

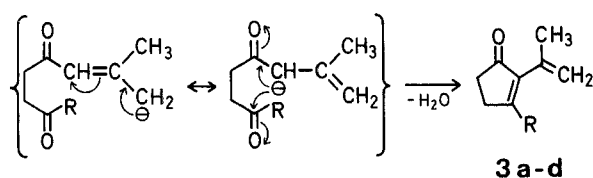
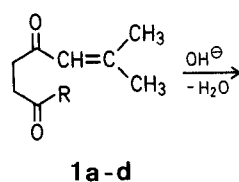
Intramolekulare Aldol-Reaktion von δ,ϵ -Ungesättigten γ -Diketonen

Hermann STETTER, Gerd HILBOLL

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

Vor kurzem berichteten wir über die Addition ungesättigter aliphatischer Aldehyde an Vinylketone¹. Unter Thiazoliumsalz-Katalyse² werden ungesättigte γ -Diketone erhalten. Auch die bisher relativ wenig bekannte Verbindungs-Klasse der δ,ϵ -ungesättigten γ -Diketone ist auf diesem Weg gut zugänglich, wobei die C=C-Doppelbindung sowohl aus der Aldehyd-, wie auch aus der Vinylketon-Komponente stammen kann.

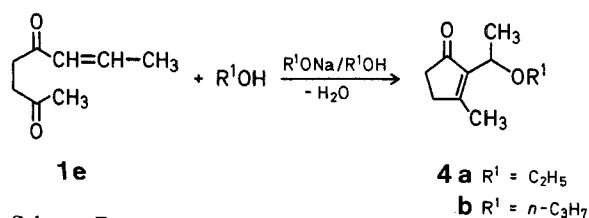
Wir haben das Verhalten einiger Verbindungen dieses Typs unter den Bedingungen der intramolekularen Aldol-Reaktion in basischem Medium untersucht, die bekanntlich bei gesättigten 1,4-Diketonen zu 2-Cyclopenten-1-onen führen^{3,4}. Die untersuchten 2-Alken-4,7-dione **1a-e** reagieren je nach Medium in unterschiedlicher Weise. In einer 2.5:1-Mischung aus Ethanol und 2%iger Natronlauge bei Rückflußtemperatur entstehen aus **1a-d** gemäß Schema A die 2-Isopropenyl-2-cyclopenten-1-one **3a-d**. Die Cyclisierung erfolgt über ein mesomerie-stabilisiertes Allylanion, das analog zu Alkylierungen und Aldol-Reaktionen⁵ von Mesityloxid bevorzugt aus der α -Anion-Form abreagiert.



3	a	b	c	d
R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ -CH=C(CH ₃) ₂	

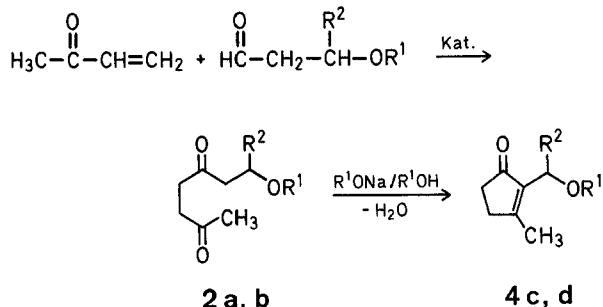
Schema A

Bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen Alkoholat in Alkohol durchgeführte Cyclisierungen von 6-Octen-2,5-dion (**1e**) führen dagegen gemäß Schema B nach primärer 1,4-Addition des Alkohols an die aktivierte Doppelbindung des δ,ϵ -ungesättigten γ -Diketons zu den 2-(1-Alkoxyethyl)-2-cyclopenten-1-onen **4a, b**.



Schema B

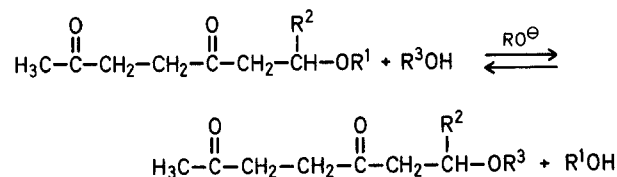
Wie die Beispiele **4c** und **4d** zeigen, lassen sich diese 2-(1-Alkoxyalkyl)-2-cyclopenten-1-one auch direkt synthetisieren aus 2-Alkoxy-4,7-dionen (hier: **2a, b**), die durch thiazoliumsalz-katalysierte Addition von 3-Alkoxyaldehyden an Vinylketone (hier: Methylvinylketon) herzustellen sind (Schema C).



	R ¹	R ²
2a, 4c	-CH ₂ -CH=CH ₂	H
2b, 4d	-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃

Schema C

Dabei muß wegen des vorgelagerten Gleichgewichts



die Cyclisierung in dem Alkohol R¹OH durchgeführt werden, der dem Alkoxyrest des Diketons entspricht.

Fast alle so erhaltenen Cyclopentenone sind interessante Riechstoffe. Besonders die 2-(1-Alkoxyalkyl)-cyclopentenone **4a-d**, deren strukturelle Ähnlichkeit zu dem bekannten *cis*-Jasmon nicht zu verkennen ist, zeichnen sich durch intensiven nußartigen Geruch aus. Dabei scheint ein Methyl-Substituent in 1-Stellung an der Seitenkette die Geruchsintensität noch zu verstärken.

2-Isopropenyl-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (**3a**):

Eine Mischung aus 7-Methyl-6-octen-2,5-dion (**1a**¹; 46.3 g, 0.3 mol), Ethanol (160 ml) und 2%iger Natronlauge (480 ml) wird 4 h in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die Mischung in schwach saures Wasser gegeben (750 ml). Es wird sorgfältig mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Magnesiumsulfat getrocknet, Ether abdestilliert und das erhaltene Öl fraktionierend destilliert: Ausbeute: 23.7 g (58 %); Kp: 89°/11 torr.

C ₉ H ₁₂ O	ber.	C 79.37	H 8.88
(136.2)	gef.	79.21	8.84

¹H-N.M.R.- und I.R.-Daten wurden mit Lit. ⁶ verglichen.

3-Ethyl-2-isopropenyl-2-cyclopenten-1-on (**3b**):

Eine Mischung aus Ethanol (200 ml) und 2%iger Natronlauge (200 ml) wird unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf Rückflußtemperatur gebracht. Innerhalb einer h wird eine Mischung aus 8-Methyl-7-nonen-3,6-dion (**1b**¹; 16.8 g, 0.1 mol) und Ethanol (100 ml) zugetropft. Anschließend wird noch 1 h bei Rückflußtemperatur weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **3a**; Ausbeute: 8.3 g (55 %); Kp: 103°/9.5 torr.

C ₁₀ H ₁₄ O	ber.	C 79.95	H 9.39
(150.2)	gef.	80.13	9.37

I.R. (kap.): $\nu_{\max}$ = 1695, 1612 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CDCl_3): δ = 5.17 (s mit Feinstruktur, 1H); 4.78 (s mit Feinst., 1H); 2.70–2.26 (m, 6H); 1.93 (s mit Feinst., 3H); 1.17 ppm (t, 3H).

3-(2,6-Dimethyl-5-heptenyl)-2-isopropenyl-2-cyclopenten-1-on (3c):
In der gleichen Weise wie im vorstehenden Beispiel **3b** werden 2,9,13-Trimethyl-2,12-tetradecadien-4,7-dion (**1c**¹; 26.4 g, 0.1 mol), Ethanol (500 ml) und 2%ige Natronlauge (200 ml) zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet; Ausbeute: 10.5 g (43 %); Kp: 104°/0.1 torr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$	ber.	C 82.87	H 10.64
(246.4)	gef.	82.65	10.72

I.R. (kap.): $\nu_{\max}$ = 1695, 1640, 1612 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CDCl_3) (Auszug): δ = 5.13 (s, mit Feinstr., 1H); 4.73 (s, mit Feinstr., 1H); 1.89 (s, mit Feinstr., 3H); 1.68 (s, 3H); 1.62 (s, 3H); 0.88 ppm (d, 3H).

2-Isopropenyl-3-phenyl-2-cyclopenten-1-on (3d):

Wie in **3b** werden 6-Methyl-1-phenyl-5-hepten-1,4-dion (**1d**¹; 10.8 g, 0.05 mol), Ethanol (250 ml) und 2%ige Natronlauge (100 ml) zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet; Ausbeute: 5.9 g (60 %); Kp: 103°/0.1 torr; F: 56° (aus *n*-Pentan).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$	ber.	C 84.81	H 7.12
(198.3)	gef.	84.56	7.24

I.R. (kap., unterkühlte Schmelze): $\nu_{\max}$ = 1687, 1639, 1600, 1567, 763, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): δ = 7.63–7.18 (m, 5H); 5.13 (s mit Feinstr., 1H); 4.92 (s mit Feinstr., 1H); 2.93–2.22 (m, 4H); 1.80 ppm (s mit Feinstr., 3H).

2-(1-Ethoxy-ethyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (4a):

Zu einer Lösung von Natrium (2.3 g, 0.1 mol) in Ethanol (400 ml) wird 6-Octen-2,5-dion (**1e**¹; 14 g, 0.1 mol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 d bei 20° in Stickstoffatmosphäre stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach Eingießen in schwach salzsaures Wasser (1.5 l) in der oben beschriebenen Weise; Ausbeute: 7.8 g (46 %); Kp: 104°/10 torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	ber.	C 71.39	H 9.59
(168.2)	gef.	71.49	9.71

I.R. (kap.): $\nu_{\max}$ = 1687, 1638, 1113, 1092 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): δ = 4.15 (q, 1H); 3.20 (q, 2H); 2.55–2.05 (m, 4H); 2.15 (s, 3H); 1.15 (d, 3H); 1.10 ppm (t, 3H).

3-Methyl-2-(1-propoxy-ethyl)-2-cyclopenten-1-on (4b):

Die Reaktion wird, wie in **4a** beschrieben, durchgeführt mit Natrium (2.3 g, 0.1 mol), *n*-Propanol (400 ml) und 6-Octen-2,5-dion (**1e**¹; 14 g, 0.1 mol); Ausbeute: 8.0 g (44 %); Kp: 108°/7.5 torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	ber.	C 72.49	H 9.96
(182.3)	gef.	72.14	9.84

I.R. (kap.): $\nu_{\max}$ = 1693, 1641, 1118, 1090 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): δ = 4.15 (q, 1H); 3.13 (t, 2H); 2.55–2.07 (m, 4H); 2.15 (s, 3H); 1.38 (mc, 2H); 1.20 (d, 3H); 0.88 ppm (t, 3H).

7-Allyloxy-heptan-2,5-dion (2a):

Eine Mischung aus Ethanol (700 ml), 3-Allyloxypropanal⁷ (82.5 g, 0.72 mol), Butanon (98 g, 1.4 mol), 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid² (17.1 g, 0.07 mol) und Natriumacetat (20.7 g, 0.28 mol) wird in Stickstoffatmosphäre 15 h bei 80° gerührt. Nach Abkühlen wird Ethanol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 1%ige Schwefelsäure (500 ml) gegossen, geschüttelt und mit Ether (3 × 250 ml) extrahiert. Die Etherphase wird mit Wasser, verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers wird der Rückstand fraktionierend destilliert; Ausbeute: 78 g (59 %); Kp: 148°/14 torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	ber.	C 65.19	H 8.75
(184.2)	gef.	65.21	8.91

I.R. (kap.): $\nu_{\max}$ = 1698, 1637, 1100 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): δ = 5.95–4.76 (m, 3H); 3.76 (d mit Feinstr., 2H); 3.48 (t, 2H); 2.52 (t, 2H); 2.51 (s, 4H); 2.01 ppm (s, 3H).

7-Allyloxy-octan-2,5-dion (2b):

Wie bei **2a** wird eine Mischung aus Ethanol (450 ml), 3-Allyloxybutanal⁷ (57.5 g, 0.45 mol), Butanon (49 g, 0.7 mol), 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid (12.2 g, 0.045 mol) und Natriumacetat (14.8 g, 0.18 mol) zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet; Ausbeute: 51.9 g (58 %); Kp: 140°/13 torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$	ber.	C 66.64	H 9.15
(198.2)	gef.	66.87	9.23

I.R. (kap.): $\nu_{\max}$ = 1694, 1625, 1130, 1080 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): δ = 6.0–4.78 (m, 3H); 3.89–3.60 (m, 3H); 2.65–2.35 (m, 6H); 2.05 (s, 3H); 1.10 ppm (d, 3H).

2-Allyloxymethyl-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (4c):

Die Reaktion wird wie bei **4a** mit Natrium (2.3 g, 0.1 mol), Allylalkohol (250 ml) und **2a** (18.4 g, 0.1 mol) durchgeführt; Ausbeute: 6.4 g (38 %); Kp: 120°/6 torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	ber.	C 72.26	H 8.49
(166.2)	ber.	72.54	8.54

I.R. (kap.): $\nu_{\max}$ = 1690, 1640, 1050 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): δ = 5.90–4.87 (m, 3H); 3.90 (s, 2H); 3.75 (m, 2H); 2.50–2.10 (m, 4H); 2.10 ppm (s, 3H).

2-(1-Allyloxy-ethyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (4d):

Wie bei **4a** wird die Reaktion durchgeführt mit Natrium (2.3 g, 0.1 mol), Allylalkohol (250 ml) und **2b** (19.8 g, 0.1 mol); Ausbeute: 10.4 g (58 %); Kp: 115°/6 torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	ber.	C 73.30	H 8.95
(180.4)	gef.	73.30	9.18

I.R. (kap.): $\nu_{\max}$ = 1680, 1640, 1080 cm^{-1} .

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): δ = 6.05–4.85 (m, 3H); 4.25 (q, 1H); 3.70 (m, 2H); 2.55–2.05 (m, 4H); 2.15 (s, 3H); 1.25 ppm (d, 3H).

Eingang: 9. Oktober 1978

¹ Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen. 19. Mitteilung. H. Stetter, G. Hilboll, H. Kuhlmann, *Chem. Ber.*, **112**, 84 (1979).

² H. Stetter, *Angew. Chem.* **88**, 695 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 639 (1976).

³ H. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75**, 455 (1942).

⁴ W. I. Fanta, W. F. Eрман, *J. Org. Chem.* **33**, 1656 (1968).

⁵ R. Lantzsch, D. Arlt, *Ger. Offen.* 2456514 (Cl. C 07 c 49/20), Bayer AG; *C. A.* **86**, 43186 (1977).

⁶ M. Bortolussi, R. Bloch, J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2722.

⁷ R. H. Hall, E. S. Stern, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4083.