 (s, 3H, CH ₃); 2.00 (s, 3H, CH ₃); 2.19 (s, 3H, CH ₃); 2.34–3.33 (m, 5H, 2CH ₂ + CH)	82–83/0.04

Tab. 8 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CHCl ₃) δ-Werte	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)
44	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ (218.2)	Ber. 71.54 6.46 Gef. 71.52 6.52	1695 (C=O) ³⁾ 1675 (C=O) 1615 (C=C)	2.05 (br. s, 3 H, CH ₃); 2.16 (s, 3 H, CH ₃); 2.28–3.95 (m, 5 H, 2CH ₂ + CH); 6.50–6.66 (m, 1 H, 4-H-Furan); 6.74–6.87 (m, 1 H, 3-H-Furan); 7.57–7.70 (m, 1 H, 5-H-Furan)	132–133
45	C ₁₅ H ₁₈ ClO ₂ (262.7)	Ber. 68.57 5.76 Gef. 68.64 5.93	1685 (C=O) ³⁾ 1620 (C=C)	1.87 (s, 3 H, CH ₃); 2.10 (s, 3 H, CH ₃); 2.16–3.18 (m, 4 H, 2CH ₂); 3.49–4.00 (m, 1 H, CH); 7.19–7.62 (m, 4 H, Phenyl-H)	72–72.5
46	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242.3)	Ber. 79.31 7.49 Gef. 79.15 7.49	1710 (C=O) ³⁾ 1695 (C=O) 1620 (C=C)	1.07 (t, 3 H, CH, J = 7 Hz); 1.90–3.20 (m, 6 H, 3CH ₂); 3.50–3.98 (m, 1 H, CH); 7.18–7.63 (m, 5 H, Ph)	100–101
47	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ (166.2)	Ber. 72.26 8.49 Gef. 72.06 8.58	1715 (C=O) ²⁾ 1695 (C=O) 1645 (C=C)	1.72 (s, 3 H, CH ₃); 2.03 (s, 3 H, CH ₃); 2.16 (s, 3 H, CH ₃); 2.46–3.33 (m, 5 H, 2CH ₂ + CH)	46–47
48	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ (180.2)	Ber. 73.30 8.95 Gef. 73.19 8.81	1680 (C=O) ¹⁾ 1635 (C=C)	0.96 (t, 3 H, CH ₃ , J = 7 Hz); 2.04 (s, 3 H, CH ₃); 2.76 (s, 3 H, CH ₃); 1.93–3.15 (m, 7 H, 3CH ₂ + CH)	74–75/0.04
49	C ₁₂ H ₁₂ O ₃ (204.2)	Ber. 70.57 5.92 Gef. 70.58 5.98	1710 (C=O) ³⁾ 1690 (C=O) 1615 (C=C)	2.20 (s, 3 H, CH ₃); 2.33–3.52 (m, 5 H, 2CH ₂ + CH); 6.34 (br. s, 1 H, CH); 6.46–6.61 (m, 1 H, 4-H-Furan); 6.76–6.92 (m, 1 H, 3-H-Furan); 7.53–7.67 (m, 1 H, 5-H-Furan)	84–84.5
50	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ (266.3)	Ber. 76.67 5.30 Gef. 76.55 5.46	1650 (C=O) ³⁾ 1605 (C=C)	2.60–3.20 (m, 4 H, 2CH ₂); 3.71–4.32 (m, 1 H, CH); 6.32–6.65 (m, 2 H, 4-H-Furan + CH); 7.21–7.72 (m, 7 H, Ph + Furan-H)	123–124
51	C ₁₂ H ₁₂ O ₃ (204.2)	Ber. 70.57 5.92 Gef. 70.47 6.10	1655 (C=O) ³⁾ 1630 (C=C)	2.01 (s, 3 H, CH ₃); 2.45–2.76 (m, 4 H, 2CH ₂); 3.54–4.20 (m, 1 H, CH ₂); 5.92 (br. s, 1 H, CH); 6.47–6.65 (m, 1 H, 4-H-Furan); 7.19–7.34 (m, 1 H, 3-H-Furan); 7.54–7.67 (m, 1 H, 5-H-Furan)	80–81
52	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ (280.3)	Ber. 77.12 5.75 Gef. 77.04 5.90	1650 (C=O) ²⁾ 1590 (C=C)	2.13 (s, 3 H, CH ₃); 2.30–3.26 (m, 4 H, 2CH ₂); 3.79–4.40 (m, 1 H, CH); 6.43–6.61 (m, 1 H, 4-H-Furan); 6.71–6.87 (m, 1 H, 3-H-Furan); 7.28–8.15 (m, 6 H, Ph + 5-H-Furan)	164–166/0.03
53	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ (266.3)	Ber. 76.67 5.30 Gef. 76.59 5.45	1655 (C=O) ³⁾ 1620 (C=C)	2.53–3.08 (m, 4 H, 2CH ₂); 3.85–4.50 (m, 1 H, CH); 6.38–6.60 (m, 2 H, 4-H-Furan + CH); 6.67–6.88 (m, 1 H, 3-H-Furan); 7.23–8.16 (m, 6 H, Ph + 5-H-Furan)	112–113
54	C ₈ H ₁₀ O ₂ (152.2)	Ber. 71.02 7.95 Gef. 70.96 8.12	1700 (C=O) ¹⁾ 1630 (C=C) 1665 (C=O)	2.01 (s, 3 H, CH ₃); 2.22 (s, 3 H, CH ₃); 2.34–3.36 (m, 5 H, 2CH ₂ + CH); 5.87 (br. s, 1 H, CH)	83–84/0.01 keine Angaben ¹⁰⁾
55	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ (180.2)	Ber. 73.30 8.95 Gef. 73.19 8.99	1650 breit ¹⁾ (C=O, C=C)	0.92 (t, 3 H, CH ₃ , J = 7 Hz); 1.28–1.87 (m, 2 H, CH ₂); 2.01 (s, 3 H, CH ₃); 2.10–3.94 (m, 7 H, 3CH ₂ + CH); 5.87 (br. s, 1 H, CH)	88–90/0.05

3-Methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexen-1-on (58)¹²⁾: 0.6 g 80proz. Natriumhydrid (0.02 mol) werden unter Stickstoff dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach Verflüchtigung des Pentans werden anschließend 10 ml gut getrocknetes Dimethylsulfoxid unter Rühren zugegeben und im Bad auf 80°C erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Man kühlt im Eisbad und versetzt mit einer Lösung von 7.1 g (0.02 mol) Triphenylphosphoniumbromid in 20 ml Dimethylsulfoxid. Nach 10 min. Rühren bei Raumtemp. wird eine Lösung von 3.0 g (0.02 mol) **54** in 6 ml Dimethylsulfoxid zugegeben. Man rührt 3 h bei Raumtemp. und läßt über Nacht stehen. Zur Aufarbeitung gießt man das Reaktionsgemisch in 100 ml *n*-Pentan. Die Pentanphasen werden dreimal mit je 50 ml gesättigter Kochsalzlösung nachgewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat, Abfiltrieren und Einengen wird der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Ausb. 1.8 g (60%), Sdp. 70–72°C/0.3 Torr. — IR (CHCl₃): 1660 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 2.10–2.93 (m, 5 H, 2 CH₂ + CH), 4.80 (br.s, 2 H, CH₂), 5.89 (br.s, 1 H, CH).

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 80.06 H 9.41

-
- ¹⁾ XXXV. Mitteil.: H. Stetter und G. Lorenz, Chem. Ber. **118**, 1115 (1985).
²⁾ H. Stetter und A. Mertens, Chem. Ber. **114**, 2479 (1981).
³⁾ E. J. Corey, N. H. Andersen, R. M. Carlsen, J. Paust, E. Vedejs, J. Vlattas und R. E. K. Winter, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3245 (1968).
⁴⁾ F. Jonas, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1980.
⁵⁾ H. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **1972**, 732.
⁶⁾ Y. Oikawa, K. Sugeno und O. Yonemitsu, J. Org. Chem. **43**, 2087 (1978).
⁷⁾ Weitere Verbindungen: L. Simons, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1984.
⁸⁾ C. L. Drian und A. E. Greene, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5473 (1982).
⁹⁾ H. Stetter und W. Haese, Chem. Ber. **117**, 682 (1984).
¹⁰⁾ J. E. Baldwin und M. J. Lusch, Tetrahedron **38**, 2939 (1982).
¹¹⁾ J. L. Simonsen, The Terpenes, Vol. I, S. 394, University Press, Cambridge 1947.
¹²⁾ O. P. Vig, J. C. Kapur und S. D. Sharma, Indian J. Chem. **5**, 541 (1967).
¹³⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Synthesis **1975**, 379.
¹⁴⁾ H. Stetter, W. Basse, H. Kuhlmann, A. Landscheidt und W. Schlenker, Chem. Ber. **110**, 1007 (1977).
¹⁵⁾ H. Stetter und M. Schreckenberger, Chem. Ber. **107**, 2453 (1974).
¹⁶⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Chem. Ber. **109**, 2890 und 3426 (1976).
¹⁷⁾ C. Alexander und F. Rouessac, Bull. Soc. Chim. Fr. **5**, 59 (1971).
¹⁸⁾ A. P. Krapcho und A. J. Lovey, Tetrahedron Lett. **1973**, 957.

[270/84]