

Phasentransferkatalysierte Wittig-Reaktionen ohne Basenzusatz

Gerhard Koßmehl* und Rolf Nuck

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 10. Januar 1979

Basefree Wittig Reactions with Phase Transfer Catalysts

Ketones like trifluoroacetyl compounds — giving the haloform reaction in basic solutions — are able to react with mono or bis phosphonium fluorides without bases via Wittig reactions with very good yields. The phosphonium fluorides are prepared very easily from other phosphonium halides under phase transfer catalysis of crown ethers. The ratio of the stereoisomeric alkenes in the product and the spectra of the *trans*- respectively *trans-trans* alkenes are given.

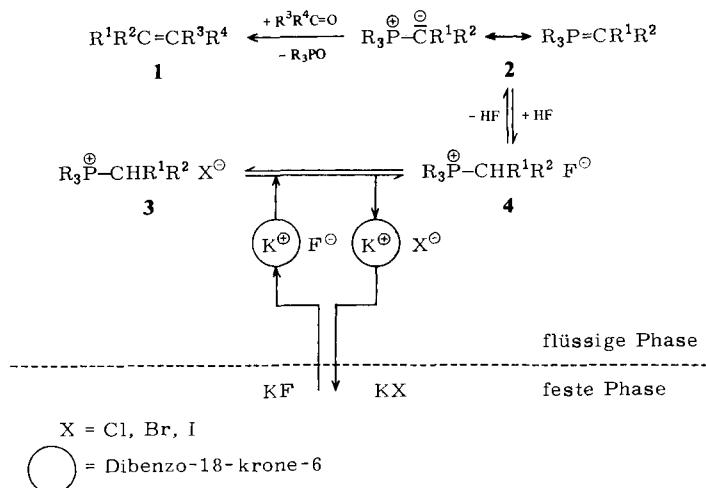
Ein bekanntes Verfahren zur Umwandlung von Carbonylverbindungen in Alkene ist die Wittig-Reaktion¹⁾. Hierbei lassen sich Phosphoniumsalze (3) durch Basen (meist Phenyllithium oder Alkalialkoholate) unter Deprotonierung in Ylide bzw. Ylene (2) überführen, die mit Carbonylverbindungen unter Bildung von Phosphanoxid zu Alkenen (1) reagieren.

Basenbedingte Konkurrenzreaktionen, auf die bereits andere Autoren hingewiesen haben^{2,3)}, gewinnen vor allem bei reaktionsträgen Ketonen an Bedeutung. Die von uns eingesetzten Trifluoracetylverbindungen weisen zwar eine erheblich stärkere Carbonylaktivität als normale Ketone auf, unterliegen jedoch im basischen Medium der konkurrierenden Haloform-Reaktion. Auswege bieten der Einsatz isolierter Ylide, die Verwendung von schwach basischen Deprotonierungsmitteln wie z. B. Ethylenoxid⁴⁾ oder der Einsatz von Phosphonium-fluoriden, die nach Schiemenz⁵⁾ aus anderen Halogeniden an einem mit Fluorid-Ionen beladenen Austauscher hergestellt werden können und die mit den entsprechenden Yliden bzw. Ylenen im Gleichgewicht stehen.

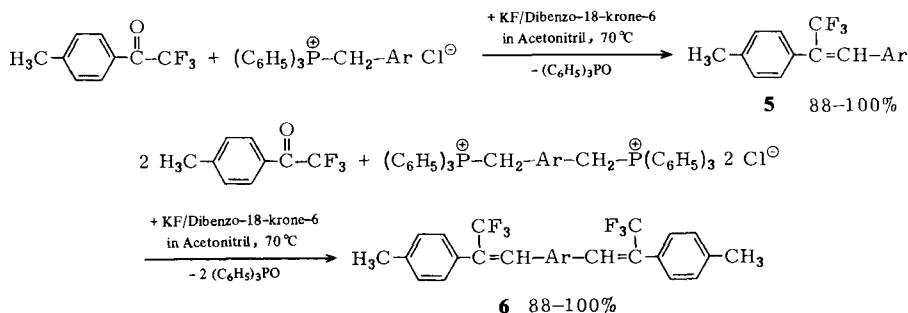
Es erschien uns erstrebenswert, bei der Reaktion von Phosphonium-fluoriden die Ionenaustauschermethode, die mit einer aufwendigen und zeitraubenden Konditionierung verbunden ist, sowie die Gefahr des vorzeitigen Zerfalls vor allem reaktiver Ylide — auslösbar durch den Wasser gehalt des Austauschers — zu umgehen.

Die von uns gefundene Methode gestattet den Einsatz von Phosphonium-halogeniden (Chlorid, Bromid oder Iodid), die in absoluten organischen Lösungsmitteln mit Dibenzo-18-krone-6 als Phasentransferkatalysator mit einem Überschuß von festem Kaliumfluorid in die Fluoride übergeführt werden. Diese gehen direkt nach ihrer Entstehung mit Carbonylverbindungen sehr schnell die Wittig-Reaktion mit durchweg guten Ausbeuten ein.

Der Mechanismus der Ylidbildung könnte so interpretiert werden: Das Fluorid-Ion wird als Gegenion zum Kalium-Ion mit Hilfe des Kronenethers aus der festen Phase in die flüssige organische Phase transferiert, wobei aus dem Phosphonium-halogenid 3 das entsprechende Phosphonium-fluorid 4 gebildet wird, das sowohl mit 3 als auch mit dem Ylid bzw. Ylen 2 im Gleichgewicht steht.



Unsere Untersuchungen mit Trifluoracetylverbindungen sind im folgenden am Beispiel des ω,ω,ω -Trifluor-p-methylacetophenons dargestellt, das mit Mono- sowie mit Bis-Wittig-Salzen umgesetzt wurde.



Tab. 1 enthält die Formeln der Di- und Triaryl-trifluormethylvinylene sowie Angaben über ihre Ausbeuten, die Stereoisomerenverhältnisse (*cis:trans* bzw. *cis-cis:cis-trans:trans-trans*; gaschromatographisch ermittelt), die Schmelzpunkte und die Elektronenspektren der *trans*- bzw. *trans-trans*-Verbindungen. Die Konstitution ist durch Elementaranalysen sowie NMR-, IR- (s. Tab. 2) und MS-Spektren belegt.

Diese Methode ist auch zur Darstellung von polymeren Arylen(trifluormethyl)vinylenen mit der Baueinheit



aus Bis(trifluoracetyl)arenen und Bis-Wittig-Salzen in guten Ausbeuten geeignet.

Experimenteller Teil

IR (KBr): Perkin-Elmer-257-Spektrometer. $^1\text{H-NMR}$: 100 MHz-Gerät der Firma Varian (Standard Tetramethylsilan). MS: Varian-Mat-Massenspektrometer CH-5-DF bei 70 eV.

Tab. 1. Konstitution und Daten der dargestellten Di- bzw. Triaryl-(trifluormethyl)vinylene vom Typ 5 bzw. 6

Verb.	Ar	Ausb. (Stereoiso- merengemisch) [%]	cis:trans- Verhältnis [%]	Schmp. [°C]	UV(trans) λ [nm] in CHCl ₃	log ε
5a		100	17:83	37.5 ^{b)}	256	4.10
5b		88	31:69	79.5 – 81.5 ^{b)}	304	4.08
5c		100	15:85	71.5 ^{b)}	263 271 289	4.03 4.05 4.07
6a		100	5:32:63 ^{a)}	127.5 – 128 ^{c)}	304	4.33
6b		88	3:25:72 ^{a)}	223.5 – 224 ^{c)}	295 362	4.17 4.05

^{a)} cis-cis:cis-trans:trans-trans. – ^{b)} Aus CH₃OH; trans-Verbindung. – ^{c)} Aus C₂H₅OH; trans-trans-Verbindung.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1 mmol Dibenzo-18-krone-6 und 200 mmol getrocknetes Kaliumfluorid wurden in 75 ml wasserfreiem Acetonitril 20 min unter Spülen mit getrocknetem Stickstoff gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 70–80 °C erwärmt und mit 10 mmol ω,ω,ω -Trifluor-p-methylacetophenon⁶⁾ und 10 mmol Mono-^{7–9)} bzw. 5 mmol Bis-Wittig-Salz^{10,11)} in 50 ml Acetonitril versetzt.

Nach zweistündigem Rühren wurde abgekühlt und von ungelösten anorganischen Bestandteilen abgesaugt. Der Rückstand wurde mehrfach mit Chloroform gewaschen und zur Prüfung auf etwaige ungelöste organische Bestandteile in Wasser aufgenommen. Das Filtrat wurde im Rotavapor bis zur Trockene eingeengt, in wenig Chloroform aufgenommen und zur Abtrennung des Triphenylphosphinoxids über eine 60-cm-Kieselgelsäule (Silica Woelm TSC) chromatographiert. Das mit der Lösungsmittelfront laufende unpolare Produkt wurde in den ersten 120 ml Eluat erhalten und zur Ausbeutebestimmung bis zur Trockene eingeengt. Anschließend wurde das Stereoisomeren-Verhältnis des Reaktionsproduktes gaschromatographisch ermittelt. Das erhaltene Isomerengemisch wurde anschließend aus Methanol bzw. Ethanol umkristallisiert, wobei, wie jeweils gaschromatographisch nachgewiesen wurde, das reine trans- bzw. trans-trans-Isomere der gewünschten Verbindung anfiel.

4-Methyl- α -(trifluormethyl)stilben (5a): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.34 (s, 3 H, CH₃), 6.94–7.24 (m, 9 H, Aryl-H; 1 H, olefin. CH). – MS (70 eV): m/e = 262 (100%, M⁺), 247 (45%, M – CH₃), 193 (73%, M – CF₃), 178 (88%, M – CF₃, – CH₃), 165 (11%).

C₁₆H₁₃F₃ (262.3) Ber. C 73.27 H 5.00 F 21.73 Gef. C 73.67 H 5.35 F 22.19

4-Methyl-4'-nitro- α -(trifluormethyl)stilben (5b): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.34 (s, 3 H, CH₃), 7.02–7.24 (m, 6 H, Aryl-H; 1 H, olefin. CH), 7.96 (d, 2 H, Aryl, ortho zu NO₂). – MS (70 eV): m/e = 307 (100%, M⁺), 292 (57%, M – CH₃), 261 (13%, M – NO₂), 260 (47%, M – NO₂, – H), 246 (88%, M – CH₃, – NO₂), 238 (12%, M – CF₃), 192 (63%, M – NO₂, – CF₃), 191 (65%, M – NO₂, – CF₃, – H), 165 (20%).

C₁₆H₁₂F₃NO₂ (307.3) Ber. C 62.54 H 3.94 F 18.55 N 4.59
Gef. C 62.70 H 4.36 F 18.56 N 4.53

Tab. 2. Einige charakteristische IR-Banden der Di- bzw. Triaryl-(trifluormethyl)vinylene

Verbin- dung	C—H-Valenz CH_3	C=C-Valenz aromat-konjugiert und Aromatenbanden	CH-Rocking — $\text{CR}_2=\text{CHR}$ —	C—F	Sonstige Banden	
						
5a	2925 w 2870 w	1648 m 1609 w 1514 m	1278 ss	1175 ss 1150 ss 1009 ss	819 m	760 s
5b	2925 w 2850 w	1655 w 1595 s	1270 ss	1175 ss 1153 ss 1125 ss	814 s	1514 ss 1345 ss } NO-Valenz
5c	2925 w 2870 w	1645 m 1605 w 1505 w	1285 ss	1177 ss 1143 ss 1105 ss —1115 ss	825 w	1425 w 1215 s } Thiophen, aromat.
6a	2920 w 2860 w	1650 w 1610 w	1275 ss	1176 ss 1160 ss 1102 ss —1114 ss	832 s	
6b	2930 w 2860 w	1645 m 1609 w 1495 s	1270 ss	1170 ss 1145 ss 1110 ss —1120 ss	820 m	2950 m 2830 w } CH-Valenz (OCH_3) 1465 C-O-Valenz 857 m

ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach

2-/4-Methyl-β-(trifluormethyl)styryl/thiophen (5c): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.42$ (s, 3H, CH_3), 6.82 – 7.38 (m, 7H, Aryl-H; 1H, olefin. CH). – MS (70 eV): $m/e = 268$ (100%, M^+), 253 (47%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 199 (33%, $\text{M} - \text{CF}_3$), 184 (51%, $\text{M} - \text{CH}_3, - \text{CF}_3$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{S}$ (268.3) Ber. C 62.67 H 4.13 F 21.24 S 11.95
Gef. C 62.92 H 4.49 F 21.50 S 12.03

1,4-Bis[4-methyl-β-(trifluormethyl)styryl]benzol (6a): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.36$ (s, 6H, CH_3), 6.82 – 7.22 (m, 12H, Aryl-H; 2H, olefin. CH). – MS (70 eV): $m/e = 446$ (100%, M^+), 431 (19%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 377 (26%, $\text{M} - \text{CF}_3$), 362 (13%, $\text{M} - \text{CH}_3, - \text{CF}_3$), 293 (13%, $\text{M} - \text{CH}_3, - 2\text{CF}_3$), 278 (9%, $\text{M} - 2\text{CH}_3, - 2\text{CF}_3$), 223 (12%, M^{2+}), 165 (8%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_6$ (446.4) Ber. C 69.95 H 4.52 F 25.53 Gef. C 70.14 H 4.61 F 26.42

1,4-Dimethoxy-2,5-bis[4-methyl-β-(trifluormethyl)styryl]benzol (6b): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.34$ (s, 6H, CH_3), 3.18 (s, 6H, OCH_3), 6.18 (s, 2H, Aryl-H, *ortho* zu OCH_3), 7.16 – 7.39 (m, 8H, Aryl-H; 2H, olefin. CH). – MS (70 eV): $m/e = 506$ (100%, M^+), 491 (5%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 422 (6%, $\text{M} - \text{CH}_3, - \text{CF}_3$), 391 (3%, $\text{M} - \text{OCH}_3, - \text{CF}_3, - \text{CH}_3$), 338 (5%, $\text{M} - 2\text{CH}_3, - 2\text{CF}_3$), 165 (4%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{O}_2$ (506.5) Ber. C 66.40 H 4.78 F 22.51 Gef. C 66.44 H 4.78 F 22.27

Literatur

- ¹⁾ U. Schöllkopf, Angew. Chem. **71**, 260 (1959).
- ²⁾ A. K. Sen Gupta, Tetrahedron Lett. **1968**, 5205.
- ³⁾ A. K. Sen Gupta und D. A. Mitchard, Tetrahedron Lett. **1968**, 5207.
- ⁴⁾ J. Buddrus, Chem. Ber. **107**, 2050 (1974).
- ⁵⁾ G. P. Schiemenz, J. Becker und J. Stöckigt, Chem. Ber. **103**, 2077 (1970).
- ⁶⁾ K. Klaubunde und D. Burton, J. Am. Chem. Soc. **94**, 820 (1972).
- ⁷⁾ K. Friedrich und H. G. Hennig, Chem. Ber. **92**, 2756 (1959).
- ⁸⁾ G. Kossmehl, M. Härtel und G. Manecke, Makromol. Chem. **131**, 15 (1970).
- ⁹⁾ G. Wittig und H. Haag, Chem. Ber. **88**, 1654 (1955).
- ¹⁰⁾ T. W. Campbell und R. N. McDonald, J. Org. Chem. **24**, 1246 (1959).
- ¹¹⁾ T. Nakaya und M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1547 (1966).

[3/79]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979 – Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenbeitrag: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in einer von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photostat, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hembsbach/Bergstr.