

Chem. Ber. 115, 161 – 171 (1982)

Kumulierte Ylide, XII¹⁾**Eine stereoselektive Synthesemethode für (Z)- α,β -ungesättigte Aldehyde²⁾**

Hans Jürgen Bestmann*, Kurt Roth und Manfred Ettlinger

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 15. April 1981

(2-Ethoxyvinyl)triphenylphosphonium-bromid (**5**) läßt sich mit Natriumamid in das korrespondierende Phosphaallenylid **6** überführen, das Ethanol zum Ylid **7** addiert. **7** wird auch aus **5** mit Natriumethylat erhalten. Die *Wittig*-Reaktion von **7** mit Aldehyden **2** verläuft mit hoher (Z)-Stereoselektivität. Die entstehenden (Z)- α,β -ungesättigten Acetale **8** lassen sich unter Einhaltung definierter Bedingungen mit *p*-Toluolsulfonsäure oder durch feuchtes Kieselgel zu den (Z)- α,β -ungesättigten Aldehyden **9** spalten.

Cumulated Ylides, XII¹⁾**A Stereoselective Synthetic Method for (Z)- α,β -Unsaturated Aldehydes²⁾**

(2-Ethoxyvinyl)triphenylphosphonium bromide (**5**) is converted with sodium amide into the corresponding phosphaallenylide **6** which adds ethanol forming the ylide **7**. **7** is also obtained by the reaction of **5** with sodium ethanolate. The *Wittig* reaction of **7** with aldehydes **2** proceeds with high (Z)-stereoselectivity to give (Z)- α,β -unsaturated acetals **8** which are cleaved under well defined conditions with *p*-toluenesulfonic acid or with wet silica gel to (Z)- α,β -unsaturated aldehydes **9**.

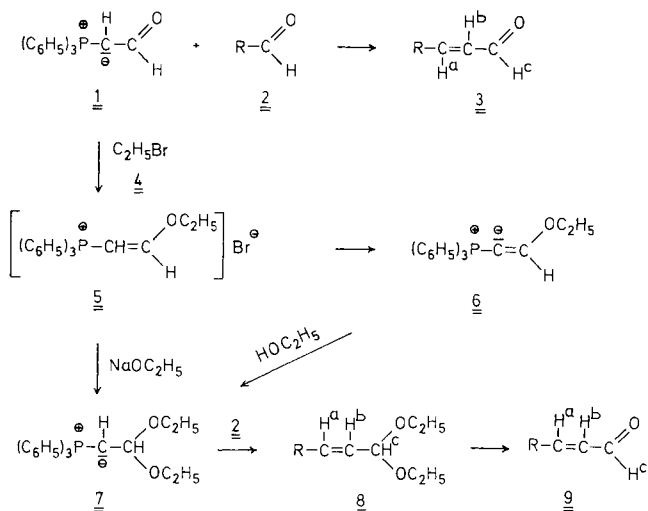
Über die Umwandlung von Carbonylverbindungen in α,β -ungesättigte Aldehyde mit einer um zwei C-Atome verlängerten Kette durch *Wittig*- und durch *Horner*-Reaktionen ist mehrfach berichtet worden³⁻⁸). In allen Fällen resultieren die (E)- α,β -ungesättigten Aldehyde **3** ausschließlich oder in großem Überschuß. Eine in weiten Grenzen anwendbare stereoselektive Synthesemethode für die bisher schwer zugänglichen⁹⁾ (Z)-Isomeren **9** mittels *Wittig*-Reaktion ist noch nicht beschrieben worden.

(Formylmethyl)triphenylphosphoran (**1**) reagiert mit Aldehyden **2** (E)-stereoselektiv zu (E)- α,β -ungesättigten Aldehyden **3**^{3,10}). Dies steht in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen über den Mechanismus der *Wittig*-Reaktion¹¹⁾, die weiterhin erwarten ließen, daß das Ylid **7** mit **2** (Z)-stereoselektiv zu den (Z)- α,β -ungesättigten Acetalen **8** reagieren würde.

Zur Darstellung von **7** wird **1** mit Ethylbromid (**4**) umgesetzt; dabei tritt eine O-Alkylierung primär unter Bildung eines (Z)/(E)-Gemisches des (2-Ethoxyvinyl)triphenylphosphonium-bromids (**5**) ein¹²⁾. Ausgehend von **5** läßt sich das Ylid **7** – das wir mit ei-

Chem. Ber. 115 (1982)

ner Ausnahme nicht kristallisiert isolieren, jedoch durch die Kernresonanzspektren charakterisieren konnten – auf zwei verschiedenen Wegen darstellen und in situ mit Aldehyden **2** umsetzen.



1. Methode A: **5** wird mit der genau äquivalenten Menge Natriummethylat in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Dabei addiert sich das Alkoholat-Anion in β -Stellung¹³⁾ und bildet **7**, das nun mit **2** umgesetzt wird.

2. Methode B: **5** wird in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid deprotoniert. Es entsteht das Phosphaallenylid¹⁴⁾ **6**, das in kristallinem Zustand isoliert wird. Setzt man **6** mit der äquivalenten Menge Ethanol in Ether um, so addiert sich der Alkohol zu **7**¹⁵⁾, das man nunmehr bei 0°C mit **2** reagieren läßt.

Daß die *Wittig*-Reaktion zwischen **2** und **7** – wie erwartet – mit hoher (*Z*)-Stereo-selektivität abläuft, läßt sich für R = aromatisch und für R = (CH₃)₃C aus den ¹H-NMR-Spektren der entstehenden α,β -ungesättigten Acetale **8** entnehmen (Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen a und b \approx 12 Hz). Die (*E*)-Verbindung läßt sich nicht erkennen und sollte daher ungünstigstenfalls in 3–5% mitentstanden sein. Für R = aliphatisch ist die Stereochemie der neu geknüpften Doppelbindung in den ¹H-NMR-Spektren von **8** wegen der Überlagerung der Signale der olefinischen Protonen a und b mit dem Wasserstoffatom c der Acetalgruppe sowie wegen Fernkopplungen nicht bestimmbar. Daß auch hier die (*Z*)-Stereo-selektivität von gleicher Größenordnung ist, zeigt die Isomerenverteilung in den aus **8** erhaltenen α,β -ungesättigten Aldehyden **9**.

Im allgemeinen hat sich die Methode B besser bewährt als die Methode A, wobei zu beachten ist, daß man einen ca. 10proz. Unterschuß an Aldehyd **2** einsetzt. Beispiele und Ausbeuten vergleiche Tabelle.

Die Abspaltung der Acetalgruppe ohne nennenswerte Isomerisierung der Doppelbindung gelingt unter exakter Einhaltung der im experimentellen Teil beschriebenen Be-

dingungen mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Aceton/Wasser, 15 Minuten bei 0 °C (Methode C) oder durch zweitägiges Behandeln mit feuchtem Kieselgel¹⁶⁾ bei Raumtemperatur in Methylenchlorid (Methode D). Das (*Z*)/(*E*)-Isomerenverhältnis der durch die Acetalspaltung gewonnenen α,β -ungesättigten Aldehyde **9** läßt sich durch Integration des Signals des aldehydischen H-Atoms im ¹H-NMR-Spektrum bestimmen. Die Zuordnung des sehr starken Signals zum (*Z*)-Isomeren erfolgt durch die säurekatalysierte Umlagerung zum thermodynamisch stabilen (*E*)-Isomeren, die sich im ¹H-NMR-Spektrum durch das weitgehende Verschwinden des primär vorhandenen Aldehydprotonsignals der (*Z*)-Verbindung und das sehr starke Anwachsen des entsprechenden Signals des (*E*)-Isomeren zu erkennen gibt. Diese Isomerisierung erfolgt in siedendem Chloroform in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure praktisch quantitativ in 15–30 Minuten. Dies macht nochmals deutlich, daß die bei der Acetalspaltung beschriebenen Bedingungen genau einzuhalten sind.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektralphotometer AccuLab 3, Fa. Beckman. – ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer JNM-C-60 HL und Spektrometer JNM-PMX 60, Fa. Jeol, Tokyo, Tetramethylsilan als innerer Standard. – ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Spektrometer PFT 100, Fa. Jeol, Tokyo, Puls-Fourier-Transformations-Spektren, 85proz. Phosphorsäure als äußerer Standard. – ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: Spektrometer PFT 100, Fa. Jeol, Tokyo, Puls-Fourier-Transformations-Spektren, Tetramethylsilan als innerer Standard.

Alle Arbeiten werden – wenn nicht anders angegeben – unter Stickstoffschutz und in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

(*Formylmethyl*)triphenylphosphoran (**1**): Zu einer aus 100 g (280 mmol) Methyltriphenylphosphonium-bromid nach der Natriumamid-Methode¹⁷⁾ dargestellten, salzfreien, benzolischen Lösung von Methyltriphenylphosphoran tropft man unter Rühren 18 g (243 mmol) ethanolfreien Ameisensäure-ethylester in 250 ml Benzol. (Die Umsetzung kann auch bei –70 °C in Toluol und in umgekehrter Reihenfolge der Zugabe beider Komponenten erfolgen.) Das Benzol (Toluol) wird nach Aufheben der Schutzgasatmosphäre im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Methylenchlorid mit Ether umgefällt. Ausb. 60 g (197 mmol) (81%). Farblose Kristalle, Schmp. 184 °C (Lit.³⁾ 186–187 °C).

(2-Ethoxyvinyl)triphenylphosphonium-bromid (**5**): 60 g (197 mmol) **1** werden mit 250 ml frisch destilliertem Ethylbromid (**4**) versetzt und 2 d zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges **4** destilliert man vorsichtig ab. Es kann für weitere Ansätze verwendet werden. Der Rückstand wird mit 250 ml Benzol kurz ausgekocht und auf einer Glasfritte abgesaugt. Zur weiteren Reinigung fällt man das Rohprodukt noch zweimal aus Methylenchlorid mit Ether um. Ausb. 80 g (194 mmol) (98%). (*Z*)/(*E*)-Isomeregemisch 4 : 1. Farblose Kristalle, Sintern ab 123 °C, Schmp. 136–137 °C (Zers.).

(2,2-Diethoxyethyliden)triphenylphosphoran (7)

Methode A: Zu 250 ml über Lithiumaluminiumhydrid destilliertem Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C und unter magnetischem Rühren 20.00 g (48.40 mmol) **5** und fügt in kleinen Portionen 3.29 g (48.35 mmol) Natriumethylat zu. Nach 1 h Reaktionszeit bei Raumtemp. wird durch eine Glasfritte abgesaugt und das klare Filtrat der orangefarbenen Ylidlösung nach Abkühlen auf 0°C weiter umgesetzt.

Methode B: a) *(2-Ethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (6)*: Darstellung nach der Natriumamid-Methode¹⁷⁾ aus 20.00 g (48.40 mmol) **5** und 2.00 g Natrium (Überschuß). Nach Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand mit 250 ml Ether versetzt, fein suspendiert und auf einem Wasserbad von 40°C 15 min erwärmt. Die nach Absaugen auf einer Glasfritte erhaltene Ylidlösung wird stark – bis fast zur Trockene – eingengt. Das ausgefallene **6** saugt man nach Zugabe von 100 ml Petrolether wiederum auf einer Glasfritte ab und trocknet bei Raumtemp. 1 h i. Hochvak., Ausb. 11.09 g (33.36 mmol) (69%). Sandfarbene, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die sich ab etwa 65°C im abgeschmolzenen Röhrchen zersetzen und von denen keine exakte Elementaranalyse zu erhalten war. – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 1.49 (t, J = 7 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 4.95 (q, J = 7 Hz; 2H, OCH₂CH₃), 6.95–7.30 und 7.45–8.00 (m; 16H, 15 Aromaten-H und 1H an C^β). – ³¹P{¹H}-NMR (Benzol/[D₆]Benzol): δ = +11.69. – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 15.35 (s; OCH₂CH₃), 60.40 (d, ⁴J_{PC} = 3.05 Hz; OCH₂CH₃), 122.47 (d, ¹J_{PC} = 22.89 Hz; C^α), 128.44 (d, ³J_{PC} = 10.68 Hz; Aromaten-C in *m*-Position), 130.38 (d, ¹J_{PC} = 82.40 Hz; quartäre Aromaten-C), 130.97 (d, ⁴J_{PC} = 2.29 Hz; Aromaten-C in *p*-Position), 133.10 (d, ²J_{PC} = 8.39 Hz; Aromaten-C in *o*-Position), 158.25 (d, ²J_{PC} = 20.60 Hz; C^β).

b) *(2,2-Diethoxyethyliden)triphenylphosphoran (7)*: Methode B: Zu 9.97 g (30.00 mmol) **6** in 300 ml Ether läßt man unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 1.38 g (29.95 mmol) Ethanol in 50 ml Ether langsam zutropfen. Nach beendeter Zugabe wird unter Kühlung noch 15 min weitergerührt und dann das entstandene **7** direkt weiter umgesetzt.

In einem Fall ist es gelungen, aus 2.48 g (7.46 mmol) **6** und 0.34 g (7.38 mmol) Ethanol nach Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus Ether bei tiefer Temperatur (–50°C) **7** in kristalliner Form zu isolieren. Ausb. 2.71 g (7.16 mmol) (96%). Gelbe, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, Schmp. 64–66°C im abgeschmolzenen Röhrchen, von denen keine exakte Elementaranalyse zu erhalten war. – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 1.17 (t, J = 7 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.63 (dd, ²J_{PH} = 15 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz; 1H, an C^α), 3.10–4.18 (m aus 16 Linien; 4H, diastereotope Methylenprotonen, OCH₂CH₃), 5.42 (dd, ³J_{PH} = 10 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz; 1H, an C^β), 6.90–7.23 (m; 9 Aromaten-H), 7.55–8.00 (m; 6 Aromaten-H). – ³¹P{¹H}-NMR (Benzol/[D₆]Benzol): δ = +13.66. – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 15.79 (d, ¹J_{PC} = 125.89 Hz; C^α), 15.90 (s; OCH₂CH₃), 59.00 (s; OCH₂CH₃), 104.31 (d, ²J_{PC} = 14.50 Hz; C^β), 128.22 (d, ³J_{PC} = 12.20 Hz; Aromaten-C in *m*-Position), 130.71 (s; Aromaten-C in *p*-Position), 133.12 (d, ²J_{PC} = 9.91 Hz; Aromaten-C in *o*-Position), 133.34 (d, ¹J_{PC} = 86.21 Hz; quartäre Aromaten-C).

Diethylacetal 8 der (Z)-α,β-ungesättigten Aldehyde: Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die nach Methode A oder B erhaltene Lösung des Phosphorans **7** in Tetrahydrofuran oder Ether wird bei 0°C unter magnetischem Rühren tropfenweise mit 80–90% der berechneten theoretischen Menge an frisch destilliertem Aldehyd **2** in 50 ml Ether versetzt. Man läßt 15 min bei 0°C, dann 3 h bei Raumtemp. rühren. Die Schutzgasatmosphäre kann nun aufgehoben werden. Nach Abziehen oder Abdestillieren des Lösungsmittels gibt man zum Rückstand 100 ml Petrolether (*n*-Pentan) und läßt 1 h rühren. Vom ausgefallenen Triphenylphosphanoxid filtriert man ab, entfernt erneut das Lösungsmittel und reinigt die Verbindungen **8** durch Kugelrohrdestillation. Analytische Proben werden in einer Mikrodestillationsapparatur redestilliert. Ausbeuten und Siedepunkte der farblosen Flüssigkeiten s. Tab. Folgende Verbindungen **8** wurden hergestellt:

(*Z*)-1,1-Diethoxy-2-penten (**8a**): Aus 0.67 g (11.54 mmol) Propanal (**2a**). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t; 3H, CH₃), 1.20 (t, *J* = 7 Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 2.18 (mc; 2H, CH₂), 3.60 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.17–5.88 (m; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): *m/e* = 158 (0.75%, M⁺), 113 (100%, M – OCH₂CH₃).

C₉H₁₈O₂ (158.2) Ber. C 68.31 H 11.47 Gef. C 68.54 H 11.42

Tab.: (*Z*)-α,β-Ungesättigte Diethylacetalen **8** aus **7** und **2**, sowie (*Z*)-α,β-ungesättigte Aldehyde **9** durch Acetalspaltung von **8**

R	Ausb. an 8 ^a (%)		Sdp. von 8 (°C/Torr)	Ausb. an 9 ^a (%)		Sdp. von 9 (°C/Torr)	(Z):(E)
	Methode A	B		Methode C	D		
a CH ₃ CH ₂	93		61/18	53		70/125 ^b)	84:16
b (CH ₃) ₂ CH	86		70–72/20	21 41		75/115	93:7
c CH ₃ [CH ₂] ₃	82		90–92/15	74		64–65/16	96:4
d (CH ₃) ₃ C	77		84–85/21	47 50		86–89/78	96:4
e CH ₃ [CH ₂] ₄	62 90		104–106/14	73		81–82/15	92:8
f CH ₃ [CH ₂] ₆	59		116–118/1.6	78		112/17	95:5
g CH ₃ [CH ₂] ₇	53 64		79–81/0.04	68		129–131/18	92:8
h CH ₃ [CH ₂] ₈	79		120–122/0.3	93		135–136/14	95:5
i CH ₃ [CH ₂] ₉	77		111/0.2	91		90–92/0.3	94:6
j CH ₂ =CH[CH ₂] ₈	67		102–104/0.15	88		88/0.2	90:10
k CH ₃ CO ₂ [CH ₂] ₈	74		137–141/0.2	87		127–130/0.1	97:3
l C ₆ H ₅	65 86		137–138/17	94		49–51/0.1 ^c)	95:5
m 4-CH ₃ C ₆ H ₄	57		156–158/20	87		88/0.5	92:8
n 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	79		107/0.3	98		97/0.15	95:5
o 3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	45 71		140/0.2	88		^d)	87:13 ^e)
p 2-Furyl	61 76		63/0.2	98		58/0.1	97:3

^a) Ausb. nicht optimiert; im Falle von **8** bezogen auf die im Unterschluß eingesetzte Aldehydkomponente **2**, im Falle von **9** bezogen auf **8**. – ^b) Sdp. (Lit.^{9c}) 58–60°C/85 Torr. – ^c) Sdp. (Lit.^{9b}) 67–69°C/0.4 Torr. – ^d) Schmp. 59–60°C (aus Ligroin). – ^e) (*Z*)-Isomeres durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (35–70 mesh ASTM) (Fa. Merck) mit Ether als vorauslaufende Zone abtrennbar.

(*Z*)-1,1-Diethoxy-4-methyl-2-penten (**8b**): Aus 2.00 g (27.74 mmol) 2-Methylpropanal (**2b**). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99 (d, 6H; (CH₃)₂), 1.22 (t, *J* = 7 Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 2.74 (mc; 1H, CH), 3.60 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.37 (mc; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): *m/e* = 172 (0.7%, M⁺), 127 (100%, M – OCH₂CH₃).

C₁₀H₂₀O₂ (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.95 H 11.75

(*Z*)-1,1-Diethoxy-2-hepten (**8c**): Aus 1.51 g (17.53 mmol) Pentanal (**2c**). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.89 (t; 3H, CH₃), 1.20 (t, *J* = 7 Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 1.10–1.60 (m; 4H, [CH₂]₂), 2.14 (mc; 2H, CH₂), 3.56 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.12–5.83 (m; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): *m/e* = 186 (1.8%, M⁺), 141 (100%, M – OCH₂CH₃).

C₁₁H₂₂O₂ (186.3) Ber. C 70.92 H 11.90 Gef. C 71.19 H 12.20

(*Z*)-1,1-Diethoxy-4,4-dimethyl-2-penten (**8d**): Aus 0.90 g (10.45 mmol) Pivalaldehyd (**2d**). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (s; 9H, (CH₃)₃), 1.23 (t, *J* = 7 Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 3.63 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.31 (dd, *J*_{ab} = 12 Hz, *J*_{bc} = 5.5 Hz;

1H^b), 5.48 (d, $J_{bc} = 5.5$ Hz; 1H^c), 5.59 (d, $J_{ab} = 12$ Hz; 1H^a). – MS (70 eV): $m/e = 186$ (0.1%, M⁺), 141 (100%, M – OCH₂CH₃).

C₁₁H₂₂O₂ (186.3) Ber. C 70.92 H 11.90 Gef. C 70.65 H 11.74

(*Z*)-1,1-Diethoxy-2-octen (**8e**): Aus 1.60 g (16.00 mmol) Hexanal (**2e**). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 1.22 (t, $J = 7$ Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 1.34 (mc; 6H, [CH₂]₃), 2.15 (mc; 2H, CH₂), 3.62 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.20–5.90 (m; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): $m/e = 200$ (1.65%, M⁺), 155 (100%, M – OCH₂CH₃).

C₁₂H₂₄O₂ (200.3) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 72.09 H 12.16

(*Z*)-1,1-Diethoxy-2-decen (**8f**): Aus 2.90 g (22.62 mmol) Octanal (**2f**). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 1.22 (t, $J = 7$ Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 1.30 (mc; 10H, [CH₂]₅), 2.15 (mc; 2H, CH₂), 3.60 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.00–5.89 (m; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): $m/e = 228$ (0.36%, M⁺), 182 (100%, M – OCH₂CH₃).

C₁₄H₂₈O₂ (228.4) Ber. C 73.63 H 12.36 Gef. C 73.79 H 12.31

(*Z*)-1,1-Diethoxy-2-undecen (**8g**): Aus 3.69 g (25.94 mmol) Nonanal (**2g**). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.88$ (t; 3H, CH₃), 1.22 (t, $J = 7$ Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 1.30 (mc; 12H, [CH₂]₆), 2.15 (mc; 2H, CH₂), 3.61 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.18–5.90 (m; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): $m/e = 242$ (1.56%, M⁺), 111 (100%, C₈H₁₅⁺).

C₁₅H₃₀O₂ (242.4) Ber. C 74.32 H 12.47 Gef. C 74.48 H 12.47

(*Z*)-1,1-Diethoxy-2-dodecen (**8h**): Aus 3.06 g (19.58 mmol) Decanal (**2h**). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.89$ (t; 3H, CH₃), 1.21 (t, $J = 7$ Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 1.25 (mc; 14H, [CH₂]₇), 2.13 (mc; 2H, CH₂), 3.61 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.18–5.93 (m; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): $m/e = 256$ (3.0%, M⁺), 211 (100%, M – OCH₂CH₃).

C₁₆H₃₂O₂ (256.4) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 75.22 H 12.74

(*Z*)-1,1-Diethoxy-2-tridecen (**8i**): Aus 1.70 g (10.00 mmol) Undecanal (**2i**). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 1.24 (t, $J = 7$ Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 1.29 (mc; 16H, [CH₂]₈), 2.11 (mc; 2H, CH₂), 3.63 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.20–5.90 (m; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): $m/e = 270$ (0.78%, M⁺), 111 (100%, C₈H₁₅⁺).

C₁₇H₃₄O₂ (270.5) Ber. C 75.50 H 12.67 Gef. C 75.55 H 12.87

(*Z*)-1,1-Diethoxy-2,12-tridecadien (**8j**): Aus 2.72 g (16.00 mmol) 10-Undecenal (**2j**). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.22$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 1.33 (mc; 12H, [CH₂]₆), 2.10 (mc; 4H, [CH₂]₂), 3.60 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.85–6.30 (m; 3H^(a,b,c) und 3H, =CH₂ und =CH–). – MS (70 eV): $m/e = 268$ (0.17%, M⁺), 111 (100%, C₈H₁₅⁺).

C₁₇H₃₂O₂ (268.4) Ber. C 76.06 H 12.02 Gef. C 76.54 H 12.30

(*Z*)-11-Acetoxy-1,1-diethoxy-2-undecen (**8k**): Aus 2.60 g (13.00 mmol) 9-Acetoxyonanal (**2k**). – IR (100% Film): 1730 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.20$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 1.33 (mc; 12H, [CH₂]₆), 1.90–2.40 (br; 2H, CH₂), 2.04 (s; 3H, CH₃), 3.08 (t; 2H, COOCH₂), 3.60 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.17–5.70 (m; 3H^(a,b,c)). – MS (70 eV): $m/e = 300$ (0.1%, M⁺), 111 (100%, C₈H₁₅⁺).

C₁₇H₃₂O₄ (300.4) Ber. C 67.96 H 10.74 Gef. C 67.45 H 10.65

(*Z*)-3,3-Diethoxy-1-phenyl-1-propen ((*Z*)-Zimtaldehyd-diethylacetal) (**8l**): Aus 0.95 g (8.95 mmol) Benzaldehyd (**2l**). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, (OCH₂CH₃)₂), 3.65 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, (OCH₂CH₃)₂), 5.28 (d, $J_{bc} = 7$ Hz; 1H^c), 5.85

(dd, $J_{ab} = 12$ Hz, $J_{bc} = 7$ Hz; $1H^b$), 6.71 (d, $J_{ab} = 12$ Hz; $1H^a$), 7.41 (mc; 5 Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 206$ (12.5%, M^+), 161 (100%, $M - OCH_2CH_3$).

$C_{13}H_{18}O_2$ (206.3) Ber. C 75.72 H 8.81 Gef. C 75.81 H 8.95

(*Z*)-3,3-Diethoxy-1-(4-methylphenyl)-1-propen ((*Z*)-4-Methylzimtaldehyd-diethylacetal) (**8m**): Aus 1.25 g (10.40 mmol) *p*-Tolualdehyd (**2m**). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.24$ (t; $J = 7$ Hz, 6H, $(OCH_2CH_3)_2$), 2.38 (s; 3H, CH_3), 3.65 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, $(OCH_2CH_3)_2$), 5.28 (d, $J_{bc} = 7.5$ Hz; $1H^c$), 5.78 (dd, $J_{ab} = 12$ Hz, $J_{bc} = 7.5$ Hz; $1H^b$), 6.68 (d, $J_{ab} = 12$ Hz; $1H^a$), 7.21 und 7.35 (AA'BB'-System; 4 Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 220$ (17.5%, M^+), 175 (100%, $M - OCH_2CH_3$).

$C_{14}H_{20}O_2$ (220.3) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.58 H 8.99

(*Z*)-3,3-Diethoxy-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen ((*Z*)-4-Methoxylimtaldehyd-diethylacetal) (**8n**): Aus 1.70 g (12.49 mmol) *p*-Anisaldehyd (**2n**). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.24$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, $(OCH_2CH_3)_2$), 3.66 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, $(OCH_2CH_3)_2$), 3.83 (s; 3H, OCH_3), 5.29 (d, $J_{bc} = 7$ Hz; $1H^c$), 5.73 (dd, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{bc} = 7$ Hz; $1H^b$), 6.64 (d, $J_{ab} = 11.5$ Hz; $1H^a$), 6.93 und 7.41 (AA'BB'-System; 4 Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 236$ (12.5%, M^+), 191 (100%, $M - OCH_2CH_3$).

$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.34 H 8.48

(*Z*)-3,3-Diethoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1-propen ((*Z*)-3,4,5-Trimethoxylimtaldehyd-diethylacetal) (**8o**): Aus 1.80 g (9.17 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (**2o**). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.24$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, $(OCH_2CH_3)_2$), 3.65 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, $(OCH_2CH_3)_2$), 3.90 (s; 9H, 3 OCH_3), 5.27 (d, $J_{bc} = 7.5$ Hz; $1H^c$), 5.78 (dd, $J_{ab} = 12$ Hz, $J_{bc} = 7.5$ Hz; $1H^b$), 6.21 (d, $J_{ab} = 12$ Hz; $1H^a$), 6.73 (s; 2 Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 296$ (39.5%, M^+), 251 (100%, $M - OCH_2CH_3$).

$C_{16}H_{24}O_5$ (296.4) Ber. C 64.84 H 8.16 Gef. C 64.88 H 8.17

(*Z*)-3,3-Diethoxy-1-(2-furyl)-1-propen (**8p**): Aus 1.63 g (16.96 mmol) Furfural (**2p**). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, $(OCH_2CH_3)_2$), 3.68 (mc; 4H, diastereotope Methylenprotonen, $(OCH_2CH_3)_2$), 5.70, 6.47 und 7.46 (jeweils s (br); 3H, Furylrest), 5.44–5.82 und 6.23–6.62 (m; $3H^{a,b,c}$). – MS (70 eV): $m/e = 196$ (22.7%, M^+), 151 (100%, $M - OCH_2CH_3$).

$C_{11}H_{16}O_3$ (196.3) Ber. C 67.33 H 8.22 Gef. C 67.23 H 8.08

(*Z*)- α,β -Ungesättigte Aldehyde **9**: Methode C: Eine Lösung von 3–15 mmol der korrespondierenden Diethylacetale **8** in 50 ml Aceton wird mit Eis auf 0°C abgekühlt. Dazu gibt man unter Rühren auf einmal eine vorgekühlte Lösung von 50–80 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 10 ml Wasser. Man läßt 15 min bei 0°C rühren und gibt dann 1.0 g festes Natriumhydrogencarbonat zu. Der Stickstoffschutz wird nun kurzzeitig aufgehoben. Man zieht das Aceton bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer ab, gibt zum Rückstand 100–200 ml Ether und die gerade ausreichende Menge Wasser, um das Natriumhydrogencarbonat zu lösen. Die wäßrige Phase wird nach dem Ausschüteln abgetrennt, die organische Schicht noch dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und unter Stickstoffschutz über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels werden die (*Z*)- α,β -ungesättigten Aldehyde **9** einer Kugelrohrdestillation unterworfen, analytische Proben in einer Mikrodestillationsapparatur redestilliert.

Methode D¹⁶⁾: Zu 9 g Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM), Fa. Merck, gibt man 30 ml Methylenchlorid. Dieser Aufschlämmung werden 0.9 g Wasser zugesetzt. Nach kurzer Zeit (ca. 3 min) ist das Wasser adsorbiert. Nun gibt man 4.13 mmol Diethylacetal **8** zu. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. wird vom Kieselgel abgesaugt, mehrmals mit Methylenchlorid gut nachgewaschen und das Lösungsmittel abgezogen oder bei leichtflüchtigen (*Z*)- α,β -ungesättigten Aldehyden **9** über eine wirksame Kolonne abdestilliert. Die Destillation des Rückstands liefert die Produkte **9**.

Nach diesen beiden Spaltungsmethoden wurden folgende Verbindungen **9** dargestellt (Ausbeuten, Siedepunkte und angewandte Methode s. Tab.):

(*Z*)-2-Pental (9a): Aus 1.50 g (9.48 mmol) **8a**. – IR (100% Film): 1678 (C=O), 1633 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.66$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 2.66 (quint, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2), 5.95 (ddt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $^4J_{b\text{CH}_2} \approx 1.5$ Hz; 1H^b), 6.65 (dt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{a\text{CH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.12 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 84$ (100%, M⁺).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (84.1) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 70.77 H 9.47

(*Z*)-4-Methyl-2-pental (9b): Aus 1.50 g (8.71 mmol) **8b**. – IR (100% Film): 1672 (C=O), 1618, 1605 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.11$ (d, $J = 7$ Hz; 6H, $(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (mc; 1H, CH), 5.90 (dd, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^b), 6.50 (dd bzw. virtuelles t, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{a\text{CH}} = 11.5$ Hz; 1H^a), 10.18 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 98$ (100%, M⁺). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 233 nm (3.31).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (98.2) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.30 H 10.15

(*Z*)-2-Heptenal (9c): Aus 2.35 g (12.61 mmol) **8c**. – IR (100% Film): 1685 (C=O), 1630, 1612 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.94$ (t; 3H, CH_3), 1.39 (mc; 4H, $[\text{CH}_2]_2$), 2.58 (mc; 2H, CH_2), 5.90 (ddt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $^4J_{b\text{CH}_2} \approx 1.5$ Hz; 1H^b), 6.58 (dt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{a\text{CH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.01 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 112$ (18.7%, M⁺), 55 (100%, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 237 nm (3.31).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.56 H 10.74

(*Z*)-4,4-Dimethyl-2-pental (9d): Aus 1.00 g (5.37 mmol) **8d**. – IR (100% Film): 1675 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (s; 9H, $(\text{CH}_3)_3$), 5.83 (dd, $J_{ab} = 12.5$ Hz, $J_{bc} = 8.5$ Hz; 1H^b), 6.57 (d, $J_{ab} = 12.5$ Hz; 1H^a), 10.45 (d, $J_{bc} = 8.5$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 112$ (24.5%, M⁺), 97 (100%, M – CH_3). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 236 nm (2.84).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.71 H 10.77

(*Z*)-2-Octenal (9e): Aus 1.00 g (4.99 mmol) **8e**. – IR (100% Film): 1682 (C=O), 1635, 1625 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.92$ (t; 3H, CH_3), 1.40 (mc; 6H, $[\text{CH}_2]_3$), 2.10–2.90 (m; 2H, CH_2), 6.01 (ddt, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $^4J_{b\text{CH}_2} \approx 1.5$ Hz; 1H^b), 6.70 (dt, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{a\text{CH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.17 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 126$ (7%, M⁺), 55 (100%, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 234 nm (3.46).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.06 H 11.37

(*Z*)-2-Decenal (9f): Aus 1.50 g (6.57 mmol) **8f**. – IR (100% Film): 1683 (C=O), 1642, 1630 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t; 3H, CH_3), 1.32 (mc; 10H, $[\text{CH}_2]_5$), 2.59 (mc; 2H, CH_2), 5.91 (ddt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $^4J_{b\text{CH}_2} \approx 1.5$ Hz; 1H^b), 6.58 (dt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{a\text{CH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.03 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 154$ (3.2%, M⁺), 83 (100%, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 237 nm (3.16).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.93 H 11.71

(*Z*)-2-Undecenal (9g): Aus 1.00 g (4.13 mmol) **8g**. – IR (100% Film): 1680 (C=O), 1631, 1620 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH_3), 1.33 (mc; 12H, $[\text{CH}_2]_6$), 2.64 (mc; 2H, CH_2), 5.99 (ddt, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $^4J_{b\text{CH}_2} = 1.5$ Hz; 1H^b), 6.66 (dt, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{a\text{CH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.14 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 168$ (8.7%, M⁺), 83 (100%, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 236 nm (3.28).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.49 H 12.09

(*Z*)-2-Dodecenal (**9h**): Aus 2.50 g (9.75 mmol) **8h**. – IR (100% Film): 1685 (C=O), 1630, 1612 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t; 3H, CH_3), 1.27 (mc; 14H, $[\text{CH}_2]_7$), 2.58 (mc; 2H, CH_2), 5.91 (ddt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $^4J_{\text{bCH}_2} \approx 1.5$ Hz; 1H^b), 6.58 (dt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{\text{aCH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.01 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 182$ (3.9%, M⁺), 70 (100%, $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 237 nm (3.18).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 79.22 H 12.66

(*Z*)-2-Tridecenal (**9i**): Aus 1.00 g (3.70 mmol) **8i**. – IR (100% Film): 1683 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t; 3H, CH_3), 1.30 (mc; 16H, $[\text{CH}_2]_8$), 2.63 (mc; 2H, CH_2), 5.99 (ddt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $^4J_{\text{bCH}_2} = 1.5$ Hz; 1H^b), 6.67 (dt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{\text{aCH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.13 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 196$ (8%, M⁺), 83 (100%, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 231 nm (3.61).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ (196.3) Ber. C 79.53 H 12.32 Gef. C 79.76 H 12.42

(*Z*)-2,12-Tridecadienal (**9j**): Aus 1.00 g (3.73 mmol) **8j**. – IR (100% Film): 1685 (C=O), 1638 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (mc; 12H, $[\text{CH}_2]_6$), 2.07 (mc; 2H, CH_2), 2.63 (mc; 2H, CH_2), 4.87 und 5.50–6.20 (m; 3 Olefin-H), 5.97 (dd, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, br durch $^4J_{\text{bCH}_2}$; 1H^b), 6.63 (dt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{\text{aCH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.13 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 194$ (2.6%, M⁺), 83 (100%, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 233 nm (3.56).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ (194.3) Ber. C 80.35 H 11.41 Gef. C 80.72 H 11.75

(*Z*)-11-Acetoxy-2-undecenal (**9k**): Aus 2.40 g (7.99 mmol) **8k**. – IR (100% Film): 1728, 1672 (C=O), 1632 (C=C), 1235 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (mc; 12H, $[\text{CH}_2]_6$), 2.07 (s; 3H, CH_3CO), 2.65 (mc; 2H, CH_2), 4.11 (t; 2H, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 6.02 (ddt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $^4J_{\text{bCH}_2} \approx 1$ Hz; 1H^b), 6.68 (dt, $J_{ab} = 11$ Hz, $J_{\text{aCH}_2} = 8$ Hz; 1H^a), 10.16 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 226$ (1.78%, M⁺), 81 (100%, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 225 nm (3.18).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3) Ber. C 68.99 H 9.80 Gef. C 68.93 H 9.61

(*Z*)-3-Phenyl-2-propenal ((*Z*)-Zimtaldehyd) (**9l**): Aus 0.76 g (3.68 mmol) **8l**. – IR (100% Film): 1670 (C=O), 1610, 1570, 1488 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.25$ (dd, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^b), 7.48 (mc; 5 Aromaten-H), 7.68 (d, $J_{ab} = 11.5$ Hz; 1H^a), 10.06 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 132$ (98%, M⁺), 131 (100%, M – H). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 281 nm (3.99).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.73 H 6.11

(*Z*)-3-(4-Methylphenyl)-2-propenal ((*Z*)-4-Methylzimtaldehyd) (**9m**): Aus 0.84 g (3.81 mmol) **8m**. – IR (100% Film): 1670 (C=O), 1611, 1564, 1508 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.42$ (s; 3H, CH_3), 6.18 (dd, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^b), 7.32 (mc; 4 Aromaten-H), 7.62 (d, $J_{ab} = 11.5$ Hz; 1H^a), 10.04 (d, $J_{bc} = 8$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 146$ (29.7%, M⁺), 131 (100%, M – CH_3). – UV (2-Propanol): λ_{max} (lg ϵ) = 290 (3.98), 227 nm (3.82).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146.2) Ber. C 82.16 H 6.89 Gef. C 82.12 H 6.96

(*Z*)-3-(4-Methoxyphenyl)-2-propenal ((*Z*)-4-Methoxyzimtaldehyd) (**9n**): Aus 0.86 g (3.64 mmol) **8n**. – IR (100% Film): 1665 (C=O), 1602, 1567, 1508 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.90$ (s; 3H, OCH_3), 6.16 (dd, $J_{ab} = 11.5$ Hz, $J_{bc} = 8.5$ Hz; 1H^b), 7.02 und 7.46 (AA'BB'-System; 4 Aromaten-H), 7.59 (d, $J_{ab} = 11.5$ Hz; 1H^a), 10.08 (d, $J_{bc} = 8.5$ Hz; 1H^c). – MS (70 eV): $m/e = 162$ (100%, M⁺). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 312 (4.12), 244 nm (3.70).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.08 H 6.24

(*Z*)-3-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2-propenal ((*Z*)-3,4,5-Trimethoxyzimtaldehyd) (**9o**): Aus 1.29 g (4.35 mmol) **8o**. – IR (100% Film): 1682 (C=O), 1610, 1570, 1503 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.88 (s; 9H, 3 OCH_3), 6.15 (dd, J_{ab} = 11.5 Hz, J_{bc} = 8 Hz; 1H^b), 6.63 (s; 2 Aromaten-H), 7.52 (d, J_{ab} = 11.5 Hz; 1H^a), 10.05 (d, J_{bc} = 8 Hz; 1H^c). – MS (70 eV): m/e = 222 (100%, M⁺). – UV (2-Propanol): λ_{max} (lg ϵ) = 313 (3.98), 232 nm (3.99).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.76 H 6.15

(*Z*)-3-(2-Furyl)-2-propenal (**9p**): Aus 1.00 g (5.10 mmol) **8p**. – IR (100% Film): 1667 (C=O), 1622 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.96 (dd, J_{ab} = 12 Hz, J_{bc} = 8 Hz; 1H^b), 6.61 (dd, $J_{3,4}$ = 3.3 Hz, $J_{4,5}$ = 1.8 Hz; 1H⁴), 6.82 (d, $J_{3,4}$ = 3.3 Hz; 1H³), 7.09 (d, J_{ab} = 12 Hz; 1H^a), 7.70 (d, $J_{4,5}$ = 1.8 Hz; 1H⁵), 10.70 (d, J_{bc} = 8 Hz; 1H^c). – MS (70 eV): m/e = 122 (100%, M⁺). – UV (2-Propanol): λ_{max} (lg ϵ) = 319 nm (4.12).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (122.1) Ber. C 68.85 H 4.95 Gef. C 69.07 H 5.01

(*E*)- α,β -Ungesättigte Aldehyde **3** durch Isomerisierung der (*Z*)- α,β -ungesättigten Aldehyde **9**: Man löst 2–5 mmol der Verbindungen **9** in 100 ml Chloroform, gibt eine kleine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure (80–100 mg) zu und erhitzt zum Sieden unter Rückfluß. Nach einer Reaktionsdauer von 15–30 min läßt man abkühlen und hebt kurzzeitig die Schutzgasatmosphäre auf. Es wird dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann die organische Phase unter Stickstoffschutz über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert oder umkristallisiert. Folgende Verbindungen wurden so exemplarisch dargestellt:

(*E*)-2-Octenal (**3e**): Aus 0.51 g (4.04 mmol) **9e**. Ausb. 0.38 g (3.03 mmol) (75%). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 80–82°C/14 Torr (Lit.¹⁸) 69–71°C/9 Torr). – IR (100% Film): 1682 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.92 (t; 3H, CH_3), 1.40 (mc; 6H, [CH_2]₃), 2.32 (mc; 2H, CH_2), 6.17 (ddt, J_{ab} = 16 Hz, J_{bc} = 7.5 Hz, $^4J_{bc\text{CH}_2}$ \approx 1 Hz; 1H^b), 6.92 (dt, J_{ab} = 16 Hz, $J_{a\text{CH}_2}$ = 6.5 Hz; 1H^a), 9.60 (d, J_{bc} = 7.5 Hz; 1H^c). – MS (96 eV): m/e = 126 (3%, M⁺), 70 (100%, $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 228 nm (3.39).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126.2) Ber. C 76.16 H 11.18 Gef. C 76.62 H 11.05

(*E*)-3-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2-propenal ((*E*)-3,4,5-Trimethoxyzimtaldehyd) (**3o**): Aus 0.71 g (3.19 mmol) **9o**. Ausb. 100%. Schmp. 111°C (aus Ligroin). – IR (KBr): 1693 (C=O), 1622 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.90 (s; 9H, 3 OCH_3), 6.62 (dd, J_{ab} = 16 Hz, J_{bc} = 7.5 Hz; 1H^b), 6.79 (s; 2 Aromaten-H), 7.39 (d, J_{ab} = 16 Hz; 1H^a), 9.68 (d, J_{bc} = 7.5 Hz; 1H^c). – MS (70 eV): m/e = 222 (100%, M⁺). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 323 (4.12), 246 nm (3.89).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 65.32 H 6.28

¹⁾ XI. Mitteil.: H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, Chem. Ber. **114**, 2661 (1981).

²⁾ Vorläufige Mitteil.: H. J. Bestmann, K. Roth und M. Ettlinger, Angew. Chem. **91**, 748 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 687 (1979).

³⁾ S. Trippetti und D. M. Walker, J. Chem. Soc. **1961**, 1266.

⁴⁾ T. M. Crespi, M. V. Sargent und P. Vogel, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 37.

- 5) S. F. Martin, *Synthesis* **1979**, 633, und dort zitierte Literatur.
- 6) H. Takahashi, F. Fujiwara und M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 1498 (1962).
- 7) ^{7a)} J. Ojima, A. Kimura, Y. Yokoyama und T. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 367 (1975). – ^{7b)} J. Ojima, T. Yokomachi und A. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 2840 (1976). – ^{7c)} N. Darby, T. M. Cresp und F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* **42**, 1960 (1977). – ^{7d)} J. Ojima, M. Enkaku und M. Ishiyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1548.
- 8) H.-J. Cristau, H. Christol und D. Bottaro, *Synthesis* **1978**, 826.
- 9) ^{9a)} R. A. Raphael und F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2693. – ^{9b)} G. Gamboni, V. Theus und H. Schinz, *Helv. Chim. Acta* **38**, 255 (1955). – ^{9c)} D. A. Thomas und W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2988. – ^{9d)} N. Ya. Grigor'eva und A. V. Semenovskii, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1976**, 2644 [*Chem. Abstr.* **86**, 89115n (1977)]. – ^{9e)} L. Crombie, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1007, 1019.
- 10) H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Paulus, W. Billmann und W. Stransky, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 121.
- 11) ^{11a)} H. J. Bestmann, *Actes 1er Int. Congr. Comp. Phosphorés, Rabat Oct. 1977*, S. 519. – ^{11b)} H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **51**, 515 (1979). – ^{11c)} H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **52**, 771 (1980). – ^{11d)} H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaff, *Angew. Chem.* **91**, 945 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 876 (1979). – ^{11e)} H. J. Bestmann, J. Chandrasekhar, W. G. Downey und P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 978.
- 12) J. P. Snyder und H. J. Bestmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3317.
- 13) Zur Addition von Aminen in β -Stellung von Vinylphosphoniumsalzen vgl. die Arbeiten von E. Schweizer, zitiert in H. J. Bestmann und R. Zimmermann, *Chem.-Ztg.* **96**, 649 (1972).
- 14) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **89**, 361 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 349 (1977).
- 15) Über die Addition von CH-aciden Verbindungen an Phosphaallenylide vgl. H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, *Chem. Ber.* **109**, 403 (1976).
- 16) F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet und J. M. Conia, *Synthesis* **1978**, 63.
- 17) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 609 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 583 (1965).
- 18) Ch. Jutz, *Chem. Ber.* **91**, 1867 (1958).

[154/81]