

SYNTHESE DEUTERIERTER UND BROM-SUBSTITUIERTER OLEFINE

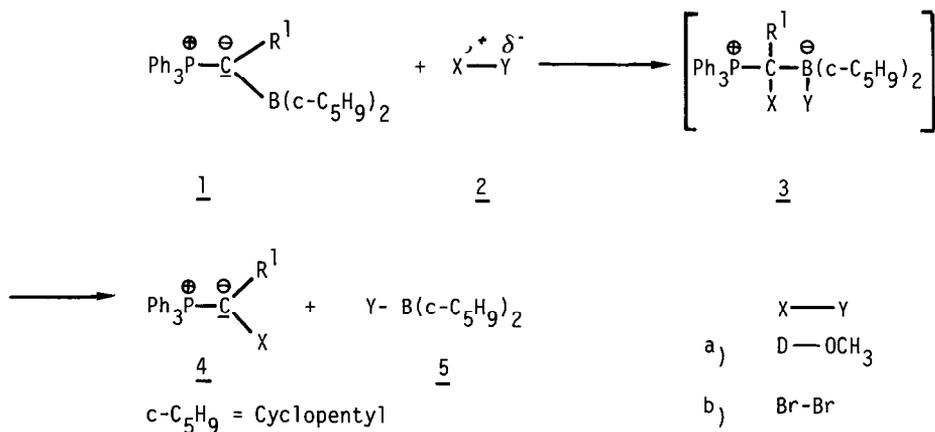
AUS DIALKYLBORYL-ALKYLIDENTRIPHENYLPHOSPHORANEN

Hans Jürgen Bestmann* und Thomas Arenz

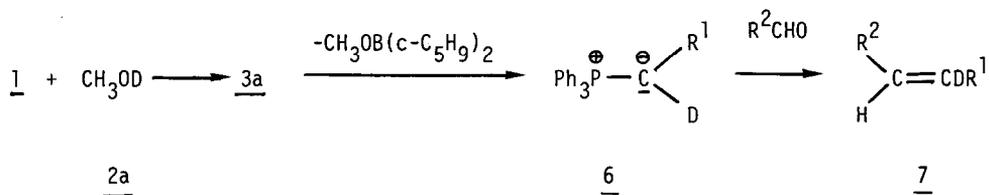
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Summary: Dialkylboryl-alkylidetriphenylphosphoranes 1 react with deuteromethanol to deuterated ylides 6, which lead by Wittig reaction to specifically deuterated olefins 7. - Reaction of 1 with bromine gives rise to formation of the phosphonium salts 9, which by treatment with butyllithium are converted into the brominated ylides 8. Carbonyl olefination with 8 yields the vinyl bromides 10.

Dialkylboryl-alkylidetriphenylphosphorane 1 ¹⁾ reagieren mit polaren bzw. polarisierbaren Verbindungen 2 über die at-onium-Komplexe 3 zu den Yliden 4 und den Boranen 5 ²⁾.



Wir interpretieren den Reaktionsverlauf wie folgt: Der positive, elektrophile Anteil $\text{X}^{\delta+}$ von 2 addiert an das freie Elektronenpaar am α -C-Atom von 1, der nucleophile Anteil $\text{Y}^{\delta-}$ von 2 an das lewissauere Bor unter Ausbildung von 3. 3 ist bei Temperaturen über 0°C instabil und zerfällt in das Ylid 4 und das Boran 5. So führt die Umsetzung von 1 mit Deuteromethanol 2a zu den α -Deuteroalkylidetriphenylphosphoranen 6, die durch Wittig Reaktion in die deuterierten Olefine 7 ³⁾ überführt werden können (Beispiel vgl. Tabelle 1). Diese Reaktion ermöglicht einen allgemeinen Zugang zu den deuterierten Olefinen 7 mit hoher Z-Stereoselektivität für $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ ⁴⁾.

Tabelle 1: Deuterierte Alkene 7 aus 1 durch Deborylierung mit CH₃OD und Wittig Reaktion.

<u>7</u>	R ¹	R ²	Aus. ^{a)} (%)	D-Einbau ^{b)} (%)	Z/E ^{c)}
a	C ₂ H ₅	CH ₃ OC ₆ H ₄	87	70	97:3
b	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅	84	71	96:4
c	C ₆ H ₅	CH ₃ OC ₆ H ₄	77	77	54:46

a) bezogen auf einges. 1. b) massenspektroskopisch bestimmt.

c) gaschrommographisch bestimmt.

Bei der Reaktion von 1 mit Brom bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des α-Bromalkylidientriphenylphosphorans 8 stehen, sondern 8 reagiert mit einem weiteren Mol Br₂ zu den Phosphoniumsalzen 9 weiter. Die Umsetzung von 1 mit Br₂ im Molverhältnis 1:2 führt somit in guten Ausbeuten zu den Salzen 9. Unsere Methode zeichnet sich gegenüber den in der Literatur beschriebenen Methoden ⁵⁾ zur Synthese von 9 hinsichtlich wesentlich größerer Variabilität der Reste ¹ aus und ermöglicht einen allgemeinen Zugang zu dieser Substanzklasse.

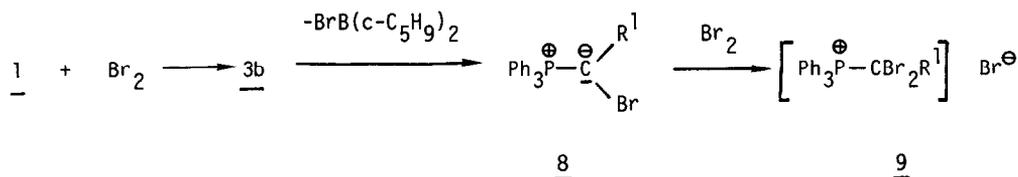
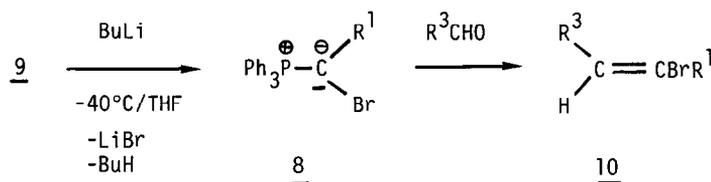


Tabelle 2: Dibromalkyltriphenylphosphoniumbromide 9 durch Bromierung von 1

9	R ¹	31 _P -NMR a)	Ausb. b)	Schmp.
		δ-Werte	(%)	(°C)
a	C ₂ H ₅	+ 36.9	93	156-158
b	C ₃ H ₇	+ 36.5	67	179-181
c	C ₅ H ₁₁	+ 36.5	52	140-142
d	C ₆ H ₅	+ 26.3	60	150-155
e	c-C ₆ H ₁₁	+ 33.4	64	150

a) in CDCl₃, H₃PO₄ als ext. Standard. b) bezogen auf einges. 1.

Durch Dehalogenierung mit BuLi ^{5a,6)} entstehen aus den Salzen 9 die α-Bromalkylidentriphenylphosphorane 8, die durch Wittig Reaktion in die Vinylbromide 10 ^{5a)} überführt werden können (Beispiele vgl. Tab.3.).

Tabelle 3: Alkenylbromide 10 durch Kombination von Dehalogenierung von 9 und Wittig Reaktion.

10	R ¹	R ³	Ausb.(%) ^{a)}	Sdp.(°C)	MS (M ⁺)	Z:E ^{b)}
a	C ₂ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	47.4	72/0.1	240/242	1:2
b	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅	60.6	71/1.5	232/234	4:1
c	C ₅ H ₁₁	n-C ₇ H ₁₅	61.7	100/1.0	274/276	3:2
d	C ₅ H ₁₁		50.5	72/1.5	246/248	1:7
e	C ₅ H ₁₁		64.8	79/0.2	256/258	1:3

a) bezogen auf einges. 9. b) gaschromatographisch bestimmt.

Aufgrund unserer Interpretation des Mechanismus der Wittig Reaktion sowie der Tatsache, daß im vorliegenden Fall nicht salzfrei⁷⁾ gearbeitet werden kann, ist eine hohe Stereoselektivität bei der Bildung von 10 nicht zu erwarten (vgl. Ergebnisse von Tab. 3). Für raumerfüllende Reste R³ am Aldehyd deutet sich eine zunehmende E-Stereoselektivität an.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1) H.J. Bestmann und Th. Arenz, *Angew. Chem.* 96, 363 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 381 (1984).
- 2) Th. Arenz, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- 3) a) H.J. Bestmann, O. Kratzer und H. Simon, *Chem. Ber.* 95, 2750 (1962); b) H.J. Bestmann *Pure Appl. Chem.* 51, 515 (1979); c) H.J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* 52, 771 (1980); d) M. Schlosser und K.F. Christmann, *Synthesis* 1969, 38; e) H.J. Bestmann und A. Bomhard unveröffentlicht. A. Bomhard, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1982.
- 4) Zum Mechanismus der Wittig Reaktion vgl. l.c. 3b,c; H.J. Bestmann u. O. Vostrowsky, *Topics in Current Chemistry* 109, 85 (1983), dort weitere Literatur.
- 5a) R.H. Smithers, *J. Org. Chem.* 43, 2833 (1978).
- 5b) F. Ramirez, N.B. Desai und N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1745 (1962).
- 6) G. Köbrich, *Angew. Chem.* 74, 33 (1962); G. Köbrich, K. Flory und W. Drischl, *Chem. Ber.* 99, 689 (1966); D. Seyferth, S.O. Grim und T.O. Read, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1617 (1961).
- 7) H.J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77, 609 (1965), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 583 (1965); H.J. Bestmann, O. Vostrowsky u. W. Stransky, *Chem. Ber.* 109, 1694 (1976).

(Received in Germany 5 February 1986)