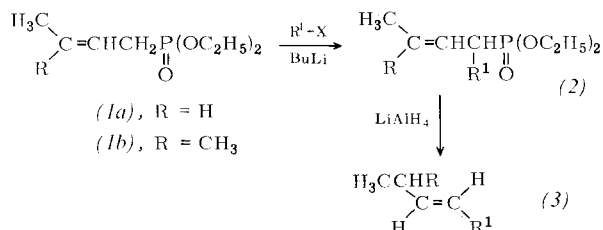


Neue Methode zur stereoselektiven Synthese von *trans*-Olefinen

Von Kiyosi Kondo, Akira Negishi und Daiei Tunemoto^[*]

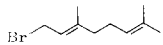
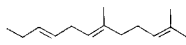
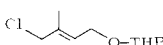
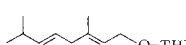
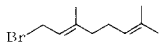
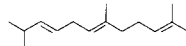
Wir berichten über eine neue zweistufige Synthese von *trans*-Olefinen (3) aus Alkylhalogeniden R¹—X und den γ -substituierten Allylphosphonaten Diäthyl-2-butenyl- (1a) und Diäthyl-(3-methyl-2-butenyl)phosphonat (1b).



Über den Einfang von phosphonat-stabilisierten Carbanionen durch Alkylhalogenide oder Ketone ist mehrfach berichtet worden^[1]. Die Spaltung der Addukte zu Olefinen verlief jedoch unbefriedigend^[2]. Wir fanden jetzt, daß Lithium-Derivate von γ -substituierten Allylphosphonaten wie (1a) oder (1b) von einer Vielzahl von Alkylhalogeniden ausschließlich an der α -Position alkyliert werden. Die so erhaltenen Addukte (2) lassen sich mit LiAlH₄ in trockenem Äther bei 0°C in einigen Stunden unter Reduktion glatt zu Olefinen (3) spalten. Ihre starke IR-Absorption bei 965 cm⁻¹ ist charakteristisch für *trans*-Olefine; die Homogenität wurde durch Gaschromatographie an verschiedenartigen Säulen gesichert.

Somit bildet diese neuartige Hydrogenolyse von Allylphosphonaten zusammen mit der beschriebenen Alkylierung eine ausgezeichnete, allgemein anwendbare Methode zur stereoselektiven Synthese von *trans*-Olefinen^[3] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten bei der Reaktion von Allylphosphonaten (1) mit Alkylhalogeniden X—R¹.

(1)	X—R ¹	(2) Ausb. [%]	<i>trans</i> -Olefin (3)	Ausb. [%]
(1a)	Br—CH ₂ C ₆ H ₅	83	CH ₃ CH ₂ CH=CH—CH ₂ C ₆ H ₅	89
(1a)	Br—(CH ₂) ₇ CH ₃	92	CH ₃ CH ₂ CH=CH—(CH ₂) ₇ CH ₃	56
(1a)		78		82
(1a)	Br—CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	35	CH ₃ CH ₂ CH=CH—CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	40
(1b)	Cl—CH ₂ C ₆ H ₅	55	(CH ₃) ₂ CHCH=CH—CH ₂ C ₆ H ₅	82
(1b)	 O—THP [a]	67	 O—THP	77
(1b)	Br—(CH ₂) ₇ CH ₃	94	(CH ₃) ₂ CHCH=CH—(CH ₂) ₇ CH ₃	84
(1b)		91		83

[a] THP = 2-Tetrahydropyranyl.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Reduktion von (2) auch dann reines *trans*-Olefin (3) ergibt, wenn das Ausgangsmaterial (1) nicht stereochemisch rein ist. So erhielten wir durch Alkylierung einer Mischung aus *cis*- und *trans*-2-Butenylphosphonat (1a) mit Benzylbromid und anschließende Reduktion ausschließlich *trans*-1-Phenyl-2-penten^[4].

[*] Dr. K. Kondo, Dr. A. Negishi und Dipl.-Chem. D. Tunemoto
Sagami Chemical Research Center
4-4-1, Nishionuma, Sagamihara, Kanagawa, 229 (Japan)

Schließlich synthetisierten wir mit dieser Methode *trans*-11-Tetradecenol, den Sexuallockstoff von *Choristoneura fumiferana*



Clemens^[5]. Aus dem gut zugänglichen Bromid (4)^[6] und (1a) erhielten wir *trans*-11-Tetradecenol (5) in 73% Ausbeute, das sich leicht in den Aldehyd überführen ließ (95% Ausb.).

trans-1-Phenyl-2-penten (3), R = H, R¹ = CH₂C₆H₅

12 mmol n-Butyllithium werden unter Rühren zu einer Lösung von 1.92 g (10 mmol) (1a) in 20 ml THF bei -60°C unter Argon-Überdruck gegeben. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur werden 1.7 g (10 mmol) Benzylbromid zugetropft; man rührt noch 30 min bei -60°C und läßt die Mischung dann auf Raumtemperatur kommen. Nach Zusatz von 10-proz. wäßriger NH₄Cl-Lösung wird das Addukt (2), R = H, R¹ = CH₂C₆H₅, mit Äther extrahiert [Ausb. 2.33 g (83%) destilliertes Addukt, K_p = 144°C/0.3 Torr]. - 1.4 g (5 mmol) dieses Addukts werden in 100 ml trockenem Äther gelöst, im Eisbad gekühlt und mit 0.11 g LiAlH₄ versetzt. Nach 1 h Rühren bei 0°C werden einige Tropfen Wasser zugefügt. Die Mischung wird durch Celite filtriert und der Rückstand mit Äther gewaschen. Nach Eindampfen und Destillieren der vereinigten Filtrate erhält man 0.65 g (89%) (3), R = H, R¹ = CH₂C₆H₅ (K_p = 88°C/14 Torr). Die Gesamtausbeute verringert sich nicht, wenn das Addukt (2) ungereinigt weiterverwendet wird.

Eingegangen am 15. März 1974 [Z 20]

- [1] G. Lavielle, C. R. Acad. Sci. C 270, 86 (1970).
- [2] E. J. Corey u. G. T. Kwiatkowski, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5654 (1966).
- [3] J. Reucroft u. P. G. Sammes, Quart. Rev. Chem. Soc. 25, 135 (1971), und dort zit. Lit.
- [4] Vgl. dazu P. Vittorelli, T. Winkler, H. J. Hansen u. H. Schmid, Helv. Chim. Acta 51, 1457 (1968).
- [5] J. Weatherston, W. Roelofs, A. Comeau u. C. J. Sanders, Can. Entomol. 103, 1741 (1971).
- [6] F. L. M. Pattison, J. B. Stothers u. R. G. Woolford, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2255 (1956).