

## Direkte *ortho*-Metallierung von Benzylalkoholen

### Eine neuartige Herstellung von *ortho*-substituierten Benzylalkoholen<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

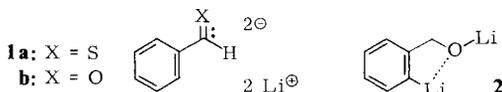
Benzylalkohol und andere Phenylcarbinole (**8a–11a**), einschließlich  $\alpha$ -Tetralol (**12a**), werden von überschüssigem Butyllithium/TMEDA in Pentan zu Lithium-*ortho*-lithioalkoholaten (**2**, **8b–12b**) doppelt deprotoniert. Alkylierungen ( $\rightarrow$  **3a–d**, Tab. 1), Umsetzungen mit Heteroelektrophilen ( $\rightarrow$  **3e–k**, Tab. 2) und Carbonylverbindungen ( $\rightarrow$  **6**, **13–17**, Tab. 3 und 4) sowie Folgereaktionen der Primäraddukte ( $\rightarrow$  Phthalane **7**, Tab. 3) liefern eine Vielzahl verschiedenartigster, *ortho*-substituierter Benzylalkoholderivate. Die Anwendungsgrenzen der Dianionderivate (Abschnitte B und C), ihr Bildungsmechanismus (Abschnitt A) und Versuche zur Doppelmetallierung von 2-Phenylethanol [Abschnitt D, Gl. (4)] werden diskutiert.

#### Direct *ortho*-Metalation of Benzyl Alcohols.

##### A Novel Method of Preparing *ortho*-Substituted Benzyl Alcohols<sup>1,2)</sup>

Benzyl alcohol and other phenylcarbinols (**8a–11a**), including  $\alpha$ -tetralol (**12a**), are doubly deprotonated by excess n-butyllithium/TMEDA in pentane to give lithium *ortho*-lithioalkoxides (**2**, **8b–12b**). Alkylations ( $\rightarrow$  **3a–d**, table 1), reactions with heteroelectrophiles ( $\rightarrow$  **3e–k**, table 2) and with carbonyl compounds ( $\rightarrow$  **6**, **13–17**, tables 3 and 4), as well as subsequent reactions of the primary adducts ( $\rightarrow$  phthalanes **7**, table 3) furnish a large variety of *ortho*-substituted benzyl alcohol derivatives. The scope and limitations of the dilithioorganyls (sections B and C), their mode of formation (section A), and attempts to doubly metalate 2-phenylethanol [section D, equation (4)] are discussed.

Nachdem wir gezeigt hatten, daß Lithium-benzylthiolat mit starken Basen zu **1a**  $\alpha$ -deprotoniert wird<sup>3)</sup>, und daß sogar doppelt deprotoniertes Methanol durch Transmetallierung zugänglich ist<sup>4)</sup>, wollten wir prüfen, ob sich Benzylalkohol direkt in ein Alkohol-d<sup>1</sup>-Reagenz **1b** überführen läßt.



Wie die Arbeiten von West belegen, werden Benzyl(trialkylsilyl)ether am benzylicen Kohlenstoff zwar metalliert, die intramolekulare Wittig-Umlagerung läuft jedoch unter Entstehungsbedingungen so schnell ab, daß die C-metallierten Derivate nicht extern abgefangen werden können<sup>5)</sup>. Andererseits fanden schon Gilman<sup>6)</sup> und Wittig<sup>7)</sup>, daß man Arene mit heteroatomhaltigen Substituenten in *ortho*-Stellung lithieren kann. Dieses Reaktionsverhalten wird gegen-

wärtig oft zur gezielten Synthese *ortho*-substituierter aromatischer Systeme ausgenutzt<sup>8)</sup>. Es erschien interessant zu untersuchen, ob Benzylalkohol doppelt deprotonierbar ist und ob dabei ein Derivat vom Typ **1** oder eine *ortho*-metallierte Verbindung **2** entsteht.

### A. Doppelmetallierung von Benzylalkohol

Versetzt man Benzylalkohol in Pentan/Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) mit zwei Äquivalenten Butyllithium und kocht die Suspension elf Stunden unter Rückfluß, so isoliert man nach Umsetzung mit Elektrophilen in guten Ausbeuten *ortho*-Substitutionsprodukte **3** (siehe Abschnitt B). Benzylalkohol weicht also der Bildung des Ketyl-dianion-Derivates aus; die Doppeldeprotonierung führt zur Dilithiumverbindung **2**<sup>9)</sup>. Damit besteht ein direkter Zugang zu **2**, einem Reagenz, welches Parham durch Brom/Lithiumaustausch in *o*-Brombenzylalkoholat hergestellt hatte<sup>10)</sup>. Unser kurzer Weg muß offensichtlich durch forcierte Reaktionsbedingungen erkaufte werden. Auch bei Variation des Metallierungsmittels (2 Butyllithium/Ether/20°C; 2 *sec*-Butyllithium/Pentan/TMEDA/-30 bis 0°C; 2 *tert*-Butyllithium/Ether/20°C) tritt nur *ortho*-Lithierung ein. Die Ausbeute bleibt jedoch niedriger als mit *n*-Butyllithium/Pentan/TMEDA. Bemerkenswerterweise konnten Metallderivate von **2** mit Butyllithium in Pentan/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) oder mit Amylnatrium in Pentan nicht erzeugt werden, obwohl wir aus Umsetzungen von **2** mit Diisopropylamin und Toluol auf einen  $pK_S$ -Wert der *o*-Wasserstoffe von Lithiumbenzylalkoholat in der Größenordnung von 37 schließen (s. exp. Teil).

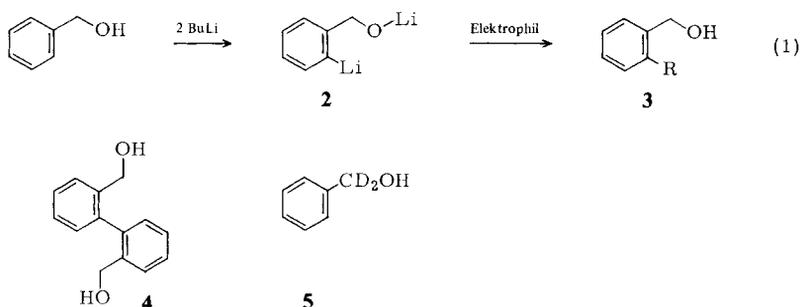
Um zu überprüfen, ob sich **2** durch schnelle Umlagerung eines möglicherweise primär gebildeten benzyllischen Carbanionderivates **1b** bildet<sup>11)</sup>, setzte man [1,1-D<sub>2</sub>]-Benzylalkohol (**5**) mit zwei Äquivalenten Butyllithium um. Der Verlauf der Metallierung ließ sich durch Aufarbeiten von Proben mit Wasser ( $\rightarrow$  **5**) verfolgen und brachte keinen Hinweis auf einen Deuterium/Lithium-Austausch in  $\alpha$ -Stellung zum Sauerstoff, so daß eine Reaktion über **1b** ausgeschlossen werden kann. Andererseits haben wir durch analoge Versuche mit markiertem Li-Benzylthiolat bewiesen, daß dessen Zweitmetallierung direkt an der  $\alpha$ -S-CH<sub>2</sub>-Gruppe und nicht etwa über ein kinetisches, *ortho*-deprotoniertes Zwischenprodukt vom Typ **2** (S statt O) verläuft.

### B. Synthetische Verwendung von **2**

Als entscheidend für gute Ausbeuten bei der Umsetzung von **2** mit Elektrophilen erwies sich die „Konsistenz“ der Dilithiumverbindung **2** in der Reaktionsmischung. Die Fällung von Lithiumbenzylalkoholat mit dem ersten Äquivalent Butyllithium muß zu einem möglichst feinen Niederschlag führen. Falls dies nicht gelingt, verlaufen Zweitmetallierung und Umsetzungen in schlechten Ausbeuten. Reproduzierbare Ergebnisse ließen sich unter den im exp. Teil angegebenen Bedingungen (AAV 1) erzielen. Durch Umsetzung mit Deuteriumoxid ließ sich der Metallierungsgrad von **2** spektroskopisch zu ca. 85% ermitteln, Benzaldehyd reagierte jedoch nur zu ca. 70%, verwendete man 30% Unterschub, so fiel das Additionsprodukt quantitativ an. Bei allen Umsetzungen wurde dementsprechend mit reduzierter Menge an Elektrophil gearbeitet, und die Ausbeuten sind auf dieses bezogen.

a) Umsetzung von **2** mit Alkylhalogeniden

Dieser Typ von Elektrophilen reagiert mit **2** nach Gl. (1) am langsamsten zu Produkten **3** (Epoxide setzen sich gar nicht um). Fügte man bei  $-80^{\circ}\text{C}$  Methyljodid zur Suspension von **2** und ließ langsam aufwärmen, so gewannen Nebenreaktionen die Oberhand (Iod/Lithium-Austausch, Redox-Prozesse und Kupplungen sind denkbar). Die beste Ausbeute erhielt man bei allen Alkylierungen durch Zugabe des Alkylhalogenids bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , sofortigem Entfernen des Kühlbades und mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur. Wie Tab. 1 zeigt, treten Nebenreaktionen in der Reihe Alkyljodid, -bromid, -chlorid zurück. Die Isolierung von 2,2'-Biphenyldimethanol (**4**) nach der Umsetzung mit Butyljodid deutete darauf hin, daß das elektronenreiche Reagenz **2** mit leicht reduzierbaren Elektrophilen durch Einelektronenprozesse reagiert. Ungewöhnlich verhält sich Allylbromid; es reagierte unter Brom/Lithium-Austausch, denn das einzige neben Edukten identifizierte Produkt war 2-Brombenzylalkohol (**3d**).



Tab. 1. Reaktionsprodukte **3** aus der Dilithiumverbindung **2** und Alkylhalogeniden als Elektrophilen nach Gl. (1)

Alkylhalogenid	Produkt	Ausb. [%]	Alkylhalogenid	Produkt	Ausb. [%]
Methyljodid	<b>3a</b> : R = CH <sub>3</sub>	32	Butylbromid	<b>3c</b>	21
Hexyljodid	<b>3b</b> : R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Spur	Butylchlorid	<b>3c</b>	55
Butyljodid	<b>3c</b> : R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Spur	Allylbromid	<b>3d</b> : R = Br	26

Tab. 2. Umsetzungen von **2** mit Heteroatom-Elektrophilen nach Gl. (1)

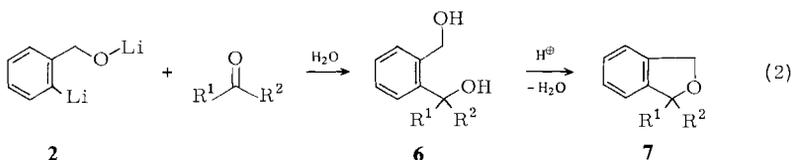
Elektrophil	Produkt	Ausb. [%]
Trimethylchlorsilan	<b>3e</b> : R = Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	63
Trimethylzinnchlorid	<b>3f</b> : R = Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	76
Tributylzinnchlorid	<b>3g</b> : R = Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	74
Sauerstoff	<b>3h</b> : R = OH	42
Diphenyldisulfid	<b>3i</b> : R = SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>14)</sup>	72
Iod	<b>3k</b> : R = I	58

### b) Umsetzungen von 2 mit Heteroatom-Elektrophilen

Mit den in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen reagierte die Dilithiumverbindung **2** in besseren Ausbeuten als bei der Alkylierung. Bei tiefen Temperaturen konkurrierte allerdings im Falle von Tributylzinnchlorid der Chlor/Lithium-Austausch mit der Substitution, so daß auch diese Umsetzungen bei  $-30^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wurden. Die Oxygenierung der Dilithiumverbindung gelang weder mit  $\text{MoOPH}^{12)}$  noch mit Fluordimethoxyboran/ $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>13)</sup>. Zum Erfolg führte dagegen, wenn auch in bescheidener Ausbeute, das Einblasen von Sauerstoff in die Suspension von **2**.

### c) Hydroxyalkylierungen von 2 mit Carbonylverbindungen

Nicht enolisierbare Carbonylverbindungen reagierten nach Gl. (2) mit **2** in guten Ausbeuten zu 1,4-Diolen **6** (Tab. 3), Benzaldehyd und Benzophenon schon bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in kurzer Zeit. Entgegen der Erfahrung, daß bei erhöhter Temperatur die Protonabstraktion am  $\alpha$ -Carbonylkohlenstoffatom gegenüber der Addition zunimmt, empfiehlt sich für enolisierbare Ketone im vorliegenden Fall die Umsetzung bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , um eine optimale Ausbeute an Additionsprodukt zu erhalten. Zur Carboxylierung wurde Kohlendioxid eingeleitet; das primäre Reaktionsprodukt cyclisierte unter den sauren Aufarbeitungsbedingungen zu Phthalid (**7g**), 2-(Hydroxymethyl)benzoesäure (**6g**) konnte nicht isoliert werden. An Benzylidenacetophenon fand nur 1,2-Addition zu **6f** statt. Die Behandlung der 1,4-Diole **6** mit konzentrierter Salzsäure in Ether führte in guten Ausbeuten zu Phthalanen **7**, siehe Tab. 3. Indene, für deren Synthese aus den gleichen Vorläufern *Parham*<sup>10)</sup> Vorschriften erarbeitet hat, traten dabei nicht als Nebenprodukte auf.



Tab. 3. Umsetzungen von **2** mit Carbonylelektrophilen nach Gl. (2) zu **6** und Cyclisierungsprodukte **7** aus **6**

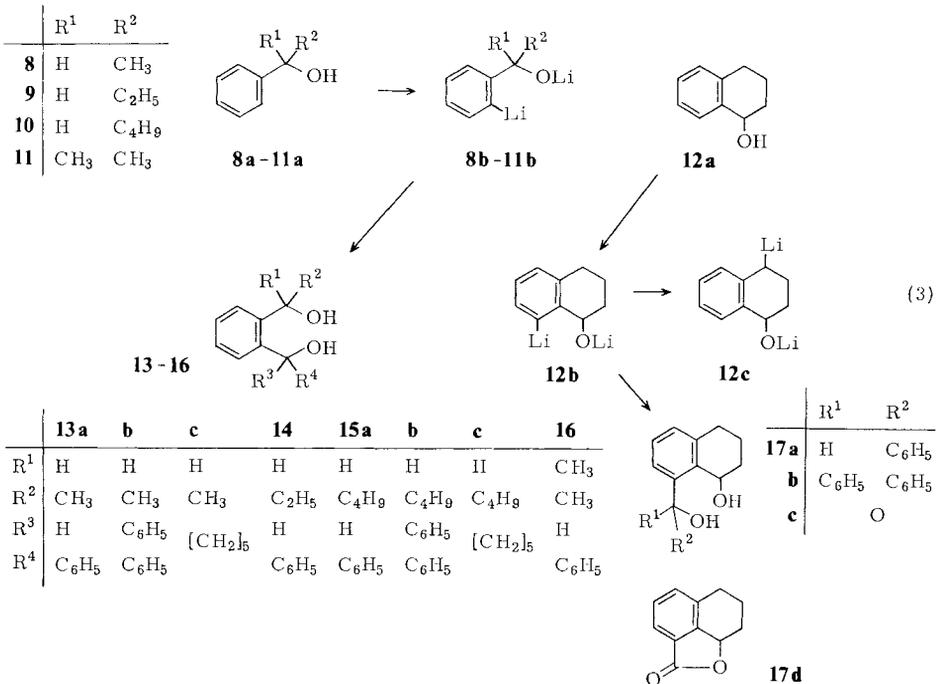
Carbonylverbindungen	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%] <b>6</b>	Ausb. [%] <b>7</b>
Cyclohexanon	<b>a</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	71	95
4- <i>tert</i> -Butylcyclohexanon	<b>b</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CH[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -   C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	68 <sup>a)</sup>	92 <sup>a)</sup>
Benzophenon	<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	88
Benzaldehyd	<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> H	95	87
Formaldehyd	<b>e</b>	H        H	70	88
Benzylidenacetophenon	<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76	
Kohlendioxid	<b>g</b>	O	50 <sup>b)</sup>	

a) Diastereomergemisch. – b) Isoliert als Phthalid (**7g**).

### C. Doppelmetallierung von 1-Phenylalkanolen **8a** – **12a** und *o*-Substitutionen zu **13** – **17**

Die Phenylcarbinole **8a** – **11a** reagieren unter den für Benzylalkohol beschriebenen Bedingungen mit Butyllithium zu den *o*-Lithioderivaten **8b** – **11b**. Bei der Erzeugung von **10b** ließ sich der Einfluß der heterogenen Reaktionsführung deutlich demonstrieren. Setzte man Benzaldehyd bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in Pentan mit Butyllithium um, so entstand eine sehr feine Suspension des Lithiumalkoholates von **10a**, das *in situ ortho*-metalliert wurde. Diese Reaktion lief fast doppelt so schnell ab wie die des aus **10a** mit Butyllithium erzeugten Alkoholates. Die anschließende Umsetzung mit Benzaldehyd führte im ersten Fall außerdem zu einer um 10% höheren Ausbeute an Addukt **15a** (s. u. Tab. 4).

Doppelt metalliertes  $\alpha$ -Tetrolol (**12b**) fällt in Pentan und in Ether als tieferer Niederschlag an, im polareren Lösungsmittel tritt jedoch nach einigen Stunden eine Umlagerung des kinetischen Produktes **12b** zum thermodynamisch offenbar stabileren Benzylanionderivat **12c** ein. **12c** bildet sich auch in Pentan aus, die Geschwindigkeit dieses Ummetallierungsschrittes ist jedoch bedeutend langsamer; nach 48 Stunden lagen erst etwa 30% **12c** neben Edukt und Zersetzungsprodukten vor. Inwieweit diese Isomerisierung zur Gleichgewichtseinstellung führte, ist nicht sicher, weil **12b** nicht hinreichend stabil ist.



Die Lithiumorganyle **8b** – **12b** reagieren mit Carbonylderivaten wie die Stammverbindung **2** zu Diolen **13** – **17**. Mit dem enolisierbaren Cyclohexanon sinkt die Ausbeute

bei zunehmender Substitution am benzylichen Kohlenstoff (siehe Tab. 4), während Benzophenon und Benzaldehyd in hohen Ausbeuten zu den gewünschten Additionsprodukten reagieren. Die aus  $\alpha$ -Tetralol erhaltene Hydroxycarbonsäure **17c** lactonisiert im Gegensatz zu **6g** nicht spontan, man kann jedoch das zugehörige Lacton **17d** durch Behandeln von **17c** mit *p*-Toluolsulfonsäure herstellen; ohne Feuchtigkeitsausschluß geht es wieder in **17c** über.

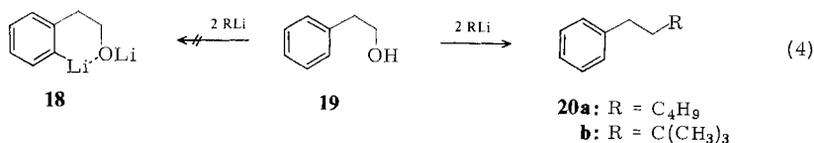
Tab. 4. Ausbeuten der Reaktionsprodukte von **8b** – **12b** mit Carbonylverbindungen in [%]

Carbonyl- verbindung	<b>8b</b>	<b>9b</b>	Reagenz <b>10b</b>	<b>11b</b>	<b>12b</b>
			Produkte		
Benzaldehyd	<b>13a</b> 88 <sup>a)</sup>	<b>14</b> 82 <sup>a)</sup>	<b>15a</b> 92 <sup>a)</sup>	<b>16</b> 86 <sup>b)</sup>	<b>17a</b> 69 <sup>a)</sup>
Benzophenon	<b>13b</b> 70		<b>15b</b> 71		<b>17b</b> 66
Cyclohexanon	<b>13c</b> 42		<b>15c</b> Spur		
Kohlendioxid					<b>17c</b> 63

<sup>a)</sup> Diastereomerengemisch. – <sup>b)</sup> Ausbeute des Cyclisierungsproduktes.

#### D. Metallierungsverhalten von 2-Phenylethanol (**19**)

Wenn die schon oft diskutierte intramolekulare Komplexierung des Kations<sup>11,15)</sup> auf die Bildungsgeschwindigkeit und Stabilität von organometallischen Verbindungen wie **2** und **8b** – **12b** großen Einfluß hat, müßte sich auch 2-Phenylethanol in *ortho*-Stellung deprotonieren<sup>16)</sup>. Bei Raumtemperatur entstanden jedoch unerwartet mit Butyl- und *tert*-Butyllithium die Alkylbenzole **20a** bzw. **b**, Gl. (4). Ein Hinweis auf die Entstehung von **18** fehlt. Nach Wegfall des aniondestabilisierenden Einflusses des Sauerstoffs von Benzylalkoholaten (s. o.) muß demnach die zweite Deprotonierung in Benzylstellung abgelaufen sein; das entstandene Produkt eliminierte offensichtlich Lithiumoxid zu Styrol, an welches sich noch vorhandenes Alkylolithium addierte. Hydrolyse führte dann zu den beobachteten Produkten **20**.



Wir danken der *Sandoz AG* für großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Den Damen und Herren in den *analytischen Laboratorien des Organisch Chemischen Laboratoriums der ETH Zürich* sind wir für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung der Elementaranalysen zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Angaben über Geräte und Apparaturen finden sich vorstehend<sup>4)</sup>.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Doppelmetallierung von Benzylalkohol zu Lithium-2-lithiobenzylalkoholat (2) (AAV 1):* Zur heftig gerührten Mischung aus 1.40 g (13 mmol) Benzylalkohol, 25 ml Pentan und 3.02 g (26 mmol) TMEDA gibt man bei 0 °C 18.2 ml (26 mmol) Butyllithiumlösung, die erste Hälfte in etwa 10 min, die zweite in einem Schuß. Zuerst fällt dabei ein voluminöser weißer Niederschlag, der sich kurz vor dem ersten Äquivalenzpunkt zu Flocken zusammenschließt, dann färben sich Lösung und Niederschlag braun. Man kocht unter kräftigem Rühren 11 h unter Rückfluß und erhält eine tief kastanienbraune Lösung mit hellem Bodensatz. (Wenn man den Niederschlag absitzen läßt, mit einer Spritze das überstehende Lösungsmittel abzieht, wieder 20 ml Pentan zufügt und kurz aufrührt, liegt **2** als elfenbeinfarbener Feststoff vor.)

*Optimierung der Reaktionsbedingungen für AAV 1:* Alle Versuche zur Ermittlung der besten Herstellungsbedingungen für **2** wurden wie in AAV 1, jedoch im 5-mmol-Maßstab durchgeführt. Nach verschiedenen Reaktionszeiten und bei verschiedenen Temperaturen entnimmt man ca. 2 ml der Mischung, gibt 1 Tropfen Deuteriumoxid zu und bestimmt das Integrationsverhältnis der benzyllischen zu den aromatischen Protonen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch. Parallel dazu werden jeweils 2 ml der Mischung mit Methyljodid (im Überschuß) versetzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wird gaschromatographisch analysiert (5% SE 30, Injektion 250 °C, Säulentemp. 180 °C). Das Mengenverhältnis von **3a** zu Benzylalkohol wächst dabei parallel zum Deuterierungsgrad, man beobachtet jedoch auch höhersiedende Produkte.

*Versuch der Doppelmetallierung von Benzylalkohol in Pentan/HMPTA, Isolierung von Benzylmethylether:* 1.08 g (10 mmol) Benzylalkohol in 25 ml Pentan/5 ml HMPTA werden bei -30 °C mit 14 ml (20 mmol) Butyllithiumlösung versetzt. Die dabei entstehende helle Suspension läßt man auf Raumtemp. erwärmen und kocht dann 8 h unter Rückfluß. Während der Umsetzung entnimmt man Proben und arbeitet mit a) Deuteriumoxid, b) Benzaldehyd oder c) Methyljodid auf. a) Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt keine Deuterierung am Kohlenstoff (aromat. H: benzyl. H = 5:2). b) Auch nach 8stdg. Kochen findet man noch 1-Phenylpentanol. c) Mit Methyljodid entsteht Benzylmethylether, Sdp. 66 °C/11 Torr,  $n_D^{20} = 1.5000$  (Lit.<sup>17)</sup> Sdp. 59–60 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1.5008$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 7.18$  (s; 5H, Aromaten-H), 4.35 (s; 2H, benzyl. H), 3.20 (s; 3H, CH<sub>3</sub>).

*Umsetzung von Benzylalkohol mit Pentylatrium:* Aus 0.92 g (40 mmol) Natrium (als 40proz. Dispersion in Paraffin) und 2.12 g (20 mmol) 1-Chlorpentan stellt man nach Literaturangaben<sup>18)</sup> bei 0 °C eine Suspension von Pentylatrium in Pentan her. Unter Kühlung im Eisbad werden dann 3.2 ml (20 mmol) TMEDA und anschließend 1.08 g (10 mmol) Benzylalkohol zugegeben. Man rührt zuerst 4 h bei 0 °C und kocht dann weitere 10 h unter Rückfluß. Während dieses Zeitraumes entnommene und mit Deuteriumoxid versetzte Proben zeigen keine Deuterierung am Kohlenstoff; man isoliert Benzylalkohol zurück.

*Versuche zur Bestimmung der Acidität der ortho-Protonen von Benzylalkohol:* Eine nach AAV 1 hergestellte Suspension von **2** wird bei 0 °C mit a) 2.44 g (10 mmol) Triphenylmethan, b) 0.92 g (10 mmol) über Natrium getrocknetem Toluol oder c) 1.01 g (10 mmol) Diisopropylamin versetzt und dann jeweils bei Raumtemp. gerührt. Proben werden mit einer Spritze entnommen, mit Deuteriumoxid hydrolysiert und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

a) Die Suspension färbt sich tiefrot, und nach 1 h liegt quantitativ deuteriertes Triphenylmethan vor. Das Integrationsverhältnis von aromatischen zu benzyllischen Protonen beträgt für Benzylalkohol 5:2, das Signal für das benzyllische Proton von Triphenylmethan ist verschwunden. b) Nach 48 h Reaktionszeit zeigt das Integrationsverhältnis der benzyllischen Protonen von

Benzylalkohol und Toluol, daß noch keine Ummetallierung stattgefunden hat (2:3). [*o*-D<sub>1</sub>]-Benzylalkohol und Toluol lassen sich destillativ trennen. c) Nach 48 h ist die Umprotonierung vollständig abgelaufen. Setzt man zu diesem Zeitpunkt mit Deuteriumoxid um, findet kein Deuteriumeinbau im Aromaten statt. In einem Parallelversuch wurde sichergestellt, daß ohne Diisopropylamin nach dieser Reaktionszeit [1,1-D<sub>2</sub>]Benzylalkohol isoliert werden kann.

[1,1-D<sub>2</sub>]Benzylalkohol (**5**) wurde durch Reduktion von Benzoesäure-methylester mit Lithiumaluminiumdeuterid hergestellt<sup>19</sup>. – IR (Film): 2200, 2090 (C–D) cm<sup>-1</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.4 (subst. Aromaten-C), 134.7 (*m*-C), 133.7 (*p*-C), 133.3 (*o*-C), 70.3 (quint, *J* = 21.6 Hz; CD<sub>2</sub>O).

Metallierung nach AAV 1 und Umsetzung mit Wasser liefert nur Ausgangsprodukt zurück. Am benzyllischen Kohlenstoff ist nach <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR kein Proton gebunden (Integrationsverhältnis, Multiplizität).

[1,1-D<sub>2</sub>]Benzylthiol erhält man aus Dithiobenzoesäure-methylester durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumdeuterid wie vorstehend. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.1 (subst. Aromaten-C), 128.6 (*m*-C), 128.3 (*p*-C), 127.0 (*o*-C), 31.2 (quint, *J* = 22.4 Hz; CD<sub>2</sub>S). Metallierung und Umsetzung mit Methyljodid sowie Aufarbeitung erfolgten nach Literaturvorschrift<sup>3</sup>). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet man keinen Hinweis auf ein *ortho*-deuteriertes Produkt. Bei Breitbandentkopplung tritt kein Singulett für ein benzyllisches C-Atom auf (CH), der Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome enthält keine C-D-Kopplungen.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 2 mit Elektrophilen (AAV 2):* Zu der nach AAV 1 erhaltenen Suspension werden nach Abkühlen auf –30 °C 10 mmol des Elektrophils – Flüssigkeiten pur, Feststoffe als etherische Lösungen – gespritzt. Das Gemisch entfärbt sich beim raschen Aufwärmen (evtl. muß noch einige Stunden bei Raumtemp. gerührt werden) und wird in 10proz. Schwefelsäure gegossen. Dann wird dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit 50 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Kaliumcarbonat und zieht die Lösungsmittel ab. (Die Ausbeuten sind jeweils auf eingesetztes Elektrophil bezogen.)

*2-Methylbenzylmethanol (3a):* Mit 1.42 g (10 mmol) Methyljodid. Nach Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether 1:2) und anschließender Destillation Atsb. 0.37 g (32%), Sdp. 115 °C/20 Torr (Lit.<sup>20</sup>) 110–111.5 °C/17 Torr).

*2-Hexylbenzylmethanol (3b):* Aus 2.12 g (10 mmol) Hexyljodid, fällt nur in Spuren an, kann aber <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identifiziert werden. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.9–7.3 (m; 4H, Aromaten-H), 4.50 (s; 2H, benzyl. H), 3.2 (breit, 1H, OH), 2.52 (t, *J* = 7 Hz; 2H, benzyl. H), 0.6–1.8 (m mit deg. t bei δ = 0.8; 11H, [CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>).

*2-Butylbenzylmethanol (3c):* Mit 1.84 g (10 mmol) Butyljodid. Man erhält **3c** in Spuren, mit 1.37 g (10 mmol) Butylbromid in 21proz. Ausb. (0.34 g) und mit 0.92 g Butylchlorid in 55proz. Ausb. (0.88 g) als leichtbewegliche Flüssigkeit. Sdp. 72 °C/0.1 Torr, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5222. – IR (Film): 3320 (breit, OH), 3060, 3020 (aromat. C–H), 2960, 2930, 2870, 1605, 1455 (Schulter bei 1465), 1040, 1005, 755 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.9–7.3 (m; 4H, Aromaten-H), 4.50 (s; 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.95 (breit; 1H, OH), 2.55 (t, *J* = 7 Hz; 2H, benzyl. H), 1.1–1.8 (m; 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.95 (deg. t, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164.2) Ber. C 80.44 H 9.83 Gef. C 80.21 H 9.92

*2-Brombenzylmethanol (3d):* Mit 1.21 g (10 mmol) Allylbromid, Ausb. 0.49 g (26%). Daneben erhält man unumgesetzten Benzylalkohol. Schmp. 79–81 °C (Lit.<sup>21</sup>) 79–82 °C). – IR (Lit.<sup>22</sup>) und NMR-Spektrum (Lit.<sup>23</sup>) stimmen mit Referenzen überein.

**2-(Trimethylsilyl)benzolphmethanol (3e):** Mit 2.16 g (20 mmol) Trimethylchlorosilan. Das z. T. auch *O*-silylierte Rohprodukt wird in 10proz. Schwefelsäure/Methanol (1:1) 4 h gerührt. Dann neutralisiert man mit Natriumhydrogencarbonat, extrahiert dreimal mit 50 ml Ether, trocknet über Natriumsulfat und destilliert. Die Hauptfraktion (60–80°C/0.2 Torr) wird an Kieselgel (Pentan/Ether 1:7) chromatographiert und liefert 1.16 g (63%) reines **3e**. Sdp. 65°C/0.2 Torr,  $n_D^{21} = 1.5266$ . – IR (Film): 3300 (breit, OH), 3050 (aromat. C–H), 2950, 1585, 1420, 1245, 1120, 1075, 1005, 845, 745  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.0\text{--}7.25$  (m; 4H, Aromaten-H), 4.50 (s; 2H, benzyl. H), 2.1–2.6 (breit; 1H, OH), 0.33 (s; 9H,  $\text{SiMe}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OSi}$  (180.3) Ber. C 66.61 H 8.94 Gef. C 66.60 H 8.98

**2-(Trimethylstannyl)benzolphmethanol (3f):** Mit 1.99 g (10 mmol) Trimethylzinnchlorid. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 2 und anschließender Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether 5:1) Ausb. 2.12 g (76%), Sdp. 67°C/0.01 Torr,  $n_D^{21} = 1.5642$ . – IR (Film): 3440 (breit, OH), 3050 (aromat. C–H), 2975, 2910, 1435, 1200, 1060, 1020, 750  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.7\text{--}8.5$  (2 m; 4H, Aromaten-H), 5.15 (d,  $J = 6$  Hz; 2H, benzyl. H), 2.10 (t;  $J = 6$  Hz; 1H, OH), 1.93 (s; 9H,  $\text{SnMe}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OSn}$  (270.9) Ber. C 44.33 H 5.95 Gef. C 44.38 H 6.13

**2-(Tributylstannyl)benzolphmethanol (3g):** **2** reagiert mit 3.25 g (10 mmol) Tributylzinnchlorid bei 0°C schnell. Bei der Chromatographie (Pentan/Ether 5:1) fällt **3g** mit 74% Ausb. (2.95 g) an. Sdp. 145°C/0.01 Torr,  $n_D^{20} = 1.5315$ . – IR (Film): 3340 (breit, OH), 3050 (aromat. C–H), 2975, 2920, 2870, 2850, 1455, 1375, 1020, 745  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.0\text{--}7.45$  (2 m; 4H, Aromaten-H), 4.50 (d,  $J = 9$  Hz; 2H, benzyl. H), 0.6–1.9 [m mit def. t bei  $\delta = 0.85$ ; 28H,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , OH].

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{OSn}$  (397.15) Ber. C 57.46 H 8.63 Gef. C 57.35 H 8.44

**2-Hydroxybenzolphmethanol (Saligenin) (3h):** Man leitet in die nach AAV 1 hergestellte Suspension von **2** bei –30°C so lange Sauerstoff ein, bis Lösung und Niederschlag entfärbt sind und verfährt dann nach AAV 2 weiter. Aus dem Rohprodukt wird **3h** mit heißem Wasser extrahiert. Nach Sublimation Ausb. 0.52 g (42%), Schmp. 87°C (Lit.<sup>24a</sup>) 86–87°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.7\text{--}7.4$  (m; 5H, 4 Aromaten-H, OH), 4.85 (s; 2H, benzyl. H), übereinstimmend mit Lit.<sup>24b</sup>).

**2-(Phenylthio)benzolphmethanol (3i):** Die Lösung von 2.18 g (10 mmol) Diphenyldisulfid in 15 ml absol. Ether spritzt man bei –30°C zur Suspension von **2**. Die etherische Lösung des Rohproduktes wird vor dem Trocknen noch zweimal mit je 50 ml 10proz. Natronlauge gewaschen, um Thiophenolreste zu entfernen. Die Destillation liefert 1.55 g (72%) **3i**. Sdp. 155°C/0.5 Torr (Lit.<sup>14</sup>) 155°C/0.5 Torr),  $n_D^{20} = 1.6376$ . – IR (Film): 3340 (breit, OH), 3055, 3010 (Aromat. C–H), 2920, 1580, 1475, 1440, 1065, 1020, 740  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.95\text{--}7.5$  (m; 9H, Aromaten-H), 4.60 (s; 2H, benzyl. H), 2.85 (breit; 1H, OH).

**2-Iodbenzolphmethanol (3k):** Mit 2.44 g (20 mmol) Iod (gelöst in 15 ml THF). Nach Abdestillieren von Benzylalkohol kristallisiert **3k** aus dem Rohproduktgemisch. Ausb. 1.36 g (58%), Schmp. 92–93°C (aus Benzol) (Lit.<sup>25a</sup>) 91–93°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.8\text{--}7.9$  (3 m; 4H, Aromaten-H), 4.6 (s; 2H, benzyl. H), 2.15 (breit; 1H, OH), übereinstimmend mit Literaturangaben<sup>25b</sup>).

**2,2'-Biphenyldimethanol (4)** fällt bei den Umsetzungen zu **3a–c** und **k** stets in kleinen Mengen an. Es kristallisiert, wenn man das Rohproduktgemisch in ca. 5 ml Benzol aufnimmt und stehen läßt. Schmp. 110–111°C (Lit.<sup>26a</sup>) 112°C). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit Literaturangaben überein<sup>26b</sup>).

*1-[2-(Hydroxymethyl)phenyl]cyclohexanol (6a)*: Mit 0.98 g (10 mmol) Cyclohexanon. Nach Destillation Ausb. 1.46 g (71%), Sdp. 107–112 °C/0.005 Torr. Das zähe Öl kristallisiert nicht, löste man es jedoch in 5 ml Toluol und ließ 4 Wochen stehen, erhielt man **6a** kristallin mit Schmp. 55.2 °C. – IR (KBr): 3390 (breit, OH), 3025 (aromat. C–H), 2940, 2850, 1450, 1360, 1205, 1190, 1130, 1005, 970, 910, 765, 750 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.9–7.3 (m; 4H, Aromaten-H), 4.55 (s; 2H, benzyl. H), 3.6 (breit; 2H, OH), 1.2–1.8 (m; 10H, [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (206.3) Ber. C 75.69 H 8.80 Gef. C 75.93 H 8.87

*4-tert-Butyl-1-[2-(hydroxymethyl)phenyl]cyclohexanol (6b)*: Mit 1.54 g (10 mmol) 4-*tert*-Butylcyclohexanon. Nach Abdestillieren von Benzylalkohol und 4-*tert*-Butylcyclohexanon aus dem Rohprodukt kristallisieren 2.06 g (68%) **6b**. Schmp. 123.5–124 °C (Toluol/Pentan 1:1). – IR (KBr): 3440 (breit, OH), 3050 (Aromaten-C–H), 2955, 2860, 2820, 1465, 1445, 1410, 1360, 1205, 1115, 1015, 980, 760, 755 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.4–7.1 (m; 4H, Aromaten-H), 4.65 (s; 2H, benzyl. H), 3.2 (breit; 2H, OH), 1.5–2.1 (m; 9H, [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 1.9 [s; 9H, (CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>). Die leichte Verbreiterung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals bei δ = 1.9 deutet auf das Vorliegen eines Diastereomerengemisches hin.

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (262.4) Ber. C 77.82 H 9.99 Gef. C 77.82 H 9.97

*α,α-Diphenyl-1,2-benzoldimethanol (6c)*: Zur Suspension von **2** spritzt man die Lösung von 1.92 g (10 mmol) Benzophenon in 15 ml Ether. Die blaue Mischung entfärbt sich beim Hydrolysieren und wird nach AAV 2 aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus CCl<sub>4</sub> Ausb. 2.15 g (74%), Schmp. 162–163 °C. – IR (KBr): 3430 (breit, OH), 3060, 3040 (Aromaten-C–H), 1595, 1490, 1445, 1205, 1160, 1000, 765, 700 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.5–7.4 (m; 14H, Aromaten-H), 4.9 (breit; 1H, OH), 4.25 (s; 2H, benzyl. H), 2.95 (breit; 1H, OH).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (290.3) Ber. C 82.73 H 6.25 Gef. C 82.60 H 6.31

*α-Phenyl-1,2-benzoldimethanol (6d)*: Mit 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd. 2.30 g (95%) **6d** kristallisieren aus der Lösung des Rohproduktgemisches in CCl<sub>4</sub>. Schmp. 74 °C (CCl<sub>4</sub>) (Lit.<sup>27</sup>) 76 °C). – IR (KBr): 3320 (breit, OH), 3080, 3030 (Aromaten-C–H), 1595, 1490, 1445, 1200, 1005, 760, 740, 700, 600 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.1–7.5 (m; 4H, Aromaten-H), 5.95 (s; 1H, benzyl. H), 4.53 (d, *J* = 7 Hz; 2H, benzyl. H), 3.9 und 3.2 (breit, je 1H, OH).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (214.25) Ber. C 78.48 H 6.59 Gef. C 78.41 H 6.55

*1,2-Benzoldimethanol (6e)*: Der Standardansatz wird mit einer Suspension von 0.3 g (10 mmol) gut getrocknetem Paraformaldehyd in 10 ml THF versetzt. Aus dem anfallenden Rohprodukt destilliert man Benzylalkohol ab und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 0.94 g (70%), Schmp. 64–65 °C (Lit.<sup>28a</sup>) 63–65 °C, vgl. den entsprechend *para*-substituierten Benzylalkohol: Schmp. 113–115 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.15–7.35 (m; 4H, Aromaten-H), 4.50 (s; 2H, benzyl. H), 4.15 (breit; 2H, OH), in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>28b</sup>).

#### *2-(1-Hydroxy-1,3-diphenyl-2-propenyl)benzoldimethanol (6f)*

a) Die Lösung von 2.08 g (10 mmol) 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on in 20 ml Ether wird bei –30 °C zu der nach AAV 1 hergestellten Suspension von **2** getropft. Nach Aufarbeitung gemäß AAV 2 kristallisieren aus CCl<sub>4</sub> 2.40 g (76%) **6f**, Schmp. 124.9–126.5 °C. – IR (KBr): 3540, 3150 (breit, OH), 3060, 3030 (Aromaten-C–H), 2880, 1600, 1575, 1490, 1445, 1125, 1035, 1010, 985, 755, 695 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.1–7.8 (m; 13H, Aromaten-H), 6.5 (AB-System, *J* = 15 Hz; 2H, olefin. H), 4.75 (breit; 1H, OH), 4.2 (s; 2H, benzyl. H), 3.2 (breit; 1H, OH).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (316.4) Ber. C 82.51 H 6.37 Gef. C 82.24 H 6.35

b) Man stellt nach AAV 1 eine Suspension von **2** her, kühlt auf –80 °C und fügt 0.95 g (5 mmol) Kupferiodid zu. Beim Erwärmen bis auf Raumtemp. tritt innerhalb von 3 h keine sicht-

bare Reaktion ein. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  fährt man wie unter a) fort und isoliert 2.21 g (70%) **6f**. Auch wenn man 1.90 g (10 mmol) Kupferdiodid zusetzt oder zuvor 30 ml Ether zur Erhöhung der Löslichkeit zugegeben werden, läßt sich kein anderes Produkt finden.

*Spiro[cyclohexan-1,1'(3'H)isobenzofuran] (7a)*: Man homogenisiert die Suspension von 0.21 g (1.0 mmol) **6a** in 2 ml konz. Salzsäure mit ca. 2 ml Ether, rührt 24 h heftig, gießt in 5 ml Wasser und extrahiert dreimal mit je 20 ml Ether. Destillation des Rohproduktes liefert 0.18 g (95%) **7a**, Sdp.  $145^{\circ}\text{C}/10$  Torr (Lit.<sup>29</sup>)  $87-89^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr). – IR (Film): 3030 (Aromaten-C–H), 2930, 2875, 1620, 1480, 1445, 1365, 1045, 1025, 915, 755,  $720\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.1$  (mc; 4H, Aromaten-H), 4.92 (s; 2H, benzyl. H), 1.65 (m, breit; 10H,  $[\text{CH}_2]_5$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$  (188.3) Ber. C 81.93 H 8.57 Gef. C 81.94 H 8.58

*4-tert-Butylspiro[cyclohexan-1,1'(3'H)isobenzofuran] (7b)*: Zu einer Mischung aus 0.52 g (2.0 mmol) **6b** und 4 ml konz. Salzsäure wird bei Raumtemp. so lange Ether gegeben, bis der Feststoff vollständig in Lösung gegangen ist. Nach 24stündigem Rühren gießt man in 10 ml Wasser, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat, extrahiert dreimal mit je 40 ml Ether, destilliert im Kugelrohr und erhält 0.45 g (92%) **7b** als hochviskoses Öl. Sdp.  $70-75^{\circ}\text{C}/0.03$  Torr. – IR (Film): 3070, 3025 (aromat. C–H), 2945, 1480, 1365, 1050, 1040, 1025, 925, 900, 700,  $720\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.85-7.30$  (m; 4H, Aromaten-H), 4.85 (s; 2H, benzyl. H), 2.0–1.0 (m; 9H,  $[\text{CH}_2]_2\text{CH}([\text{CH}_2]_2)$ ), 0.85, 0.75 [s; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]. Nach dem Integrationsverhältnis der Singulets bei  $\delta = 0.85$  und 0.75 liegt ein 1:1-Diastereomerenmisch vor.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$  (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.08 H 10.13

*1,3-Dihydro-1,1-diphenylisobenzofuran (7c)*: Während 24 h werden 0.58 g (2 mmol) **6c**, 4 ml konz. Salzsäure und 4 ml Ether heftig gerührt. Dann wird das Gemisch in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, zur Trockne eingengt und der Rückstand aus  $\text{CCl}_4/\text{Pentan}$  (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.48 g (88%), Schmp.  $99-100^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>30</sup>)  $99-100.5^{\circ}\text{C}$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit Literaturangaben überein<sup>30</sup>.

*1,3-Dihydro-1-phenylisobenzofuran (7d)*: Eine Mischung aus 0.30 g **6d** (1.4 mmol) und 2 ml konz. Salzsäure wird mit ca. 2 ml Ether homogenisiert und 24 h gerührt. Man arbeitet wäßrig auf, ethert aus und trocknet über Kaliumcarbonat. Nach Abziehen der Lösungsmittel kristallisiert das anfallende Öl durch. Ausb. 0.24 g (87%), Schmp.  $35.2^{\circ}\text{C}$  (aus  $\text{CCl}_4/\text{Pentan}$ ) (Lit.<sup>27</sup>)  $35^{\circ}\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.75-7.25$  (m; 9H, Aromaten-H), 5.95 (1H) und 5.15 (2H) (ABX-System;  $J_{\text{AB}} = 12$ ,  $J_{\text{AX}} = 2.25$ ,  $J_{\text{BX}} = 2.40$  Hz).

*1,3-Dihydroisobenzofuran (7e)*: Die Mischung von 0.28 g (2.0 mmol) **6e** und 2 ml konz. Salzsäure wird bis zur Homogenität mit Ether versetzt. Man rührt 24 h, arbeitet mit Wasser/Ether auf, destilliert die organische Phase nach Trocknen über Kaliumcarbonat und erhält 0.21 g (88%) **7e**. Sdp.  $75^{\circ}\text{C}/10$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5460$  (Lit.<sup>31a</sup>) Sdp.  $192^{\circ}\text{C}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5457$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.23$  (breit, Aromaten-H), 5.1 (s; benzyl. H), Verhältnis 1:1 (vgl. Lit.<sup>31b</sup>).

*1(3H)-Isobenzofuran (Phthalid) (7g)* entsteht aus dem Standardansatz durch Einleiten eines kräftigen  $\text{CO}_2$ -Stromes bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bis zur Entfärbung. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 20 ml Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen kristallisieren 0.67 g (50%) **7g** aus den vereinigten wäßr. Phasen. Schmp.  $73-74^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>32a</sup>)  $72-74^{\circ}\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.4-8.1$  (m; 4H, Aromaten-H), 5.35 (s; 2H, benzyl. H) (vgl. Lit.<sup>32b</sup>).

*Doppelmetallierung von 1-Phenylalkanolen 8a–11a und Umsetzung mit Elektrophilen (AAV 3)*: In Anlehnung an AAV 1 werden jeweils 13 mmol des Alkohols mit 2 Äquivalenten TMEDA 11 h in Pentan unter Rückfluß gekocht. Die Umsetzung mit Elektrophilen erfolgt analog AAV 2. Die Ausbeuten sind auf eingesetztes Elektrophil bezogen.

*Doppelmetallierung von  $\alpha$ -Tetralol (12a) zu 12b (AAV 4)*

**Lithium-1,2,3,4-tetrahydro-8-lithio-1-naphtholat (12b):** 1.92 g (13 mmol)  $\alpha$ -Tetralol werden entsprechend AAV 3 in Pentan/TMEDA mit 26 mmol Butyllithium umgesetzt. Beim Kochen unter Rückfluß fällt ein tieferer Niederschlag aus, der zum Zusammenballen neigt. Dies kann weitgehend durch heftiges Rühren vermieden werden (siehe allgemeine Diskussion). Durch Umsetzung mit D<sub>2</sub>O findet man nach 9 h den höchsten *ortho*-Metallierungsgrad (ca. 85%). Diese Bestimmung erfolgt durch Auswertung von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Integrationsverhältnis der aromatischen zu den benzyliischen CH<sub>2</sub>- und CHO-Wasserstoffen). Die Umsetzung von **12b** mit Elektrophilen erfolgt entsprechend AAV 2. Ausbeuten sind dabei auf eingesetztes Elektrophil bezogen.

**Umlagerung von 12b zu Lithium-1,2,3,4-tetrahydro-4-lithio-1-naphtholat (12c):** Läßt man die Suspension von **12b** 48 h bei Raumtemp. stehen, so tritt eine Ummetallierung zu **12c** ein. Das Verhältnis zum *ortho*-lithiierten Produkt **12b** wurde mit ca. 1 : 2 bestimmt (Reaktion mit Deuteriumoxid, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Auswertung). Daneben muß jedoch auch Protonierung der  $\alpha$ -Tetralolderivate aus dem Lösungsmittel (evtl. TMEDA) eingetreten sein, so daß sich diese Isomerisierung präparativ nicht ausnutzen läßt. Führt man die Metallierung in 25 ml Ether anstelle von Pentan und bei 0°C – ansonsten aber entsprechend AAV 4 – durch, so liegt nach 2 h die *ortho*-Lithiumverbindung **12b** mit etwa 60% Ausb. vor; sie lagert sich bei 0°C innerhalb von 5 h zu etwa 60% in das Benzyllithiumderivat **12c** um. – **12a**/[4-D]-**12a**: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 138.9 (s), 137.0 (s), 128.6, 127.4, 126.0 (Aromaten-C), 68.0 (d; CO), 32.2 (t; C-2), 29.2 (t; H<sub>2</sub>C-4), 28.9 (t bei C–H-Entkopplung,  $J$  = 19 Hz; HDC-4), 18.9 (t; C-3).

**$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenyl-1,2-benzoldimethanol (13a):** 1.59 g (13 mmol) 1-Phenylethanol (**8a**) werden nach AAV 3 doppelt metalliert und dann bei –30°C mit 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren aus CCl<sub>4</sub> Ausb. 2.00 g (88%), Schmp. 156–159°C. – IR (KBr): 3280 (breit, OH), 3070, 3030 (aromat. C–H), 2970, 1600, 1480, 1470, 1455, 1370, 1315, 1290, 1240, 1120, 1080, 1020, 770, 700, 605 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.30 (s; 5H, Aromaten-H), 7.20 (s; 4H, Aromaten-H), 6.2 (s; 1H, benzyl. H), 5.25 (q,  $J$  = 6.5 Hz; 1H, benzyl. H), 1.44 (d,  $J$  = 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (228.3) Ber. C 78.92 H 7.06 Gef. C 79.02 H 7.08

**$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ , $\alpha$ -diphenyl-1,2-benzoldimethanol (13b):** Aus 1.59 g (13 mmol) **8a** und 1.92 g (10 mmol) Benzophenon nach AAV 3. Es kristallisieren 2.14 g (70%) **13b** aus CCl<sub>4</sub>. Schmp. 136–138°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3590, 3400 (breit, OH), 3060 (aromat. C–H), 2980, 1600, 1490, 1445, 1370, 1265, 1160, 1070, 1000 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.6–7.6 (m; 14H, Aromaten-H), 5.0 (q,  $J$  = 6.5 Hz; 1H, benzyl. H), 2.6–3.5 (breit; 2H, OH), 1.2 (d,  $J$  = 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.42 H 6.68

**1-[2-(1-Hydroxyethyl)phenyl]cyclohexanol (13c):** Die Umsetzung von 1.59 g (13 mmol) **8a** mit zwei Äquivalenten Butyllithium und 0.98 g (10 mmol) Cyclohexanon liefert nach üblicher Aufarbeitung (AAV 3) und Umkristallisieren aus CCl<sub>4</sub> 0.31 g (42%) **13c**. Schmp. 85.8°C. – IR (KBr): 3420, 3300 (breit, OH), 3060 (aromat. C–H), 2940, 2850, 1450, 1355, 1235, 1075, 1050, 970, 760 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.05–7.7 (2 m; 4H, Aromaten-H), 5.8 (q,  $J$  = 7.5 Hz; 1H, benzyl. H), 2.5 (breit; 2H, OH), 1.2–2.1 (m mit d bei  $\delta$  = 1.45,  $J$  = 7.5 Hz; 13H, [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub> und CH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (220.3) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.13 H 9.06

**$\alpha$ -Ethyl- $\alpha'$ -phenyl-1,2-benzoldimethanol (14):** 1.77 g (13 mmol) 1-Phenyl-1-propanol (**9a**) werden nach AAV 3 doppelt metalliert und dann mit 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Aufarbeitung nach AAV 3 führt zu 1.99 g (82%) **14**. Schmp. 131–135°C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (KBr):

3320 (breit, OH), 3065, 3030 (aromat. C–H), 2980, 2965, 1600, 1485, 1410, 1095, 1015, 970, 770, 705  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.1–7.55$  (m mit s bei 7.3; 9H, Aromaten-H), 6.15 (breit; 1H, benzyl. H), 4.9 (verbr. t,  $J = 7.5$  Hz; 1H, benzyl. H), 2.1–2.6 (breit; 2H, OH), 1.4–1.9 (verbr. t,  $J = 7.5$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (verbr. t,  $J = 7.5$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (242.3) Ber. C 79.31 H 7.49 Gef. C 79.25 H 7.49

*$\alpha$ -Butyl- $\alpha'$ -phenyl-1,2-benzoldimethanol (15a)*

a) Aus 2.14 g (13 mmol) 1-Phenylpentanol (**10a**) und 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd nach AAV 3. Aus  $\text{CCl}_4$  kristallisieren 2.49 g (92%) **15a** als Diastereomeregemisch (siehe  $^1\text{H-NMR}$ ), Schmp. 118–119°C. – IR (KBr): 3310 (breit, OH), 3060, 3030 (aromat. C–H), 2950, 2870, 1600, 1490, 1465, 1455, 1315, 1230, 1175, 1045, 1010, 970, 765, 695  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.15–8.0$  (m mit s bei  $\delta = 7.25$ , 9H, Aromaten-H), 6.08 und 6.06 (2 s; 1H, benzhydryl. H), 4.8–5.1 (breit; 1H, benzyl. H), 3.0 und 2.25 (2 breite Signale; 2H, OH), 0.5–2.0 (3 m; 9H,  $[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (270.4) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 79.83 H 8.12

b) Bei  $-80^\circ\text{C}$  werden 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd in 30 ml Pentan mit 6.5 ml (10 mmol) Butyllithiumlösung versetzt. Man läßt die Temp. in 2 h auf  $-30^\circ\text{C}$  steigen, fügt bei  $0^\circ\text{C}$  2.32 g (20 mmol) TMEDA und weitere 6.5 ml (10 mmol) Butyllithiumlösung zu und kocht unter Rückfluß. Nach 5 h (der optimale Metallierungsgrad wird durch Hydrolyseversuche mit Deuteriumoxid bei diesem Zeitpunkt ermittelt) kühlt man auf  $-30^\circ\text{C}$  ab, spritzt 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd zu der fast klaren Suspension, arbeitet wie üblich auf und erhält 2.25 g (83%) **15a** gegenüber 72% Ausb. bei einem Versuch nach a) mit stöchiometrischem Reagenz/Elektrophil-Verhältnis und 11 stündiger Metallierungszeit.

*$\alpha'$ -Butyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-1,2-benzoldimethanol (15b)*: Die Umsetzung von 2.14 g (13 mmol) **10a** und 1.92 g (10 mmol) Benzophenon nach AAV 3 führt zu 2.63 g (71%) **15b**, das sich aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisieren läßt. Schmp. 121.5–124.5°C. – IR (KBr): 3380 (breit mit Schulter bei 3410, OH), 3060 (aromat. C–H), 2930, 2870, 1600, 1490, 1445, 1035, 1015, 1000, 760, 700, 640  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.4–7.8$  (m; 14H, Aromaten-H), 4.82 (t;  $J = 7.5$  Hz; 1H, benzyl. H), 3.9–4.4 und 2.4–1.9 (2 breite Signale; je 1H, OH), 2.3–0.5 (m mit deg. t bei  $\delta = 1.6$ ; 9H,  $[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (346.45) Ber. C 83.20 H 7.56 Gef. C 83.13 H 7.51

*1-[2-(1-Hydroxypentyl)phenyl]cyclohexanol (15c)*: Nach AAV 3 stellt man aus 2.14 g (13 mmol) **10a** eine Suspension von **10b** her und setzt mit 0.98 g (10 mmol) Cyclohexanon um. Nach der Aufarbeitung destilliert man 0.62 g Cyclohexanon und 1.66 g **10a** ab. Aus dem braunen, öligen Rückstand kann **15c** nicht isoliert werden, läßt sich aber massenspektroskopisch nachweisen ( $M^+ m/e = 262$ ,  $M^+ - 18 = 244$ ,  $M^+ - 36 = 226$ , Wasserabspaltung). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet ein Signal bei  $\delta = 5.45$  (t) auf **15c** hin ( $H-\text{COH}$ ).

*$\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -phenyl-1,2-benzoldimethanol (16)*: Entsprechend AAV 3 werden 1.77 g (13 mmol) 2-Phenyl-2-propanol (**11a**) mit 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung führt zu einem zähen gelben Öl, dessen Lösung in 10 ml Ether 24 h mit 2 ml konz. Salzsäure gerührt wird. Dann gießt man in 50 ml Ether, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat, engt ein und kristallisiert aus  $\text{CCl}_4$ /Pentan (1:1). Ausb. 1.92 g (86%), Schmp. 63.7°C. – IR (KBr): 3055, 3010 (aromat. C–H), 2960, 1485, 1450, 1375, 1355, 1320, 1255, 1150, 1020, 755, 695  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.7–7.35$  (m mit s bei  $\delta = 7.2$ , 9H, Aromaten-H), 5.95 (s, 1H, benzyl. H), 1.35 und 1.58 [2 s, 6H (1:1),  $\text{CH}_3$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$  (224.3) Ber. C 85.68 H 7.19 Gef. C 85.53 H 7.22

**1,2,3,4-Tetrahydro-8-(hydroxyphenylmethyl)-1-naphthol (17a):** Wie unter AAV 4 beschrieben, werden 1.92 g (13 mmol)  $\alpha$ -Tetralol doppelt metalliert. Bei  $-30^\circ\text{C}$  wird mit 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Die rote Suspension entfärbt sich schnell, und die übliche Aufarbeitung (analog AAV 2) liefert 1.75 g (69%) **17a**, Schmp.  $148.4-153.6^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CCl}_4$ ). – IR (KBr): 3250 (breit, OH), 3090, 3060 (aromat. C–H), 2950, 1495, 1465, 1455, 1445, 1300, 1080, 1005, 945, 770, 705  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.85-8.0$  (m; 8H, Aromaten-H), 5.9 (breit; 1H, doppelt benzyl. H), 4.55 (t, breit; 1H, H–COH), 3.1–3.9 (breit; 2H, OH), 2.5–2.85 (m; 2H, benzyl. H), 2.2–1.1 (m; 4H,  $[\text{CH}_2]_2$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (254.3) Ber. C 80.28 H 7.13 Gef. C 80.26 H 7.14

**1,2,3,4-Tetrahydro-8-(hydroxydiphenylmethyl)-1-naphthol (17b):** Die Reaktion von **12b**, hergestellt nach AAV 4, mit 1.92 g (10 mmol) Benzophenon führt zu 2.18 g (66%) aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiertem **17b**, Schmp.  $80-83^\circ\text{C}$  (unter Wasserverlust). – IR (KBr): 3310 (breit, OH), 3060 (aromat. C–H), 2950, 1595, 1490, 1465, 1445, 1075, 1030, 1015, 780, 755, 740, 700  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.3-7.4$  (m mit s bei  $\delta = 7.4$ ; 13H, Aromaten-H), 6.0 (breit; 1H, OH), 4.7 (breit; 1H, HCO), 3.8 (breit; 1H, OH), 2.85 (deg. t; 2H, benzyl. H), 1.1–2.2 (m; 4H,  $[\text{CH}_2]_2$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (330.4) Ber. C 83.60 H 6.71 Gef. C 83.56 H 6.80

**5,6,7,8-Tetrahydro-8-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure (17c):** In die nach AAV 4 erzeugte Suspension von **12b** wird bei  $-30^\circ\text{C}$  bis zur Entfärbung Kohlendioxid eingeblasen. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, nimmt in 50 ml Ether auf, wäscht dreimal mit verd. Schwefelsäure, zieht die Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Wasser um. Dabei fallen 1.24 g (63%) **17c** an, Schmp.  $115-118^\circ\text{C}$  (Zersetzung unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust). Analyse und spektroskopische Daten (auch nach dreitägigem Trocknen i. Hochvak.) sprechen für die Zusammensetzung **17c** · 1/2  $\text{H}_2\text{O}$ . – IR (KBr): 3430 (OH), 3210 (breit, OH), 3400–2500 (breit,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3010 (aromat. C–H), 2950, 1685, 1595, 1585, 1460, 1280, 1265, 1255, 1190, 1155, 1080, 980, 765  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.15-7.40$  (m mit s bei  $\delta = 7.18$ ; 3H, Aromaten-H), 4.5 (breit; 1H, HCO), 4.25 (breit; 1H, OH), 3.2 (breit; 2H, OH), 2.75 (deg. t; 2H, benzyl. H), 1.0–2.3 (m; 4H,  $[\text{CH}_2]_2$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (199.2) Ber. C 65.66 H 6.51 Gef. C 65.74 H 6.58

**5,6,7,8-Tetrahydro-1,8-naphthalincarbolacton (17d):** Die Lösung von 0.99 g (5 mmol) **17c** in 20 ml Ether wird mit einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 24 h gerührt. Dann wäscht man schnell mit eiskalter 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Natriumsulfat, zieht die Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus  $\text{CCl}_4$ /Pentan (1:1) um. Ausb. 0.87 g (95%), Schmp.  $131.4^\circ\text{C}$ . Bei längerem Stehenlassen ohne Feuchtigkeitsausschluß hydrolysiert das Lacton wieder. – IR (KBr): 3080, 3035 (aromat. C–H), 2940, 1765 (C=O), 1628, 1610, 1485, 1360, 1260, 1090, 985, 770, 735  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.05-7.7$  (m; 3H, Aromaten-H), 5.05 (dd,  $J = 11.5$ ,  $J = 4.5$  Hz; 1H, HCO), 0.6–3.0 (breites m; 6H,  $[\text{CH}_2]_2$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.56 H 5.84

**Metallierungsversuche an 2-Phenylethanol (19): Hexylbenzol (20a):** Bei der Umsetzung von 1.22 g (10 mmol) **19** in 20 ml Pentan/2.32 g (20 mmol) TMEDA mit 14 ml (20 mmol) Butyllithiumlösung bei Raumtemp. entsteht sofort eine tiefrote Suspension, deren wäbr. Aufarbeitung neben Ausgangsprodukt und Polymeren als einziges identifiziertes Produkt nach chromatographischer Abtrennung an Kieselgel mit Pentan/Ether (5:1) **20a** liefert (0.50 g, 31%),  $n_D^{20} = 1.4890$  (Lit.<sup>33a</sup>) 1.4872). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.12$  (m; 5H, Aromaten-H), 2.55 (t,  $J = 7$  Hz; 2H, benzyl. H), 1.0–1.8 (m; 8H,  $[\text{CH}_2]_4$ ), 0.90 (deg. t; 3H,  $\text{CH}_3$ ). Die chemischen Verschiebungen stimmen mit Literaturangaben überein<sup>33b</sup>).

**(3,3-Dimethylbutyl)benzol (20b):** Die entsprechende Reaktion (vgl. **20a**) von **19** mit 13 ml (20 mmol) *tert*-Butyllithiumlösung führt zu **20b**, das von anderen, nicht untersuchten Produkten

säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan/Ether 5:1) abgetrennt wird (0.55 g, 34%). Sdp. 130°C/80 Torr (Kugelrohr),  $n_D^{20} = 1.4812$  (Lit.<sup>34</sup>) Sdp. 125–127°C/74 Torr,  $n_D^{25} = 1.4805$ ). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.10 (m; 5H, Aromaten-H), 2.55 (t, *J* = 7.5 Hz; 2H, benzyl. H), 1.50 (t, *J* = 7.5 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 0.95 [s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Bei der Aufarbeitung mit D<sub>2</sub>O beweist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum benzyliche Deuterierung (1H bei 2.55 ppm).

## Literatur

- 1) Aus der Dissertation N. Meyer, ETH Zürich, Nr. 6352, 1979.
- 2) Vorläufige Mitteilung: N. Meyer und D. Seebach, *Angew. Chem.* **90**, 553 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 521 (1978).
- 3) K. H. Geiss, D. Seebach und B. Seuring, *Chem. Ber.* **110**, 1833 (1977).
- 4) N. Meyer und D. Seebach, *Chem. Ber.* **113**, 1290 (1980), vorstehend.
- 5) A. Wright und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3214, 3222, 3227 (1976).
- 6) Z. B. H. Gilman und A. L. Jacoby, *J. Org. Chem.* **3**, 108 (1938).
- 7) Z. B. G. Wittig, U. Pockels und H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 1903 (1938); G. Wittig, *Angew. Chem.* **53**, 241 (1940).
- 8) Übersicht: H. P. Abicht und K. Issleib, *Z. Chem.* **17**, 1 (1977); D. A. Shirley, J. R. Johnson jr. und J. P. Hendrix, *J. Organomet. Chem.* **11**, 209 (1968); D. A. Shirley und J. P. Hendrix, ebenda **11**, 217 (1968); D. W. Slocum und D. I. Sugarman in A. W. Langer (Editor), *Adv. Chem. Ser.* **130**, 122 (1974); D. W. Slocum und C. A. Jennings, *J. Org. Chem.* **41**, 3653 (1976); W. E. Parham, C. D. Bradsher und D. A. Hunt, ebenda **43**, 1606 (1978).
- 9) Dies bestätigt einen früheren Befund von Gilman et al. [*H. Gilman, G. E. Brown, F. J. Webb und S. M. Spatz, J. Am. Chem. Soc.* **62**, 977 (1940)], wonach beim 42stündigen Kochen einer Mischung aus Benzylalkohol mit zwei Äquivalenten Butyllithium in Ether und anschließendem Carboxylieren mit 8.7% Ausbeute eine Mischung aus Phthalid und 2-(Hydroxymethyl)benzoesäure isoliert wurde. Vgl. auch M. Uemura, S. Tokuyama und T. Sakan, *Chem. Lett.* **1975**, 1195.
- 10) W. E. Parham und D. C. Egberg, *J. Org. Chem.* **37**, 1545 (1972); **39**, 2048 (1974); *Synthesis* **1976**, 116.
- 11) Ein derartiger Prozeß ist bei der Reaktion von Benzyltrimethylamin mit Butyllithium beobachtet worden: R. Putterbaugh und C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2467 (1963).
- 12) E. Vedejs, D. A. Engler und J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **43**, 189 (1978).
- 13) G. Rauchschnalbe und M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1094 (1975).
- 14) Diese Verbindung wurde früher über viele Stufen hergestellt und dient als Ausgangsprodukt für die Synthese von Dibenzo-dihydro[b,f]thiepinen [*J. O. Jilek, V. Seidlova, E. Svatek, M. Protiva, J. Pomykacek und Z. Sedivy, Monatsh. Chem.* **96**, 182 (1965); *I. Keda et al., Chem. Pharm. Bull.* **10**, 3058 (1978)], die je nach Substitution Prostaglandin-Antagonisten oder neurotrope und psychotrope Pharmazeutika sind.
- 15) M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, S. 142ff, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1973.
- 16) C. Hauser et al. hatten schon beobachtet, daß sowohl Benzyltrimethylamin als auch Dimethyl(2-phenylethyl)amin *ortho*-metalliert werden (5- bzw. 6-Ring-Chelat): F. N. Jones, M. F. Zinn und C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **28**, 663 (1963).
- 17) *Handbook of Chemistry and Physics* (editor R. C. Weast), 57 ed., S. 299, Nr. e444, CRC-Press, Cleveland, Ohio 1976–1977.
- 18) C. D. Broaddus, T. J. Logan und T. J. Flautt, *J. Org. Chem.* **28**, 1174 (1963).
- 19) J. L. Kice und F. M. Parham, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6168 (1960).
- 20) H. Timmerman, J. Zaagsma und W. Th. Nanta, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 1272 (1968).
- 21) Lit.<sup>17)</sup>, S. C 521, Nr. t 366.
- 22) The Sadtler Standard IR-Spectra, Sadtler Research Laboratory, Philadelphia, 1966ff, Nr. 605 C.
- 23) C. J. Pouchert und J. R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR-Spectra*, Nr. 5, 6 D.
- 24) <sup>24a)</sup> L. Lederer, *J. Prakt. Chem.* **50**, 223 (1894). – <sup>24b)</sup> Lit.<sup>23)</sup>, Nr. 605 F.
- 25) <sup>25a)</sup> R. Olivier, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **42**, 522 (1923). – <sup>25b)</sup> Lit.<sup>23)</sup>, Nr. 5, 7A.
- 26) <sup>26a)</sup> A. Rieche, E. Höft und H. Schultze, *Liebigs Ann. Chem.* **697**, 188 (1966). – <sup>26b)</sup> Lit.<sup>24b)</sup>, Nr. 14795 M.

- 27) *A. Pernot und A. Willemart*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1953**, 231.
- 28) 28a) *J. Hessert*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 646 (1879). – 28b) Lit.<sup>23)</sup>, Nr. 5, 7 C.
- 29) *W. E. Parham, L. D. Jones und Y. A. Sayed*, J. Org. Chem. **41**, 1184 (1976).
- 30) *C. R. Hauser, R. L. Vaulx und F. N. Jones*, J. Org. Chem. **29**, 505 (1964).
- 31) 31a) *R. Willstädter*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3062 (1907). – 31b) Lit.<sup>23)</sup>, Nr. 4, 106 A.
- 32) 32a) *A. Reissert und H. Holb*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 3027 (1911). – 32b) Lit.<sup>23)</sup>, Nr. 7, 44 B.
- 33) 33a) *I. Simon*, Bull. Soc. Chim. Belg. **38**, 53 (1929). – 33b) Lit.<sup>23)</sup>, Nr. 4, 2 C.
- 34) *A. E. Bey und D. R. Weyenberg*, J. Org. Chem. **30**, 2436 (1965).

[237/79]