

## Doppelt metalliertes Methanol. Alkohol-d<sup>1</sup>- und -d<sup>3</sup>-Reagenzien<sup>1,2)</sup>

Norbert Meyer und Dieter Seebach\*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich

Eingegangen am 2. Juli 1979

Das nucleophile Pendant zum elektrophilen Hydroxymethylierungsmittel **B**, dem protonierten Formaldehyd, ist das fiktive Methanolat-Tautomere **A**, R = H. Es werden Versuche zur Erzeugung des doppelt metallierten Methanols **C** (= Formaldehyd-Ketyl dianion-Derivat) und dessen Verwendung als Methanol-d<sup>1</sup>-Reagenz beschrieben. Durch Umsetzung des stannylierten Methanols **1** mit zwei Äquivalenten Butyllithium erhält man ein pentanlösliches Reagenz, welches elektrophile Zentren in mäßigen Ausbeuten hydroxymethyliert (Umpolung der Formaldehydreaktivität), Gl. (1) und Tab. 3. Isolierungsversuche, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Messungen sowie sorgfältige Produktanalyse der Reaktion mit Benzaldehyd (Schema 1 und Tab. 2) stützen die Hypothese, daß das erzeugte Reagenz nicht das freie Lithium-lithiomethanolat (**2**), sondern ein Sn-Derivat, z. B. **9** in Gl. (2) sein dürfte. – Das ebenfalls durch Sn/Li-Transmetallierung erzeugte *O*-Silylderivat **18** [= **A**, R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] läßt sich wegen zu schneller Wittig-Umlagerung (→ **19** → **20**) nicht extern mit Elektrophilen abfangen, während die leicht zugänglichen Dilithiumderivate **21a** und **23a** als direkte Propanol- bzw. Allylalkohol-d<sup>3</sup>-Reagenzien fungieren.

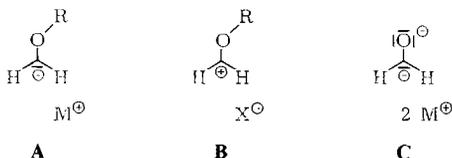
### Doubly Metalated Methanol. – Alcohol d<sup>1</sup>- and d<sup>3</sup>-Reagents<sup>1,2)</sup>

The nucleophilic counterpart of the electrophilic hydroxymethylating protonated formaldehyde **B** is the hypothetical tautomer **A**, R = H, of methoxide. Experiments are described in which the generation of doubly metalated methanol **C** (= formaldehyde ketyl dianion) and its use as methanol d<sup>1</sup>-reagent are attempted. Treatment of stannylated methanol **1** with two equivalents of butyllithium furnishes a pentane-soluble reagent which hydroxymethylates electrophilic centers in moderate yields (umpolung of the formaldehyde a<sup>1</sup>-reactivity), see eq. (1) and table 3. Attempted isolation, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR measurements, and careful product analysis of the reaction with benzaldehyde (scheme 1 and table 2) support the view that the new reagent is actually not free lithium lithio-methoxide (**2**) but a tin derivative, see for instance **9** in eq. (2). – The *O*-silylated derivative **18** (= **A**, R = SiMe<sub>3</sub>) is likewise generated by Sn-Li-transmetallation, but cannot be trapped externally by electrophiles due to rapid Wittig rearrangement (→ **19** → **20**). The readily accessible dilithio derivatives **21a** and **23a** can be employed as direct propanol and allyl alcohol d<sup>3</sup>-reagents, respectively.

Sauerstoff- und stickstofffunktionalisierte Kohlenstoffgerüste zeigen normalerweise a<sup>1</sup>-, d<sup>2</sup>- und a<sup>3</sup>-Reaktivität<sup>3)</sup>. Darum sind z. B. elektrophile Hydroxymethylierungen mit Formaldehyd gängige synthetische Operationen in der organischen Synthese<sup>4)</sup>. Nucleophile Hydroxymethylierungen hingegen sind bisher nur auf Umwegen durchführbar<sup>5)</sup>. Wir suchten darum nach Verfahren zur Erzeugung eines Methanol-d<sup>1</sup>-Reagenzes **A**, dem umgepolten Analogon zum Hydroxymethylierungsmittel **B**, einer Zwischenstufe der *Prins*-Reaktion<sup>6)</sup>.

Viele Beispiele in der Literatur belegen, daß in Ethern die Acidität der Wasserstoffatome am sauerstoffbenachbarten Kohlenstoff ausreicht, um eine Deprotonierung mit starken Basen zu erzielen<sup>7)</sup>. Die so erhaltenen metallorganischen Verbindungen sind jedoch nur bei Anwesenheit

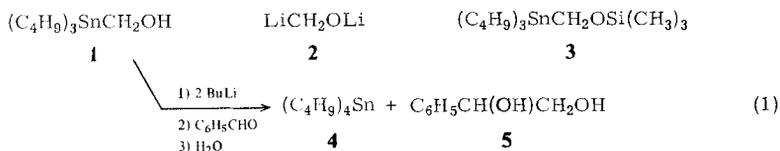
anionstabilisierender Substituenten als  $d^1$ -Reagenzien zu verwenden, anderenfalls erfahren sie  $\alpha$ -Eliminierung<sup>8a)</sup> oder Wittig-Umlagerung<sup>8b)</sup> zu den stabileren Alkoholaten. Diese unerwünschte Reaktion ließe sich vermeiden, wenn doppelt metallierte Alkohole (am Sauerstoff und am  $\alpha$ -Kohlenstoff, s. z. B. C) zur Verfügung stünden, was auch den Vorteil hätte, daß man nach deren Umsetzung mit Elektrophilen freie Alkohole erhält, und keine Gefahr bestünde, daß beim Abspalten von OR-Schutzgruppen Sextett-Umlagerungen eintreten. Eine Patentschrift<sup>9)</sup> enthält zwar Vorschriften zur Herstellung solcher Spezies, die Nacharbeitung unter normalen Laboratoriumsbedingungen gelang uns jedoch nicht.



### A. Umsetzung von (Tributylstannyl)methanol (1) mit zwei Äquivalenten Butyllithium

Da Transmetallierungsreaktionen meist viel schneller ablaufen als die entsprechenden Protonabstraktionen, schien diese Methode zur Herstellung  $\alpha$ -heteroatomsubstituierter metallorganischer Verbindungen besonders geeignet. Durch Zinn/Lithium-Austausch konnten von Schöllkopf<sup>10)</sup> und Peterson<sup>11)</sup> z. B.  $\alpha$ -lithiierte Ether bzw. Amine gewonnen werden.

(Tributylstannyl)methanol (1) sollte darum ein geeigneter Vorläufer für doppelt metalliertes Methanol 2 sein. Es läßt sich aus Tributylstannylmagnesiumchlorid und monomeren Formaldehyd herzustellen<sup>12)</sup> und kann gut gereinigt unter Inertgas bei  $-20^\circ\text{C}$  einige Wochen gelagert werden. Langsam – schon bei geringer Verunreinigung sehr viel schneller – treten jedoch Trübung und Zersetzung ein. Der Trimethylsilylether 3 von 1 ist hingegen stabil.



Gibt man zu einer bei  $-20^\circ\text{C}$  gerührten ca. 0.17 M Lösung von (Tributylstannyl)methanol (1) in Pentan zwei Äquivalente Butyllithium und läßt bei Raumtemperatur weiterreagieren, so zeigen hydrolysierte Proben, daß nach 6 Stunden kein Edukt mehr im Gemisch vorhanden und annähernd quantitativ Tetrabutylzinn (4) entstanden ist.

Auch beim Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  bleibt die Metallierungsmischung überraschenderweise<sup>13)</sup> klar und leicht rührbar, bei höherer Konzentration tritt allerdings Trübung ein, und es entsteht ein geleeartiger hellgrauer Niederschlag, der sich aber nicht absetzt.

Das im Reaktionsgemisch vorhandene Methanol- $d^1$ -Reagenz setzt sich nach Gl. (1) mit Benzaldehyd zu 1-Phenyl-1,2-ethandiol (5) um. Die unter verschiedenen Metallierungsbedingungen erreichten optimalen Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zugewetztes Kalium-*tert*-butylat oder Magnesiumdibromid-etherat nehmen keinen erkennbaren Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Tab. 1. Metallierungsbedingungen bei der Umsetzung nach Gl. (1)

Metallierungsbedingungen			Ausb. an <b>5</b> [%]
Pentan	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	20°C, 6 h	65
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	-40°C, 2,5 h	45
Diethylether	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	-30°C, 3,5 h	45
Pentan/TMEDA	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	20°C, 2 h	50
Pentan/HMPTA	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	0°C, 3 h	35
Pentan	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CLi	20°C, 2 h	48

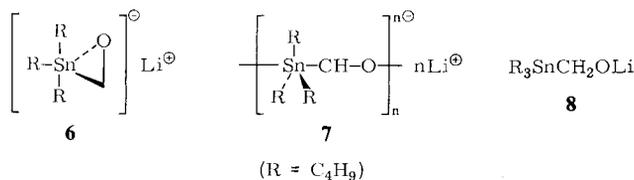
## B. Versuche zur Isolierung von **2**

Aus der in Pentan hergestellten Metallierungsmischung erhielt man ein unlösliches Pulver, das in Pentan-Suspension mit Benzaldehyd umgesetzt wurde. Neben sehr wenig Glycol **5** (der Anteil nimmt mit zunehmender Menge eluierten Tetrabutylzinn ab, s. exp. Teil) isolierte man 1-Phenylpentanol, unumgesetzten Benzaldehyd sowie dessen Cannizzarprodukte, Benzylalkohol und Benzoesäure. Freies Butyllithium war in der Reaktionsmischung nach 6 Stunden nicht mehr nachweisbar. **2** scheint nach Entfernen von Tetrabutylzinn nicht stabil zu sein. Dieses Ergebnis stützte den Verdacht, daß **2** in irgendeiner Weise an Tetrabutylzinn gebunden vorliegt, was auch die gute Löslichkeit des Reagenzes erklären könnte. Andererseits könnte die Irreversibilität des Ausflockens beim Aufkonzentrieren der Reaktionsmischung aber auch auf das Vorliegen einer sehr feinen Suspension schließen lassen, obwohl ein Tyndall-Effekt nicht zu beobachten war.

## C. Versuche zur Aufklärung der Reaktion von **1** mit Butyllithium

### NMR-spektroskopische Befunde

Nach Zugabe des ersten Äquivalents Butyllithium zur Lösung von **1** in Pentan änderte sich die chemische Verschiebung des  $\alpha$ -Sauerstoffkohlenstoffatoms im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur unwesentlich (von 53,6 auf 54,5 ppm), die Kopplungskonstanten zwischen diesem Kohlenstoffatom und <sup>117/119</sup>Sn vergrößerten sich aber deutlich (von 380 auf 420 Hz), was auf fünffache Koordination am Zinn hindeutet<sup>14)</sup>. Die Konstitutionen **6** und **7** sind für eine derartige Anordnung von Lithium-(tributylstannyl)methanolat (**8**)



denkbar. Wenn die klare Lösung dann mit einem weiteren Äquivalent Butyllithium umgesetzt wurde, brach das <sup>13</sup>C-Kernresonanzsignal von Sn-C-O zusammen<sup>15)</sup>, gleichzeitig entstanden langsam vier neue, Tetrabutylzinn zuzuordnende Signale. Nach ein-stündiger Reaktionszeit im NMR-Röhrchen (32°C) waren keine Absorptionen von **8** mehr erkennbar, die Mischung war zu einer hellgrauen Gallerte erstarrt. Es waren nur noch die vom Lösungsmittel und von Tetrabutylzinn herrührende Signale vorhanden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung führte zu ähnlichen Befunden. Das scharfe Singulett der OCH<sub>2</sub>-Protonen verbreiterte sich zuerst und nahm dann ab im gleichen Maße, wie



Tab. 2. Reaktionsprodukte bei der Umsetzung nach Gl. (1) (s. auch Schema 1)

Produkt	Entstehungsweg	Ausbeute (ca. %)
<b>4</b>	A, D	90
<b>5</b>	A	65
1-Phenylpentanol	B	8
<b>10</b>	C	8
Benzylalkohol	C	8
Benzaldehyd		3–5
Benzoessäure		Spuren

Alle diese Befunde stützen die Hypothese, daß bei der Reaktion von Lithium-(tributylstannyl)methanolat (**8**) mit Butyllithium als Primärprodukt ein Anlagerungskomplex von Lithium-lithiomethanolat (**2**) an Tetrabutylzinn bzw. von Butyllithium an **8** entsteht.

In einem unabhängigen Versuch wurde gezeigt, daß **8** mit Benzaldehyd nicht zu Glycol **5**, sondern nach langer Zeit zu (Tributylstannylmethyl)-benzoat (**10**), Benzylalkohol und Benzoessäure reagieren kann (s. exp. Teil). Zum Konstitutionsbeweis wurde **10** zudem aus **1** und Benzoylchlorid hergestellt.

Ein allgemeines Verfahren zur Erzeugung von Alkohol-d<sup>1</sup>-Reagenzien wird durch Umsetzung von  $\alpha$ -(Tributylstannyl)alkanolen mit zwei Äquivalenten Butyllithium nicht eröffnet: Herstellung und Isolierung der Homologen von **1** erwiesen sich als problematisch, und im Falle von 2-Tributylstannyl-2-propanol läßt sich unter den oben beschriebenen Bedingungen keine Transmetallierung mehr erzielen.

Wir prüften auch, ob eine rein thermische Reaktion von (Tributylstannyl)methanol mit Benzaldehyd zu **5** stattfindet, wobei der große Energiegewinn bei der Ausbildung einer Zinn-Sauerstoff-Bindung ( $131 \pm 5$  kcal/mol)<sup>17)</sup> die treibende Kraft wäre. Derartige Prozesse wurden mit  $\alpha$ -stannylierten Carbonylverbindungen<sup>18)</sup> und Nitrosaminen beobachtet<sup>19)</sup>, scheiterten jedoch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit **1**.

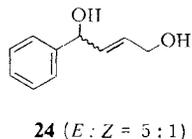
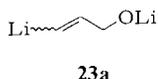
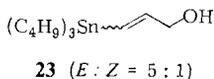
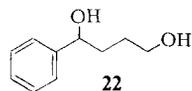
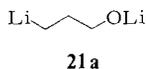
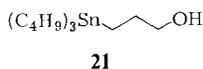
## D. Nucleophile Hydroxymethylierungen

Tab. 3. Durch nucleophile Hydroxymethylierung von Elektrophilen mit dem neuen d<sup>1</sup>-Reagenz analog zu Gleichung (1) hergestellte Alkohole und 1,2-Diole

Elektrophil	Produkt	Ausbeute [%]
Octylchlorid	1-Nonanol ( <b>11</b> )	53
Octylbromid	<b>11</b>	45
Benzylbromid	2-Phenylethanol ( <b>12</b> )	45
2-Brompyridin	2-Pyridinmethanol ( <b>13</b> )	41
Pivalaldehyd	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CHOH-CH <sub>2</sub> OH ( <b>14</b> )	48
Benzaldehyd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> OH ( <b>5</b> )	65
Cyclohexanon	<b>15</b>	46
4- <i>tert</i> -Butylcyclohexanon	<b>16</b>	45*)
Di- <i>tert</i> -butylketon	<b>17</b>	41

\*) Nur ein Diastereomeres (vgl. exp. Teil).





Bisher sind  $d^3$ -Reagenzien zur nucleophilen Hydroxypropylierung und -propenylierung stets mit geschützter Alkoholfunktion verwendet worden<sup>23)</sup>. Das hier als „Schutzgruppe“ verwendete Lithium<sup>24)</sup> verursacht keine Abspaltungsprobleme und ist dann vorzuziehen, wenn der freie Alkohol das gewünschte Produkt ist.

Wir danken dem *Fonds der Deutschen Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF-Aktiengesellschaft* (Ludwigshafen) für großzügige Unterstützung der in Gießen durchgeführten Arbeiten. — Die Firma *Schering (Bergkamen)* stellte uns freundlicherweise Zinnverbindungen zur Verfügung. — N. M. dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium. — Für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen sind wir den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der analytischen Abteilung in den chemischen Instituten in Gießen und Zürich zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur, nicht korrigiert. — Siedepunkte sind die Luftbadtemperaturen bei Kugelrohrdestillationen. — IR-Spektren: Perkin Elmer 297, 283 oder 225 Infrarot Gitterspektrophotometer. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60, EM 390, XL 100, Jeol Minimar 100, TMS innerer Standard. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian CFT 20, XL 100, TMS innerer Standard.

Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren gereinigt<sup>25)</sup>, THF für Metallierungen wurde unter Schutzgas von LiAlH<sub>4</sub> abdestilliert. Der Gehalt der Metallierungsmittel Butyllithium (in Hexan) und *tert*-Butyllithium (in Hexan) wurde vor Gebrauch durch Titration mit Diphenyl-essigsäure bestimmt<sup>26)</sup>. Zur Metallierungstechnik vgl. z. B. Lit.<sup>13)</sup>. — Säulenchromatographische Trennungen: Wassergekühlte Glassäulen (Normag), 3 cm Ø, Länge 50 cm, 100 g Kieselgel (Merck) Korngröße 0.063–0.200 mm, 70–230 mesh ASTM (soweit nicht anders vermerkt). — Dünnschichtchromatographie: SiO<sub>2</sub>-DC-Fertigfolien (Machery & Nagel) mit Entwicklung in der Iodkammer.

(*Tributylstannyl*)methanol (**1**): Man stellt unter Argon aus 4.90 g (0.20 mol) Magnesiumspänen und 15.75 g (0.20 mol) Isopropylchlorid in 250 ml Ether Isopropylmagnesiumchlorid her<sup>27)</sup>, tropft langsam 58.20 g (0.20 mol) Tributylzinnhydrid (aus Tributylzinnchlorid und Lithiumaluminiumhydrid hergestellt<sup>28)</sup>) zu und kocht dann 2 h unter Rückfluß. Der Tropftrichter wird durch ein Gaseinleitungsrohr, das bis in die Lösung reicht, ersetzt, und man bläst Formaldehyd [aus 7.0 g (232 mmol) Paraformaldehyd durch Erhitzen auf 180–200°C erzeugt] ein. Nach halbstündigem Erhitzen unter Rückfluß läßt man abkühlen, gießt auf 50 g Eis/10 g Ammoniumchlorid und extrahiert dreimal mit je 200 ml Pentan/Ether (1:1). Nach Trocknen über Kaliumcarbonat erhält man 36 g Destillat (56% Ausb.), Sdp. 110°C/0.01 Torr,  $n_D^{20} = 1.4885$ . — IR (Film): 3320

(breit, OH), 2960, 2920, 2870, 1460, 1375, 1070, 975, 870, 680, 650, 540  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.9$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.9 (breit, 1H, OH), 1.7–0.6 (2 m, 27H, Alkyl) (vgl. Lit. <sup>12)</sup>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 53.6$  ( $J^{119/117}\text{Sn} = 380$  Hz, CO), 29.4 ( $\beta\text{-C}$ ), 27.5 ( $\gamma\text{-C}$ ), 13.7 ( $\delta\text{-C}$ ), 8.8 ( $J^{119/117}\text{Sn} = 308$  Hz,  $\alpha\text{-C}$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{OSn}$  (320.8), C,H-Analyse als Silylether 3, da 1 instabil ist.

(*Tributylstannylmethyl*)(*trimethylsilyl*)ether (3): Das getrocknete und vom Lösungsmittel befreite Produktgemisch aus dem vorstehenden 0.2-mol-Ansatz wird in 100 ml Ether aufgenommen. Dann gibt man unter Stickstoff bei 0°C 21.72 g (0.20 mol) frisch destilliertes Trimethylchlorosilan und 20.24 g (0.20 mol) Triethylamin zu. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der nach 12-stdg. Rühren bei Raumtemp. abfiltriert wird. Destillation des Filtrats liefert 40.0 g (51%) 3, Sdp. 80°C/0.1 Torr. — IR (Film): 2950, 2920, 1460, 1370, 1245, 1040, 865, 835, 740, 680, 590  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.80$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.7–0.6 (m, 27H, Bu), 0.05 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{OSiSn}$  (392.8) Ber. C 48.90 H 9.71 Gef. C 49.09 H 9.86

Umsetzung von 1 mit zwei Äquivalenten Butyllithium (AAV 1), 1-Phenyl-1,2-ethandiol (5): Eine bei –20°C gerührte Lösung von 1.60 g (5.0 mmol) 1 in 30 ml Pentan wird unter Argon mit 6.5 ml (10 mmol) Butyllithiumlösung versetzt. Nach Entfernen des Kühlbades rührt man bei Raumtemp. und entnimmt fortwährend Proben, die hydrolysiert und dünnschichtchromatographisch (Pentan/Ether 5:1) analysiert werden. Nach 6 h findet man dabei kein 1 mehr, sondern nur noch Tetra-butylzinn (4). Nach Abkühlen auf –80°C versetzt man mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd als Elektrophil, läßt auf Raumtemp. erwärmen, gießt in gesättigte Kochsalzlösung, trennt die Schichten, extrahiert die wäbr. Phase mit Ether und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat. Der Rückstand der Lösung ist teilweise kristallin, Digerieren mit Pentan und Kühlen auf 0°C liefert 0.45 g (65%) 5, Schmp. 66°C (Lit. <sup>29a)</sup> 66°C). — IR (KBr): 3380, 3060, 3030, 2920, 2880, 1490, 1450, 1190, 1050, 890, 830, 760, 700, 630  $\text{cm}^{-1}$  (Lit. <sup>29b)</sup>). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25$  (s, 5H, arom. H), 4.6 (m, 1H, benzyl. H), 3.8 (s, 2H, OH), 3.5 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$  (Lit. <sup>29c)</sup>).

#### Optimierungsversuche

a) Ein Standardmetallierungsansatz (AAV. 1) (5.0 mmol 1, 30 ml Pentan, 10 mmol Butyllithium) wird nach 6 h Rühren bei Raumtemp. auf –80°C gekühlt, mit 10 ml HMPTA und nach 30 min mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd versetzt. Man isoliert nach Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether 1:1) 0.39 g (57%) 5.

b) Zu 0.66 g (5.0 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 15 ml Pentan tropft man bei 0°C 1.6 g (5.0 mmol) 1 und anschließend zu der gelben inhomogenen Mischung 7.0 ml (10 mmol) Butyllithiumlösung. Bei Raumtemp. vertieft sich die Farbe, und nach 2 h ist in der tiefbraunen Mischung kein Zinnalkoholat 8 mehr vorhanden (Dünnschichtchromatographie, Pentan/Ether 5:1). Bei –80°C wird mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd umgesetzt und aufgearbeitet, wobei 0.38 g (55%) 5 anfallen.

c) Der Standardmetallierungsansatz wird nach 6-stdg. Reaktionszeit auf –80°C gekühlt und mit 3.8 ml (10 mmol) Magnesiumdibromid-etherat <sup>30)</sup> versetzt. Sofort fällt ein weißer, kristalliner Niederschlag aus, der beim Aufwärmen bis Raumtemp. erhalten bleibt. Man kühlt auf –80°C und spritzt 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd zur Suspension. Die Aufarbeitung liefert 0.40 g (58%) 5.

d) Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei Variation der Lösungsmittel und Verwendung von *tert*-Butyllithium sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Versuche zur Isolierung von Lithium-lithiomethanolat (2): Man stellt eine Metallierungsmischung aus 1.60 g (5.0 mmol) 1 und 6.5 ml (10 mmol) Butyllithium-Lösung gemäß AAV 1 her und zieht nach 6 h alle Lösungsmittel i. Hochvak. (0.005 Torr) ab. Dabei trübt sich die Mischung zuerst, schließlich verbleiben rosafarbene Flocken. Die Destillation der abgezogenen Flüssigkeit beweist die Abwesenheit von 4 (keine hochsiedende Fraktion).

Auf das Reaktionsgefäß wird nun ein Glasrohr mit eingeschmolzener Porzellanfritte aufgesetzt, das am anderen Ende wieder mit einem Metallierungskolben verschlossen ist. a) Mit ca. 30 ml Pentan spült man den festen Rückstand auf die Fritte und versetzt das Eluat nach Abkühlen wie oben beschrieben mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd. Die Aufarbeitung liefert neben wenig **4** weder **5** noch 1-Phenylpentanol. Der Rückstand wird mit weiteren 30-ml-Portionen Pentan gewaschen, wobei zunehmend **4** im Filtrat nachzuweisen ist. b) Der Rückstand wird mit 20 ml Pentan auf die Fritte gespült, mit 3.3 ml (5.0 mmol) Butyllithiumlösung versetzt, abgesaugt und mit 10 ml Pentan nachgewaschen. Aufarbeitung des Eluates mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd liefert 0.72 g (88%) 1-Phenylpentanol. c) In 5 Versuchen verfährt man wie in a) und spült jeweils nach der ersten, zweiten, ... Pentanwäsche (fünfmal je 30 ml) den Rückstand mit 30 ml Pentan wieder ins Reaktionsgefäß zurück. Dabei fallen schnell abnehmende Mengen an **5** an: 1) 0.35 g (51%), 2) 0.19 g (28%), 3) 50 mg (7%); daneben **4**, Benzaldehyd und in Spuren 1-Phenylpentanol. Beim vierten und fünften Versuch wird nur noch Benzaldehyd zurückgewonnen.

*NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion (1).* Lithium-(tributylstannyl)methanolat (**8**): Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mischt man 1.60 g (5.0 mmol) **1** und 3.25 ml (5.0 mmol) Butyllithiumlösung in Hexan, rührt 10 min und überführt dann mit einer Spritze eine Probe der klaren Lösung in ein mehrfach mit Argon gespültes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Röhrchen. Gegenüber einer Vergleichsprobe von **1** in Hexan tritt eine Verschiebung des Signals von SnCO von 53.6 auf 54.5 ppm ein. Die Kopplungskonstante mit  $^{117/119}\text{Sn}$  vergrößert sich von 380 auf 430 Hz.

*Umsetzung von 8 mit Butyllithium:* Eine Mischung aus 1.60 g (5.0 mmol) **1** und 6.5 ml (10 mmol) Butyllithiumlösung wird bei  $-70^{\circ}\text{C}$  hergestellt und wie oben beschrieben zum Teil in ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Röhrchen gefüllt. In 10-min-Abständen verfolgte man die Reaktion und beobachtete das Verschwinden des Signals von SnCO sowie das Entstehen neuer, **4** zuzuordnender Signale (Vergleich mit einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4** in Hexan): 29.5 ( $\beta$ -C), 27.6 ( $\gamma$ -C), 13.7 ( $\delta$ -C), 9.0 ( $\alpha$ -C). Nach 1 h Reaktionszeit (bei  $32^{\circ}\text{C}$ ) lag im NMR-Röhrchen eine hellgraue Gallerte vor, deren Hydrolyse **4** lieferte. Signale, die auf das Vorliegen von **2** schließen lassen, waren nicht zu finden.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Beobachtungen der gleichen Metallierungsmischung zeigten eine zunehmende Verbreiterung des Signales von  $\text{CH}_2\text{O}$  sowie das dazu etwa synchrone Verschwinden des  $\text{CH}_2\text{Li}$ -Signals von Butyllithium ( $-0.71$  ppm).

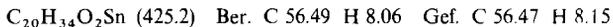
*Tetrabutylzinn (4)* wird dünnstschichtchromatographisch (Pentan/Ether 5:1,  $R_F = 0.71$ ) und gaschromatographisch (5% SE 30, Inj.  $250^{\circ}\text{C}$ , Säulentemp.  $60-250^{\circ}\text{C}$  mit  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) nachgewiesen. Der Brechungsindex ( $n_D^{20} = 1.4735$ ) stimmt mit Literaturangaben überein<sup>31</sup>.

[1,1,1,1',1'',1''',1''''- $D_8$ ]Tetrabutylzinn (**4a**): Analog Literaturvorschriften für die entsprechenden  $^1\text{H}$ -Verbindungen wird **4a** hergestellt. Butyrylchlorid reduziert man mit Lithiumaluminiumdeuterid zu [1,1- $D_2$ ]Butanol (82% Ausb., Sdp.  $117-118^{\circ}\text{C}$ )<sup>32</sup>. Mit konz. Schwefelsäure/HBr erfolgt dessen Überführung in [1,1- $D_2$ ]Butylbromid (81% Ausb., Sdp.  $100^{\circ}\text{C}$ )<sup>33</sup>. Man erzeugt daraus [1,1- $D_2$ ]Butylmagnesiumbromid, setzt mit Zinntetrachlorid um und erhält entsprechend einer Vorschrift zur Herstellung von Tetraethylzinn<sup>34</sup>) nach Reinigungsoperationen **4a** mit 46% Ausbeute. Sdp.  $140-145^{\circ}\text{C}/10$  Torr (Lit.<sup>35</sup>)  $145^{\circ}\text{C}/10$  Torr.  $n_D^{20} = 1.4740$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.2$  (d,  $\beta$ -C), 27.4 (d,  $\gamma$ -C), 13.7 (d,  $\delta$ -C), 8.1 (quint.,  $J = 18.67$  Hz,  $\alpha$ -C).

*Markierungsexperiment zur Überprüfung von Gl. (2):* Ein nach AAV 1 hergestellter Metallierungsansatz wird nach 6-stdg. Reaktionszeit bei Raumtemp. mit 8.90 g (25 mmol) **4a** versetzt und weitere 6 h gerührt. Nach Umsetzung mit Benzaldehyd und üblicher Aufarbeitung erhält man 3.93 g (57%) **5**, daneben **4**, **4a** und nur unmarkiertes 1-Phenylpentanol (80 mg, 9.5%) (Abtrennung über 50 g Kieselgel, Pentan/Ether 5:1). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.0$  (subst. arom. C), 128.4 ( $m$ -C), 127.4 ( $p$ -C), 125.9 ( $o$ -C), 74.6 (C-1), 38.8 (C-2), 27.9 (C-3), 22.6 (C-4), 13.9 (C-5). C-1 als Singulett bei C-H-Entkopplung.

*Isolierung von (Tributylstannylmethyl)-benzoat (10):* Eine nach AAV 1 hergestellte Metallierungsmischung – jedoch im 10-mmol-Maßstab – wird bei  $-80^{\circ}\text{C}$  mit 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd versetzt; man entfernt das Kältebad, hydrolysiert nach 2 h mit 1 ml Wasser und verföhrt weiter gemäß AAV 1. Nach Auskristallisieren von 0.90 g (65%) **5** chromatographiert man die restlichen Reaktionsprodukte an 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt. I). Mit Pentan/Ether (5:1) werden 3.20 g (90%) **4**, mit Pentan/Ether (2:1) zuerst 0.34 g (8%) **10**, dann 50 mg (4.5%) Benzaldehyd, 0.13 g (8%) 1-Phenylpentanol und 90 mg (8%) Benzylalkohol eluiert. Beim Nachwaschen mit Ether fallen noch Spuren von Benzoesäure an.

*(Tributylstannylmethyl)-benzoat (10):* In einer Stickstoffatmosphäre werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  8.32 g (26 mmol) **1** in 50 ml frisch von Kaliumhydroxid destilliertem Pyridin gelöst und unter Röhren tropfenweise mit 4.02 g (28.6 mmol) Benzoylchlorid versetzt. In 10 min entsteht ein heller Niederschlag. Man röhrt die Suspension noch 2 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ , dann 12 h bei Raumtemp. und gießt in 100 ml Eiswasser. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 50 ml Pentan, Trocknen der organischen Phasen über Kaliumcarbonat und Einengen i. Vak. wird destilliert. 9.50 g (86%) **10**, Sdp.  $122^{\circ}\text{C}/0.05$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5162$ . – IR (Film) 3060 (aromat. C–H), 2955, 2920, 2865, 2850, 1705 (C=O), 1450, 1315, 1295, 1105, 715, 605  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.75\text{--}8.0$  und  $7.2\text{--}7.45$  (2 m, 2H und 3H, aromat. H), 4.32 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 0.65–1.8 [m, 27H, ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>].



*Umsetzung von 8 mit Benzaldehyd:* Zur Lösung von 1.60 g (5.0 mmol) **1** in 20 ml Pentan tropft man bei  $0^{\circ}\text{C}$  3.5 ml (5.0 mmol) Butyllithiumlösung, röhrt 30 min bei Raumtemp., kühlt auf  $-80^{\circ}\text{C}$  ab und versetzt die klare Lösung mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd. Beim Erwärmen färbt sich die Reaktionsmischung ab  $-50^{\circ}\text{C}$  langsam gelb und trübt sich bei Raumtemperatur. Nach 15 h wird entsprechend AAV 1 aufgearbeitet. Man erhält ein Gemisch aus **1**, Benzaldehyd, Benzylalkohol und **10**, woraus letzteres mit 22% Ausb. (0.47 g) säulenchromatographisch abgetrennt werden kann (50 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , neutral, Akt. I; Pentan/Ether 5:1).

*Versuche zur thermischen Umsetzung von 1 mit Benzaldehyd:* 1.60 g (5.0 mmol) **1** werden in einer Argonatmosphäre mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd geröhrt: 1) 5, 10, 48 h und 10 Tage ohne Lösungsmittel bei Raumtemp., 2) a) in 30 ml Pentan, b) in 30 ml Ether bei Raumtemp. (Zeiten wie in 1) und 10 h unter Rückfluß, 3) wie in 1) und 2) jedoch jeweils mit a) einer Spur Zinkchlorid (durch Umschmelzen unter Argon von Feuchtigkeit und Kristallwasser befreit) oder b) 0.63 g (5.0 mmol) Zinkchlorid. In allen Fällen werden ausschließlich die Edukte und besonders in 3) Zersetzungsprodukte beobachtet.

*2-(Tributylstannyl)-2-propanol* wird nach Literaturangaben nur in geringer Ausbeute und nie analysenrein erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den angegebenen Werten überein<sup>12)</sup>.

*Transmetallierungsversuche an 2-(Tributylstannyl)-2-propanol:* Unter allen für die Transmetallierung von **1** beschriebenen Bedingungen entsteht bei der Umsetzung des Propanols kein Tetra-butylzinn. Die Ausgangsverbindung kann zurückisoliert werden. Ein Äquivalent Butyllithium reagiert mit nachträglich zugefügtem Benzaldehyd (5 mmol) quantitativ zu 1-Phenylpentanol.

*Nucleophile Hydroxymethylierungen nach AAV 1:* Die Verbindungen **11**–**17** werden nach AAV 1 hergestellt. Flüssige Produkte können von **4** durch Filtrieren einer Pentan/Ether-Lösung über 50 g Kieselgel abgetrennt werden. Die anfallenden Alkohole werden mit Ether schnell ausgewaschen. Alle Feststoffe kristallisieren beim Digerieren mit Pentan und Kühlen auf  $0^{\circ}\text{C}$  aus dem Rohproduktgemisch.

*1-Nonanol (11):* 1. Mit 0.74 g (5.0 mmol) 1-Octylchlorid erhält man 0.38 g (53%) **11**,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4335$ . 2. Mit 0.96 g (5.0 mmol) Octylbromid 0.32 g (45%) **11**.  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4330$  (Lit.<sup>36a)</sup> 1.4333). – IR (Film): 3350, 2910, 2850, 1465, 1375, 1050  $\text{cm}^{-1}$  (Lit.<sup>36b)</sup>). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.6$  (deg. t,  $J = 7$  Hz,

2H, CH<sub>2</sub>O), 1.85 (breit, 1H, OH), 1.7–1.1 (m, 12H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>–), 0.9 (deg. t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) (Lit.<sup>36c</sup>).

**2-Phenylethanol (12):** Nach Umsetzung mit 0.85 g (5.0 mmol) Benzylbromid Ausb. 0.27 g (45%).  $n_D^{19} = 1.5260$  (Lit.<sup>37a</sup>)  $n_D^{18} = 1.5267$ . – IR (Film): 3350, 3020, 2940, 1600, 1495, 1450, 1040, 745, 695 cm<sup>-1</sup> (Lit.<sup>37b</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.1 (s, 5H, arom. H), 3.65 (t, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.7 (t, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.4 (breit, 1H, OH) (Lit.<sup>37c</sup>).

**2-Pyridinmethanol (13):** Aus 0.72 g (5.0 mmol) 2-Brompyridin Ausb. 0.22 g (41%). Pikrat: Schmp. 158°C (Lit.<sup>38a</sup>) 159°C). – IR (Film): 3230, 2910, 2850, 1600, 1570, 1480, 1450, 1100, 1045, 1005 cm<sup>-1</sup> (Lit.<sup>38b</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.6–8.4 und 7.8–7.0 (2 m, 4H, arom. H), 4.9 (s, 1H, OH), 4.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O) (Lit.<sup>38c</sup>).

**3,3-Dimethyl-1,2-butandiol (14):** Aus 0.43 g (5.0 mmol) Pivalaldehyd Ausb. 0.28 g (48%). Schmp. 45.0°C (Lit.<sup>39</sup>) 45°C). – IR (KBr): 3400, 2960, 1480, 1360, 1090, 1040, 1015, 990, 920, 860 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.4 (breit, 2H, OH), 3.4 (m, 3H, CHO), 0.95 [s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**1-(Hydroxymethyl)cyclohexanol (15):** Bei Umsetzung mit 0.49 g (5.0 mmol) Cyclohexanon fallen nach Aufarbeitung mit Chloroform 0.30 g (46%) **15** an. Schmp. 77°C (Lit.<sup>40</sup>) 77.5°C). – IR (KBr): 3400, 2930, 2850, 1440, 1260, 1040, 1000, 960, 910, 890, 730 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.2 (breit, 2H, OH), 1.4 (breit, 10H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>–).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (130.1) Ber. C 64.58 H 10.85 Gef. C 64.64 H 11.13

**4-tert-Butyl-1-(hydroxymethyl)cyclohexanol (16):** Mit 0.77 g (5.0 mmol) 4-tert-Butylcyclohexanon Ausb. 0.42 g (45%). Schmp. 99.8°C (Lit.<sup>41</sup>) 100.5°C für die *trans*-Form). Ein *cis*-Isomeres wurde trotz sorgfältiger Chromatographie nicht gefunden. – IR (KBr): 3300, 2940, 2875, 1460, 1375, 1060 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.4 (breit, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.2 (breit, 2H, OH), 2.0–1.0 (m, 9H, [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 0.95 [s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**2-tert-Butyl-3,3-dimethyl-1,2-butandiol (17):** Nach Umsetzung mit 0.71 g (5.0 mmol) Di-tert-butylketon Ausb. 0.35 g (41%),  $n_D^{20} = 1.4700$  (Lit.<sup>42</sup>) 1.4698). – IR (Film): 3400, 2960, 1480, 1390, 1365, 1060, 1030, 940 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.6 (breit, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.4 (s, 2H, OH), 1.0 [s, 18H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**Transmetallierungsversuche an 3:** 1) Die Lösung von 3.93 g (10 mmol) **3** in 50 ml THF wird bei –80°C mit 6.5 ml (10 mmol) Butyllithium-Lösung versetzt. Nach 5 min tropft man 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd zu, gießt bei Raumtemp. 10 ml Wasser/Methanol (1:1) zu und rührt noch 3 h. Dann wird ausgeethert (dreimal 50 ml) und über Kaliumcarbonat getrocknet. Filtrieren über Kieselgel mit Pentan liefert 2.66 g (77%) Tetrabutylzinn, anschließende Elution mit Ether zuerst Benzaldehyd, dann sehr wenig Festkörper, der durch Spektrenvergleich als **5** identifiziert wird. 2) Spritzt man sofort nach der Butyllithium-Zugabe Benzaldehyd ein und verfährt weiter wie unter 1), so isoliert man 0.16 g (12%) **5**. 3) Legt man Benzaldehyd und **3** in THF vor und spritzt dann Butyllithium-Lösung zu, so erhält man nach Aufarbeitung [s. 1)] 15% **5** neben 1-Phenylpentanol, Tetrabutylzinn und **3**. 4) Metallierungsversuche bei –120 und –100°C wurden in Trappmischung<sup>43</sup> mit Pentan/flüssigem Stickstoff als Kühlmittel durchgeführt.

**(Trimethylsilyl)methanol (20):** Man löst 3.93 g (10 mmol) **3** bei –80°C in 20 ml Pentan und fügt 6.5 ml (10 mmol) Butyllithium-Lösung zu. Nach 5 min versetzt man mit 2 Tropfen Wasser, läßt erwärmen und destilliert nach Filtrieren über Kieselgel (1. Pentan, 2. Ether) die Etherfraktion vorsichtig über eine 20-cm-Vigreuxkolonne (Bad bis 70°C). Es bleibt ein Rest, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Signale zeigt, die **20** zugeordnet werden können. Die Herstellung des 3,5-Dinitrobenzoates beweist das Vorliegen von **20**. Schmp. 70.0°C (Lit.<sup>44</sup>) 70–70.5°C). – IR (Film): 3350 (OH), 2960, 2900, 1410, 1250, 1000, 850, 760, 690 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): Die chemischen Verschiebungen

sind auf das Signal der Trimethylsilylgruppe in **20** bezogen.  $\delta = 3.20$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.15 (s, 1H, OH), 0.0 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

3-(Tributylstannyl)-1-propanol (**21**) wurde nach Literaturangaben erhalten. Sdp. 100°C/0.01 Torr (Lit.<sup>22</sup>) 173–176°C).

1-Phenyl-1,4-butanediol (**22**): Die Lösung von 1.75 g (5.0 mmol) **21** in 20 ml THF wird bei –30°C mit 7.0 ml (10 mmol) Butyllithium-Lösung versetzt und 1.5 h gerührt. Die klare Lösung kühlt man auf –80°C und spritzt 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. fügt man 2 ml Wasser zu, zieht alle flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer i. Vak. ab und kocht das verbleibende Öl dreimal mit je 20 ml Wasser aus. **22** kristallisiert beim Kühlen aus den vereinigten wäbr. Extrakten (0.58 g, 70%). Schmp. 65°C (Lit.<sup>45</sup>) 65–66°C aus Benzol/Hexan). – IR (KBr): 3350 (OH), 3080, 3060, 3020 (aromat. C–H), 2920, 2870 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.35$  (s, 5H, aromat. H), 4.60 (t,  $J = 7$  Hz, 1 benzyl. H), 3.9 (breit, 2H, OH), 3.55 (t,  $J = 7$  Hz, 2H, HC–O), 1.85 (mc, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

3-(Tributylstannyl)-2-propen-1-ol (**23**)<sup>46</sup>: 14.5 g (50 mmol) Tributylzinnhydrid, 5.6 g (100 mmol) Propargylalkohol und 50 mg AIBN werden unter Argon gemischt und bei 20°C 30 min gerührt; beim Erwärmen auf 60°C wird die zweiphasige Mischung homogen. Nach 2h bei 60°C ist die Sn–H-Bande im IR-Spektrum (1800 cm<sup>-1</sup>) verschwunden, und man destilliert (Sdp. 102°C/0.05 Torr) 15.2 g (88%) eines *E:Z*-Gemisches von **23** (*E:Z* = 5:1 aus <sup>13</sup>C-NMR-Messungen). – IR (Film): 3350 (breit, OH), 2960, 2920, 2850, 1600, 1460, 1380, 1040 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.8$ –5.6 (mehrere m, 1H, olefin. H), 4.0 (breit, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.4 (breit, 1H, OH), 2.2–0.4 (m, 2H, Butyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 137.8 (*trans*, C–C=), 137.1 (*cis*, C–C=), 121.6 (*trans*, SnC=), 118.7 (*cis*, SnC=), 59.9 (*cis*, CO), 56.4 (*trans*, CO), 19.7 ( $\beta$ -C), 17.8 ( $\gamma$ -C), 4.1 ( $\delta$ -C), 1.2 ( $\alpha$ -C).

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>OSn (346.8) Ber. C 51.92 H 9.22 Gef. C 51.72 H 9.42

1-Phenyl-2-buten-1,4-diol (**24**): Bei –50°C werden 3.46 g (10 mmol) **23** in 40 ml Pentan mit 13 ml Butyllithium-Lösung (20 mmol) versetzt. In 1h läßt man auf –25°C erwärmen, kühlt auf –80°C ab und spritzt 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd zu. Nach Aufwärmen über Nacht wird in Wasser gegossen, ausgeethert, über Kaliumcarbonat getrocknet und das vom Lösungsmittel befreite Öl mit Pentan versetzt; dabei fallen farblose Kristalle (1.48 g, 90%) aus. Schmp. 70–75°C (Lit.<sup>47</sup>) für *cis*-**24** 75°C). – IR (KBr): 3350 (breit, OH), 3020, 2860, 1600, 1490, 1455, 1020, 840, 740, 695 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.3$  und 7.25 (2 s, 5H, aromat. H), 6.0–5.0 (mehrere m, 3H, olefin. H), 4.2 und 4.1 (2 verbr. t,  $J = 7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.8 (breit, 2H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 143$ –126 (aromat. und olefin. C), 74.3 (*cis* benzyl. C), 69.5 (*trans* benzyl. C), 62.4 (*cis* CO), 58.1 (*trans* CO). **24** liegt als Isomerenmischung *E:Z* = 5:1 vor.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (163.8) Ber. C 73.19 H 7.31 Gef. C 73.01 H 7.36

## Literatur

- <sup>1</sup>) Aus der Dissertation von N. Meyer, ETH Zürich, Nr. 6352, 1979.
- <sup>2</sup>) Vorläufige Mitteilung: D. Seebach und N. Meyer, Angew. Chem. **88**, 484 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 438 (1976).
- <sup>3</sup>) Zur Terminologie siehe D. Seebach, Angew. Chem. **91**, 259 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 239 (1979).
- <sup>4</sup>) J. Mathieu und J. Weill-Raynal: Formation of C–C-Bonds, Bd. 1, zit. Lit. zu S. 18–33, Thieme, Stuttgart 1973.
- <sup>5</sup>) M. W. Rathke und R. Kow, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6854 (1972); H. Paulsen, V. Sinnwell und P. Stadler, Chem. Ber. **105**, 1979 (1972); A. Wissner, Tetrahedron Lett. **1978**, 2749; A. Wissner, Synthesis **1979**, 27.
- <sup>6</sup>) R. Adams und S. P. Bhatnager, Synthesis **1977**, 661.

- <sup>7)</sup> Siehe z. B. D. Seebach und K. H. Geiss, *Organomet. Chem. Library* **1**, 1 (1976); D. J. Peterson, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A* **7**, 295 (1971).
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> F. Runge, E. Taeger, Chr. Fiedler und E. Kahlert, *J. Prakt. Chem.* **19**, 37 (1963); U. Schöllkopf und H. Küppers, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1503. — <sup>8b)</sup> U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **82**, 795 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 763 (1970); R. Brière, M. Chérest, H. Felkin und C. Frajer-man, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3489; J. F. Garst und C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1526 (1976).
- <sup>9)</sup> Ethyl Corp. (Erf. D. O. De Pree und J. D. Johnston), US-Pat. 3239568 (8. März 1966) [Chem. Abstr. **64**, 15921e (1966)].
- <sup>10)</sup> U. Schöllkopf in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 13/1, S. 133, Thieme, Stuttgart 1970; P. Hänssle, Dissertation, Univ. Göttingen 1970.
- <sup>11)</sup> D. J. Peterson und J. F. Ward, *J. Organomet. Chem.* **21**, P63 (1970); **66**, 209 (1974); D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4027 (1971).
- <sup>12)</sup> J. C. Lahnere und J. Valade, *J. Organomet. Chem.* **22**, C3 (1970); *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **270**, 2080 (1970).
- <sup>13)</sup> Andere Dilithiumderivate mit größerem Kohlenwasserstoffanteil sind schwerlöslich, z. B. doppelt metallisiertes 2-Propen-1-thiol [K. H. Geiss, D. Seebach und B. Seuring, *Chem. Ber.* **110**, 1883 (1977)], doppelt metallisiertes 1-Phenyl-4-propen-1-on [M. Pohmakotr, Dissertation, Univ. Gießen 1978, und M. Pohmakotr und D. Seebach, *Angew. Chem.* **89**, 333 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 320 (1977)].
- <sup>14)</sup> T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **59**, 189 (1973).
- <sup>15)</sup> Vgl. S. Bywater, P. Lanchance und W. J. Worsfold, *J. Phys. Chem.* **79**, 2148 (1975).
- <sup>16)</sup> D. McKeever und R. Waack, *Chem. Commun.* **1969**, 750; J. R. Urwin und P. J. Reed, *J. Organomet. Chem.* **15**, 1 (1968).
- <sup>17)</sup> W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, John Wiley & Sons, London, NY, Sydney, Toronto 1970.
- <sup>18)</sup> M. Pereyre und J. C. Pommier, *Organomet. Chem. Library* **1**, 161 (1976).
- <sup>19)</sup> B. Renger, H. Hügel, W. Wykypiel und D. Seebach, *Chem. Ber.* **111**, 2630 (1978).
- <sup>20)</sup> Vgl. hierzu R. West, *Pure Appl. Chem.* **19**, 291 (1969); A. Wright, D. Ling, P. Boudjouk und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4784 (1972); A. G. Brook, G. E. LeGrow und D. M. McRae, *Can. J. Chem.* **45**, 239 (1964); A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **7**, 77 (1974).
- <sup>21)</sup> W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1481 (1978).
- <sup>22)</sup> W. P. Neumann, H. Niernann und R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 27 (1962).
- <sup>23)</sup> Z. B. S. Holmberg und G. A. Holmberg, *Acta Chem. Scand.* **9**, 55 (1955); P. E. Eaton, G. F. Cooper, R. C. Johnson und R. H. Mueller, *J. Org. Chem.* **37**, 1947 (1972); A. A. Ponnaras, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3105; E. J. Corey und R. H. Wollenberg, *J. Org. Chem.* **40**, 2265 (1975); S. M. L. Chen, R. E. Schub und C. V. Grudzinskas, ebenda **43**, 3450 (1978).
- <sup>24)</sup> Vgl. den Schutz von Carbonylgruppen in Form von Lithiumenolaten: D. H. R. Barton, R. H. Hesse, C. Wilshire und M. M. Pechet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1075.
- <sup>25)</sup> Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972.
- <sup>26)</sup> W. G. Konfron und L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976).
- <sup>27)</sup> Lit. <sup>25)</sup>, S. 254f.
- <sup>28)</sup> G. J. M. Van der Kerk, J. G. Noltes und J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **7**, 356 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 291 d (1958)].
- <sup>29)</sup> <sup>29a)</sup> Th. Zincke, *Liebigs Ann. Chem.* **316**, 286 (1883). — <sup>29b)</sup> The Sadtler IR-Standard Spectra, Sadtler Research Laboratory, Philadelphia, 1966ff, Nr. 22919. — <sup>29c)</sup> C. J. Pouchert und J. R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR-Spectra* Nr. 5, 21 A.
- <sup>30)</sup> H. H. Rowley, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1337 (1936).
- <sup>31)</sup> *Handbook of Chemistry and Physics* (Editor R. C. Weast), 57. ed., S. 717, Nr. 150, CRC-Press, Cleveland, Ohio 1976–77.
- <sup>32)</sup> Lit. <sup>25)</sup>, S. 548.
- <sup>33)</sup> Lit. <sup>25)</sup>, S. 213.
- <sup>34)</sup> G. J. M. van der Kerk und J. G. A. Luijten, *Org. Synth.* **36**, 86 (1956).
- <sup>35)</sup> W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 157 (1962).
- <sup>36)</sup> <sup>36a)</sup> D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Aufl. Bd. 2, S. 2–669, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1974. — <sup>36b)</sup> Lit. <sup>29b)</sup>, Nr. 1491. — <sup>36c)</sup> Lit. <sup>29c)</sup>, Nr. 1, 81 A.
- <sup>37)</sup> <sup>37a)</sup> Lit. <sup>36a)</sup>, S. 2–706. — <sup>37b)</sup> Lit. <sup>29b)</sup>, Nr. 1632. — <sup>37c)</sup> Lit. <sup>29c)</sup>, Nr. 5, 20c.
- <sup>38)</sup> <sup>38a)</sup> G. H. Lénart, *Liebigs Ann. Chem.* **410**, 95 (1915). — <sup>38b)</sup> Lit. <sup>29b)</sup>, Nr. 20453. — <sup>38c)</sup> Lit. <sup>29c)</sup>, Nr. 9, 14 D.
- <sup>39)</sup> R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel und H. Schellenberger, *Liebigs Ann. Chem.* **599**, 81 (1956).

- <sup>40)</sup> *O. Wallach* und *E. Isaac*, Liebigs Ann. Chem. **347**, 331 (1906).
- <sup>41)</sup> *B. Cross* und *G. H. Whithem*, J. Chem. Soc. **1960**, 3895; zur Selektivität vgl. *H. C. Brown* und *S. Krishnamurthy*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7160 (1972).
- <sup>42)</sup> *L. P. Kuhn*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5950 (1958).
- <sup>43)</sup> *G. Köbrich* und *H. Trapp*, Chem. Ber. **99**, 680 (1966).
- <sup>44)</sup> *J. L. Speier*, *D. F. Daubert* und *R. R. McGregor*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1117 (1948).
- <sup>45)</sup> *R. L. Letsinger* und *D. F. Pollart*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 6079 (1958).
- <sup>46)</sup> Vgl. die Herstellung von 3-(Triethylstannyl)-2-propen-1-ol: *A. J. Leusink*, *H. A. Budding* und *J. W. Marsman*, J. Organomet. Chem. **9**, 285 (1969).
- <sup>47)</sup> *M. Gouge*, Ann. Chim. **6**, 648 (1951) [Chem. Abstr. **46**, 5530d (1952)].

[236/79]