

Notizen

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, 44¹⁾

Eine weitere Synthese von (Z)- α,β -ungesättigten Aldehyden

Hans Jürgen Bestmann* und Peter Ermann

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

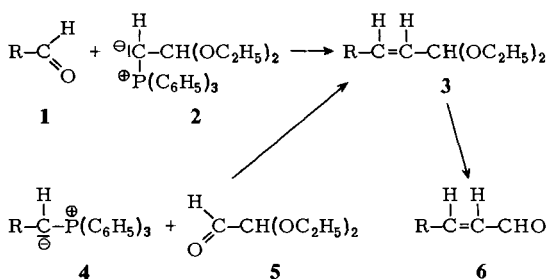
Eingegangen am 1. Februar 1983

Reactions with Phosphine Alkenes, 44¹⁾

A Further Synthesis of (Z)- α,β -Unsaturated Aldehydes

Reaction of phosphorus ylides **4**, especially such with electron donating groups R, with the glyoxal semiacetal **5** leads Z-stereospecifically to the formation of the acetals **3**, which can be cleaved to the (Z)- α,β -unsaturated aldehydes **6**.

Wir berichteten kürzlich über eine stereoselektive Synthese von (Z)- α,β -ungesättigten Aldehyden **6**. Durch Umsetzung von Aldehyden **1** mit (2,2-Diethoxyethyliden)triphenylphosphoran (**2**) entstehen durch Z-stereoselektive Wittig-Reaktion die Acetale **3**, die sich zu den freien Aldehyden **6** spalten lassen²⁾. Unsere Vorstellungen über den Mechanismus der Wittig-Reaktion³⁾ ließen erwarten, daß man beim Vertauschen der reaktiven Gruppen in **1** und **2**, d. h. bei Umsetzung von Phosphonium-yliden **4** mit dem Glyoxal-Halbacetal **5**, ebenfalls zu Z-ungesättigten Acetalen **3** kommen sollte, wenn R Gruppen mit Elektronendonatorcharakter sind. Mit zunehmendem Akzeptorcharakter von R müßte die Z-Selektivität abnehmen bzw. in eine E-Selektivität übergehen⁴⁾.



5 stellten wir analog der Methode von *Stetter* und *Mohrmann*⁵⁾ durch Ozonspaltung von Acrolein-diethylacetal dar, wobei wir jedoch anstelle von Dimethylsulfid mit Triphenylphosphan arbeiteten. Nach Destillation liegt **5** zu 63% polymer vor, kann jedoch durch mehrstündiges Temperieren bei 80°C monomerisiert werden. Die Depolymerisation läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen^{6,7)}.

Chem. Ber. **116**, 3264–3266 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009–2940/83/0909–3264 \$ 02.50/0

Die Ylide **4** wurden aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid erzeugt und mit **5** in Tetrahydrofuran bei -78°C umgesetzt⁸⁾. Die Spaltung der Acetale erfolgte, wie früher von uns beschrieben, in Aceton/Wasser mit *p*-Toluolsulfonsäure²⁾. Das *Z/E*-Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch bestimmt²⁾. Tab. 1 gibt einen Überblick und zeigt, daß, wie erwartet, die Stereoselektivität der Wittig-Reaktion beim Übergang von aliphatischen Resten R in **4** zu aromatischen sinkt, so daß in solchen Fällen der Weg der Umsetzung von **1** (R = aromatisch) mit **2** zu **3** vorzuziehen ist.

Tab. 1. (*Z*)- α,β -ungesättigte Diethylacetale **3** aus **4** und **5** sowie (*Z*)- α,β -ungesättigte Aldehyde **6** durch Acetalspaltung von **3**

	R	Ausb. an 3 (%)	Sdp. von 3 ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	Ausb. an 6 (%)	Sdp. von 6 ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	<i>Z/E</i>
a	<i>n</i> -C ₃ H ₇	71	78–81/14	68	40–41/14	95:5
b	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	72	104/14	91	82/14	95:5
c	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	65	75–77/0.01	82	115–117/14	92:8
d	C ₆ H ₅	87	114/14	79	49–51/0.1	82:18
e	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	82	105–107/0.3	98	86/0.15	79:21

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

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Spektrometer C 60 H, Fa. Jeol, Tokio, CDCl₃ als Lösungsmittel, Tetramethylsilan als innerer Standard.

2,2-Diethoxyacetaldehyd (5): Durch eine auf -40°C gekühlte Lösung von 41.5 g (319 mmol) Acrolein-diethylacetal in 200 ml Methylenchlorid leitet man 10 min Stickstoff, dann einen Ozon-Strom von ca. 7 g/h, bis die Lösung leicht bläulich gefärbt ist. Nach Vertreiben des überschüssigen Ozons durch 50 min. Durchleiten von Stickstoff tropft man innerhalb 3 h eine Lösung von 78.6 g (300 mmol) Triphenylphosphan in 200 ml absol. Methylenchlorid zu. Man läßt das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen und rührt über Nacht mit Wasserkühlung. Das Lösungsmittel wird i. Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in 100 ml absol. Ether suspendiert. Das über Nacht in der Tiefkühltruhe auskristallisierte Triphenylphosphanoxid wird abgesaugt und mit wenig kaltem Ether nachgewaschen, das Filtrat eingengt, der Kugelrohrdestillation unterworfen und dann i. Vak. fraktioniert. Ausb. 30.5 g (72%), Sdp. $45^{\circ}\text{C}/12$ Torr (Lit.⁵⁾ $50-55^{\circ}\text{C}/10$ Torr. – IR (Film): 1745 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (nach 3 h Temperieren bei 80°C): $\delta = 1.26$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH₃), 3.72, 3.75 (2 q, $J = 7$ Hz, 4H, CH₂, diastereoisotop), 4.62 (d, $J = 2$ Hz, 1H, OCHO), 9.51 (d, $J = 2$ Hz, 1H, CHO).

C₆H₁₂O₃ (132.2) Ber. C 54.53 H 9.14 Gef. C 54.31 H 9.00

(*Z*)- α,β -ungesättigte Acetale **3:** Die Suspension von 20 mmol eines Phosphoniumsalzes und 3.7 g (20 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 80 ml absol. Tetrahydrofuran wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird auf -78°C abgekühlt, und zum Phosphoran **4** werden innerhalb 90 min 2.6 g (20 mmol) **5** in 10 ml Tetrahydrofuran getropft. Man läßt noch 1 h bei -78°C rühren und erwärmt dann das Gemisch rasch mit warmem Wasser auf Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren vom Natriumsalz wird die Lösung i. Vak. eingengt und an einer Kieselgelsäule (Kieselgel 60, Merck) durch Eluieren mit Ether das Triphenylphosphanoxid abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert. Folgende Verbindungen wurden so hergestellt

(Ausbeuten und Siedepunkte vgl. Tab. 1). Die spektroskopischen Daten von **3b–d** stimmen mit denen der in Lit.²⁾ beschriebenen Verbindungen überein.

1,1-Diethoxy-(Z)-2-hexen (3a): Aus Butylidetriphenylphosphoran (**4a**) und **5**. – ¹H-NMR: $\delta = 0.95$ (t, 3H, CH₃), 1.33 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, OCH₂CH₃), 1.4–2.4 (m, 4H, [CH₂]₂), 3.62 (2 q, $J = 7.5$ Hz, 4H, OCH₂), 5.15–5.90 (m, 3H, CH=CHCH(OEt)₂). – MS: $m/e = 172$ (M⁺).

C₁₀H₂₀O₂ (172.3) Ber. C 69.73 H 11.69 Gef. C 69.61 H 11.53

1,1-Diethoxy-(Z)-2-octen (3b): Aus Hexylidetriphenylphosphoran (**4b**) und **5**.

1,1-Diethoxy-(Z)-2-undecen (3c): Aus Nonylidetriphenylphosphoran (**4c**) und **5**.

3,3-Diethoxy-1-phenyl-(Z)-1-propen (3d): Aus Benzylidetriphenylphosphoran (**4d**) und **5**.

3,3-Diethoxy-1-(4-methoxyphenyl)-(Z)-1-propen (3e) aus (4-Methoxybenzyliden)triphenylphosphoran (**4e**) und **5**.

(Z)- α , β -ungesättigte Aldehyde 6: Die Hydrolyse der Acetale **3** wurde nach Lit.²⁾ Methode c, mit *p*-Toluolsulfonsäure in Aceton/Wasser bei 0°C durchgeführt. Folgende Verbindungen wurden dargestellt (Ausbeuten und Siedepunkte vgl. Tab. 1). Die spektroskopischen Daten für **6b–d** stimmen mit denen der in Lit.²⁾ beschriebenen Verbindungen überein.

(Z)-2-Hexenal (6a): Aus **3a**. – IR (Film): 1675 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\delta = 1.00$ (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), 1.58 (mc, 2H, CH₂), 2.65 (mc, 2H, CH₂), 6.00 (mc, 1H, 2-H), 6.68 (dt, $J = 8$ und 11 Hz, 1H, 3-H), 10.13 (d, $J = 8$ Hz, 1H, CHO). – MS: $m/e = 98$ (M⁺).

C₆H₁₀O (98.2) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.27 H 10.18

(Z)-2-Octenal (6b): Aus **3b**.

(Z)-2-Undecenal (6c): Aus **3c**.

3-Phenyl-(Z)-2-propenal (6d): Aus **3d**.

3-(4-Methoxyphenyl)-(Z)-2-propenal (6e): Aus **3e**.

¹⁾ 43. Mitteil.: H. J. Bestmann und K. Kumar, Chem. Ber. **116**, 2708 (1983).

²⁾ H. J. Bestmann, K. Roth und M. Eittlinger, Chem. Ber. **115**, 161 (1982).

³⁾ H. J. Bestmann, 1st International Congress on Phosphorus Compounds, Rabat, Oktober 1977, S. 519; H. J. Bestmann, Pure Appl. Chem. **51**, 515 (1979); **52**, 771 (1980); H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaß, Angew. Chem. **91**, 945 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 876 (1979); H. J. Bestmann, J. Chandrasekhar, W. G. Downey und P. v. R. Schleyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 978; H. J. Bestmann und O. Vostrowsky, Chem. Phys. Lip. **24**, 335 (1979); Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 6, S. 29, Herausg. R. Wegler, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981; H. J. Bestmann und R. Zimmermann in Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E1 El. Org. Phosphorverbindungen I, S. 616, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.

⁴⁾ A. I. Meyers, R. L. Nolen, E. W. Collington, Th. A. Narwid und R. C. Strickland, J. Org. Chem. **38**, 1974 (1973), berichten, daß bei der Umsetzung von Ethoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran (**4**, R = CO₂C₂H₅) mit **5** das reine (*E*)-Acetal **3** (R = CO₂C₂H₅) entsteht.

⁵⁾ H. Stetter und K. H. Mohrmann, Synthesis **1981**, 129.

⁶⁾ Das ¹H-NMR-Spektrum des von uns erhaltenen Monomeren weicht in einigen Punkten von dem in Lit.⁵⁾ angeführten Daten ab.

⁷⁾ Vgl. dazu auch A. R. Battersby, J. Staunton, H. R. Wiltshire, B. J. Bircher und C. Fuganti, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1975**, 1162.

⁸⁾ H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).