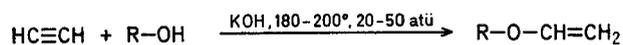


Eine neue Synthese von Vinyläthern

Henri CHRISTOL, Henri-Jean CRISTAU, Mohamed SOLEIMAN

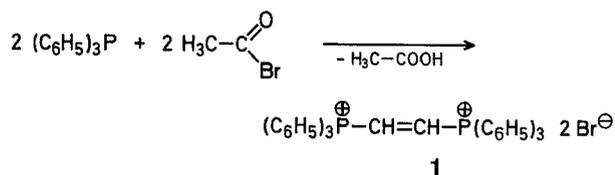
Laboratoire de Chimie Organique ENSCM, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34075 Montpellier Cedex, France

Zur Zeit stellt die direkte Vinylierung mittels Alkynen den wichtigsten Zugang zu Vinyläthern aus Alkoholen bzw. Phenolen dar. Diese bereits 1887 von Favorskii¹ entdeckte Synthese wurde von Reppe² hauptsächlich mit Acetylen weiterentwickelt.

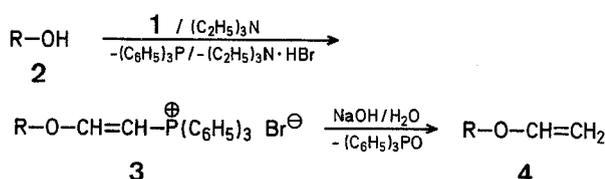


Wegen der Reaktionsbedingungen ist dieses Verfahren vor allem für die Industrie geeignet; dies geht auch aus der umfangreichen Patentliteratur hervor.

Wir berichten hier über eine neue Methode zur Vinylierung von Alkoholen und Phenolen, die sich bei unseren Untersuchungen über die Herstellung³ und die alkalische Hydrolyse⁴ von hetero-substituierten Vinylphosphonium-salzen ergab. Die Methode arbeitet unter milden Bedingungen, bei normaler Temperatur und normalem Druck; sie eignet sich also besonders für empfindliche Strukturen und für die Anwendung im Laboratorium. Außerdem verwendet sie nur leicht zugängliche Reagenzien: die Ausgangsverbindung, das Phosphoniumsalz **1**, wird durch einfache Acylierung⁵ von Triphenylphosphin quantitativ erhalten.



Alkohole (**2**) werden durch das Salz **1** nach dem folgenden Schema vinyliert:

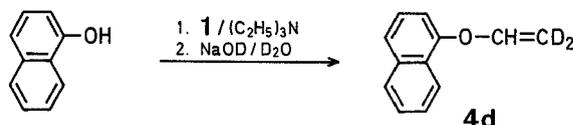


R = Alkyl, Aryl

Zur Synthese des Vinyl-äthers **4** ist die Reinigung des Phosphonium-salzes **3** nicht notwendig; die zweite Stufe kann auch mit dem rohen Phosphonium-salz **3** durchgeführt werden. (Methode B).

Die Hydrolyse des Phosphonium-salzes **3** wird für Alkohole als Ausgangsstoffe (R = Alkyl) in homogenem Medium (Wasser/Äthanol, Methode C) und für Phenole (R = Aryl) in heterogenem Medium (Wasser/Benzol, Methoden A und B) durchgeführt. Im Fall R = Alkyl würden bei der Hydrolyse in heterogenem Medium (Methoden A und B) Benzol und Vinylphosphin-oxid entstehen⁴.

Mittels der hier beschriebenen Methode können in glatter Reaktion auch β,β -Dideuterovinyl-äther hergestellt werden, wenn man die alkalische Hydrolyse unter Verwendung von D_2O durchführt. Diese schon früher⁴ im Zusammenhang mit der Bildung von Vinyloxybenzol erwähnte Reaktion wurde jetzt auf die Synthese des 1-Vinyloxynaphthalins- β,β - d_2 (**4d**) angewandt.



2-Alkoxyvinyl- bzw. 2-Aryloxyvinyltriphenylphosphonium-bromide (**3**); allgemeine Herstellungsvorschrift:

Zu einer Lösung von 1,2-Vinyl-bis[triphenylphosphonium]-dibromid⁵ (**1**; 7.4 g, 10.0 mmol)⁶ und wasserfreier Hydroxy-Verbindung **2** (10 mmol) in absolutem Chloroform (50 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Triäthylamin (1.11 g, 11.0 mmol) in absolutem Chloroform (10 ml) tropfen und kocht das Gemisch dann 15 h unter Rückfluß. Anschließend wird filtriert, das Filtrat mit 0.2 N Bromwasserstoffsäure und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird mit Äther (300 ml) verrührt und das Phosphonium-salz **3** entweder durch Dekantieren isoliert oder abgesaugt und dann gegebenenfalls umkristallisiert (normalerweise aus Chloroform/Äthylacetat).

Alkalische Hydrolyse der Phosphonium-salze **3**:

Methoden A und B: Das umkristallisierte (A) oder rohe (B) Phosphonium-salz **3** wird in ein Gemisch von wäßriger 5 N Natronlauge (40 ml, 0.2 mol) und Benzol (60 ml) gegeben. Das Gemisch wird 4 h gekocht. Anschließend wird die wäßrige Phase abgetrennt und mit Benzol extrahiert. Die gesamte benzolische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und dann eingengt. Der Rückstand wird an einer Säule mit Aluminiumoxid (Brockmann, 150 g) chromatographiert und der Vinyläther **4** mit Hexan/Benzol (4:1) eluiert [Leicht flüchtige Vinyl-äther (z. B. **4**, R = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$) werden mit Pentan/Äthyläther eluiert].

Methode C: Das Phosphonium-salz **3** wird in einer Lösung von 4 N Natronlauge (50 ml) in 75%igem Äthanol gelöst. Das Gemisch wird 4 h gekocht und dann eingengt. Der Rückstand

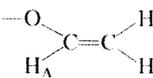
Tabelle 1. Vinyl-äther (**4**) aus Alkoholen bzw. Phenolen (**2**) und 1,2-Vinyl-bis[triphenylphosphonium]-dibromid (**1**)

R	Methode	Ausbeute [%]		F bzw. Kp	Summenformel ^a
		Hydrolyse	Gesamt		
	B	—	76	156° / 760 torr	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ (120.2)
	A	87	69	34°	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ (170.2)
	A	81	65	32°	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ (170.2)
	D	81	65	—	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{D}_2\text{O}^b$ (172.2)
	B	—	50	84°	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (226.3)
	B	—	52	147-149° / 1 torr	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (280.4)
	C	56	—	88-90° / 25 torr	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ (134.2)

^a Die Ergebnisse der Elementaranalyse (C, H) stimmen zufriedenstellend mit den berechneten Werten überein.

^b Die Verbrennung von 4.231 mg der Verbindung **4d** ergibt 2.278 mg Wasser ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$, ber. 2.262 mg).

Tabelle 2. Spektrometrische Daten der Verbindungen 4

Verbindung	I.R. (CCl ₄ , CS ₂) ν [cm ⁻¹]			H-N.M.R. (CCl ₄) δ [ppm] und J [Hz]					
	C=C	(C=C)-O-	-CH=CH ₂	δ_A	δ_B	δ_C	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}
4a	1640, 1622	1230, 1212, 1165, 1155, 1146	958, 942	6.55	4.67	4.31	14.0	6.0	1.5
4b	1643, 1618	1230, 1215, 1174, 1145	983, 945	6.69	4.77	4.42	13.6	6.0	1.6
4c	1637	1256, 1227, 1172, 1153, 1142	945	6.72	4.83	4.45	14.0	6.0	1.6
4d	1630	1245, 1232, 1210, 1178, 1145	960	6.65 ^a					
4e	1640, 1622	1220, 1203, 1162, 1148	962	6.53	4.60	4.30	14.0	6.4	1.4
4f	1644, 1625	1235, 1178, 1152	966, 948	6.53	4.63	4.28	14.0	6.0	1.4
4g				6.49	4.20	3.98	14.0	6.8	2.0

^a $\frac{1}{2}\Delta\nu=6$ Hz.

wird in einem Gemisch von Wasser (40 ml) und Benzol (60 ml) gelöst und dann wie bei den Methoden A und B weiterbehandelt. Methode D: Man verfährt wie bei den Methoden A und B, verwendet jedoch eine aus Natrium und D₂O hergestellte Natronlauge.

Eingang: 22. Juli 1975

¹ A. E. Favorskii, *Zhur. Russ. Fiz.-Khim. Obshch.* **19**, 414 (1887); **20**, 418 (1888).

Vgl. auch M. F. Shostakovskii, E. P. Gracheva, N. K. Kulbovskaya, *Russ. Chem. Rev.* **30**, 207 (1961).

² W. Reppe, et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **601**, 81 (1956).

³ H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Joubert, M. Soleiman, *C. R. Acad. Sci. (Paris) [C]* **279**, 167 (1974).

⁴ H. Christol, H. J. Cristau, M. Soleiman, *Bull. Soc. Chim. France*, im Druck.

⁵ H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Joubert, *Bull. Soc. Chim. France* **1974**, 1421.

⁶ Das Phosphonium-salz **1** kristallisiert mit ~ 0.25 mol Chloroform; dies ist in der angegebenen Menge berücksichtigt.