

Notiz über eine einfache Synthese von Mucondialdehyd

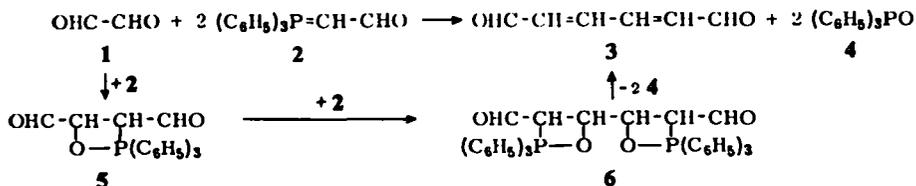
Gerhard Kofmehl* und Bodo Bohn

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
D-1000 Berlin 33, Thielallee 63–67

Eingegangen am 24. Oktober 1972

Mucondialdehyd (3) war bisher nur auf relativ umständlichen Wegen mit zumeist geringen Ausbeuten zugänglich^{1–4}.

Einfach läßt sich 3 in einer Einstufenreaktion in 77proz. Ausbeute durch 2stdg. Umsetzung von trimerem Glyoxal-Dihydrat (1) mit (Formylmethyl)en(triphenyl)phosphoran (2)⁵ im Molverhältnis 1 : 2 in absolutem Dimethylformamid bei 80° unter N₂ herstellen. Analog den Reaktionsbedingungen von *Trippett* und *Walker*⁵ für die Synthese anderer Polyenaldehyde entsteht 3 in 45proz. Ausbeute aus den genannten Ausgangsprodukten auch bei 24stdg. Reaktion in siedendem Benzol.



Hierbei läßt sich 3 in der *all-trans*-Form sehr rein isolieren. Für die *all-trans*-Form sprechen neben dem Schmelzpunkt das IR- und das Elektronenspektrum. Das bei dieser Reaktion eventuell zu erwartende 2-Buten-1,4-dial ließ sich praktisch nicht nachweisen.

Bei der Umsetzung von 1 mit 2 im Molverhältnis 1 : 1 entsteht 3 zu 27% beim Arbeiten in Dimethylformamid, zu 25% beim Arbeiten in Benzol. Lediglich im letzteren Fall ließ sich 2-Buten-1,4-dial massenspektrographisch erkennen. 2,4,6-Octatrien-1,8-dial war in keinem Falle nachzuweisen.

Daß bei dieser Reaktion nur 3 gebildet wird, ließe sich wie folgt interpretieren: Mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit⁶ bildet sich im 1. Schritt zunächst aus 1 und 2 das einfach umgesetzte Zwischenprodukt 5, das die Bildung des doppelt umgesetzten Zwischenproduktes 6 offenbar begünstigt. Aus diesem entsteht dann in einer langsamen Reaktion⁶ 3, das unter den hier beschriebenen Bedingungen nicht weiter reagiert.

1) F. G. Fischer und K. Löwenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 665 (1933).

2) P. Karrer, C. H. Eugster und S. Perl, Helv. chim. Acta 32, 1013 (1949).

3) M. Nakajima, I. Tomida und S. K. Takei, Chem. Ber. 92, 163 (1959).

4) K. Wei, J.-C. Mani und J. N. Pitts, J. Amer. chem. Soc. 89, 4225 (1967).

5) S. Trippett und D. M. Walker, J. chem. Soc. [London] 1961, 1266.

6) Siehe dazu: 6a) A. W. Johnson, Ylid Chemistry, S. 152ff, Academic Press, New York 1966;

6b) N. A. Nesmeyanov, E. V. Binshtok und O. A. Reutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 198, 1102 (1971) [C. A. 75, 62756 h (1971)].

Experimenteller Teil

0.704 g (10 mmol) trimeres Glyoxal-Dihydrat und 6.08 g (20 mmol) (Formylmethyl)-(triphenyl)phosphoran⁵⁾ wurden in 40 ml absol. Dimethylformamid 2 h unter N₂ bei 80° gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand 2mal mit 100 ml Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers wurde der Rückstand in 100 ml Benzol aufgenommen und diese Lösung in einer Nutsche durch eine 3 cm dicke Kieselgelschicht gesaugt, das Lösungsmittel abgezogen und aus Ligroin (80–110°) umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (77%), Schmp. 115–118°. Sublimation bei 70° i. Wasserstrahlvak. lieferte gelbe Nadeln des reinen *all-trans*-Mucondialdehyds vom Schmp. 121–122° (Lit.-Schmp. 121°^{1,3)}, 117°²⁾).

Im IR-Spektrum fehlt die für *cis*-Vinylengruppen charakteristische Bande bei 760 cm⁻¹, während die für *trans*-Vinylengruppen typische Bande bei 997 cm⁻¹ intensiv erscheint. — UV (DMF): λ_{\max} 299 nm (log ϵ 4.65). — MS, *m/e* (%): 110 (M⁺; 100); 81 (73); 55 (8); 52 (12); 29 (34).

[393/72]