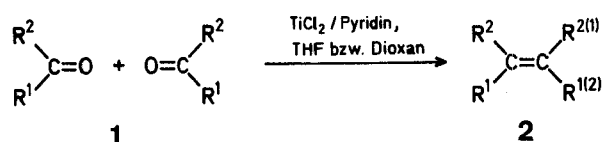


Synthese tetrasubstituierter Ethylene durch reduktive Kupplung von Ketonen mittels Titan(II)-salzen. Zur Anwendung der Methode

Dieter LENOIR

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstraße 21, D-8000 München 2

Nachdem kürzlich die durch Titan(II)-salze bewirkte reduktive Kupplung von Aldehyden und Ketonen von zwei Arbeitsgruppen beschrieben wurde¹, ist diese Reaktion mehrfach zur Synthese von Pinakolen und Alkenen angewendet worden². Veranlaßt durch unser Interesse an Nachweis und Eigenschaften sterisch gehinderter Olefine³ haben wir die Möglichkeit untersucht, mittels dieser Methode durch sperrige Alkyl-Gruppen substituierte Ethylene herzustellen⁴. Die Methode wurde von uns modifiziert (Verwendung von TiCl_4/Zn in Gegenwart von Pyridin) und ihre Anwendbarkeit an acht repräsentativen Ketonen aus der offenkettig-aliphatischen und cycloaliphatischen Reihe untersucht.



Die hier beschriebene Reaktion stellt eine präparativ brauchbare Methode zur Synthese symmetrisch alkyl- bzw. cycloalkyl-substituierter Ethylene dar. Die bisher berichteten Ver-

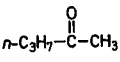
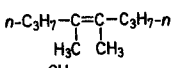
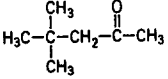
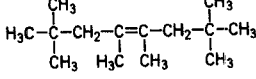
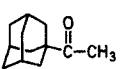
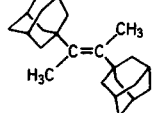
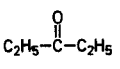
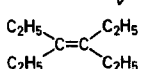

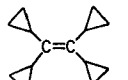
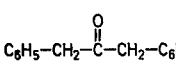
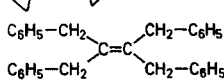

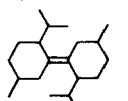

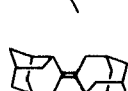
fahren zur Herstellung der Alkene **2d**⁵, **2e**⁶ und **2f**⁷ sind wesentlich aufwendiger und können wegen der guten Zugänglichkeit der Reagenzien bei der Titan(II)-Methode mit dieser nicht konkurrieren. Die Synthese der noch nicht beschriebenen Alkene **2a**, **b**, **c**, **g**, **h** zeigt deutlich die allgemeine Anwendbarkeit der Methode.

Die sogenannte McMurry-Methode [Ti(II)-salz aus $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$]² ergibt nach unserer Erfahrung keine wesentlich höheren Ausbeuten an Alken. Das von uns verwendete, im Vergleich zu Titan(III)-chlorid preiswertere Titan(IV)-chlorid hat außerdem den Vorteil, daß es sich von den Produkten seiner partiellen Hydrolyse durch Destillation leicht reinigen läßt. Die Reaktion führt nur dann zu optimalen Ausbeuten, wenn das Titan-salz absolut wasserfrei ist.

Die relativ niedrige Ausbeute an den Alkenen **2c**, **e**, **f**, **g**, **h** wird durch die konkurrierende Bildung von sekundärem Alkohol verursacht, der sich bei der Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Ether (4 + 1) eluieren und isolieren läßt. Bei sterisch zu stark gehinderten Ketonen wie Di-*t*-butyl-keton kann mittels der Titan(II)-Methode keine reduktive C-C-Kupplung erreichen; man beobachtet ausschließlich Reduktion der Carbonyl-Gruppe zur sekundären alkoholischen Gruppe⁴.

Die Stereoselektivität der Reaktion ist nicht sehr ausgeprägt, falls sich die entstehenden *cis*- und *trans*-Alkene in ihrem Energie-Inhalt nicht hinreichend unterscheiden. Für die unsymmetrischen Alkene **2a**, **2b** und **2g** findet man laut gaschromatographischer Analyse ein Isomeren-Verhältnis von ~1:3, 1:4, bzw. 1:3 (die Hauptmenge ist jeweils wahr-

Tabelle 1. Tetrasubstituierte Ethylene (2) aus Ketonen (1) mittels Titan(IV)-chlorid/Zink/Pyridin

1	2	Reaktionszeit, Solvens	Ausbeute [%]	F. bzw. Kp.	Summenformel ^a (Mol.-Gew.)
a 		20 h, Dioxan	61	Kp: 28-30°/11 torr	C ₁₀ H ₂₀ (140.3)
b 		20 h, THF	48	Kp: 85-88°/10 torr	C ₁₄ H ₂₈ (196.4)
c 		3 d, THF	15	F: 228-230° (Chloroform)	C ₂₄ H ₃₈ (326.6)
d 		20 h, THF	62	Kp: 42-44°/10 torr ^b	
e 		20 h, THF	25	Kp: 70-72°/0.5 torr	C ₁₄ H ₂₀ (188.3)
f 		20 h, THF	80	F: 119-120° (aus Pentan) ^c	
g 		20 h, THF	51	Kp: 80-82°/0.7 torr	C ₂₀ H ₃₆ (276.5)
h 		18 h, THF	45	F: 226-232° (aus Pentan)	C ₂₀ H ₂₈ (268.4)

^a Die Mikroanalysen der neuen Verbindungen zeigten die folgenden maximalen Fehler: C, ±0.08%; H, ±0.04%. Für die Analysen wurden die flüssigen Produkte von Natrium abdestilliert.

^b Lit.⁵, Kp: 158.1°/758 torr.

^c Lit.⁷, F: 119.5-120.5°.

Tabelle 2. Spektrale Daten der Alkene 2

2	M.S. (70 eV) <i>m/e</i> (rel. Intensität)	I.R. (Film bzw. KBr) ν_{\max} [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (CCl ₃ /TMS) δ [ppm]
a	140 (81), 112 (6), 111 (7), 89 (75), 97 (98), 83 (18), 79 (6), 77 (6), 70 (55), 69 (100), 67 (20), 57 (14), 56 (16), 55 (100), 53 (17), 43 (31), 41 (97)	2960, 2935, 2875, 1465, 1455, 1378, 1155, 1090, 740	0.89 (t, <i>J</i> = 7 Hz); 1.33 (m); 1.65 (s); 2.03 (t, <i>J</i> = 7 Hz)
b	196 (19), 140 (20), 123 (10), 121 (8), 85 (7), 84 (100), 83 (97), 81 (9), 69 (10), 67 (7), 57 (15), 55 (7), 41 (21)	2960, 2910, 2875, 1480, 1460, 1395, 1380, 1368, 1240, 1205	0.92 (<i>cis</i>), 0.92 (<i>trans</i>); 1.68 (<i>cis</i>), 1.73 (<i>trans</i>); 2.06 (<i>cis</i> und <i>trans</i>)
c	324 (10), 264 (9), 219 (55), 181 (5), 169 (10), 150 (5), 136 (13), 135 (94), 131 (77), 119 (30), 114 (10), 107 (8), 100 (42), 93 (23), 79 (20), 69 (100), 55 (14), 41 (19)	3060, 2900, 2840, 1440, 1340, 1095, 1070, 1020, 810	1.7, 1.93 (breite Signale)
d	140 (18), 111 (75), 83 (12), 69 (100), 55 (100), 43 (6), 41 (24), 39 (6)	2950, 2930, 2860, 1455, 1370, 1270, 1145, 1070, 1050, 1030, 910, 855, 788, 768	0.96 (t, <i>J</i> = 7 Hz); 2.03 (q, <i>J</i> = 7 Hz)
e	190 (3), 188 (3), 160 (21), 147 (18), 145 (27), 134 (39), 133 (12), 131 (28), 119 (38), 117 (40), 115 (16), 105 (47), 103 (10), 95 (11), 93 (22), 92 (14), 91 (100), 81 (40), 79 (61), 77 (31), 67 (29), 65 (19), 55 (23), 53 (21), 51 (16), 44 (15), 43 (11), 41 (67), 39 (47)	3080 ^a , 3000, 2960, 2925, 2870, 1455, 1435, 1375, 1255, 1170, 1100, 1045, 1018 ^a , 970, 900, 820	0.40 0.75 (m, 12H); 0.93, 1.35 (m, 4H, <i>J</i> = 7 Hz)
f	389 (19), 388 (55), 297 (44), 220 (13), 218 (10), 208 (22), 207 (100), 206 (15), 193 (31), 181 (32), 179 (12), 178 (25), 167 (25), 141 (26), 129 (55), 128 (16), 117 (61), 116 (23), 115 (47), 92 (82), 77 (12), 65 (25)	3075, 3050, 3020, 2910, 2850, 1595, 1485, 1445, 1245, 1070, 1025, 905, 745, 700	3.52 (s, 2H, CH ₂); 7.25 (s, H _{arom})
g	276 (25), 274 (6), 235 (21), 234 (100), 232 (19), 177 (41), 163 (35), 149 (15), 137 (55), 135 (12), 124 (16), 123 (98), 121 (13), 109 (91), 107 (15), 105 (20), 97 (20), 95 (86), 93 (26), 91 (27), 83 (17), 81 (51), 79 (13), 69 (30), 67 (16), 55 (27), 43 (17), 41 (26)	2950, 2920, 2860, 1450, 1380, 1365, 1220, 1160, 1090, 1020, 970	1.1, 2.7, 0.93 (d, breit, CH ₃ , <i>J</i> = 7 Hz)
h		2910, 2850, 1450, 1350, 1330, 1250, 1095, 1065, 975, 800	1.2, 2.4 (breite Signalgruppen)

^a Lit.⁶: 3080 bzw. 1020 cm⁻¹.

scheinlich das stabilere *trans*-Isomere). Das Produkt **2h** ist aufgrund seines ¹³C-N.M.R.-Spektrums ein Gemisch von mindestens zwei Isomeren. Das Alken **2e** ist stereochemisch einheitlich; ähnlich wie bei dem analog substituierten, durch reduktive Kupplung von *t*-Butyl-methyl-ke-ton erhaltenen 2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3-hexen⁴ ordnen wir aus energetischen Gründen der Verbindung **2c** die *trans*-Konfiguration zu.

Reduktive Kupplung von Ketonen zu Alkenen; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Unter Rühren und Eiskühlung läßt man im Stickstoff-Strom reines Titan(IV)-chlorid (14.2 g, 8.2 ml, 75 mmol) zu absolutem Tetrahydrofuran oder Dioxan (200 ml) tropfen. Anschließend gibt man Zinkstaub (10 g, 150 mg-atom) in kleinen Portionen zu, welcher sich infolge Bildung von Titan(II)-salz schwarz färbt. Dann wird Pyridin (5 ml) zugegeben und danach eine Lösung des Ketons (70 mmol) in Tetrahydrofuran bzw. Dioxan (20 ml). Das Gemisch wird unter Rühren am Rückfluß erhitzt (Zeit siehe Tabelle 1). Nach dem Abkühlen läßt man zu der Suspension eine 10%ige Lösung von Kaliumcarbonat (150 ml) tropfen. Das Gemisch wird mit Ether oder Pentan extrahiert (5 × 50 ml). Der Extrakt wird zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel (Merck 60, 0.2–0.6 mm; 60 g) mit Pentan chromatographiert. Das Alken befindet sich in der 1. Fraktion (150 ml). Es wird zur weiteren Reinigung umkristallisiert (**2c** aus Chloroform, **2f** und **2h** aus Pentan) oder destilliert.

Herrn R. Frank und Frl. H. Müller sei für experimentelle Mitarbeit gedankt.

Eingang: 2. März 1977

- S. Tyrlik, I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147. T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041.
- J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4708 (1974). R. F. Langler, T. T. Tidwell, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 777. D. S. Bomse, T. H. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 781. H. Wynberg, K. Lammertsma, L. A. Hulshoff, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3749. G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, G. Liang, *Synthesis* **1976**, 318. E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **41**, 896 (1976). A. J. Baumstark, E. J. H. Bechera, M. J. Semigran, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3265. P. D. Mollere, K. N. Hauk, D. S. Bomse, T. H. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4732 (1976).
- D. Lenoir, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4049. D. Lenoir, J. Firl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1467.
- D. Lenoir, O. Ermer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- H. Koch, F. Hilberath, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73**, 1171 (1940).
- A. Nierth, H. M. Ensslin, M. Hanack, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **733**, 187 (1970).
- H. A. Staab, H. A. Kurmeier, *Chem. Ber.* **101**, 2697 (1968).