

Entstehung von P-Ylid aus Triphenylphosphin und Acrylsäurederivaten

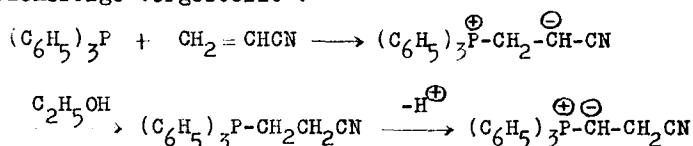
Von

Ryohei ODA, Toshihiko KAWABATA und Shigeo TANIMOTO

Institut für Synthetische Chemie, Kyoto Universität, Japan

(Received 24 April 1964)

C. C. Price⁽¹⁾ hat vor kurzem über die Darstellung von Acrylnitril-hexamer durch Behandlung von Acrylnitril mit Triphenylphosphin berichtet, und die folgende initiale Reaktionsfolge vorgestellt :



Acrylnitril-hexamer

Die Verfasser haben übergelegt, dass diese Zwischenstufe dem P-Ylid von der Wittig Reaktion entspricht und deshalb bei Gegenwart von geeigneten P-ylidphilen Komponenten eigentliche Wittig Reaktion stattfinden soll. Diese Vermutung wurde wirklich bestätigt und die erzielte Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle I.

Nr.	Acrylderivate	Aldehyd od. Keton	Zugefügtes Alkohol	Temp. (°C)	Reaktions- dauer (Std.)	Ausbeute (%)
1.	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	90	2	9
2.	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	110	8	23
3.	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	135	8	10
4.	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	135	8	28
5.	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	n- $\text{C}_6\text{H}_1\text{OH}$	135	9	45
6.	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Cyclohexanon	n- $\text{C}_6\text{H}_1\text{OH}$	150	14	Keine Reaktion findet statt
7.	Diethyl maleat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	n- $\text{C}_6\text{H}_1\text{OH}$	175	8	16
8.	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	n- $\text{C}_6\text{H}_1\text{OH}$	135	8.5	Keine Reaktion findet statt
9.	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	n- $\text{C}_6\text{H}_1\text{OH}$	175	21	

bezogen auf zugefügten Acrylnitril

Eine typische Versuchsbedingung ist wie folgt :

Triphenylphosphin(40g) und Benzaldehyd(16g) wurden gemischt und unter Stickstoffstrom auf 120~130° erhitzt. Unter lebhaftem Rühren ein Gemisch von Acrylnitril(8g) und Äthanol(2.5 cc) wurde langsam zugefügt und bei 140° 6 Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung zur Wasserdampfdestillation unterworfen, dann der Rückstand unter Vakuum fraktioniert. 5g Styrylacetonitril wurde erhalten (Ausbeute : 23%). Nach Umkrystallisation aus Petroläther zeigte es Schmelzpunkt 59~60°(Lit. 59~60°). Die elementaren Analyse stimmen gut mit den berechneten überein und dessen IR Spektrum entspricht gut der Struktur.

Im Falle von Diäthyl Maleat wurde das Reaktionsprodukt nach der Verseifung als γ -Phenylitakonsäure identifiziert.

C. C. Price nehmst an, dass das zugefügt Alkohol den Proton zu dem zuerst entstandenen Betain gibt und dann wieder den Proton aus dem α -Methylen abzieht. Um zu prufen, ob diese Rolle von Alkohol in unserem Falle unbedingt notwendig ist oder nicht, haben die Verfasser einige Versuche, in den absichtlich ein Protondonator oder Protonacceptor zugefügt bzw kein Alkohol zugefügt wurden, durchgeführt. Wie man aus den folgenden Resultate ersehen kann, spielt die zugefügten Substanzen keine Rolle und deshalb kann man schliessen, dass die Proton-Verschiebung von dem Betain zum P-Ylid direkt stattfindet.

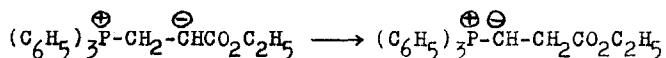


Tabelle II

Zugefügte Substanz	temp. (°C)	Reaktionsdauer (Std.)	Ausbeute des Styrylacrylates (%)	Zurückerhaltenes Acrylates (%)	Benzaldehyd (%)
Benzoesäure	135	9	37	14	25
Chinolin	135	9	40	20	49
—	135	9	38	26	42
—	135	18.5	57	16	32
n-C ₆ H ₁₃ OH	135	9	45	—	—

$(C_6H_5)_3P$ 13.1g, C_6H_5CHO 5.3g, Acrylsäure äthylester 5.0g
+ zugefügte Substanz 0.5g

Weiter haben die Verfasser mit einigen p-substituierten Benzaldehyden die Versuche durchgeführt und die folgenden Resultate erzielt.

Aus diesen Resultaten kann man ersehen, dass die elektronegative Substituent diese Reaktion beschleunigt, im Gegenteil die elektropositive Substituent die Reaktion verlangsamt und diese Resultate stimmen mit der üblichen Wittig Reaktion überein.

Literatur

- (1) C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., 84, 489 (1962)

Tabelle III.

Acrylsäure- derivate	p-subst. Benzaldehyd	temp. (°C)	Reaktions- dauer (Std.)	Produkte	Ausbeute (%)
$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	p-CH β - p-Cl-	135	9	$\text{p-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	8
"	Benzaldehyd	135	9	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	55
$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	"	140	8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CN}$	21
$\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$	p-Cl-	135	8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CONH}_2$	15
"	p-CH β -	145	8	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{CHCONH}_2$	17
"	p-CH β -	140	6.5	$\text{p-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{CHCOMNH}_2$	5
Diäthyl Maleat	p-Cl-	170	14	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{C} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	41