

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XL^{1,2)}

Eine Aufbausequenz für Acetylene aus Aldehyden

Hans Jürgen Bestmann* und Kedong Li

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

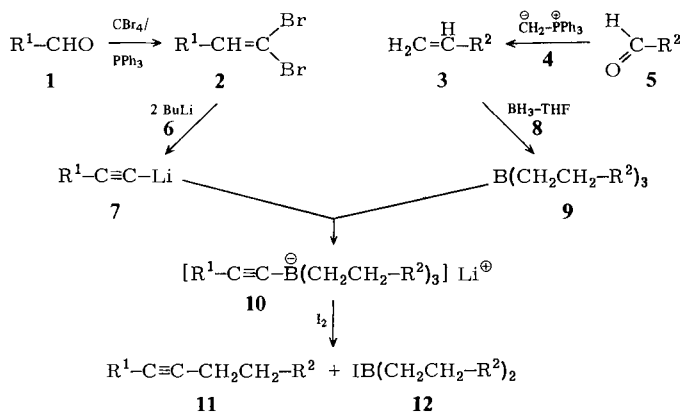
Eingegangen am 3. August 1981


Reactions with Phosphine Alkylens, XL^{1,2)}

A Sequence for the Preparation of Acetylenes Starting from Aldehydes

Reaction of aldehydes **1** with $\text{CBr}_4/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gives rise to formation of 1,1-dibromoolefins **2** which are converted by treatment with butyllithium into the lithium acetylides **7**. On the other side, aldehydes **5** are transformed by Wittig reaction into olefins **3** which are hydroborated to give trialkylboranes **9**. Reaction of **7** + **9** followed by treatment with I_2 yields acetylenes **11**.

Im folgenden beschreiben wir eine allgemeine, in weiten Grenzen anwendbare Methode, die es gestattet, durch Kombination bekannter Reaktionsschritte aus zwei Aldehyden $\text{R}^1\text{-CHO}$ (**1**) und $\text{R}^2\text{-CHO}$ (**5**) Acetylene der allgemeinen Struktur $\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-R}^2$ (**11**) aufzubauen.



	R ¹		R ¹		R ²
A	C ₂ H ₅	D	n-C ₆ H ₁₃	a	-[CH ₂] ₆ CO ₂ H
B	n-C ₃ H ₇	E	c-C ₆ H ₁₁	b	-[CH ₂] ₃ -O- 
C	n-C ₄ H ₉	F	C ₆ H ₅	c	c-C ₆ H ₁₁

Die Aldehyde lassen sich mit $P(C_6H_5)_3/CBr_4$ in sehr guten Ausbeuten in 1,1-Dibromolefine **2** überführen^{1,3,4}. Beim Behandeln von **2** mit zwei mol Butyllithium entstehen die Lithiumacetylide **7,4,5**.

Die Aldehyde **5** werden mit Methyltriphenylphosphoran (**4**) leicht in die Olefine **3** übergeführt, aus denen man durch Hydroborierung mit $BH_3 \cdot$ Tetrahydrofuran (**8**) die Trialkylborane **9** erhält.

Die Vereinigung von **7** und **9** führt zu den Boranaten **10**, die beim Behandeln mit Iod bei $-78^\circ C$ in die Acetylene **11** und die Dialkylboriodide **12** übergehen⁶. Auf die Reinsolierung von **7**, **9** und **10** wird bei dem Syntheseweg verzichtet. Man verwendet die jeweiligen Reaktionslösungen.

Die Acetylene wurden mit Ausbeuten von 63–72% erhalten (bezogen auf die eingesetzten Dibromolefine **2**). Für die Synthese von **11 Aa**, **Ba**, **Ca** und **Fa** wurde 10-Undecensäure-methylester (**3a**) eingesetzt. Die Verbindungen **3b** und **c** wurden aus dem Tetrahydropyranylether des 4-Hydroxybutanals (**5b**)⁷ bzw. aus Hexahydrobenzaldehyd (**5c**) durch Wittig-Reaktion mit **4** dargestellt. Die Verbindungen **11 Aa**, **Ba**, **Ca** und **Db** sind wertvolle Bausteine für die Synthese von Lepidopteren-Pheromonen⁸.

Wir danken dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie*, den *Farbwerken Hoechst* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten und dem *Stipendiumfonds der Volksrepublik China* für ein Stipendium an Kedong Li.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Spektrometer C 60 H der Fa. Jeol; Tetramethylsilan als innerer Standard.
– ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer JNM-PS 100, Jeol. – IR: Beckman Acculab 3 (Film).

1,1-Dibromolefine 2: Die Darstellung der Verbindungen **2B**, **C** und **F** ist in Lit.¹⁾ beschrieben. Nach der gleichen allgemeinen Methode, bei der lediglich für die chromatographische Reinigung von **2** anstelle von Petrolether *n*-Hexan verwendet wurde, konnten folgende Verbindungen neu dargestellt werden:

1,1-Dibrom-1-buten (2A): Aus Propionaldehyd, Sdp. $65-67^\circ C/10$ Torr, n_D^{20} 1.5192. Ausb. 55%. Die Verbindung ist instabil und sollte schnell weiter verarbeitet werden.

$C_4H_6Br_2$ (213.9) Ber. C 22.46 H 2.82 Gef. C 21.66 H 2.64

1,1-Dibrom-1-octen (2D): Aus Heptanal, Sdp. $87-88^\circ C/10$ Torr, n_D^{25} 1.4991. Ausb. 52%.

$C_8H_{14}Br_2$ (270.0) Ber. C 35.58 H 5.22 Gef. C 35.74 H 5.40

1,1-Dibrom-2-cyclohexylethylen (2E): Aus Hexahydrobenzaldehyd, Sdp. $70-72^\circ C/10$ Torr, n_D^{24} 1.5400. Ausb. 60%.

$C_8H_{12}Br_2$ (268.0) Ber. C 35.85 H 4.51 Gef. C 35.69 H 4.62

Wittig-Reaktion zwischen 5 und 4 zu 3: Zu einer nach der Natrium-bis(trimethylsilyl)amid-Methode⁹ (dort Weg a) dargestellten Lösung von Methyltriphenylphosphoran (**4**) in absol. Tetrahydrofuran gibt man die äquivalente Menge des Aldehyds **5**, kocht 2 h unter Rückfluß und rührt noch 12 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit *n*-Hexan digeriert, das auskristallisierte Triphenylphosphanoxyd abgesaugt und das Lösungsmittel erneut vertrieben. Den Rückstand chromatographiert man an Kieselgel 60 mit Hexan, wobei die Olefine **3** mit der Lösungsmittelfront laufen. Nach Eindampfen des Eluats wird i. Vak. destilliert. Folgende Verbindungen wurden so dargestellt:

Tetrahydropyranylether des 4-Penten-1-ols (3b): Aus dem Tetrahydropyranylether des 4-Hydroxybutanals (**5b**)⁷, Ausb. 72%, Sdp. 98–100°C/10 Torr. – MS: $m/e = 170 (M^+)$.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.65 Gef. C 70.40 H 10.57

Cyclohexylethylen (3c): Aus Hexahydrobenzaldehyd. Ausb. 68%, Sdp. 124–126°C/763 Torr (Lit.¹⁰) 127°C/700 Torr).

C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.18 H 12.40 Gef. C 87.28 H 12.66

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Alkinen 11

a) Zu einer Lösung von 10 mmol eines 1,1-Dibromolefins **2** in 40 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß, Stickstoffschutz und Rühren bei -78°C eine Lösung von 20 mmol Butyllithium in Hexan. Anschließend läßt man noch 1 h bei -78°C und darauf 1 h bei Raumtemp. rühren. Dieses Reaktionsgemisch wird dann, wie unten beschrieben, weiterverarbeitet.

b) Zu 30 ml einer Lösung eines Alkens **3** in 40 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C 10 mmol einer Lösung von BH_3 in Tetrahydrofuran und rührt anschließend 2 h bei der gleichen Temperatur. Diese Lösung wird später weiterverarbeitet.

c) Man vereinigt die unter a) und b) erhaltenen Lösungen des Li-Acetylids **7** und des Trialkylborans **9** bei 0°C und läßt 10 min bei der gleichen Temp. rühren. Anschließend wird auf -78°C abgekühlt und langsam tropfenweise mit einer Lösung von 2.85 g (10 mmol) Iod in 20 ml absolutem Ether versetzt. Nach weiteren 10 min Rühren bei -78°C läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, rührt noch weitere 10 min und schüttelt mit einer Mischung von 2 ml gesättigter, wäßriger Natriumthiosulfatlösung und 10 ml 3 N NaOH bis zur Entfärbung durch. Darauf wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden dann mit einer Mischung von 30 ml 3 N NaOH und 10 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung oxidiert. Erneut trennt man die Phasen, wäscht wieder den wäßrigen Teil mit Ether und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Folgende Verbindungen wurden so dargestellt (Ausbeuten bezogen auf **2**).

12-Pentadecensäure-methylester (11Aa): Aus **2A** und **3a**, Ausb. 68%, Sdp. 121–123°C/0.05 Torr. – IR: 1735 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 252 (M^+)$.

$C_{16}H_{28}O_2$ (252.4) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 75.98 H 11.05

12-Hexadecensäure-methylester (11Ba): Aus **2B** und **3a**, Ausb. 63%, Sdp. 131–134°C/0.05 Torr. – IR: 1735 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 266 (M^+)$.

$C_{17}H_{30}O_2$ (266.4) Ber. C 76.64 H 11.35 Gef. C 76.48 H 11.09

12-Heptadecensäure-methylester (11Ca): Aus **2C** und **3a**, Ausb. 72%, Sdp. 124–126°C/0.01 Torr. – IR: 1737 cm^{-1} (CO). – MS: $m/e = 280 (M^+)$.

$C_{18}H_{32}O_2$ (280.4) Ber. C 77.07 H 11.50 Gef. C 76.89 H 11.66

Tetrahydropyranylether des 6-Tridecin-1-ols (11Db): Aus **2D** und **3b**, Ausb. 71%, Sdp. 113–117°C/0.01 Torr. – MS: $m/e = 280 (M^+)$.

$C_{18}H_{32}O_2$ (280.4) Ber. C 77.07 H 11.50 Gef. C 76.96 H 11.36

1,4-Dicyclohexyl-1-butin (11Ec): Aus **2E** und **3c**, Ausb. 67%, Sdp. 104–107°C/0.01 Torr. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard): $\delta = 74.82$ (C-1), 80.23 (C-2). – MS: $m/e = 218 (M^+)$.

$C_{16}H_{26}$ (218.4) Ber. C 88.00 H 12.00 Gef. C 88.10 H 12.13

13-Phenyl-12-tridecinsäure-methylester (11Fa): Aus **2F** und **3a**, Ausb. 67%, Sdp. 157–161 °C/0.01 Torr. – MS: $m/e = 300$ (M^+).

$C_{20}H_{28}O_2$ (300.4) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 80.16 H 9.21

-
- 1) XXXIX. Mitteil.: *H. J. Bestmann* und *H. Frey*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 2061.
 - 2) Gilt zugleich als 36. Mitteilung über Pheromone; 35. Mitteilung vgl. Lit.⁷⁾.
 - 3) *F. Ramirez*, *N. B. Desai* und *N. Mc Kelvie*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1745 (1962).
 - 4) *E. J. Corey* und *P. L. Fuchs*, Tetrahedron Lett. **1972**, 3769.
 - 5) *G. Köbrich* und *H. Trapp*, Chem. Ber. **99**, 670, 688 (1966).
 - 6) *A. Suzuki* und *N. Miyaoura*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3080 (1973); *H. C. Brown*, Organic Synthesis via Borane, S. 145, 184–185, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1975.
 - 7) *H. J. Bestmann*, *K. H. Koschatzky*, *A. Plenchette*, *J. Süß* und *O. Vostrowsky*, Liebigs Ann. Chem., im Druck (1982).
 - 8) Vgl. dazu *H. C. Brown*, Angew. Chem. **92**, 675 (1980).
 - 9) *H. J. Bestmann*, *W. Stransky* und *O. Vostrowsky*, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).
 - 10) *J. H. Van der Bij* und *E. C. Coopman*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **71**, 837 (1952).

[288/81]