

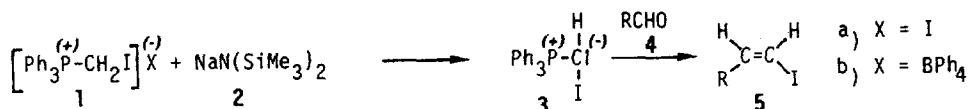
Z-1-VINYLIODIDE DURCH WITTIG-REAKTION

Hans Jürgen Bestmann, Hans Christoph Rippel und Roman Dostalek

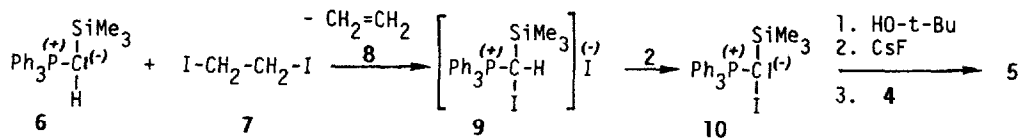
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

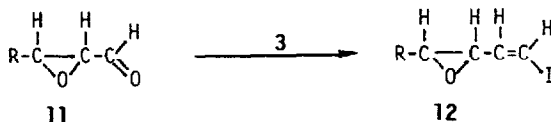
Summary: A wide spectrum of Z-1-iodo-alkenes is available by Wittig reaction of iodomethylene-triphenylphosphorane with aldehydes. The formation of 1,1-diiodo-1-alkenes as byproducts is explained.

Eine gerade erschienene Publikation von G. Stork und K. Zhao¹⁾ zur Carbonylolefinierung mit Iodmethylene-triphenylphosphoran 3 veranlaßt uns, unsere eigenen Ergebnisse auf diesem Gebiet als Ergänzung mitzuteilen. In Übereinstimmung mit loc. cit.1) hat sich Natriumhexamethyldisilazan 2²⁾ als beste Base zur Darstellung des Ylids 3 aus seinem korrespondierenden Phosphoniumsalz 1 erwiesen. Bestes Solvens war in unseren Händen die Mischung von Tetrahydrofuran und Dimethylformamid (1:1). Die Ylidbildung erfolgt wie in loc. cit. 1) bei Raumtemperatur, die Umsetzung von 3 mit 4 bei -80°C (Methode B, siehe Tabelle, Reaktionszeit 5 min.). Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse nach loc. cit. 1) (Methode A), bei der in Tetrahydrofuran unter Zugabe von Hexamethylphosphorsäuretriimid gearbeitet wird, zeigt, daß das oben erwähnte Lösungsmittelgemisch zu einer höheren Z-Stereoselektivität des entstehenden Vinyljodids 3 führt, die in einigen Fällen durch eine Gesamtausbeuteverringering erkauft wird. Die Verwendung des Tetraphenylborates 1b anstelle von 1a (Methode C), bringt, wie die Tabelle zeigt, in einigen Fällen einen weiteren geringen Gewinn an Stereoselektivität und bessere Gesamtausbeuten. In diesem Fall ist das Ylid 3 durch sehr rasche Zugabe von 2 zu einer Lösung von 1 in THF/DMF (1:1) bei -80°C zu erzeugen und dann mit 4 umzusetzen.



Setzt man das Trimethylsilylmethylene-triphenylphosphoran 6 mit 1,2-Diodethan 7 um³⁾, so entstehen Ethylen 8 und das iodierte Phosphoniumsalz 9, das mit 2 in das korrespondierende Ylid 10 überführt werden kann. Seine Reaktion mit t-Butanol/Cäsiumfluorid in Gegenwart von Aldehyden 4 in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1:1) bei -60°C führt ebenfalls zu 5 (Methode D). Die Stereoselektivität ist wiederum sehr gut, die Ausbeuten sind jedoch schlechter als nach den anderen Verfahren.





Die Tabelle zeigt, daß wir insbesondere nach Methode B auch Epoxyaldehyde 11 in die entsprechenden Epoxyvinyl iodide 12⁴⁾ überführen konnten, die auf anderem Wege schwer zugänglich sind und wertvolle Bausteine für die Synthese von Eikosanoiden darstellen. Bei unseren Untersuchungen fanden wir nach der Wittig-Reaktion in teilweise beträchtlichen Mengen das Diiodolefin 17⁵⁾. Mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie konnten wir den Mechanismus der Bildung von 17 wie folgt aufklären: Aus dem primär gebildeten Ylid 3 und nicht umgesetztem Salz 1 entsteht unter "Umiodierung" das Diiodphosphoniumsalz 13 und das Ylid 14. Umylidierung⁶⁾ zwischen beiden führt zum Salz 15 und dem Ylid 16, das mit 4 zu 17 reagiert. Unter den oben genannten Reaktionsbedingungen kann die Bildung von 17 weitgehend unterdrückt werden.

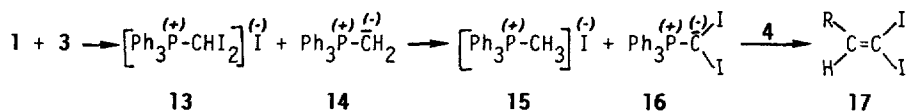
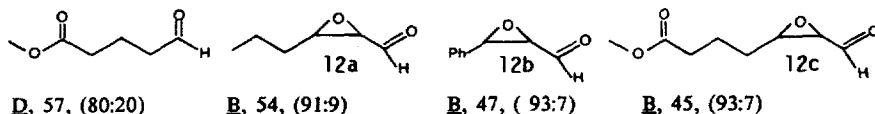


Tabelle: Umsetzung von Iodmethyltriphenylphosphoran 1 mit Carbonylverbindungen

Carbonylverbindung	Methode	Ausbeute in %	(Z:E)**
Benzaldehyd	A, 96, (98:2),	B, 60, (100:0)	C, 65, (99:1)
Hexanal	C, 70, (98:2)	D, 50, (95:5)	
Nonanal	A, 83, (90:10)	B, 74, (98:2)	C, 84, (99:1)
Decanal	C, 68, (98:2)		
10-Undecenal	C, 78, (98:2)	D, 61, (95:5)	
Citronellal	A, 63, (92:8)	B, 57, (99:1)	
E-2-Hexenal	B, 67, (90:10)***		
Cyclohexanon	A, 61	D, 85	



* bezogen auf 0,8 Äqu. Aldehyd ** gaschromatograph. bestimmt *** isomerisiert schnell

Literatur

- 1) G. Stork und K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* 1989, 2173. 2) H.J. Bestmann, O. Vostrowsky und W. Stransky, *Chem. Ber.* 101, 1694 (1976). 3) Über die Umsetzung von Halogenverbindungen mit silylierten Phosphoranen vgl. H.J. Bestmann und A. Bomhard, *Angew. Chem.* 94, 562 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21, 545 (1982).
- 4) ¹H-NMR (60MHz, CDCl₃) δ = 12a 0.7 - 1.2 (t, J = 4Hz, 3H), 1.2 - 1.8 (m, 4H), 2.8 - 3.1 (m, 1H) 3.2 - 3.5 (m, 1H), 5.8 - 6.2 (t, J = 8Hz, 1H), 6.4 - 6.7 (d, J = 8Hz, 1H). 12b: 3.8 - 4.1 (m, 1H), 4.2 - 4.4 (d, J = 6Hz, 1H), 5.7 - 6.1 (t, J = 8Hz, 1H), 6.3 - 6.6 (d, J = 8Hz, 1H), 7.3 (s, 5H). 12c: 1.5 - 2.0 (m, 4H), 2.2 - 2.6 (m, 2H), 2.8 - 3.1 (m, 1H), 3.2 - 3.5 (dd, J₁ = 7Hz, J₂ = 2Hz, 1H), 3.7 (s, 3H), 5.8 - 6.1 (t, J = 7Hz, 1H), 6.4 - 6.6 (d, J = 7Hz, 1H) ppm. 5) Bei Umsetzungen mit der entsprechenden Bromverbindung wurde das Auftreten von Dibromolefin beobachtet: H. Fischer und H. Fischer, *Chem. Ber.* 99, 658 (1966). 6) H.J. Bestmann, *Chem. Ber.* 95, 58 (1960).