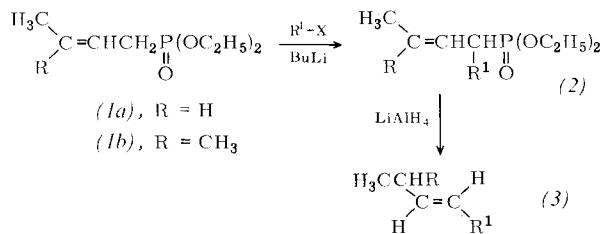


## Neue Methode zur stereoselektiven Synthese von *trans*-Olefinen

Von Kiyosi Kondo, Akira Negishi und Daiei Tunemoto<sup>[\*]</sup>

Wir berichten über eine neue zweistufige Synthese von *trans*-Olefinen (*3*) aus Alkylhalogeniden R<sup>1</sup>—X und den  $\gamma$ -substituierten Allylphosphonaten Diäthyl-2-butenoil- (*1a*) und Diäthyl-(3-methyl-2-butenoil)phosphonat (*1b*).



Über den Einfang von phosphonat-stabilisierten Carbanionen durch Alkylhalogenide oder Ketone ist mehrfach berichtet worden<sup>[1]</sup>. Die Spaltung der Addukte zu Olefinen verlief jedoch unbefriedigend<sup>[2]</sup>. Wir fanden jetzt, daß Lithium-Derivate von  $\gamma$ -substituierten Allylphosphonaten wie (*1a*) oder (*1b*) von einer Vielzahl von Alkylhalogeniden ausschließlich an der  $\alpha$ -Position alkyliert werden. Die so erhaltenen Addukte (*2*) lassen sich mit LiAlH<sub>4</sub> in trockenem Äther bei 0°C in einigen Stunden unter Reduktion glatt zu Olefinen (*3*) spalten. Ihre starke IR-Absorption bei 965 cm<sup>-1</sup> 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<sup>[3]</sup> (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten bei der Reaktion von Allylphosphonaten (*1*) mit Alkylhalogeniden X—R<sup>1</sup>.

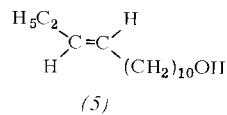
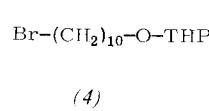
(1)	X—R <sup>1</sup>	(2) Ausb. [%]	<i>trans</i> -Olefin ( <i>3</i> )	Ausb. [%]
( <i>1a</i> )	Br—CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH—CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	89
( <i>1a</i> )	Br—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	92	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	56
( <i>1a</i> )		78		82
( <i>1a</i> )	Br—CH <sub>2</sub> CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	35	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH—CH <sub>2</sub> CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	40
( <i>1b</i> )	Cl—CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH=CH—CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82
( <i>1b</i> )		67		77
( <i>1b</i> )	Br—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	94	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH=CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	84
( <i>1b</i> )		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<sup>[4]</sup>.

[\*] 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-Tetradecenal, den Sexuallockstoff von *Choristoneura fumiferana*



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

*trans*-1-Phenyl-2-penten (*3*), R = H, R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

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 röhrt noch 30 min bei -60°C und läßt die Mischung dann auf Raumtemperatur kommen. Nach Zusatz von 10-proz. wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung wird das Addukt (*2*), R = H, R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit Äther extrahiert [Ausb. 2.33 g (83 %) destilliertes Addukt, K<sub>p</sub> = 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 LiAlH<sub>4</sub> 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, R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (K<sub>p</sub> = 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).