

werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst. Bei 0 °C werden unter Rühren 3 mmol Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zugegeben. Nach Rühren (0.5 h bei 0 °C und 4 h bei 25 °C) wird abfiltriert, das Filtrat mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit verdünnter Essigsäure (NaCl-gesättigt) sowie 5proz. NaHCO₃-Lösung (NaCl-gesättigt) gewaschen, getrocknet und eingedunstet. Durch Säulenchromatographie (Silicagel) erhält man 360 mg (27%) (5), R=H, als farbloses Öl (Charakterisierung: ¹H-NMR, Elementaranalyse).

Eingegangen am 9. April 1979 [Z 279]

- [1] E. Wünsch, Angew. Chem. 83, 773 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 786 (1971).
 [2] A. Hubbuch, W. Danko, H. Zuhn in M. Goodman, J. Meienhofer: Peptides. Proceedings of the 5th American Peptide Symp. Wiley, New York 1977, S. 540.
 [3] Th. Wieland, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 44, 5 (1965).
 [4] I. G. Tesser, I. C. Balvert-Geers, Int. J. Pept. Protein Res. 7, 295 (1975); H. Kunz, Chem. Ber. 109, 2670 (1976).
 [5] M. Mutter, E. Bayer, Angew. Chem. 86, 101 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 88 (1974).
 [6] H. Anzinger, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1978.
 [7] Tpt ist abgeleitet von *tert*-Pentyl und Triethylenglykol; Toc wurde in Analogie zu Boc gebildet.
 [8] P. Sieber, B. Iselin, Helv. Chim. Acta 51, 622 (1968).
 [9] H. Anzinger, M. Mutter, Tetrahedron, im Druck.

Stereoselektive Synthese für Z-α,β-ungesättigte Aldehyde

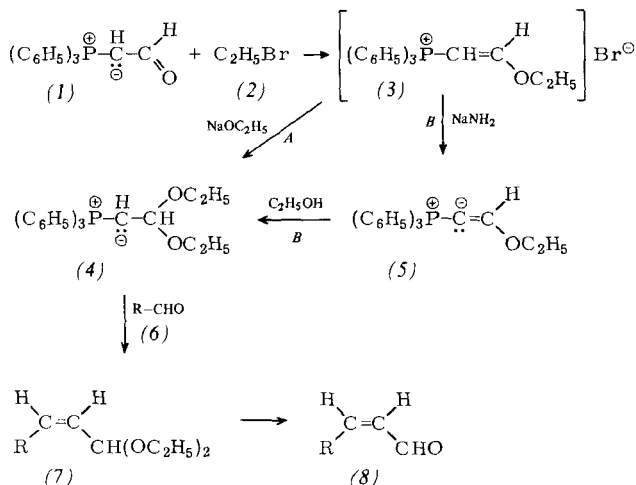
Von Hans Jürgen Bestmann, Kurt Roth und Manfred Ettlinger^[*]

Professor Ernst Ruch zum 60. Geburtstag gewidmet

Trotz der vielfältigen Möglichkeiten zur Gewinnung α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen^[1] ist die Synthese Z-α,β-ungesättigter Aldehyde (8) nur in bescheidenem Umfang gelungen^[2]. Wir beschreiben hier eine allgemein anwendbare, weitgehend stereoselektive Aufbaumethode für die Verbindungen (8).

Setzt man Formylmethyltriphenylphosphoran (1)^[3] mit Ethylbromid (2) um, so erhält man das Vinylphosphoniumsalz (3). Verbindung (3) bildet mit äquimolaren Mengen Natriumethanolat in wasserfreiem Tetrahydrofuran das bisher nicht zugängliche^[3,4] Ylid (4), das mit Aldehyden (6) in Z-stereoselektiver Wittig-Reaktion die Diethylacetale (7) der Z-α,β-ungesättigten Aldehyde ergibt (Methode A); das Phosphoran(1) reagiert dagegen mit (6) E-stereoselektiv^[3,5] (Erklärung der unterschiedlichen Stereoselektivität siehe ^[6]).

Folgende Variante ergibt oft bessere Ausbeuten an (7): Aus (3) wird mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak das Phosphaallenylid (5) dargestellt, das mit der äquimolaren Menge wasserfreiem Ethanol in Ether in (4) umgewandelt und anschließend mit dem Aldehyd (6) umgesetzt wird (Methode B).



Die Acetalspaltung von (7) mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Aceton/Wasser (15 min bei 0 °C; Methode C) oder mit feuchtem Silicagel (2 Tage bei Raumtemperatur; Methode D)^[7] ergibt die Z-α,β-ungesättigten Aldehyde (8); das Z/E-Verhältnis wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (vgl. Tabelle 1). Die Isomerenzusammensetzung von (7) ließ sich weder durch Gaschromatographie noch durch Kernresonanz analysieren.

Eingegangen am 29. Mai 1979 [Z 280]

- [1] Neuere Synthesen für α,β-ungesättigte Aldehyde: A. I. Meyers et al., J. Org. Chem. 38, 36 (1973); E. J. Corey, D. Enders, M. G. Bock, Tetrahedron Lett. 1976, 7; V. Reutrakul, W. Kanghae, ibid. 1977, 1377; R. H. Wollenberg, K. F. Albizzati, R. Peries, J. Am. Chem. Soc. 99, 7365 (1977), zit. Lit.
 [2] R. A. Raphael, F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 1951, 2693; G. Gamboni, V. Theus, H. Schinz, Helv. Chim. Acta 38, 255 (1955); D. A. Thomas, W. K. Warburton, J. Chem. Soc. 1965, 2988; N. Ya. Grigorieva, A. V. Semenovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1976, 2644.
 [3] S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc. 1961, 1266.
 [4] T. M. Cresp, M. V. Sargent, P. Vogel, J. Chem. Soc. 1974, 37.
 [5] H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Paulus, W. Billmann, W. Stransky, Tetrahedron Lett. 1977, 121.

Tabelle 1. Acetale (7) und Z-α,β-ungesättigte Aldehyde (8) (Methoden A-D siehe Text).

R	(7)			(8)		
	Ausb. [%]		Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]		Z:E
<i>t</i> -C ₄ H ₉		77 B	84–85/21	47 D	86–89/78	96:4
CH ₃ (CH ₂) ₄	62 A	72 B	104/14	60 C	81–82/14	92:8
CH ₃ (CH ₂) ₇	53 A	64 B	79–81/0.04	68 C	129–131/18	86:14
CH ₃ (CH ₂) ₉		77 B	111/0.2	91 C	90–92/0.3	94:6
CH ₂ =CH (CH ₂) ₈		67 B	102–104/0.15	88 C	88/0.2	90:10
CH ₃ COO (CH ₂) ₈	70 A		137–141/0.2	87 C	127–130/0.1	97:3
C ₆ H ₅	65 A	86 B	140–142/20	94 C	49–51/0.1	95:5
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		57 B	156–158/20	87 C	88/0.5	92:8
<i>p</i> -CH ₃ O C ₆ H ₄		79 B	107/0.3	98 C	97/0.15	95:5
3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	45 A	71 B	140/0.2	88 C	[a]	87:13 [b]
2-Furyl	61 A	76 B	63/0.2	98 C	58/0.1	97:3

[a] Fp = 59–60 °C. [b] Z-Isomer durch Säulenchromatographie an Silicagel (Laufmittel Ether) als vorauslaufende Zone abtrennbar und nach Umkristallisieren aus Ligroin in reiner Form erhältlich.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Roth, Dr. M. Ettlinger
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[6] H. J. Bestmann in: Actes du 1er congrès international sur les composés phosphorés. Okt. 1977, Rabat (Marokko) S. 519ff.; J. Pure Appl. Chem. 51, 515 (1979).
 [7] F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet, J. M. Conia, Synthesis 1978, 63.