

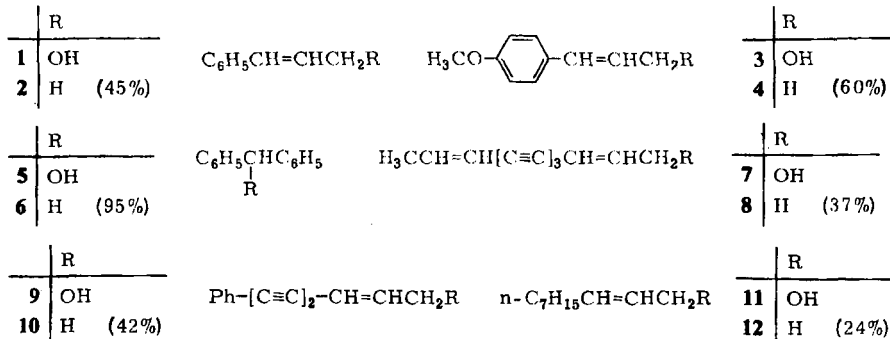
## Notiz über die Umwandlung von Allylalkoholen in Kohlenwasserstoffe

Ferdinand Bohlmann\*, Jürgen Staffeldt und Werner Skuballa

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

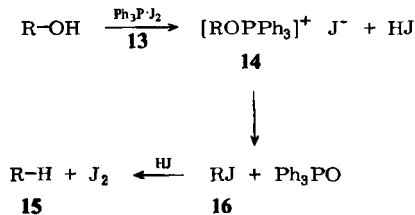
Eingegangen am 15. September 1975

Bekanntlich geben Alkohole mit Dibromtriphenylphosphoran die entsprechenden Bromide<sup>1, 2)</sup>. Die analoge Umsetzung mit Dijodtriphenylphosphoran ist dagegen kaum untersucht worden. In schlechter Ausbeute läßt sich Cholestanol in das Jodid umwandeln<sup>3)</sup>. Setzt man jedoch Allylalkohole um, so erhält man nicht die Jodide, sondern die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, wie wir beim Versuch das Jodid von **9** darzustellen, beobachteten. Das gleiche Ergebnis zeigt die Umsetzung der Alkohole **1**, **3**, **5**, **7** und **11** (in Klammern Ausb. in %):



Da die Ausbeute an Kohlenwasserstoff sehr wechselnd war, haben wir die Reaktionen etwas eingehender untersucht.

Entsprechend der Bromierung mit Dibromtriphenylphosphoran<sup>2)</sup> ist zunächst die Bildung des Salzes **14** anzunehmen, das dann durch Jodid-Ionen in das Jodid **16** übergehen dürfte, das jedoch durch den gebildeten Jodwasserstoff reduziert wird:

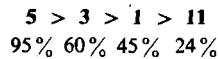


<sup>1)</sup> L. Horner, H. Oedinger und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **626**, 26 (1959).

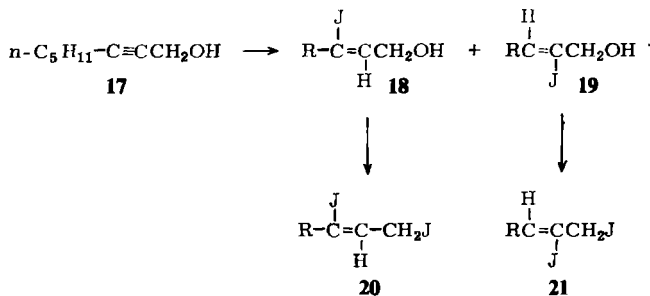
<sup>2)</sup> G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein und B. C. Chung, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 964 (1964); G. A. Wiley, B. M. Rein und R. L. Hershkowitz, Tetrahedron Lett. **1964**, 2509; L. Kaplan, J. Org. Chem. **31**, 3454 (1966).

<sup>3)</sup> A. V. Bayless und H. Zimmer, Tetrahedron Lett. **1968**, 3811.

Die Reduktion von Allyljodid gelingt auch, und zwar mit besserer Ausbeute, mit Triphenylphosphin-hydrojodid. Da das freiwerdende Jod häufig zu Nebenreaktionen führt, ist es von Vorteil zum Abfangen des Jods und des Jodwasserstoffs Triphenylphosphin zuzusetzen. Setzt man entsprechend 3 mit je einem Äquivalent 13 und Triphenylphosphin um, so erhält man 4 in 60proz. Ausbeute, während alle anderen Variationen zu geringeren Ausbeuten führten. Größere Mengen an Triphenylphosphin begünstigen dagegen die Phosphoniumsalz-Bildung (s. Tab.). Als günstige Lösungsmittel erweisen sich Petroläther oder Benzol, während polare Lösungsmittel zu Nebenreaktionen führen. So gibt z. B. 5 in Benzol in 95proz. Ausbeute 6, während man in Dimethylsulfoxid nur den entsprechenden Äther erhält. Die Reaktion ist offenbar im wesentlichen von der Geschwindigkeit der Umsetzung von 14 mit Jodid-Ionen abhängig. Der nächste Schritt verläuft dann weitgehend unabhängig von der Struktur des Jodids. So gibt 1 in 45proz. Ausb., 2, setzt man jedoch Cinnamyljodid mit Triphenylphosphin-hydrojodid um, so erhält man 2 in 86proz. Ausbeute. Folgende Reihenfolge der Reaktivität des Zwischenprodukts 14 in Abhängigkeit vom Rest R läßt sich aufgrund der erzielten Ausbeuten vermuten:



Propargylalkohole lassen sich nicht reduzieren, da hier die Addition von Jodwasserstoff an die Dreifachbindung nicht zu verhindern ist. Man erhält aus 17 die Alkohole 18 und 19 und die entsprechenden Jodide 20 und 21:

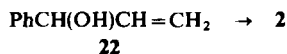


Tab.: Variation der Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von 3  
(1 mmol, in Benzol, 2 h Kochen)

$(C_6H_5)_3PJ_2^{a)}$	$(C_6H_5)_3P^{a)}$	$(C_6H_5)_3P \cdot HJ^{a)}$	% Ausb. an 4
1	—	—	—
2	—	—	18
5	—	—	20
1	1	—	60
1	3	—	21
—	—	5	28
—	—	1	24
—	1	1	7
1	—	1	36

<sup>a)</sup> Menge in mmol.

Phenylvinylcarbinol (22) liefert erwartungsgemäß ebenfalls 2.



Leider werden auch säureempfindliche Schutzgruppen, wie z. B. Tetrahydropyranyläther oder Ketale, unter den Reaktionsbedingungen gespalten. Gesättigte Alkohole lassen sich erwartungsgemäß nicht in die Kohlenwasserstoffe überführen. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß diese Methode in vielen Fällen Vorteile gegenüber bekannten Verfahren bietet. Wenn die Allyljodide leicht zugänglich sind, ist der Umweg über die Jodide vorzuziehen.

So konnte z. B. diese Methode für die Synthese eines natürlichen Furaneremophilans erfolgreich eingesetzt werden<sup>4)</sup>.

Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Substanzen wurden nach Literaturvorschriften gereinigt und die Reaktionsprodukte an Hand der NMR-Spektren (Varian HA 100, in CCl<sub>4</sub>) durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Allylalkoholen:* 524 mg Triphenylphosphin in 5 ml absol. Benzol versetzt man mit 254 nm Jod in 20 ml absol. Benzol. Dazu gibt man ein mmol des Allylalkohols und erwärmt 2 h zum Sieden. Die Benzollösung wird anschließend mit Thiosulfatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch Destillation oder Chromatographie.

*Propenylbenzol (2) aus Cinnamyljodid:* 390 mg Triphenylphosphin-hydrojodid, in 20 ml Petroläther (30–60 °C) suspendiert, erwärmt man mit 122 mg Cinnamyljodid zum Sieden, wobei gleichzeitig eine Lösung von Jod in Petroläther zugetropft wird, die freigewordenes Triphenylphosphin bindet (Zutropfgeschwindigkeit so einstellen, daß das Jod noch gerade entfärbt wird). Nach 30 min werden nochmals 100 mg des Hydrojodids zugegeben, da es z. T. mit Jod unter Verdrängung von Jodwasserstoff reagiert. Nach 2 h wurde die Petrolätherlösung eingedampft und der Rückstand destilliert: Sdp. 175 °C, Ausb. 86 %.

*Propenylbenzol aus Phenylvinylcarbinol (22):* 134 mg 22 wurden nach der obigen allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Man erhielt in 47 proz. Ausb. nur 2.

<sup>4)</sup> F. Bohlmann, H.-J. Förster und Ch. Fischer, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

[419/75]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1976 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Schwöbel, Weinheim. Verlag Chemie, GmbH, (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim – Telefon (06201) 14031, Telex 465516 vchwd. – Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, Großer Hirschgraben 17/21, D-6000 Frankfurt/Main 1, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 540. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 58. – (In diesen Preisen sind 5,5 % Mehrwertsteuer enthalten). Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

Erscheint monatlich. – Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.