

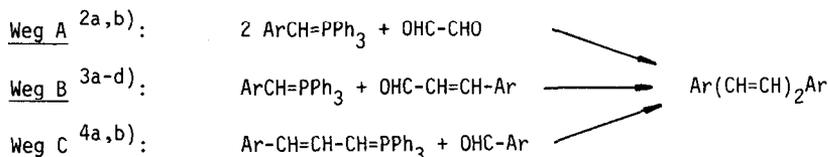
SYNTHESE VON 1,4-DIPYRIDYL- und 1,4-DICHINOLYL-BUTADIENEN
DURCH WITTIG-SYNTHESE IM ZWEIPHASENSYSTEM

Siegfried Hünig^{x)} und Ingo Stemmler¹⁾

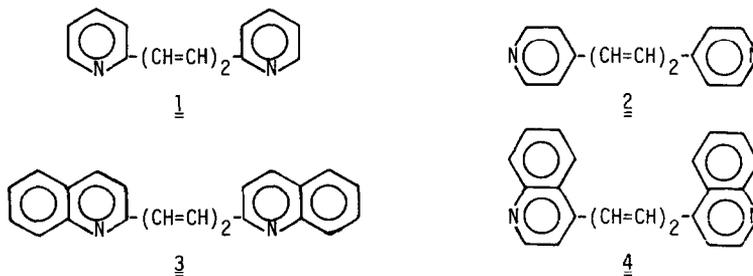
Institut für Organische Chemie der Universität, D 8700 Würzburg, Am Hubland

(Received in Germany 18 July 1974; received in UK for publication 31 July 1974)

1,4-Diarylbutadiene(1.3) wurden nach Wittig auf drei Wegen mit guten Ausbeuten synthetisiert:



Die Übertragung der Literaturbefunde auf die Synthese der Bis-heterobutadiene 1 - 4 gelang nur in Einzelfällen. Dagegen konnten auf Weg A in einer Zweiphasenreaktion nach MÄRKL und MERZ⁵⁾,



bei der das Phosphoniumion zugleich als Phasentransferkatalysator wirkt, 1 - 4⁶⁾ bequem gewonnen werden (Tab. 1). Das ist unerwartet, da die Zweiphasentechnik auf hydrophobe Aldehyde begrenzt sein sollte. Hier hingegen wurde Glyoxal in wäßriger Lösung eingesetzt, wobei außerdem rasche Disproportionierung durch die starke Natronlauge⁷⁾ zu befürchten ist.

Trotz der geringen Ausbeuten von 13 - 23 % ist diese Variante wegen der einfachen Durchführung und der bequemeren Zugänglichkeit der Edukte den anderen Verfahren vorzuziehen. Man spart die

Darstellung von (gasförmigem) wasserfreiem Glyoxal⁸⁾. Glyoxalhydrat oder Glyoxalbisulfit⁹⁾ liefern zwar 1 im homogenen Medium mit höherer Ausbeute, versagen aber zur Synthese von 2 vollkommen.

Tabelle 1: Ausbeuten (%) an 1 - 4 auf verschiedenen Wegen im homogenen (h) oder zweiphasigen (zp) System.

	Weg A		Weg B		Weg C	Schmp. ^{f)} °C
	h	zp	h	zp		
<u>1</u>	28 ^{a)} d) 15 ^{a)} e) 53 ^{c)} e)	18 ^{c)}	-	86 ^{c)} , 71 ^{b)}	0 ^{a)}	126 - 127 (Äther)
<u>2</u>	0 ^{a)} c)d) 0 ^{a)} c)e)	23 ^{b)} , 29 ^{c)}	-	51 ^{c)}	-	164 - 165 (Methanol/ Wasser 1:1)
<u>3</u>	-	13 ^{c)}	-	-	11 ^{a)}	197 - 199 (DMF oder Essigester)
<u>4</u>	-	15 ^{b)}	35 ^{b)} e)	55 ^{c)}	-	255 - 257 (DMF)

a) isoliert in Reinsubstanz; b) isolierte Rohausbeute; c) UV-spektroskop. Ausbeutebestimmung; d) Glyoxalnatriumbisulfitaddukt in DMSO oder DMF, KOBu-tert.; e) Glyoxalhydrat in DMF oder DMSO, KOBu-tert.; f) der durch thermische Isomerisierung erhaltenen E,E-Isomeren.

Syntheseversuche nach Weg B (Zweiphasensystem) ergaben zwar bessere Ausbeuten (ca. 50 % Dien), doch waren die dazu erforderlichen heteroaromatischen Acroleine nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren^{10a-c)} nur in mäßigen Ausbeuten (10 - 24 %) zugänglich. Erst die Anwendung der von uns variierten und verbesserten Methode nach TRIPETT und WALKER¹¹⁾ auf die Synthese dieser Substanzen (51 - 68 %) macht Methode B mit der oben beschriebenen konkurrenzfähig.

Methode C gibt nur mäßige Ausbeuten, da wahrscheinlich bei der Reaktion der entsprechenden Pyridyl- und Chinolyl-halogenide mit Allyltriphenylphosphoran - analog Taylor¹²⁾ und Bestmann¹³⁾ - nur geringe Mengen des gewünschten Vinylmethylphosphoranes entstehen, welches im Eintopfverfahren direkt mit dem Aldehyd zum E,E-Dien umgesetzt wird.

Die für A und B benötigten Phosphoniumsalze werden aus den in der Literatur beschriebenen Halogenmethyl-heterocyclen und Triphenylphosphin in Benzol hergestellt und nach Umfällen aus Chloroform mit Essigester in die Reaktion eingesetzt.

Weg A (Zweiphasenreaktion).

Zu einer Lösung oder Suspension von 10 mmol des entsprechenden Pyridylmethyl- oder Chinolylmethyl-phosphoniumchlorides (bromides) in 10 ml Methylenchlorid werden 5,5 mmol einer 40proz. wäßrigen Lösung von Glyoxal zugegeben und anschließend bei Zimmertemperatur 5 ml entgaster 50proz. wäßriger NaOH unter starkem Rühren und Schutzgas zugetropft. Die Reaktion wird nach 30 - 40 Min. abgebrochen, 40 ml Methylenchlorid und 40 ml Wasser zugesetzt und nach gutem Durchmischen die Phasen getrennt. Die getrocknete Methylenchloridlösung (UV-Ausbeutenbestimmung) wird völlig eingengt, der Rückstand in 10 - 15 ml Äthanol aufgenommen und mit 5 ml conc. äthanol. HCl versetzt. Vom ausgefallenen Bis-Hydrochlorid wird abgesaugt und dieses mit 20 ml Wasser (ganz oder teilweise) gelöst, die wäßrige Lösung auf pH 10 gebracht und die Butadiene mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird umkristallisiert (siehe Tabelle 1).

Methode B (Zweiphasenreaktion).

5 mmol des entsprechenden Triphenylphosphoniumchlorides (bromides) werden in 10 ml Methylenchlorid unter N_2 gelöst oder suspendiert und 5 mmol des korrespondierenden Acroleins zugegeben. Nach Zugabe von 5 ml entgaster 50proz. wäßriger NaOH wird wie bei Methode A weiterverfahren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Dr. P. Schilling für zahlreiche Diskussionen.

L I T E R A T U R

- 1) Aus der einzureichenden Dissertation von I. Stemmler.
- 2) a) G. Drehfal et al., Chem. Ber. 93, 1799 (1960)
b) G. Koszmehl, B. Bohn, Angew. Chem. 85, 230 (1973)
- 3) a) DBP 971986 (1959) = E. P. 813539, BASF, Erfinder: G. Wittig, H. Pommer; C. A. 54, 15320c (1960)
b) K. Friedrich, H. G. Henning, Chem. Ber. 92, 2944 (1959)
c) H. Oediger, K. Eiter, Liebigs Ann. Chem. 682, 58 (1965)
d) R. N. McDonald, T. W. Campbell, J. Org. Chem. 24, 1969 (1959)
- 4) a) H. J. Bestmann, O. Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962)
b) H. J. Bestmann, O. Kratzer, H. Simon, Chem. Ber. 95, 2750 (1962)
- 5) G. Märkl, A. Merz, Synthesis 1973, 295
- 6) Die Elementaranalysen, UV- und NMR-Spektren der E,E-Isomeren entsprechen den zu erwartenden Werten.
- 7) P. A. Shaffer, T. E. Friedeman, J. biol. Chem. 61, 600 (1924); 73, 331 (1926)
- 8) C. Harries, P. Temme, Chem. Ber. 40, 166 (1907)
- 9) G. Koszmehl, B. Bohn, Angew. Chem. 85, 230 (1973)
- 10) a) L. S. Davies, G. Jones, J. chem. Soc. C 1971, 2572
b) M. Strell, E. Kopp, Chem. Ber. 91, 2854 (1958)
c) J. G. Carey, (ICI, Ltd.), Brit. 1198221 (cl. C 07 d), 08 Jül. 1970, Appl 08 May 1968; CA 73, P55981h (1970)
d) C. D. Johnson, G. B. Bellam, J. Org. Chem. 36, 2284 (1971)
- 11) S. Tripett, D. M. Walker, J. chem. Soc. 1961, 1266: 80 % Zimtaldehyd aus Benzaldehyd.
Detaillierte Angaben der verbesserten Methode erscheinen an anderer Stelle.
- 12) E. C. Taylor, S. F. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2874 (1972)
- 13) H. J. Bestmann, H. Schulze, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964)