

Notiz über eine einfache Synthese von Arylpropenenal bzw. Arylendipropenenal

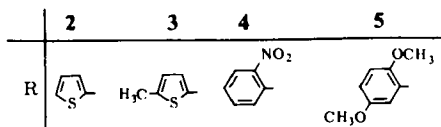
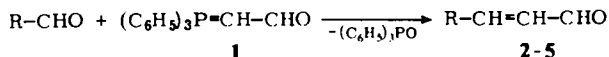
Gerhard Kofmehl* und Bodo Bohn

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

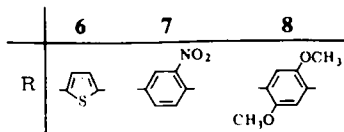
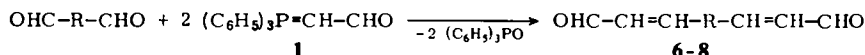
Eingegangen am 5. März 1974

Das bisher am häufigsten angewandte Verfahren zur Herstellung von Arylpropenenal (3-Arylacroleine) ist die Aldoladdition von Acetaldehyd an Arylcarbaldehyde mit nachfolgender Wasserabspaltung¹⁾. Der Abbruch dieser unspezifischen Reaktion auf der Stufe der Arylpropenenale tritt zumeist wegen der Abscheidung des schwerlöslichen Reaktionsproduktes ein. Daher findet man als Nebenprodukt mehr oder minder große Mengen längerkettiger ungesättigter Aldehyde (z. B. Arylpentadienale). Mitunter bereitet die Reinigung der auf diesem Wege hergestellten Arylpropenenale Schwierigkeiten.

Durch eine Einstufenreaktion der Arylcarbaldehyde mit (Formylmethyl)triphenylphosphoran²⁾ (I) in absol. Dimethylformamid oder absol. Benzol sind die Arylpropenenale auf einfachem Wege in guten Ausbeuten gemäß dem allgemeinen Formelschema



erhältlich. Analog entstehen die entsprechenden Arylendipropenenale:



Die Reaktionen wurden in Anlehnung an *Trippett* und *Walker*²⁾, die 2-Nonenal, 4,9-Dimethyl-2,4,8,10-dodecatetraen-6-indial und Zimtaldehyd synthetisierten, durchgeführt. Die Tab. enthält die Angaben über die mit Hilfe der *Wittig*-Reaktion hergestellten Propenenale. Zum Vergleich sind auch die Ausbeuten angegeben, in der die Propenenale nach der Aldoladdition entstanden.

Die Arylpropenenale fallen in der *trans*-Form an, was sich aus den Elektronen- und IR-Spektren sowie aus den Schmelz- bzw. Siedepunkten ergibt.

Auch bei einem Molverhältnis des eingesetzten Ylids zum Aldehyd von 2:1 ließen sich die homologen Arylpentadienale in isolierbaren Mengen nicht erhalten. Sie waren MS-spektro-

¹⁾ A. T. Nielsen und W. J. Houlighan, *Organic Reactions*, Bd. 16, S. 1ff., J. Wiley and Sons, New York 1968.

²⁾ S. Trippett und D. M. Walker, *J. Chem. Soc.* 1961, 1266.

Tab. Ausbeuten und physikalische Daten der Arylpropenale bzw. Arylendipropenale

Verb. Nr.	Propenal	Ausbeute		Lösungsmittel bei der Wittig-Reaktion		Physikalische Daten
		Aldol-Addition %	Wittig-Reaktion %	Wittig-Reaktion	Wittig-Reaktion	
2	2-Thiophenacrolein	30	55	Benzol		n_D^{20} 1.655 (Lit. ³⁾ ; 1.6634), gelbes Öl, Sdp. 105–108°C/4 Torr, Sdp. 88–95°C/0.15 Torr
3	5-Methyl-2-thiophenacrolein ^{a)}	22	48	DMF		n_D^{20} 1.6492, gelbes Öl, Sdp. 109°C/0.2 Torr
4	2-Nitrozimtaldehyd	—	90	DMF		gelbliche Nadeln aus Äthanol/H ₂ O, Schmp. 126–129°C (Lit. ⁵⁾ ; Schmp. 127°C, Äther
5	2,5-Dimethoxyzimtaldehyd	93 b)	53	Benzol		lange hellgelbe Nadeln aus Benzol/Petroläther, Schmp. 84–85°C (Lit. ⁶); Schmp. 86–87°C, Benzol/Petroläther, 1:1)
6	2,5-Thiophendiacrolein	39	62	Benzol		ockerfarbene Nadeln aus Methanol, Schmp. 183–184°C (Lit. ⁷); Schmp. 184°C, Äthanol/Benzol)
7	2-Nitro-1,4-benzoldiacrolein	—	30	DMF		cremefarbene Kristalle durch Sublimation, Schmp. 180–183°C
8	2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldiacrolein	8.2	60	Benzol		kräftig-gelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 252–253°C (Zers.)

^{a)} Von F. Bohlmann u. a. in kleinster Menge erhalten durch MnO₂-Oxidation aus dem entsprechenden Alkohol¹⁶⁾.
^{b)} Rohprodukt mit Schmp. 76–80°C¹⁶⁾.

³⁾ H. Keskin, R. E. Miller und F. F. Nord, J. Org. Chem. **16**, 198 (1951).

⁴⁾ F. Bohlmann, P. Herbst und J. Dohrmann, Chem. Ber. **96**, 226 (1963).

⁵⁾ A. Baeyer und V. Drewsen, Ber. Deut. Chem. Ges. **16**, 2207 (1883).

⁶⁾ J. M. Billmann und J. A. Tonnis, J. Pharm. Sci. **60**, 1184 (1971).

⁷⁾ V. I. Rogovik und Ya. L. Goldfarb, Khim. Geterosikl. Soedin **1965**, 657 [C. A. **64**, 14156h (1966)].

skopisch gerade noch nachweisbar. Die beschriebene Reaktion führt also bei den Arylcarbaldehyden bei den genannten Reaktionsbedingungen praktisch spezifisch zu Arylpropenen.

Die erstmals durchgeführten Reaktionen der Arylendicarbaldehyde mit **1** lieferten in guten Ausbeuten die noch nicht beschriebenen Arylendipropenale **7** und **8** und das auf anderem Wege dargestellte Dipropenal **6**. Die Dipropenale fielen in der *all-trans*-Form an und waren praktisch frei von Arylen-pentadienal-propenen bzw. Arylen-dipentadienen.

Es sei hier kurz auf die Umsetzung des Glyoxals mit **1** zu Mucondialdehyd hingewiesen⁸⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Wittig-Reaktion

Methode A: 100 mmol des Arylcarbaldehyds und 100 mmol (Formylmethyl)triphenylphosphoran²⁾ (**1**) wurden unter N₂ in 100 ml absol. Benzol (oder Toluol) unter Rühren 24 h am Rückflußkühler gekocht. Aus der dunkelroten Lösung wurde beim Abziehen des Lösungsmittels ein Rückstand erhalten, der mit Petroläther (40–80°C) oder Äther extrahiert wurde.

Fielen beim Abziehen des Extraktionsmittels flüssige bzw. flüssige Anteile enthaltende Reaktionsprodukte an, so wurde der Rückstand nach dem Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert.

Bei festen Arylpropenen wurde die Petroläther- bzw. Äther-Lösung eingeeengt und der Rückstand unter Verwendung von Aktivkohle aus dem jeweils günstigsten Lösungsmittel umkristallisiert.

Entsprechend wurden die Umsetzungen mit 50 mmol Arylendicarbaldehyden und 100 mmol **1** zu den Arylendipropenen durchgeführt.

Methode B: Analog wurden 100 mmol des Arylcarbaldehyds bzw. 50 mmol des Arylendicarbaldehyds und 100 mmol **1** in 80 ml absol. DMF 3 h bei 80°C umgesetzt und wie oben aufgearbeitet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aldol-Addition

Es wurde in Anlehnung an die Darstellung des *p*-Phenylendiacroleins, beschrieben von Lüttringhaus und Schill⁹⁾, gearbeitet.

5-Methyl-2-thiophenacrolein (3): IR (KBr): CH=CH 965 (st), 1240 (st); CHO 1675 cm⁻¹ (st). — MS¹⁰⁾: *m/e* 152 (100%, M⁺), 153 (12%, M⁺ + 1), 154 (6%, M⁺ + 2), 151 (27%, M⁺ - 1), 137 (33%, M⁺ - CH₃), 121 (53%, M⁺ - CHO), 97 (27%, C₅H₅S⁺), 45 (20%, CHS⁺).

C₈H₈OS (152.2) Ber. C 63.13 H 5.30 Gef. C 62.99 H 5.38

2-Nitro-1,4-benzoldiacrolein (7): UV (DMF): λ_{max} 309 nm (log ε 4.32). — IR (KBr): CH=CH 975 (m); CHO 1665 (st); NO₂ 1530 (st), 1350 cm⁻¹ (m). — MS¹⁰⁾: *m/e* 231 (4%, M⁺), 202 (93%, M⁺ - CHO), 173 (52%, M⁺ - 2CHO), 115 (72%, C₇H₇⁺), 91 (100%, C₇H₇⁺).

C₁₂H₉NO₄ (231.2) Ber. C 62.34 H 3.92 N 6.06 Gef. C 62.54 H 4.15 N 5.86

2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldiacrolein (8): UV (DMF): λ_{max} 412 nm (log ε 4.13), 321 (4.34). — IR (KBr): CH=CH 973 (st); CHO 1665 (st); OCH₃ 2805 cm⁻¹ (m). — MS¹⁰⁾: *m/e* 246 (86%, M⁺), 215 (100%, M⁺ - OCH₃).

C₁₄H₁₄O₄ (246.2) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.51 H 5.90

⁸⁾ G. Kofmehl und B. Bohn, Chem. Ber. **107**, 710 (1974).

⁹⁾ A. Lüttringhaus und G. Schill, Chem. Ber. **93**, 3048 (1960).

¹⁰⁾ Die Massenspektren wurden mit einem Varian Mat CH5-DF-Massenspektrometer aufgenommen. [82/74]