

¹H-N.M.R. (Aceton-*d*₆/TMS): δ = 0.76–1.02 (t, 3H); 1.2–1.5 (m, 12H); 1.9–2.7 (m, 6H); 3.4–3.9 (m, 4H); 5.42 ppm (s, 1H).

3-Diethoxymethyl-2-pentylcyclopentanon (6):

Eine Lösung von 3-Diethoxymethyl-2-pentyl-2-cyclopentenon (5; 12.5 g, 0.05 mol) in Ethanol (250 ml) wird in einer Schüttelzelle in Gegenwart von 5% Palladium/Bariumsulfat (3 g) als Katalysator hydriert. Die Hydrierung ist nach ~12 h beendet. Der Katalysator wird abfiltriert, die Lösung mit Rotationsverdampfer eingeeengt und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert; Ausbeute: 10 g (81%); Kp: 84–86 °C/0.01 torr.

C₁₅H₂₈O₃ ber. C 71.64 H 9.22
(256.4) gef. 71.43 9.40

I.R. (Kap.): ν = 1730 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (Aceton-*d*₆/TMS): δ = 0.74–0.98 (t, 3H); 1.0–1.8 (m, 14H); 1.8–2.5 (m, 6H); 3.3–3.8 ppm (m, 5H).

Tabelle 1. Produkte der Reaktion von Diethoxyacetaldehyd (1) mit Vinylcarbonyl-Verbindungen (2)

R in 2, 3, 4	Pro- dukt	Aus- beute ^a [%]	F bzw. Kp/torr [°C]	Summen- formel ^b
CH ₃	3a	71	Kp: 125–130°/12	C ₁₀ H ₁₈ O ₄ (202.3)
C ₂ H ₅	3b	65	Kp: 105–110°/0.5	C ₁₁ H ₂₀ O ₄ (204.3)
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	3c	58	Kp: 118–120°/0.01	C ₁₄ H ₁₆ O ₄ (258.4)
	4c	12	F: 75° (Ethanol)	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ (310.4)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	3d	67	Kp: 130–131°/0.01	C ₁₅ H ₂₈ O ₄ (272.4)
	4d	15	F: 95° (Ethanol)	C ₂₀ H ₃₄ O ₄ (338.5)
—(CH ₂) ₂ CO —C ₂ H ₅	3e	59	Kp: 135–140°/0.05	C ₁₇ H ₂₆ O ₅ (304.3)
—OC ₂ H ₅	3f	24	Kp: 142–144°/0.1	C ₁₁ H ₂₀ O ₅ (236.3)

^a Isoliertes Produkt mit einer Reinheit von >95% gemäß gaschromatographischer Analyse.

^b Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.33; H, ±0.25.

Tabelle 2. Spektrale Daten der Verbindungen 3 und 4

Verbin- dung	I.R. (Kap.) ν [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (Aceton- <i>d</i> ₆ /TMS _{in}) ^a δ [ppm]
3a	1715	1.10–1.41 (t, 6H); 2.20 (s, 3H); 2.7–2.9 (m, 4H); 3.4–3.9 (m, 4H); 4.63 (s, 1H)
3b	1715	0.72–1.30 (2H, 9H); 2.20–2.85 (m, 6H); 3.4–3.9 (m, 4H); 4.65 (s, 1H)
3c	1705	(in CDCl ₃) 0.73–1.00 (t, 6H); 1.1–1.4 (m, 9H); 2.4–3.0 (m, 6H); 3.4–3.9 (m, 4H); 4.62 (s, 1H)
4c	1695	0.8–1.0 (m, 6H); 1.1–1.8 (m, 12H); 2.3–2.6 (m, 4H); 2.70 (s, 8H)
3d	1705	(in CDCl ₃) 0.78–1.00 (t, 6H); 1.0–1.7 (m, 13H); 2.2–2.9 (m, 6H); 3.3–3.9 (m, 4H); 4.55 (s, 1H)
4d^b	1695	0.8–1.1 (m, 6H); 1.1–1.8 (m, 16H); 2.4–2.6 (m, 4H); 2.70 (s, 8H)
3e	1710, 1730	1.00–1.36 (t, 9H); 2.4–2.9 (m, 8H); 3.3–4.3 (m, 6H); 4.57 (s, 1H)
3f	1715	(in CDCl ₃) 1.02–1.42 (t, 9H); 2.4–3.1 (m, 2H); 3.4–3.9 (m, 6H); 4.0–4.3 (m, 2H); 4.62 (s, 1H)

^a Gemessen mit einem Instrument Varian T 60.

^b ¹³C-N.M.R. (CDCl₃/TMS_{in}): δ = 14.03; 22.55; 23.85; 28.96; 31.69; 36.14; 36.16; 207.92; 209.28 ppm.

3-Oxo-2-pentylcyclopentancarboxaldehyd (7):

3-Diethoxymethyl-2-pentylcyclopentanon (6; 10 g, 0.04 mol) wird in wasserfreier Ameisensäure 20 min auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird das Gemisch sofort in destilliertes Wasser (500 ml) eingerührt. Die Mischung wird mit Ether mehrfach extrahiert, der organische Extrakt mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser mehrfach gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert; Ausbeute: 4.4 g (67%); Kp: 65–67 °C/0.4 torr.

C₁₁H₁₈O₂ ber. C 72.49 H 9.95
(182.3) gef. 72.09 9.89

I.R. (Kap.): ν = 1725 cm⁻¹ (C=O).

¹H-N.M.R. (Aceton-*d*₆/TMS): δ = 0.74–1.02 (t, 3H); 1.2–1.8 (m, 8H); 1.7–2.8 (m, 6H); 9.60 ppm (s, 1H).

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

Eingang: 5. Mai 1980
(geänderte Fassung: 23. Juni 1980)

* Korrespondenz-Adresse.

¹ Mitteilung XXV: H. Stetter, F. Jonas, *Chem. Ber.*, im Druck.

² H. O. L. Fischer, E. Baer, *Helv. Chim. Acta* **18**, 514 (1935).

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

⁴ J. F. Bagli, T. Bogri, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3815.

⁵ H. Stetter, H. Kuhlmann, *Synthesis* **1975**, 379.