

Neue Reagenzien, XXIX¹⁾

Synthese, Stabilität und präparative Anwendung von (Triphenylplumbyl)methylithium

Thomas Kauffmann*, Reinhard Kriegesmann und Alfons Rensing;
mitbearbeitet von Rolf König und Fritz Steinseifer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 29. Dezember 1983

(Triphenylplumbyl)methylithium (**2**), durch Iod-Li- oder Plumbyl-Li-Austausch mit Phenyllithium in Tetrahydrofuran aus gut zugänglichen Ausgangssubstanzen erhältlich, wird als Reagenz zur Einführung der (Triphenylplumbyl)methyl-Gruppe in Alkylhalogenide, Aldehyde, Ketone, Oxirane und Organoelementhalogenide angewandt.

New Reagents, XXIX¹⁾

Synthesis, Stability, and Preparative Applications of (Triphenylplumbyl)methylithium

(Triphenylplumbyl)methylithium (**2**), obtained from well accessible starting compounds by iodine-Li- or plumbyl-Li exchange, is applied as a reagent for the introduction of the (triphenylplumbyl)methyl group into alkyl halides, aldehydes, ketones, oxiranes, and organoelement halides.

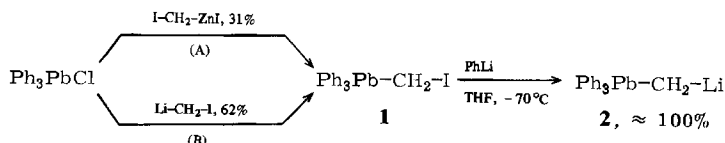
A) Synthese von (Triphenylplumbyl)methylithium (**2**)

Die Reaktivität von **2** hängt in starkem Maße von der Darstellungsmethode ab. Auf solche Methoden wird daher hier ausführlich eingegangen.

a) Durch Iod-Li-Austausch

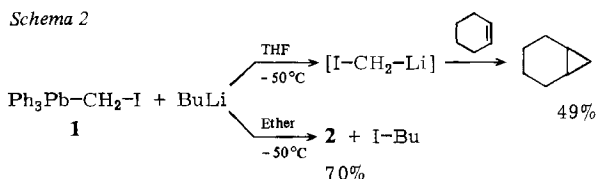
Das hierfür nötige (Triphenylplumbyl)methyliodid (**1**) haben wir zunächst durch Umsetzung von Chlortriphenylplumban nach Seyferth et al.²⁾ mit dem Simmons-Smith-Reagenz hergestellt (Schema 1, Weg A). Günstiger ist jedoch die von uns beschriebene³⁾ Synthese mit dem von Köbrich et al.⁴⁾ zugänglich gemachten Reagenz Li-CH₂-I nach Schema 1, Weg B.

Schema 1



Für den Iod-Li-Austausch an **1** ist die Umsetzung mit einem Moläquivalent Phenyllithium⁵⁾ in THF die empfehlenswerteste Methode, da sie quantitativ erfolgt und zu einem sehr reaktiven (Triphenylplumbyl)methylithium (**2**) führt.

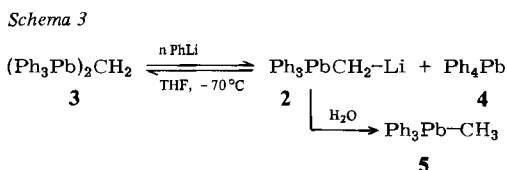
Als Lithiierungsmittel ist bei Umsetzungen in THF Butyllithium ungeeignet, da statt des Iod-Li-Austausches hauptsächlich der Plumbyl-Li-Austausch zu $I-CH_2-Li$ stattfindet, das durch Abfangen mit Cyclohexen zu Norcaran nachgewiesen werden konnte⁵⁾ (Schema 2).



In Ether erfolgt dagegen bei der Umsetzung mit Butyllithium fast nur der Iod-Li-Austausch^{6a)}. Das entstehende Reagenz **2** ist aber wenig reaktiv, was sich hauptsächlich darin äußert, daß keine Umsetzung mit Alkylhalogeniden erfolgt. Für die geringe Reaktivität dürften das wenig polare Lösungsmittel sowie das als Nebenprodukt entstandene Butyliodid verantwortlich sein, das wahrscheinlich mit **2** Komplexe bildet.

b) Durch Plumbyl-Li-Austausch

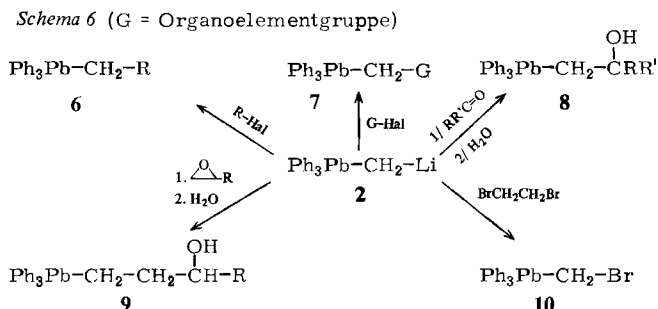
Ein sehr reaktives Reagenz **2** entsteht auch durch Plumbyl-Li-Austausch nach Schema 3^{6b,7a)} aus **3**, das sich bequem durch Einwirkung von Ph_3PbLi auf CH_2Cl_2 (72%) darstellen läßt^{7b)}.



Da **2** bei der Umsetzung von **3** mit 1 Moläquivalent Phenyllithium nicht quantitativ entstand, haben wir diese Gleichgewichtsreaktion näher untersucht, wobei die Anzahl der Moläquivalente Phenyllithium sowie die Konzentration c an **3** variiert wurden (Tab. 1). Letzteres sollte eine Aussage darüber gestatten, inwieweit sich die Schwerlöslichkeit des Tetraphenylplumbans (**4**) auf die Gleichgewichtslage auswirkt. Die Lithiierungsgrade wurden nach Hydrolyse und Aufarbeitung anhand der Ausbeuten des isolierten Methyltriphenylplumbans (**5**) und der Integration der Methylsignale von **5** sowie der Methylensignale von **3** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) des Rohprodukts bestimmt. Andere Produkte gab es laut DC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht.

Es wurde gefunden (Tab. 1), daß **2** bereits bei Anwendung von 1 Moläquivalent Phenyllithium zu 89% entsteht. Bei Anwendung von 2 Moläquivalenten liegt das Gleichgewicht praktisch ganz auf der Seite von **2** + **4**. Der letzte Versuch von Tab. 1 zeigt, daß auch in wenig konzentrierter Lösung, also unter Bedingungen, unter denen das Plum-

oder durch Plumbyl-Li-Austausch und Umsetzungen mit Alkylhalogeniden konnten – entgegen den Erfahrungen bei früheren, in *Ether* durchgeführten Umsetzungen^{6,8)} – eine Reihe von Plumbylalkanen in präparativ brauchbaren Ausbeuten synthetisiert werden. Insgesamt wurden die in Schema 6 formulierten Reaktionen durchgeführt.



Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Tab. 2 und 4 angegeben.

Daß das Lösungsmittel Ether im Vergleich zu THF entscheidend zur Desaktivierung von 2 beiträgt, konnte besonders deutlich an der Reaktion mit Butyliodid gezeigt werden: Dargestellt durch Plumbyl-Li-Austausch in THF, reagierte 2 in 89proz. Ausbeute zu 6c; nach Austausch des Lösungsmittels THF gegen Ether konnte 2 dagegen mit Butyliodid nicht mehr zur Reaktion gebracht werden.

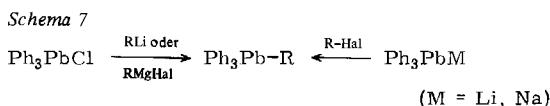
Tab. 2. Umsetzung von 2 mit Alkylhalogeniden und Organoelementhalogeniden^{6b)} nach Schema 6 (2 dargestellt durch Plumbyl-Li-Austausch mit 2 Moläquivalenten PhLi in THF (A), durch Iod-Li-Austausch mit BuLi in Ether (B) oder durch Iod-Li-Austausch mit PhLi in THF (C))

Elektrophil	Reaktions-temp. (°C)	Produkt		Ausb. (%)		
		Nr.	R bzw. G	(A)	(B)	(C)
MeI	-50	6a	Me	68		
MeI	-50 → 20	6a	Me		0	67
EtBr	-50 → 0	6b	Et	69		
BuI	-50 → 20	6c	Bu	89		
BuI	-10 → 20	6c	Bu	(0a)		
PhCH ₂ Br	-50 → 0	6d	PhCH ₂	19 ^{b)}		
Br[CH ₂] ₂ Br	-60	10		51 ^{c)}		
Me ₃ SiCl	-50	7a	Me ₃ Si	95		
Ph ₃ SiCl	-70 → 20	7b	Ph ₃ Si	35 ^{d) 7a)}		
Me ₃ GeBr	-50 → 20	7c	Me ₃ Ge		74 ^{9a)}	
Ph ₃ GeBr	-50 → 20	7d	Ph ₃ Ge		69 ^{9b)}	

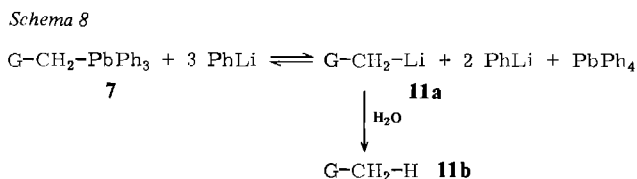
a) Vor der Zugabe von BuLi wurde THF durch Ether ersetzt. – b) Außerdem entstanden Ph₃PbCH₃ (7%) und 3 (13%). – c) Außerdem entstanden Ph₃PbCH₃ (25%) und 3 (9%). – d) Die Herstellung von 2 erfolgte mit 1 Moläquivalent PhLi.

Präparativ bringt die Reaktion von 2 gegenüber *Alkylhalogeniden* nur Vorteil, wenn es um die nucleophile Einführung der (Triphenylplumbyl)methyl-Gruppe in spezielle

halogenierte Kohlenwasserstoffe geht. Einfache Triphenylalkylplumbane lassen sich besser auf den in Schema 7 formulierten Wegen herstellen¹⁰.



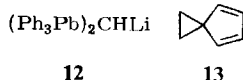
Anders als Alkylhalogenide reagieren *Organoelementhalogenide* auch in Ether mit **2**. Die dabei entstehenden Verbindungen des Typs **7** enthalten in der Triphenylplumbyl-Gruppe ein Lithiumäquivalent. Versuche zum Plumbyl-Li-Austausch an diesen Verbindungen mit Phenyllithium nach Schema 8 zeigten (Tab. 3), daß die Lithiumverbindungen **11a** mit G = Me₃Si, Me₃Ge nur in geringem Maße entstehen. Offenbar liegt das in Schema 8 formulierte Gleichgewicht trotz Anwendung von 3 Moläquivalenten Phenyllithium weit links. Die viel besseren Ausbeuten der Verbindungen **11a** mit G = Ph₃Si, Ph₃Ge lassen erkennen, daß diese Gruppen ein benachbartes carbanionisches Zentrum wesentlich besser stabilisieren, was mit dem Befund übereinstimmt, daß die Gruppe Ph₃Si stärker acidifizierend wirkt als Me₃Si⁵.



Tab. 3. Plumbyl-Li-Austausch an Verbindungen des Typs **7** mit 3 Moläquivalenten PhLi in THF bei -50°C (Ausbeutebestimmung durch Hydrolyse von **11a** mit H₂O und Isolierung von **11b**)^{9a}

G-CH ₂ -PbPh ₃	Ausb. an G-CH ₂ -Li (%)	G-CH ₂ -PbPh ₃	Ausb. an G-CH ₂ -Li (%)
G = Me ₃ Si	23	G = Ph ₃ Si	94
Me ₃ Ge	15	Ph ₃ Ge	92

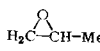
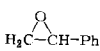
Bei den Umsetzungen mit *Carbonylverbindungen* zu β -Hydroxy-plumbylalkanen (**8**) (Tab. 4) fällt auf, daß **2** im Gegensatz zu Bis(triphenylplumbyl)methylolithium^{5,11,12} (**12**) aufgrund geringerer sterischer Abschirmung des nucleophilen Zentrums auch mit enolisierbaren Ketonen reagiert. Die Synthese **2** \rightarrow **8** stellt eine Alternative zur Synthese von β -Hydroxy-plumbylalkanen durch Reaktion von Ph₃PbLi¹³ mit Oxiranen dar¹⁴. Wegen der größeren Bedeutung von Aldehyd- und Ketogruppen im Vergleich zu Oxiran-Gruppen dürfte der Anwendungsbereich der hier vorgestellten β -Hydroxy-plumbylalkan-Synthese breiter sein. β -Hydroxy-plumbylalkane sind als Synthesestufen interessant, da sie durch Erhitzen (*syn*-Eliminierung)^{5,11} oder Säurebehandlung (*anti*-Eliminierung)¹⁴ in Olefine übergehen.



Eine Umsetzung von **2** mit Oxiranen zu γ -Hydroxy-plumbylalkanen trat erst oberhalb von 0°C ein, womit sich **2** weniger reaktiv als Bis(triphenylplumbyl)methylithium (**12**) erweist¹²⁾, was auf eine höhere Aggregation von **2** zurückgehen könnte.

Es war günstig, die Reaktionslösung nach Zugabe des Oxirans kurzfristig (ca. 5 min) auf 50°C zu erwärmen, obwohl sich **2** dabei merklich zersetzte. Bei 2-Phenyloxiran blieb die Ausbeute (6% Alkohol) dennoch sehr gering. Für die Ringöffnung an Spiro-[2.4]hepta-4,6-dien (**13**), die mit **12** immerhin zu 5% erfolgte, reichte die Reaktivität und Thermostabilität von **2** nicht mehr aus.

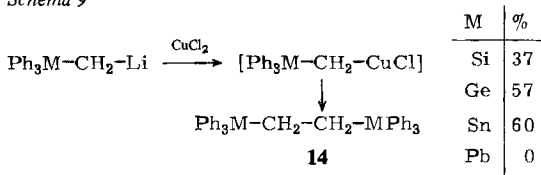
Tab. 4. Umsetzung von **2** mit Aldehyden, Ketonen und Oxiranen^{6a,b)} nach Schema 6 (**2** dargestellt durch Plumbyl-Li-Austausch mit 2 Moläquivalenten PhLi in THF (A) oder durch Iod-Li-Austausch mit BuLi in Ether (B))

Elektrophil	Reaktions-temp. ($^\circ\text{C}$)	Nr.	Produkt		Ausb. (%)	
			8/9	8/9	(A)	(B)
PhCHO	-50 \rightarrow 20	8a	R = H	R' = Ph		71 ^{6a)}
$[\text{CH}_2]_5\text{-CO}$	-50 \rightarrow 20	8b	- $[\text{CH}_2]_5\text{-}$			46 ^{6a)}
PhCOMe	-50 \rightarrow 20	8c	Me	Ph	21	9 ^{6a)}
$\text{Ph}_2\text{C=O}$	-50 \rightarrow 20	8d	Ph	Ph		54 ^{6a)}
	{ -40 \rightarrow 0 -40 \rightarrow 50	9a	R = Me			0
		9a	Me			73
	-40 \rightarrow 50	9b	Ph			6

Wie **12**¹²⁾ konnte auch **2** mit 1,2-Dibromethan in das entsprechende Bromid, die Verbindung **10** (Schema 6), übergeführt werden, die damit erstmals synthetisiert wurde (Ausb. 51%). Mechanistisch erfolgt diese Bromierung entsprechend der Bromierung von **12**¹²⁾.

Versuche, **2** mit CuCl_2 zum Ethan-Derivat **14** ($\text{M} = \text{Pb}$) zu kuppeln, schlugen fehl, was überrascht, da analoge Kupplungen mit heteroanalogen Reagenzien (Schema 9) ablaufen^{5,15,16)}.

Schema 9



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/35-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Phenyllithium wurde als ≈ 2 M-Lösung in Benzol/Ether (70:30) eingesetzt. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 177. – 1H -NMR: Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (Lösungsmittel $CDCl_3$; innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$ ppm). – ^{13}C -NMR: FT Bruker WH 90. – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – GC: Perkin-Elmer F 22; stationäre Phase: 5% Silicon GE SE 30 auf Gaschrom Q 100/120 mesh. – Abkürzungen: Ether = Diethylether, Benzin: Siedebereich 60–90°C.

1. Synthese und thermische Stabilität von (Triphenylplumbyl)methylolithium (2)

1.1. Synthese

1.1.1. Aus Bis(triphenylplumbyl)methan (3): 1.78 g (2.00 mmol) **3**^{7b}) in 25 ml THF (0.08 M Lösung) wurden bei –60°C mit 2 Moläquiv. PhLi versetzt. Beim Erwärmen der Lösung innerhalb 15 min auf –40°C bildete sich eine blaßgelbe Suspension (Tetraphenylplumban fiel aus), die für weitere Umsetzungen verwendet wurde.

Zur Bestimmung des Lithierungsgrades wurde mit 5 ml Methanol protonolysiert und weiter entsprechend der AAV (2.1.) aufgearbeitet, wobei 1.01 g (98%) Tetraphenylplumban (**4**) isoliert wurden. Das 1H -NMR-Spektrum der eingedampften Mutterlauge zeigte ausschließlich (Triphenylplumbyl)methan (**5**) und Bis(triphenylplumbyl)methan (**3**) im Verhältnis 98:2. **3** hatte sich also zu $\approx 98\%$ gebildet.

Bei Verwendung von 1 Moläquiv. PhLi wurden analog 89% **4** nachgewiesen. Bei Durchführung mit 0.89 g (1.00 mmol) **3** in 100 ml THF (0.01 M Lösung) fiel kein Tetraphenylplumban aus. Es wurde die Bildung von 97% **4** nachgewiesen.

5: 1H -NMR (300 MHz): $\delta = 1.29$ (s, $^2J_{H,Pb} = 68.5$ Hz; 3H, CH_3), 6.91–7.71 (m; 15H, Ph).

3: 1H -NMR (300 MHz): $\delta = 2.27$ (s, $^2J_{H,Pb} = 63.2$ Hz; 2H, CH_2), 6.91–7.71 (m; 30H, Ph).

1.1.2. Aus (Triphenylplumbyl)methylidid (**1**): 1.16 g (2.00 mmol) **1** in 40 ml THF wurden bei –70°C unter Rühren mit 1.1 Moläquiv. PhLi versetzt. Die blaßgelbe Lösung, die dem DC zufolge kein Iodid mehr enthielt, wurde noch 5–10 min gerührt und dann für die Umsetzungen mit Elektrophilen verwendet. Die Bestimmung des Lithierungsgrades analog 1.1.1. ergab $\approx 100\%$ **2**.

1.2. Thermostabilität

Jeweils 1.00 mmol **2**, hergestellt nach 1.1.1., wurde innerhalb 15 min auf die in Tab. 5 angegebene Temp. erwärmt. Dann wurde 1 ml Chlortrimethylsilan zugesetzt und nach 30 min entsprechend AAV aufgearbeitet. Die Ausbeute an (Trimethylsilyl)(triphenylplumbyl)methan (**7a**)¹⁷ wurde 1H -NMR-spektroskopisch mit 1.00 mmol Dichlormethan als Referenz-Substanz und innerem Standard bestimmt.

Tab. 5. Versuche zur Thermostabilität von (Triphenylplumbyl)methylolithium (**2**)^{6b})

Reakt.-Temp. (°C)	–50	–10	20	50 ^a)
% Ausb. an 7a	95	92	70	57

^a) Vor Chlortrimethylsilan-Zugabe auf Raumtemp. abgekühlt.

7a: 1H -NMR (300 MHz): $\delta = 0.13$ (s; 9H, CH_3), 1.20 (s, $^2J_{H,Pb} = 103.1$ Hz; 2H, CH_2), 7.24–7.75 (m; 15H, Ph). – ^{13}C -NMR (22.63 MHz): $\delta = 1.54$ (s, $^3J_{C,Pb} = 30.9$ Hz; CH_3), 6.68 (s; $PbCH_2$), 128.21 (s, $^4J_{C,Pb} = 19.1$ Hz; C-4), 129.18 (s, $^3J_{C,Pb} = 73.5$ Hz; C-3, -5), 137.31 (s, $^2J_{C,Pb} = 67.7$ Hz; C-2, -6), 150.95 (s, $^1J_{C,Pb} = 405.9$ Hz; C-1).

2. Umsetzungen von **2** mit Elektrophilen

Bei den folgenden Umsetzungen wurde, falls nicht anders erwähnt, **2** nach 1.1.1. hergestellt. Zur Vervollständigung der Literaturangaben werden auch bei literaturbekannten Produkten die $^1\text{H-NMR}$ -Daten aufgeführt.

2.1. Allgemeine Aufarbeitungsvorschrift (AAV)

Zur Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch mit soviel Wasser versetzt, wie organisches Lösungsmittel eingesetzt worden war. Das Gemisch wurde mit dem gleichen Volumen Chloroform geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige noch dreimal mit je einem Drittel des Volumens Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit der Hälfte des Volumens Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Entstand bei der Reaktion Tetraphenylplumban (**4**), so wurde das Rohprodukt in ca. 10 ml Aceton pro mmol eingesetzter Organobleiverbindung aufgenommen, kristallines **4** mit Schmp. 229°C (Lit.¹⁷) 228°C) abfiltriert und das Aceton abdestilliert.

2.2. Mit Tetraphenylplumban (**4**) zu Bis(triphenylplumbyl)methan (**3**)

1.16 g (2.00 mmol) **2**, hergestellt analog 1.1.2., wurden bei -20°C mit 1.10 g (2.10 mmol) **4** versetzt. Nach 30 min Rühren wurde auf 0°C erwärmt und entsprechend AAV aufgearbeitet. SC (50×1.5 cm, Al_2O_3 , Benzin) des Rohproduktes, eines gelben Öls, ergab:

1. Fraktion: 0.37 g (41%) (Triphenylplumbyl)methan (**5**);
2. Fraktion: 0.34 g (19%) **3**.

2.3. Mit Alkylhalogeniden zu (Triphenylplumbyl)alkanen

2.3.1. (Triphenylplumbyl)ethan (**6a**): 3.00 mmol **2** in 50 ml THF, hergestellt nach 1.1.1., wurden bei -50°C mit 0.85 g (6.00 mmol, 0.37 ml) Methyljodid versetzt, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Nach 30 min Rühren wurde mit Methanol protonolysiert und entsprechend AAV aufgearbeitet. Nach SC (50×1.5 cm, Al_2O_3 , Benzin) und Umkristallisieren der 1. Fraktion aus Methanol wurden 0.96 g (68%) farblos kristallines **6a** mit Schmp. 48°C (Lit.^{18,19}) 48°C) erhalten.

Analog wurden 2.00 mmol **2**, hergestellt nach 1.1.2., mit 0.43 g (3.00 mmol, 0.19 ml) Methyljodid versetzt. Es trat erst während des Erwärmens innerhalb 10 min auf -10°C Entfärbung ein. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde entsprechend AAV aufgearbeitet. Tetraphenylplumban (**4**) fiel dabei nicht an. SC lieferte als Hauptfraktion 0.84 g farbloses Öl, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) aus 0.21 g (24%) (Triphenylplumbyl)methan (**5**) und 0.63 g (67%) **6a** bestand. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol konnte **6a** kristallin erhalten werden; Schmp. 45°C (Lit.^{18,19}) 48°C). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.64$ (t, $^3J = 8.0$, $^3J_{\text{H,Pb}} = 172.03$ Hz; 3H, CH_3), 2.16 (q, $^3J = 8.0$, $^2J_{\text{H,Pb}} = 62.6$ Hz; 2H, CH_2), 7.18–7.43 (m; 15H, Ph).

2.3.2. 1-(Triphenylplumbyl)propan (**6b**): Analog 2.3.1. wurden 3.00 mmol **2** mit 0.65 g (6.00 mmol, 0.45 ml) Ethylbromid versetzt, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Nach Erwärmen auf 0°C innerhalb 1 h wurde entsprechend AAV aufgearbeitet. SC (50×1.5 cm, Al_2O_3 , Benzin) des kristallinen Gemisches ergab als Hauptfraktion 1.24 g eines kristallinen Gemisches, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) aus 0.24 g (17%) **5** und 1.00 g (69%) **6b** bestand. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhielt man farblos kristallines **6b** mit Schmp. 68°C (Lit.¹⁸) $68-69^\circ\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.00$ (t, $^3J = 7.2$, $^4J_{\text{H,Pb}} = 4.0$ Hz; 3H, CH_3), 1.99 (sext, $^3J = 7.2$, $^3J_{\text{H,Pb}} = 144.6$ Hz; 2H, CH_2CH_3), 2.19 (t, $^3J = 7.2$, $^2J_{\text{H,Pb}} = 62.6$ Hz; 2H, PbCH_2), 7.02–7.84 (m; 15H, Ph).

2.3.3. 1-Phenyl-2-(triphenylplumbyl)ethan (**6d**): Analog 2.3.1. wurden 3.00 mmol **2** mit 1.03 g (6.00 mmol, 0.71 ml) Benzylbromid umgesetzt. Es wurde entsprechend der AAV aufgearbeitet. SC (50×1.5 cm, Al_2O_3 , Benzin) des Rohproduktes erbrachte:

1. Fraktion: 0.10 g (7%) **5**; 2. Fraktion: 0.31 g (19%) farblos kristallines **6d** mit Schmp. 116 °C (aus Ethanol) (Lit.²⁰) 116–117 °C; 3. Fraktion: 0.36 g (13%) Bis(triphenylplumbyl)methan (**3**) mit Schmp. 97 °C (aus Ethanol) (Lit.^{7b}) 94–95 °C).

6d: ¹H-NMR (300 MHz): δ = 2.43 (t, ³J = 8.1; ²J_{H,Pb} = 57.9 Hz; 2H, PbCH₂), 3.22 (t, ³J = 8.1, ³J_{H,Pb} = 124.3 Hz; 2H, CH₂Ph), 6.84–7.76 (m; 20H, Ph). – MS: m/e = 544 (0.1%, M⁺), 467 (4), 439 (100), 285 (39), 208 (39), 154 (4), 105 (20), 91 (2), 77 (12), 51 (7).

C₂₆H₂₄Pb (543.7) Ber. C 57.44 H 4.45 Gef. C 57.44 H 4.62

2.3.4. *1-(Triphenylplumbyl)pentan (6c)*: Analog 2.3.1. wurden 3.00 mmol **2** mit 1.10 g (6.00 mmol, 0.68 ml) Butyliodid versetzt, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Nach 45 min Rühren bei Raumtemp. wurde entsprechend AAV aufgearbeitet. SC (50 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin) des Rohproduktes ergab als Hauptfraktion 1.36 g (89%) bei Raumtemp. flüssiges, im Kühlschrank (8 °C) kristallines **6c** (Lit.²¹) Schmp. 16–17 °C). – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 0.79 (t, ³J = 7.2 Hz; 3H, CH₃), 1.17–1.39 (m; 4H, CH₂CH₂CH₃), 1.97 (quint, ³J = 7.5, ³J_{H,Pb} = 135.3 Hz; 2H, PbCH₂CH₂), 2.21 (t, ³J = 7.5, ²J_{H,Pb} = 64.1 Hz; 2H, PbCH₂), 7.18–7.72 (m; 15H, Ph). – MS: m/e = 510 (0.01%, M⁺), 495 (0.1), 467 (0.3), 439 (100), 433 (2), 377 (4), 285 (54), 223 (1), 208 (54), 154 (5), 77 (12), 71 (1).

Wurde vor der Zugabe von Butyliodid das THF bei Temperaturen unterhalb –10 °C im Ölpumpenvak. abgezogen und der gelbe Rückstand in 40 ml Ether aufgenommen, so erhielt man bei analoger Durchführung und Aufarbeitung bei der SC als Hauptfraktion 0.67 g (49%) **5**. Das Pentan **6c** wurde nicht gefunden.

2.4. Mit Acetophenon zu 2-Phenyl-1-(triphenylplumbyl)-2-propanol (**8c**)

3.00 mmol **2** in 50 ml THF wurden bei –50 °C mit einer Lösung von 0.72 g (6.00 mmol) Acetophenon in 10 ml THF versetzt, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde entsprechend AAV aufgearbeitet und das Rohprodukt, ein gelbes Öl, säulenchromatographiert (60 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 4:1):

1. Fraktion: Gemisch aus 0.18 g (13%) **5** und 0.39 g (15%) **3**; 2. Fraktion: 0.50 g (69%) Acetophenon;

3. Fraktion: 0.37 g (21%) **8c**. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.64 (s, ⁴J_{H,Pb} = 10.2 Hz; 3H, CH₃), 2.06 (s; 1H, OH), 2.77 (s, ²J_{H,Pb} = 59.1 Hz; 2H, CH₂), 7.13–7.63 (m; 20H, Ph).

2.5. Mit Oxiranen zu γ-Hydroxy-(triphenylplumbyl)alkanen

2.5.1. *4-(Triphenylplumbyl)-2-butanol (9a)*: 3.00 mmol **2** in 50 ml THF wurden bei –40 °C mit 0.35 g (6.00 mmol, 0.40 ml) Methyloxiran (Propenoxid) versetzt, innerhalb 15 min auf Raumtemp. erwärmt und 5 min bei 50 °C gerührt. Danach wurde entsprechend AAV aufgearbeitet und das Rohprodukt, ein gelbes Öl, durch SC (50 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 1:1) gereinigt. Durch Umkristallisieren der Hauptfraktion aus Pentan wurden 1.12 g (73%) farblos kristalliner Alkohol **9a** mit Schmp. 67 °C erhalten. – IR (KBr): 3560, 3061, 3040, 3019, 2970, 2920, 1566, 1471, 1425, 1368, 1326, 1295, 1253, 1123, 1105, 1055, 1011, 991, 924, 721, 693, 664 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.16 (d, ³J = 6.2 Hz; 3H, CH₃), 1.38 (d, ³J = 4.9 Hz; 1H, OH), 2.00 bis 2.26 (m; 4H, CH₂), 3.74 (mc; 1H, CH–O), 7.24–7.70 (m; 15H, Ph). – MS: m/e = 439 (100%, Ph₃Pb), 435 (44, M⁺ – Ph), 285 (75), 281 (3), 208 (59), 154 (31), 78 (63), 77 (22), 45 (8), 43 (17).

C₂₂H₂₄OPb (511.6) Ber. C 51.65 H 4.73 Gef. C 51.68 H 4.85

2.5.2. *1-Phenyl-3-(triphenylplumbyl)-1-propanol (9b)*: 3.00 mmol **2** in 50 ml THF wurden mit 0.72 g (6.00 mmol, 0.68 ml) Phenylloxiran (Phenylethylenoxid) versetzt, 5 min auf 50 °C erwärmt und nach AAV aufgearbeitet. SC (60 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 2:1) ergab:

1. Fraktion: Laut DC und ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch aus 0.10 g (14%) 2-Phenylloxiran, 0.25 g (9%) **3** und 0.25 g (19%) **5**.

2. Fraktion: 0.10 g (6%) **9b** als farblose, hochviskose Masse mit $n_D^{40} = 1.6513$. – IR (KBr): 3548, 3060, 3035, 3015, 2920, 2850, 1939, 1863, 1804, 1595, 1566, 1486, 1471, 1446, 1425, 1322, 1292, 1212, 1192, 1149, 1105, 1056, 1012, 992, 905, 753, 722, 693 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 2.01$ (s; 1H, OH), 2.06–2.50 (m; 4H, CH_2), 4.54 (mc; 1H, CH–O), 7.10–7.72 (m; 20H, Ph). – MS: $m/e = 497$ (27%, $\text{M}^+ - \text{Ph}$), 439 (100), 389 (3), 285 (58), 208 (57), 154 (20), 107 (8), 91 (9), 77 (22).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{OPb}$ (573.7) relative Molmasse vom Fragment $m/e = 497$: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{OPb}$ Ber. 497.1359 Gef. 497.1367 (MS)

2.6. Mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (13)

4.00 mmol **2** in 60 ml THF wurden bei -50°C mit 0.92 g (10.00 mmol, 1.03 ml) **13** versetzt und 5 h auf 50°C erwärmt. Die gelbrote Mischung wurde entsprechend AAV aufgearbeitet. Laut DC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthielt das Rohprodukt, ein gelbes Öl, neben **5** und wenig **3** kein identifizierbares Produkt. Nennenswerte Bildung des gewünschten Produkts ist zweifellos nicht erfolgt.

2.7. Mit 1,2-Dibromethan zu (Triphenylplumbyl)methylbromid (10)

3.00 mmol **2** in 50 ml THF wurden bei -60°C mit 1.88 g (10.00 mmol, 0.87 ml) 1,2-Dibromethan versetzt, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Erwärmen auf 0°C , Aufarbeitung entsprechend AAV und SC (50 \times 1.5 cm, Al_2O_3 , Benzin) des Rohproduktes erbrachte:

1. Fraktion: 0.34 g (25%) **5**; 2. Fraktion: 0.82 g (51%) farblos kristallines **10** mit Schmp. 78°C (aus Pentan); 3. Fraktion: 0.24 g (9%) **3**.

10: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 3.65$ (s, $^2J_{\text{H,Pb}} = 3.3$ Hz; 2H, CH_2), 7.28–7.77 (m; 15H, Ph). – MS: $m/e = 456$ (0.3%, $\text{M}^+ - \text{Ph}$), 439 (100), 361 (0.6), 303 (0.2), 285 (46), 208 (44), 154 (76), 77 (18), 51 (18).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrPb}$ (532.5) Ber. C 42.86 H 3.22 Gef. C 42.94 H 3.21

- 1) XXVIII. Mitteil.: Th. Kauffmann, R. König und M. Wensing, Tetrahedron Lett., im Druck.
- 2) D. Seyferth und S. B. Andrews, J. Organomet. Chem. **30**, 151 (1971).
- 3) Th. Kauffmann, G. Ilchmann, R. König und M. Wensing, Chem. Ber. **118**, 391 (1985), nachstehend.
- 4) G. Köbrich und R. von Nagel, Chem.-Ztg. **94**, 984 (1970).
- 5) Th. Kauffmann, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982).
- 6) a) R. Kriegesmann, Dissertation, Univ. Münster 1980. – b) A. Rensing, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 7) a) F. Steinseifer, Dissertation, Univ. Münster 1981. – b) L. C. Willemsens und G. J. M. van der Kerk, J. Organomet. Chem. **23**, 471 (1970).
- 8) Th. Kauffmann, A. Hamsen, R. Kriegesmann und A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. **1978** 4395.
- 9) a) R. König, Dissertation, Univ. Münster 1983. – b) Diplomarbeit, Univ. Münster 1979.
- 10) G. Bähr und E. Langer in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/7, S. 29, 34, Thieme, Stuttgart 1975.
- 11) A. Rensing, K.-J. Echster und Th. Kauffmann, Tetrahedron Lett. **21**, 2807 (1980).
- 12) Th. Kauffmann und A. Rensing, Chem. Ber. **118**, 380 (1985), nachstehend.
- 13) L. C. Willemsens und G. J. M. van der Kerk, J. Organomet. Chem. **4**, 34 (1965).
- 14) D. D. Davis und C. E. Gray, J. Organomet. Chem. **18** P1 (1969); J. Org. Chem. **35**, 1303 (1970).
- 15) Th. Kauffmann und R. Kriegesmann, Chem. Ber. **115**, 1810 (1982).
- 16) Th. Kauffmann und R. Joußen, Chem. Ber. **115**, 654 (1982).
- 17) A. Rensing, Diplomarbeit, Univ. Münster 1978.
- 18) H. Gilman, L. Summers und R. W. Leeper, J. Org. Chem. **17**, 630 (1952).
- 19) H. Gilman und E. Bindschadler, J. Org. Chem. **18**, 1675 (1953).
- 20) E. Krause und O. Schlöttig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1381 (1930).
- 21) P. R. Austin, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2948 (1933).