

ADDITION VON ALDEHYDEN AN AKTIVIERTE DOPPELBindungen, VI<sup>1)</sup>

ÜBER ADDITIONEN ALIPHATISCHER ALDEHYDE AN METHYLVINYLKETON

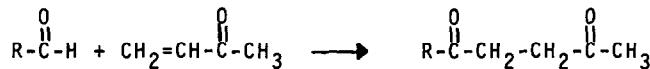
Hermann Stetter und Heinrich Kuhlmann

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, D 51 Aachen

(Received in Germany 29 October 1974; received in UK for publication 11 November 1974)

In der V. Mitteilung<sup>1)</sup> konnten wir in einem allgemeinen Überblick zeigen, daß sich aliphatische, heterocyclische und aromatische Aldehyde an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone, Ester und Nitrile unter Katalyse von Thiazoliumsalzen addieren.

In der vorliegenden Veröffentlichung berichten wir über die Addition aliphatischer Aldehyde an Methylvinylketon. Dabei konnten unter den Bedingungen der Reaktion (Katalyse durch Thiazoliumsalze) in allen Fällen die erwarteten Diketone in einfacher und glatter Reaktion erhalten werden. Im allgemeinen wurden aliphatische Aldehyde vom Acetaldehyd bis zum Laurinaldehyd in die Reaktion eingesetzt. Die Tabelle gibt eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen:

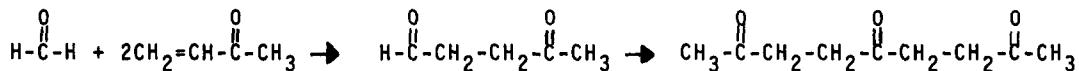


I

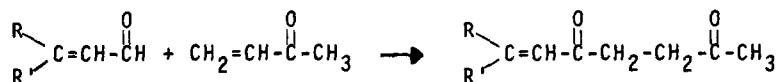
II

| Nr. | Aldehyd (I)    | Alkandion (II)           | Ausb. % | Kp °C/Torr  | Fp °C  | Lit. |
|-----|----------------|--------------------------|---------|-------------|--------|------|
| 1   | Acetaldehyd    | Hexan-1.5-dion           | 50      | 71-72/12    |        | 2    |
| 2   | Propionaldehyd | Heptan-2.5-dion          | 66      | 85-87/12    |        | 3    |
| 3   | n-Butyraldehyd | Octan-2.5-dion           | 72      | 98-100/12   |        | 4    |
| 4   | i-Butyraldehyd | 6-Methyl-heptan-2.5-dion | 48      | 92-94/12    |        | 5    |
| 5   | n-Valeraldehyd | Nonan-2.5-dion           | 68      | 106-108/12  |        | 6    |
| 6   | Capronaldehyd  | Decan-2.5-dion           | 66      | 83-84/0,7   | ca. 19 | 6    |
| 7   | Önanthaldehyd  | Undecan-2.5-dion         | 70      | 90-97/0,8   | 33-34  | 6    |
| 8   | Caprylaldehyd  | Dodecan-2.5-dion         | 69      | 100/0,4-0,3 | 40-41  | 6    |
| 9   | Caprinaldehyd  | Tetradecan-2.5-dion      | 67      | 114-115/0,5 | 52-53  | 6    |
| 10  | Laurinaldehyd  | Hexadecan-2.5-dion       | 70      | 128-129/0,2 | 62-63  | -    |

Ein interessantes Ergebnis wurde erhalten, als Formaldehyd im Molverhältnis 1:2 mit Methylvinylketon in die Reaktion eingesetzt wurde. Unter zweifacher Addition konnte in diesem Fall Nonan-2.5.8-trion, Kp. (0,7) 108-112 °C, Fp. 58-60 °C (vergl. hierzu Lit. 7), in 27 %iger Ausbeute erhalten werden.



Auch  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde wie Zimtaldehyd und  $\beta, \beta$ -Diphenylacrolein lassen sich mit Erfolg an Methylvinylketon addieren. Die erwarteten Reaktionsprodukte, 1-Phenyl-hept-1-en-3.6-dion, Kp. (0,4) 145-148 °C, Fp. 46-48 °C, bzw. 1.1-Diphenyl-hept-1-en-3.6-dion, Kp. (0,15) 174-176 °C, Fp. 85-87 °C, konnten in Ausbeuten von 40 bzw. 75 % d. Th. erhalten werden.



Über die Verwendung weiterer Katalysatoren, Aldehyde, Dialdehyde und Acyloine werden wir in weiteren Folgen der Reihe berichten.

Des weiteren ist hervorzuheben, daß ohne Zusatz eines Systems mit aktivierten Doppelbindungen die bekannte<sup>8)</sup> Bildung von Acyloinen aus Aldehyden, unter den gleichen Reaktionsbedingungen, mit sehr guten Ausbeuten abläuft. Es konnte z.B. aus n-Butyraldehyd unter diesen Bedingungen n-Butyroin mit ca. 75 % d. Th. Ausbeute erhalten werden.

Für die in Tabelle 1 beschriebenen Beispiele wurde in allen Fällen 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-3-benzyl-thiazoliumchlorid (Katalysator), das leicht, in sehr guten Ausbeuten, durch Quaternarisierung mit Benzylchlorid aus dem 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methylthiazol<sup>9)</sup> in Acetonitril hergestellt werden kann. Andere Thiazoliumsalze konnten mit dem gleichen Erfolg als Katalysator verwendet werden. Die vorstehende Thiazolverbindung wurde nur deshalb gewählt, weil sie im Handel leicht erhältlich ist.

Folgende allgemeine Reaktionsbedingungen wurden angewandt:

Eine Lösung von 0,5 Mol reinem Aldehyd, 0,5 Mol stab. Methylvinylketon, 0,05 Mol (ca. 13,5 g (Katalysator) und 0,4 - 0,5 Mol Triäthylamin wird 12 - 15 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren auf Rückflußtemperatur gehalten.

In einigen Fällen ist es vorteilhaft, den Katalysator in Xhanol aufzulösen, Triäthylamin zuzufügen und die Lösung während 6 Stunden zuzutropfen. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt, bei wasserunlöslichen Produkten der Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, das  $\text{CHCl}_3$  entfernt und das verbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Bei wasserlöslichen Produkten wird mit 150 ml THF versetzt, das Triäthylammoniumhydrochlorid abgesaugt, das THF entfernt und der Rückstand fraktioniert.

#### Literatur

1) V. Mitteil.

H. STETTER und H. KUHLMANN

Angew. Chem. 86, 589 (1974)

Angew. Chem. internat. Edit. 13, 539 (1974)

2) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGARTZ

Ber. Deutsch. Chem. Ges. 66, 1355 (1933)

Acetonylaceton: Kp. (20) = 84,6 - 85,9 °C

- 3) G. K. HUGHES, F. LIONS, J. J. MAUNSEU, T. WILKINSON  
J. Pr. Soc. N. S. Wales 71, 419 1937  
Zentralblatt 1938, II, 4062  
Heptan-2,5-dion: Kp. (21) = 90 °C
- 4) L. W. BUTZ  
J. Amer. Chem. Soc. 57, 1315 (1935)  
Octan-2,5-dion: Kp. (11) = 90 - 92 °C
- 5) N. KORNBLUM  
J. Org. Chem. 38 (7) 1418 - 20 (1973)  
6-Methyl-heptan-2,5-dion: Kp. (0,47) = 44 - 45 °C
- 6) H. HUNSDIEKER  
Ber. Deutsch. Chem. Ges. 75, 447 - 468 (1942)  
Nonan-2,5-dion: Kp (15) = 113 °C  
Decan-2,5-dion: Kp (17) = 132 °C  
Undecan-2,5-dion: Kp (14) = 141 °C, Fp = 33 °C  
Dodecan-2,5-dion: Kp (12) = 148 °C, Fp = 40,5 °C  
Tetradecan-2,5-dion: Kp (14) = 158 °C, Fp = 51 °C
- 7) K. ALDER, G. H. SCHMIDT  
Ber. Deutsch. Chem. Ges. 76, 183 - 205 (1943)  
Nonan-2,5,8-trion: Kp (16) = 160 - 162 °C, Fp = 50 - 60 °C
- 8) R. BRESLOW  
J. Amer. Chem. Soc. 80, 3719 (1958)
- 9) 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-thiazol der Firma Merck AG, Darmstadt,  
wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.