

Neue Reagenzien, XXX¹⁾

Synthese und Stabilität von Bis(triphenylplumbyl)methylithium sowie Reaktionen mit Alkylhalogeniden, Carbonylverbindungen und Oxiranen

Thomas Kauffmann* und Alfons Rensing

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

Eingegangen am 29. Dezember 1983

Bis(triphenylplumbyl)methylithium (**2**), durch Plumbyl-Li- oder Br-Li-Austausch aus Tris(triphenylplumbyl)methan (**1b**) bzw. Brombis(triphenylplumbyl)methan (**3**) bequem zugänglich, eignet sich gut als Reagenz zur Synthese von Bis(plumbyl)alkanen, - β -hydroxyalkanen und - γ -hydroxyalkanen, da die thermische Stabilität und Nucleophilie von **2** überraschend hoch ist.

New Reagents, XXX¹⁾

Synthesis and Stability of Bis(triphenylplumbyl)methylithium and Reactions with Alkyl Halides, Carbonyl Compounds, and Oxiranes

Bis(triphenylplumbyl)methylithium (**2**) is easily accessible by plumbyl-Li or Br-Li exchange from tris(triphenylplumbyl)methane (**1b**) and bromobis(triphenylplumbyl)methane (**3**), respectively. Due to its stability and high nucleophilicity **2** is a good reagent for the synthesis of bis(plumbyl)alkanes, - β -hydroxyalkanes, and - γ -hydroxyalkanes.

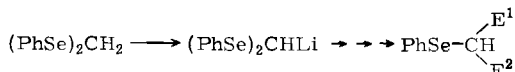
Nach dem Wasserstoff-Li- und Halogen-Li-Austausch ist der Organoelement-Li-Austausch^{2,3)} die dritte günstige Möglichkeit zur Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Li-Atomen. Bisher haben aber nur der Seleno- und Stannyl-Li-Austausch breitere Anwendung gefunden. Hier, wie in der vorstehenden Arbeit¹⁾, wird über eine vorteilhafte Anwendung des Plumbyl-Li-Austausches berichtet.

A) Synthese von Bis(triphenylplumbyl)methylithium (**2**)

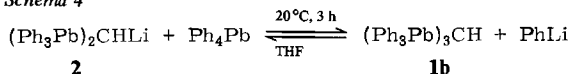
1. Durch Plumbyl-Li-Austausch

Ausgehend von Bis(phenylseleno)methan sind durch Wasserstoff-Li-Austausch, anschließende Umsetzung mit einem Elektrophil, Seleno-Li-Austausch und erneute Umsetzung mit einem Elektrophil zahlreiche selenorganische Verbindungen synthetisiert worden, die z. T. Anwendung in der organischen Synthese gefunden haben^{4,5)} (Schema 1).

Schema 1



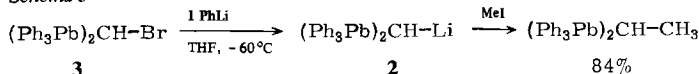
Schema 4



2. Durch Brom-Li-Austausch

Wie in Abschnitt C gezeigt wird, kann **2** in 88proz. Ausbeute in das Bromid **3** übergeführt werden. Dieses Reagenz ist – abgesehen von seiner schlechteren Zugänglichkeit (nämlich nur über **2**) – eine im Vergleich zu **1b** wesentlich bessere Ausgangssubstanz für die Synthese von **2**, da zur nahezu quantitativen Lithiierung nach Schema 5 lediglich *ein* Moläquivalent Phenyllithium nötig ist, so daß im Reaktionsgemisch kein überschüssiges Phenyllithium vorliegt. Ein bescheidener Vorteil ist, daß im Gegensatz zum Plumbyl-Li-Austausch (Ph_4Pb -Bildung) kein schwerlösliches Nebenprodukt anfällt, was beim Zutropfenlassen der Reagenzlösung zum Elektrophil günstig sein kann (keine Verstopfung des Tropftrichters).

Schema 5



Da das Bromid **3** gegenwärtig nur auf dem Umweg über Tris(triphenylplumbyl)methan (**1b**) zugänglich ist, wird man es für die Synthese von **2** nach Schema 5 nur anwenden, wenn mit wertvollen Elektrophilen umgesetzt werden soll oder bei der Produkttrennung Schwierigkeiten zu erwarten sind.

B) Thermostabilität von **2**

Das durch Plumbyl-Li-Austausch mit 2 Moläquivalenten Phenyllithium hergestellte Reagenz **2** wurde in THF unter N_2 5 h auf 65°C erwärmt. Danach waren, wie durch Abfangen mit Methylidid (bei -50°C) nachgewiesen, noch 43% unverändert vorhanden. Die thermische Stabilität von **2** ist also deutlich größer als bei (Triphenylplumbyl)methylolithium (nach 5 h bei 50°C noch 7% vorhanden¹⁾). Vermutlich ist dies auf die bessere sterische Abschirmung des carbanionischen Zentrums von **2** zurückzuführen.

Da **2** im Vergleich zu (Triphenylplumbyl)methylolithium auch größere nucleophile Aktivität entfaltet (Abschnitt C), ist für **2** die Palette der potentiellen Reaktionspartner deutlich reicher.

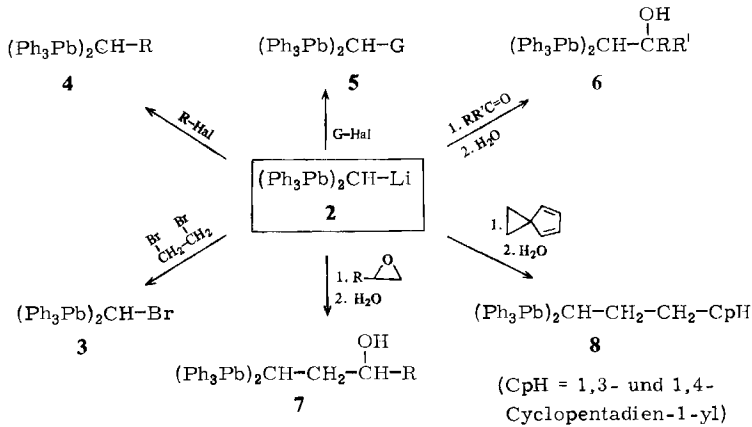
C) Präparative Anwendungen von **2**

Schema 6 zeigt, welche Arten von Elektrophilen bisher erfolgreich mit **2** umgesetzt wurden.

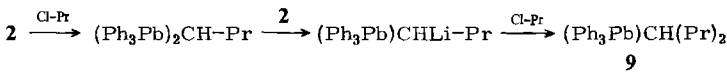
Aus den Ergebnissen der Umsetzungen mit *Alkylhalogeniden* (Tab. 1) ist ablesbar, daß das Reagenz **2** stark auswahlfähig ist. Nur primäre Alkylhalogenide reagieren, während sekundäre und tertiäre unangegriffen bleiben. Selbst in der Reihe $\text{MeI} > \text{EtI} > \text{PrI}$ ist eine deutliche Abnahme der Ausbeute an Alkylierungsprodukt **4** zu beobachten.

Das bei der Umsetzung von **2** mit Propylchlorid als Nebenprodukt entstandene 4-(Triphenylplumbyl)heptan (**9**) dürfte nach Schema 7 durch Umlithiierung entstanden sein.

Schema 6



Schema 7



Tab. 1. Umsetzung von 2 (dargestellt durch Plumbyl-Li-Austausch mit 2 PhLi) mit Alkylhalogeniden

| R | Edukte | Hal | Reaktions- | | Produkte | |
|-------------------|--------|-----|------------|----------|----------|------------------|
| | | | Temp. (°C) | Zeit (h) | Nr. | Ausb. (%) |
| Me | | I | -50 | 0.25 | 4a | 96 |
| Et | | Br | 20 | 20 | 4b | 77 |
| | | I | 20 | 0.25 | | 89 |
| Pr | | Cl | 20 | 15 | 4c | 25 ^{a)} |
| | | I | 20 | 0.5 | | 55 |
| iPr | | Cl | 20 | 20 | - b) | - |
| tBu | | Cl | 20 | 20 | - b) | - |
| | | I | | | | |
| PhCH ₂ | | Br | -50 | 2 | 4d | 75 |

a) Außerdem wurde 4-(Triphenylplumbyl)heptan (9) in 25proz. Ausbeute isoliert. - b) Als Hydrolyseprodukt von 2 wurde Bis(triphenylplumbyl)methan in über 80proz. Ausbeute erhalten.

Über die Umsetzungen von 2 mit *Organoelementhalogeniden* zu Verbindungen 5 soll in einer gesonderten Arbeit berichtet werden. Bei den Umsetzungen mit *Carbonylverbindungen* machte sich deutlich die starke sterische Abschirmung des nucleophilen Reaktionszentrums von 2 bemerkbar. Mit Aldehyden und nichtenolisierbaren Ketonen entstanden in mittleren bis guten Ausbeuten β-Hydroxy-diplumbylalkane 6, während bei den enolisierbaren Ketonen keine Addition von 2 erfolgte, was auf Umlithierung zurückgehen dürfte. Auf analoge Befunde bei Umsetzungen mit Bis(trimethylsilyl)- und Tris(trimethylsilyl)methylithium sei hingewiesen¹²⁾.

δ -Werte der Breitband-entkoppelten Spektren werden so angegeben, daß positive Werte gegenüber Tetramethylplumban ($\delta = 0.00$) tieffeldverschoben sind. – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Abkürzungen: Ether = Diethylether, TMEDA = Tetramethylethyldiamin, BuLi = *n*-Butyllithium; Benzin: Siedebereich 60–90°C.

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 desselben Volumens Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit der Hälfte des Volumens Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert.

Entstand bei der Reaktion Tetraphenylplumban, so wurde das Rohprodukt in ca. 10 ml Aceton pro mmol eingesetzter Organobleiverbindung aufgenommen, kristallines Tetraphenylplumban (Schmp. 229°C; Lit.¹⁴ 228°C) abfiltriert und das Aceton abdestilliert.

2. Synthese von Bis(triphenylplumbyl)methylithium (2)

2.1. Aus Tris(triphenylplumbyl)methan (1b)

a) *Modifizierung der literaturbekanntesten⁸ Synthese von Tris(triphenylplumbyl)methan (1b)*: 9.48 g (20.00 mmol) Triphenylplumbylchlorid (1a) in 50 ml THF wurden mit 0.70 g (100.00 mmol) in Scheibchen geschnittenem Lithiumdraht versetzt. Nach ca. 10 min setzte eine exotherme Reaktion ein. Innerhalb 4 h bildete sich bei Temperaturen zwischen Raumtemp. und 40°C eine grünschwarze Mischung. Überschüssiges Lithium wurde abgetrennt und die Reaktionslösung auf –60°C abgekühlt. Nach Zugabe von 0.60 g (5.00 mmol, 0.41 ml) Chloroform wurde innerhalb 30 min die Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Nach 4 h Rühren wurde mit 20 ml Eiswasser hydrolysiert und entsprechend AAV aufgearbeitet (dreifache Lösungsmittelmengen). Das Rohprodukt, ein gelbes Öl, wurde aus Aceton/Ethanol (100:15) durch langsames Verdampfen des Acetons auskristallisiert. Ausb. 6.05 g (91%), Schmp. 168°C (Lit.⁸ 66%, Schmp. 167–168°C).

b) *Synthese von 2*: 2.66 g (2.00 mmol) 1b⁸) in 40 ml THF wurden bei –60°C mit 2 Moläquiv. PhLi versetzt. Beim Erwärmen der blaßgelben Lösung auf 0°C innerhalb von 15 min fiel farbloses, kristallines Tetraphenylplumban aus. Die blaßgelbe Suspension ist nach Abkühlen auf –60°C fertig für Umsetzungen mit Elektrophilen. Aufgrund der Bildung von 1.0 g (97%) Tetraphenylplumban ist die Bildung von 2 praktisch quantitativ.

2.2. *Aus Bis(triphenylplumbyl)methylbromid (3)*: 0.97 g (1.00 mmol) 3, vgl. 4.2. e), in 30 ml THF wurden bei –60°C mit der äquimolaren Menge PhLi versetzt. Nach 5 min Rühren ist die blaßgelbe Lösung fertig für die Umsetzung mit Elektrophilen. Der Br-Li-Austausch zu 2 ist quantitativ, wie die Bildung von $\approx 100\%$ Bis(triphenylplumbyl)methan bei der Hydrolyse mit Wasser ergab.

3. Thermostabilität von 2

1.82 g (2.00 mmol) 2 in 40 ml THF wurden wie unter 2.2. hergestellt. Die Lösung wurde mit 1.64 g (20.00 mmol, 2.03 ml) Cyclohexen versetzt und 5 h unter Rückfluß gekocht. Die bei 65°C weinrote Lösung wurde nach Abkühlung auf –50°C (gelbgrüne Suspension) mit 0.71 g (5.00 mmol, 0.31 ml) Methyljodid versetzt, auf Raumtemp. erwärmt und entsprechend der AAV aufgearbeitet, wobei 0.28 g (27%) Tetraphenylplumban anfielen. SC (40 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin) des Rohproduktes ergab:

1. Fraktion: 0.12 g (13%) (Triphenylplumbyl)methan.

2. Fraktion: 0.82 g (45%) 1,1-Bis(triphenylplumbyl)ethan (4a) mit Schmp. 151°C (vgl. 4.2.a).

4. Umsetzungen mit Bis(triphenylplumbyl)methylithium (2)

Bei den folgenden Umsetzungen wurde, falls nicht anders erwähnt, **2** nach 2.1. hergestellt.

4.1. *Mit Tetraphenylplumban zu Tris(triphenylplumbyl)methan (1b)*: Die Lösung von 1.36 g (1.50 mmol) **2** in 40 ml THF wurde mit 0.77 g (1.50 mmol) Tetraphenylplumban versetzt und innerhalb 30 min auf 0°C erwärmt. Nach weiteren 30 min Rühren wurde die Suspension entsprechend der AAV aufgearbeitet und das Rohprodukt, ein gelbes, hochviskoses Öl, säulenchromatographiert (40 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin → Benzin/Ether = 10:1):

1. Fraktion: 0.45 g (34%) Bis(triphenylplumbyl)methan, laut Misch.-DC und ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) identisch mit einer authentischen Probe.

2. Fraktion: 0.89 g (45%) **1b**, laut Misch.-DC und ¹H-NMR-Spektrum identisch mit einer authentischen Probe.

Bis(triphenylplumbyl)methan: ¹³C-NMR: δ = 5.31 (s, ¹J_{C,Pb} = 142.7 Hz; PbCH₂), 128.21 (s, ⁴J_{C,Pb} = 17.7 Hz; C-4), 129.18 (s, ³J_{C,Pb} = 79.4 Hz; C-3, -5), 137.31 (s, ²J_{C,Pb} = 69.1 Hz; C-2, -6), 151.08 (s, ¹J_{C,Pb} = 438.3 Hz; C-1). – **1b**: ¹³C-NMR: δ = 9.34 (s; Pb₃CH), 128.01 (s, ⁴J_{C,Pb} = 17.7 Hz; C-4), 129.05 (s, ³J_{C,Pb} = 78.0 Hz; C-3, -5), 137.44 (s, ²J_{C,Pb} = 67.7 Hz; C-2, -6), 153.62 (s, ¹J_{C,Pb} = 405.9, ³J_{C,Pb} = 17.7 Hz; C-1).

4.2. Mit Alkylhalogeniden zu 1,1-Bis(triphenylplumbyl)alkanen

a) *1,1-Bis(triphenylplumbyl)ethan (4a)*: Zu 1.82 g (2.00 mmol) **2** in 40 ml THF wurden bei –60°C 1.42 g (10.00 mmol, 0.60 ml) Methyljodid gegeben, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Innerhalb 15 min ließ man auf Raumtemp. erwärmen, rührte weitere 15 min und arbeitete entsprechend der AAV auf. Umkristallisation des Rohproduktes aus Ethanol ergab 1.74 g (96%) farbloses, kristallines **4a** mit Schmp. 152°C. Wurde **2** nach 2.2. hergestellt, so wurde bei analoger Durchführung **4a** in 84proz. Ausb. erhalten. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 2.38 (d, ³J = 8.0, ³J_{H,Pb} = 160.1 Hz; 3H, CH₃), 3.61 (q, ³J = 8.0, ²J_{H,Pb} = 61.0 Hz; 1H, CH), 7.10 – 7.50 (m; 30H, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 21.82 (s; CH₃), 28.97 (s; Pb₂C), 128.14 (s, ⁴J_{C,Pb} = 17.7 Hz; C-4), 129.18 (s, ³J_{C,Pb} = 72.1 Hz; C-3, -5), 137.63 (s, ²J_{C,Pb} = 63.2 Hz; C-2, -6), 151.73 (s; C-1). – MS: m/e = 467 (0.3%, M – Ph₃Pb), 439 (100), 390 (1), 361 (2), 285 (69), 208 (58), 154 (94), 77 (19), 51 (20).

C₃₈H₃₄Pb₂ (905.1) Ber. C 50.43 H 3.79 Gef. C 50.41 H 3.82

b) *1,1-Bis(triphenylplumbyl)propan (4b)*: Zu 4.55 g (5.00 mmol) **2** in 80 ml THF wurden bei –60°C 1.63 g (15.00 mmol, 1.10 ml) Ethylbromid gegeben. Die Suspension entfärbte sich kaum während des 15 min dauernden Erwärms auf Raumtemp. Nach 20 h Rühren wurde entsprechend der AAV aufgearbeitet und das Rohprodukt säulenchromatographiert (30 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 10:1). Man erhielt als Hauptfraktion 3.53 g (77%) **4b** mit Schmp. 159°C (aus Aceton/Methanol = 1:2). Bei analoger Umsetzung mit 2.34 g (15.00 mmol, 1.20 ml) Ethyljodid trat nach dessen Zugabe sofortige Entfärbung ein. Umkristallisation des Rohproduktes ergab 4.10 g (89%) **4b**. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.10 (t, ³J = 7.0 Hz; 3H, CH₃), 2.77 (quint, ³J = 7.0, ³J_{H,Pb} = 157/165 Hz¹⁹); 2H, CH₂), 3.71 (t, ³J = 7.0, ²J_{H,Pb} = 63.0 Hz; 1H, CH), 7.23 – 7.78 (m; 30H, Ph). – MS: m/e = 843 (80%, M – Ph), 801 (20), 766 (2), 689 (1), 481 (1), 439 (100), 285 (92), 208 (91), 154 (64), 77 (41).

C₃₉H₃₆Pb₂ (919.1) Ber. C 50.97 H 3.95 Gef. C 50.81 H 4.02

c) *1,1-Bis(triphenylplumbyl)butan (4c) und 4-(Triphenylplumbyl)heptan (9)*: Zu 1.82 g (2.00 mmol) **2** in 40 ml THF wurden bei –60°C 1.02 g (6.00 mmol, 0.58 ml) 1-Iodpropan gegeben. Die Suspension entfärbte sich langsam während des Erwärms auf Raumtemp. innerhalb 15 min. Nach 30 min Rühren wurde entsprechend der AAV aufgearbeitet. SC (30 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin) des Rohproduktes und Umkristallisation der Hauptfraktion aus Ethanol ergaben 1.03 g (55%) farbloses, kristallines **4c** mit Schmp. 63°C. Bei einer sonst entsprechenden Umsetzung von **2** mit

0.79 g (10.00 mmol, 0.88 ml) 1-Chlorpropan wurde erst nach 15 h Rühren bei Raumtemp. aufgearbeitet (AAV), wobei 0.73 g (71%) Tetraphenylplumban isoliert wurden. Bei der SC erhielt man: 1. Fraktion: 0.27 g (25%) **9** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6253$, 2. Fraktion: 0.47 g (25%) kristallines **4c**.

Bei Zugabe von 2-Chlorpropan, 2-Chlor-2-methylpropan und 2-Iod-2-methylpropan erhielt man Bis(triphenylplumbyl)methan (> 80%) als Hydrolyseprodukt von **2**.

4c: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.73$ (t, $^3J = 7.7$ Hz; 3 H, CH_3), 1.41–1.57 (m; 2 H, CH_2CH_3), 2.67 (q, $^3J = 8.0$, $^3J_{\text{H,Pb}} = 156.6$ Hz; 2 H, CHCH_2), 3.73 (t, $^3J = 7.1$, $^2J_{\text{H,Pb}} = 62.8$ Hz; 1 H, PbCH), 7.14–7.51 (m; 30 H, Ph). – MS: $m/e = 857$ (97%, M – Ph), 815 (28), 801 (18), 780 (2), 647 (10), 495 (2), 439 (100), 285 (67), 208 (68), 154 (70), 91 (10), 77 (25).

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Pb}_2$ (933.1) Ber. C 51.49 H 4.10 Gef. C 51.57 H 4.19

9: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 6.6$ Hz; 6 H, CH_3), 1.15–1.85 (m; 4 H, CH_2CH_3), 1.85–2.40 (m; 4 H, CHCH_2), 3.05 (quint, $^3J = 6.6$ Hz; 1 H, PbCH), 6.9–8.3 (m; 15 H, Ph). – MS: $m/e = 495$ (1%, M – Pr), 467 (13), 461 (18), 439 (100), 285 (43), 208 (37), 154 (3), 77 (6), 51 (11), 43 (8), 41 (10). – Relative Molmasse des Fragmentes $m/e = 461$: $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{Pb}$ ber. 461.1723, gef. 461.1723 (MS).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Pb}$ (537.7) Ber. C 55.84 H 5.62 Gef. C 55.73 H 5.63

d) *2-Phenyl-1,1-bis(triphenylplumbyl)ethan* (**4d**): Zu 1.36 g (1.50 mmol) **2** in 30 ml THF wurden bei -60°C 0.34 g (4.00 mmol, 0.24 ml) Benzylbromid gegeben, worauf sich die Suspension sofort entfärbte. Nach Erwärmung auf Raumtemp. innerhalb 15 min und weiteren 2 h Rühren wurde aufgearbeitet (AAV). Umkristallisieren des Rohproduktes aus Ethanol erbrachte 1.10 g (75%) farbloses, kristallines **4d** mit Schmp. 135°C . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 3.76$ –3.94 (m; 3 H, CHCH_2), 6.92–7.65 (m; 35 H, Ph). – MS: $m/e = 891$ (28%, M – CH_2Ph), 439 (63), 285 (91), 208 (100), 154 (20), 91 (8), 78 (28).

$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Pb}_2$ (981.2) Ber. C 53.86 H 3.90 Gef. C 53.76 H 3.96

e) *Mit 1,2-Dibromalkanen zu Bis(triphenylplumbyl)methylbromid* (**3**): 2.27 g (2.50 mmol) **2** in 50 ml THF wurden bei -50°C mit 1.88 g (10.00 mmol, 0.86 ml) 1,2-Dibromethan versetzt, wobei sofortige Entfärbung der Suspension eintrat. Nach Erwärmen auf Raumtemp. innerhalb 20 min wurde gemäß der AAV aufgearbeitet. Umkristallisation des Rohproduktes aus Aceton/Ethanol (1:3) erbrachte 2.13 g (88%) farbloses, kristallines **3** mit Schmp. 158°C . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 4.94$ (s, $^2J_{\text{H,Pb}} = 25.2$ Hz; 1 H, CHBr), 7.14–7.64 (m; 30 H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.65$ (s; Pb_2C), 128.60 (s, $^4J_{\text{C,Pb}} = 20.6$ Hz; C-4), 129.38 (s, $^3J_{\text{C,Pb}} = 80.9$ Hz; C-3, -5), 137.57 (s, $^2J_{\text{C,Pb}} = 67.7$ Hz; C-2, -6), 151.99 (s, $^1J_{\text{C,Pb}} = 441$ Hz; C-1). – $^{207}\text{Pb-NMR}$: $\delta = -148.0$ (s; Ph_3Pb). – MS: $m/e = 972$ (0.1%, M^+), 893 (1), 813 (8), 647 (3), 529 (1), 517 (1), 439 (93), 285 (97), 208 (100), 154 (92), 77 (53).

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{BrPb}_2$ (970.0) Ber. C 45.82 H 3.22 Gef. C 45.84 H 3.31

4.3. Mit Carbonylverbindungen zu β -Hydroxy-1,1-bis(triphenylplumbyl)alkanen

a) *1,1-Bis(triphenylplumbyl)-2-pentanol* (**6a**): Zu einer farblosen Lösung aus 1.33 g (1.00 mmol) **1b** und 25 ml THF wurden bei -60°C 2 Moläquiv. PhLi gegeben. Die blaßgelbe Suspension wurde bei -60°C mit 0.16 g (2.20 mmol, 0.20 ml) Butanal versetzt. Nach 15 min Rühren ließ man die Reaktionsmischung innerhalb 30 min auf Raumtemp. erwärmen und hydrolysierte mit 10 ml Wasser. Die Reaktionsmischung wurde in der dreifachen Menge Chloroform aufgenommen, die wäßrige Phase abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Chloroform gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und das vereinigte Waschwasser einmal mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsver-

dampfer abdestilliert. Das Rohprodukt, ein gelbes Öl, wurde unter Erwärmen in 40 ml Ethanol gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 0.60 g (62%) **6a** mit konstantem Schmp. 134 °C aus. – IR (KBr): 3545 (OH), 3050, 2950, 1568, 1474, 1428, 1368, 1329, 1299, 1259, 1188, 1156, 1113, 1064 (C–OH), 1018, 997, 907, 856, 729, 699 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): $\delta = 3.83$ (d, $J = 3.5$ Hz; 1 H, HCPb, $J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 64$ Hz), 1.92 (d, $J = 4.1$ Hz; 1 H, OH), 4.88 (mc; 1 H, HCO), 1.10 bis 1.64 (m; 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.65 (t, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3), 6.99–7.73 (m; 30 H, Ph). – MS: $m/e = 815$ (3%), 439 (100), 431 (14, $\text{Ph}_2\text{PbCH}=\text{CHPr}$), 361 (2), 285 (68), 277 (1), 208 (79), 154 (79), 115 (4), 91 (4), 78 (17), 77 (14), 51 (22), 43 (13).

b) *1,1-Bis(triphenylplumbyl)-2-octanol (6b)*: Zu 3.99 g (3.00 mmol) **1b** in 60 ml THF wurden bei -60°C 0.69 g (6.00 mmol, 0.84 ml) Heptanal gegeben. Nach 20 min Rühren wurde auf Raumtemp. erwärmt, weitere 4 h gerührt und entsprechend der AAV aufgearbeitet. SC (30×3 cm, Al_2O_3 , Benzin/Ether = 10:1 → 5:1) ergab als Hauptfraktion 1.73 g (57%) **6b** als hochviskoses Öl mit $n_D^{40} = 1.6430$. – IR (Film): 3565, 3065, 3050, 3018, 2960, 2930, 2858, 1940, 1865, 1805, 1568, 1472, 1425, 1369, 1323, 1292, 1252, 1182, 1150, 1110, 1057, 1012, 993, 902, 847, 782, 720, 693 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.81$ (t, $^3J = 7.3$ Hz; 3 H, CH_3), 0.93–1.36 (m; 8 H, $[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$), 1.46–1.64 (m; 2 H, CH_2CO), 1.94 (d, $^3J = 5.2$ Hz; 1 H, OH), 3.84 (d, $^3J = 4.1$, $^2J_{\text{H,Pb}} = 63.4$ Hz; 1 H, PbCH), 4.86 (mc, $^3J_{\text{H,Pb}} = 114/204$ Hz; 1 H, HCO), 7.04–7.54 (m; 30 H, Ph). – MS: $m/e = 815$ (1%), 550 (2, M – Ph_3PbOH), 473 (44), 439 (100), 285 (69), 208 (72), 154 (22), 77 (28), 51 (43).

$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{OPb}_2$ (1005.2) Ber. C 52.57 H 4.61 Gef. C 52.93 H 4.80

c) *1-Phenyl-2,2-bis(triphenylplumbyl)ethanol (6c)*: Nach Vorschrift 4.3.a) wurde die gleiche Menge Bis(triphenylplumbyl)methylolithium (**2**) mit 0.21 g (2.00 mmol, 0.20 ml) Benzaldehyd umgesetzt. Analog erhielt man 0.20 g (20%) **6c** mit konst. Schmp. 161 °C. Durch Zugabe von 87 mg (0.75 mmol, 0.11 ml) TMEDA zu der THF-Lösung vor dem El/Li-Austausch erhielt man 0.81 g (81%) **6c**. – IR (KBr): 3545 (OH), 3050, 1568, 1474, 1428, 1355, 1334, 1328, 1298, 1250, 1188, 1174, 1145, 1060, 1041 (C–OH), 1017, 997, 757, 729, 733, 697 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): $\delta = 3.98$ [dd, $J(\text{CH}-\text{C}-\text{OH}) = 1.6$, $J(\text{CH}-\text{CH}) = 4.4$, $J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 65$ Hz; 1 H, HCPb], 2.37 [dd, $J(\text{CH}-\text{OH}) = 4.7$, $J(\text{CH}-\text{C}-\text{OH}) = 1.6$ Hz; 1 H, OH], 6.08 (t, $J = 4.4-4.7$ Hz; 1 H, HCO), 7.05–7.49 (m; 35 H, Ph). – MS: $m/e = 815$ (25%), 541 (5), 516 (22), 481 (2), 465 (100, $\text{Ph}_2\text{PbCH}=\text{CPh}$), 439 (100), 387 (5), 361 (9), 311 (27), 285 (81), 233 (5), 208 (81), 154 (38), 103 (28), 91 (4), 78 (23), 77 (31), 51 (31).

d) *1,1-Diphenyl-2,2-bis(triphenylplumbyl)ethanol (6d)*: Zu 1.82 g (2.00 mmol) **2** in 40 ml THF wurde bei -60°C die Lösung von 0.91 g (5.00 mmol) Benzophenon in 10 ml THF getropft. Nach 45 min Rühren ließ man auf Raumtemp. erwärmen und arbeitete nach weiteren 2 h Rühren entsprechend der AAV auf. SC (40×3 cm, Al_2O_3 , Benzin/Ether = 6:1) des Rohproduktes und Umkristallisieren der Hauptfraktion aus Benzin ergaben 1.38 g (64%) farbloses, kristallines **6d** mit Schmp. 165 °C. – IR (KBr): 3530, 3065, 3050, 2982, 1940, 1865, 1800, 1568, 1485, 1472, 1442, 1425, 1323, 1292, 1252, 1223, 1182, 1151, 1143, 1057, 1012, 993, 976, 909, 877, 845, 770, 758, 720, 695, 656, 631 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 3.26$ (s; 1 H, OH), 5.17 (s, $^2J_{\text{H,Pb}} = 66$ Hz; 1 H, PbCH), 6.4–8.0 (m; 40 H, Ph). – MS: $m/e = 541$ (100%, $\text{Ph}_2\text{PbCH}=\text{CPh}_2^+$), 464 (3), 439 (33), 387 (12), 285 (68), 208 (57), 179 (42), 154 (68), 78 (47).

$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{OPb}_2$ (1073.3) Ber. C 55.96 H 3.94 Gef. C 55.87 H 4.09

Analoge Umsetzungen mit Acetophenon und Cyclohexanon führten zum Hydrolyseprodukt Bis(triphenylplumbyl)methan, das zu 57 bzw. 73% nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Ethanol isoliert werden konnte.

4.4. Mit Oxiranen zu γ -Hydroxy-1,1-bis(triphenylplumbyl)alkanen

a) *4,4-Bis(triphenylplumbyl)-2-butanol (7a)*: 1.82 g (2.00 mmol) **2** in 40 ml THF wurden bei -60°C mit 0.29 g (5.00 mmol, 0.34 ml) Methyloxiran (Propylenoxid) versetzt. Die Lösung wurde

auf Raumtemp. erwärmt und nach 1 h entsprechend der AAV aufgearbeitet. SC (30 × 3 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 2:1) des Rohproduktes, eines hochviskosen, farblosen Öls, ergab als Hauptfraktion 1.70 g (90%) **7a** als farbloses, viskoses Öl mit $n_D^{40} = 1.6670$. – IR (KBr): 3570, 3062, 3050, 3014, 2977, 2893, 2823, 1939, 1861, 1804, 1566, 1471, 1445, 1425, 1365, 1323, 1292, 1252, 1182, 1150, 1100, 1057, 1012, 992, 912, 845, 815, 780, 752, 720, 693 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.00 (d, ³J = 5.5 Hz; 1H, OH), 2.72–2.85 (m; 2H, CH₂), 3.73 (mc, ²J_{H,Pb} = 63.4 Hz; 2H, PbCH, HCO), 7.02–7.65 (m; 30H, Ph). – MS: m/e = 873 (0.2%, M – Ph), 855 (0.2), 439 (100), 389 (7), 361 (3), 285 (73), 208 (60), 154 (57), 78 (70), 77 (30), 51 (37).

C₄₀H₃₈OPb₂ (949.1) Ber. C 50.62 H 4.04 Gef. C 50.52 H 4.16

b) *1,1-Bis(triphenylplumbyl)-3-pentanol (7b)*: Analog 4.4.a) erhielt man bei der Umsetzung von 2.73 g (3.00 mmol) **2** mit 0.43 g (6.00 mmol, 0.52 ml) Ethyloxiran (1,2-Butylenoxid) bei der SC 2.00 g (69%) farbloses kristallines **7b** mit Schmp. 99°C (aus Benzin). – IR (KBr): 3580, 3065, 3050, 3020, 2965, 2925, 2880, 1940, 1865, 1805, 1565, 1470, 1453, 1423, 1371, 1323, 1294, 1254, 1213, 1185, 1150, 1057, 1012, 992, 903, 755, 721, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 0.58 (t, ³J = 7.4 Hz; 3H, CH₃), 1.25 (mc; 3H, OH, 4-H), 2.78 (t¹⁰; J = 6.6 Hz; 2H, 2-H), 3.45 (sext, ³J = 5.9 Hz; 1H, HCO), 3.79 (t, ³J = 7.1, ²J_{H,Pb} = 63.5 Hz; 1H, PbCH), 7.04–7.64 (m; 30H, Ph). – MS: m/e = 439 (67%, Ph₃Pb⁺), 389 (4), 285 (40), 208 (32), 154 (6), 91 (6), 78 (100), 77 (29), 57 (41), 51 (22).

C₄₁H₄₀OPb₂ (963.2) Ber. C 51.13 H 4.19 Gef. C 50.63 H 4.22

c) *1-Phenyl-3,3-bis(triphenylplumbyl)-1-propanol (7c)*: Analog 4.4.a) erhielt man bei der Umsetzung von 2.73 g (3.00 mmol) **2** mit 0.72 g (6.00 mmol, 0.69 ml) Phenyloxiran bei der SC 2.20 g (73%) farbloses, glasartig erstarrendes **7c** mit Schmp. 51–54°C. – IR (Film): 3555, 3065, 3050, 3020, 2987, 1567, 1472, 1425, 1323, 1293, 1253, 1182, 1150, 1057, 1012, 993, 720, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.77 (d, ³J_{4,5} = 3.6 Hz; 1H, CH⁴OH⁵), 2.89 (ddd, ²J_{2,3} = 14.9, ³J_{2,4} = 3.6, ³J_{1,2} = 8.9 Hz; 1H, PbCH¹CH²H³CH⁴), 3.14 (ddd, ²J_{2,3} = 14.9, ³J_{3,4} = 9.5, ³J_{1,3} = 5.3 Hz; 1H, H³), 3.82 (dd, ³J_{1,2} = 8.9, ³J_{1,3} = 5.3, ²J_{H,Pb} = 54.0 Hz; 1H, H¹), 4.58 (ddd, ³J_{4,5} = 3.6, ³J_{2,4} = 3.6, ³J_{3,4} = 9.5 Hz; 1H, H⁴), 6.79–7.56 (m; 35H, Ph). – MS: m/e = 439 (100%, Ph₃Pb⁺), 389 (10), 361 (1), 285 (55), 208 (80), 154 (16), 105 (15), 78 (100), 77 (50), 51 (50).

C₄₅H₄₀OPb₂ (1011.2) Ber. C 53.45 H 3.98 Gef. C 52.87 H 3.97

4.5. *Mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien zu 3-Cyclopentadienyl-1,1-bis(triphenylplumbyl)propan (8)¹⁷⁾*: Die Lösung von 2.73 g (3.00 mmol) **2** in 60 ml THF wurde bei Raumtemp. mit 0.92 g (10.00 mmol, 1.03 ml) der Spiroverbindung versetzt und 5 h auf 50°C erwärmt. Die gelbrote Mischung wurde entsprechend der AAV aufgearbeitet und das Rohprodukt, ein gelbes, zähes Öl, säulenchromatographiert (50 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin/Ether = 10:1). Die Hauptfraktion, 1.30 g einer farblosen hochviskosen Masse, die laut ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) aus Bis(triphenylplumbyl)-methan und **8** (ca. 2:1) bestand, wurde erneut chromatographiert (50 × 1.5 cm, Al₂O₃, Benzin):

1. Fraktion: 0.60 g (23%) Bis(triphenylplumbyl)methan.

2. Fraktion: 0.16 g (5%) **8**¹⁷⁾ als farblose, hochviskose Masse mit $n_D^{50} = 1.679$. – ¹H-NMR (300 MHz)¹⁸⁾: δ = 2.46/2.79 (d, J = 1.1 Hz; 2H, CH₂Cp), 2.46–2.60 (m; 2H, CH₂Cp), 2.97 (mc, ³J_{H,Pb} = 154 Hz; 2H, PbC–CH₂), 3.73/3.75 (t, ³J = 7.1, ²J_{H,Pb} = 62.5 Hz; 1H, PbCH), 5.69/5.86/5.97/6.11/6.25/6.30 (d, ³J = 1–2 Hz; 3H, =CH), 7.05–7.66 (m; 30H, Ph). – MS: m/e = 907 (4%, M – Ph), 815 (80), 647 (4), 466 (2), 439 (63), 389 (1), 285 (82), 154 (39), 78 (100), 77 (37), 65 (7).

C₄₄H₄₀Pb₂ (983.2) Ber. C 53.75 H 4.10 Gef. C 53.58 H 3.96

- 1) XXIX. Mittel.: *Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Rensing, R. König und F. Steinseifer*, Chem. Ber. **118**, 370 (1985), vorstehend.
- 2) Literaturübersicht: *B. J. Wakefield*, The Chemistry of Organolithium Compounds, S. 66–67, Pergamon Press, Oxford 1974. Anwendung auf die Elemente Pb, Bi, Sn, Sb, Te, As: Lit.³⁾.
- 3) *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982).
- 4) *D. Seebach und N. Peleties*, Chem. Ber. **105**, 511 (1972); *D. Seebach und A. K. Beck*, Angew. Chem. **86**, 859 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 806 (1974).
- 5) *D. van Ende, W. Dumont und A. Krief*, Angew. Chem. **87**, 709 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 700 (1975); *A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont und A. Krief*, Tetrahedron Lett. **1975**, 1617; *W. Dumont und A. Krief*, Angew. Chem. **88**, 184 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 161 (1976).
- 6) *Th. Kauffmann, B. Altepeter, K.-J. Echsler, J. Ennen, A. Hamsen und R. Joußen*, Tetrahedron Lett. **1979**, 501.
- 7) Kurzmitteilung: *A. Rensing, K.-J. Echsler und Th. Kauffmann*, Tetrahedron Lett. **21**, 2807 (1980).
- 8) *L. C. Willemsen und G. J. M. Van der Kerk*, J. Organomet. Chem. **23**, 471 (1970).
- 9) *R. König*, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 10) Triorgano-Pb^{IV}-Verbindungen wirken stark schleimhautreizend auf Nase und Rachen, wobei die wirksamsten arsenorganischen Schleimhautreizstoffe teilweise noch übertroffen werden (*H. McCombie und B. C. Saunders*, Nature (London) **159**, 491 (1947)). Beim Arbeiten mit Me₃PbCl wurde von *A. Rensing* ebenfalls Schleimhautreizung festgestellt, nicht dagegen mit Ph₃PbCl und den in der vorliegenden Arbeit daraus synthetisierten Triphenylplumbanen.
- 11) *B. C. Pant und W. E. Davidsohn*, J. Organomet. Chem. **39**, 295 (1972).
- 12) *B.-T. Gröbel und D. Seebach*, Chem. Ber. **110**, 852 (1977).
- 13) *A. Rensing*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1978. Übrige Ergebnisse der vorliegenden Publikation: *A. Rensing*, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 14) *H. Gilman, L. Summers und R. W. Leeper*, J. Org. Chem. **17**, 630 (1952).
- 15) Es wurden unerklärlicherweise zwei unterschiedliche vicinale ²⁰⁷Pb-¹H-Kopplungen etwa gleicher Intensität beobachtet.
- 16) Das Signal erscheint zwar infolge ähnlicher Kopplungskonstanten und δ-Werte der beiden diastereotopen Methylen-Wasserstoffkerne als Triplett, wäre aber bei höherer Auflösung weit stärker aufgespalten.
- 17) Es dürfte sich um ein 1 : 1-Gemisch von 3-(1,3- und 1,4-Cyclopentadien-1-yl)-1,1-bis(triphenylplumbyl)propan handeln.
- 18) Vgl. ¹⁷⁾. Die Signale konnten den beiden Isomeren im einzelnen nicht zugeordnet werden.

[434/83]