

ZWEI METHODEN ZUR CARBONYLOLEFINIERUNG MIT  
 ORGANOSCHWERMETALL-REAGENZIIEN (1)

Thomas Kauffmann<sup>✉</sup>, Holger Ahlers, Rolf Joußen, Reinhard Krieges-  
 mann, Annemarie Vahrenhorst und Annegret Woltermann  
 Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Western Germany)

Kürzlich beschrieben wir Carbonylolefinierungen mit Triphenylstannyl-  
 methyllithium 1b, bei denen die Olefin-Bildung durch Erhitzen der primär ge-  
 bildeten Alkohole 2 (G = Ph<sub>3</sub>Sn-) im neutralen Medium erreicht wird (2). 1b ist  
 der erste Vertreter eines neuen Typs anionischer Reagenzien zur Carbonylole-  
 finierung, die als charakteristischen Bestandteil ein Schwermetallatom (3)  
 enthalten. Zwei weitere Vertreter wurden jetzt im Triphenylplumbyl- 1a und  
 Diphenylstibanyl-methyllithium 1c gefunden, denn beim Erhitzen (110-180°C;  
 s. Tabelle) der durch Umsetzung dieser Reagenzien mit Carbonylverbindungen  
 erhaltenen Alkohole des Typs 2 (4) entstehen in präparativ brauchbarer Aus-  
 beute Olefine 3 (Tabelle, Methode A).

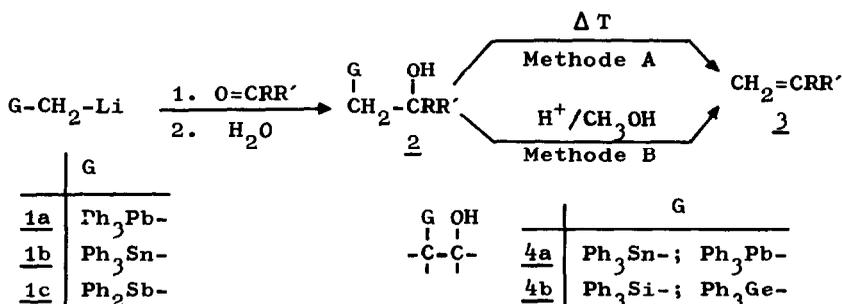


Tabelle. Olefin-Ausbeuten (%) ( $\alpha$ : bezogen auf 2;  $\beta$ : bezogen auf Carbonylverbindung, ohne Isolierung von 2).

eingesetzte Alkohole <u>2</u>			Methode A		Methode B	
G	R	R'	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
Ph <sub>3</sub> Pb-	Ph	Ph	93 <sup>a)</sup>		98	
	H	Ph	51 <sup>b)</sup>		77	67
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	65 <sup>a)</sup>		80	75
Ph <sub>3</sub> Sn-	H	Ph	84 <sup>b)</sup> (2)	87 <sup>b)</sup> (2)	68	80
	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	100 <sup>c)</sup> (2)	75 <sup>c)</sup> (2)	63	
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	96 <sup>c)</sup> (2)	86 <sup>c)</sup> (2)	89	78
Ph <sub>2</sub> Sb-	Ph	Ph	68 <sup>a)</sup>		61	
	H	Ph	48 <sup>a)</sup>		71	61
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	37 <sup>b)</sup>		21	42
Ph <sub>2</sub> As-	Ph	Ph	8 <sup>a)</sup>			
	H	Ph	45 <sup>a)</sup>		15	
Ph <sub>2</sub> P-	H	Ph	10 <sup>a)</sup>		8	
PhTe-	H	Ph	15 <sup>b)</sup>		18	
PhS-	H	Ph	0 <sup>a)</sup>		0	

a) Trockenes Erhitzen auf 180°C

b) Erhitzen in Toluol auf 110°C

c) Erhitzen in Chlorbenzol auf 130°C

Nach Davis und Gray (5) gehen aus Oxirananen dargestellte elementorganisch substituierte Alkohole mit den Gruppierungen 4a bei Einwirkung von zwei Mol-äquivalenten Perchlorsäure in Methanol bei 20°C glatt in die entsprechenden Olefine über. Die Kombination dieser Eliminierung mit der von uns gefundenen CC-verknüpfenden Darstellung von Alkoholen des Typs 2 gestattet Carbonyl-olefinierungen bei Zimmertemperatur (Tabelle, Methode B). - Bei Anwendung der Reagenzien 1a - 1c sind die Ausbeuten deutlich besser (Tabelle, Spalten B), wenn man die Alkohole 2 nicht isoliert. Unter Bedingungen, die der Peterson-Olefinierung (thermische Zersetzung des anionischen Addukts von Trimethylsilyl-methyl-lithium und Carbonylverbindung (6)) analog sind, erhält man wesentlich geringere Olefin-Ausbeuten.

Die Carbonyl-olefinierung in den hier beschriebenen Ausführungsformen scheint als präparative Methode auf Reagenzien mit schweren Heteroatomen beschränkt zu sein (jedenfalls, wenn die Heteroatome phenylsubstituiert sind), denn die thermische oder protonolytische Zersetzung der im unteren Teil der Tabelle aufgeführten Alkohole 2 mit G = Ph<sub>2</sub>As- (R = H, R' = Ph (4); R = R' = Ph (7)), G = Ph<sub>2</sub>P- (Öl,  $n_D^{20} = 1.6351$ ), G = PhTe- (8) und G = PhS- (9) lieferte, von einer Ausnahme abgesehen, nur wenig Olefin. Außerdem ist bekannt, daß Alkohole mit den Gruppierungen 4b durch Säureeinwirkung nicht zu Olefinen abgebaut werden (5).

#### DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/32 und 33), vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Transmetallierungen) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für diese Hilfe sind wir dankbar.

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 11. Mitteilung. - 10. Mitteilung: l.c. (4).
- (2) Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 900 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 862 (1977).
- (3) Schwermetalle sind Metalle mit einem spezifischen Gewicht  $>5$  (H. Römpf, Chemie Lexikon, Frankh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1966). Ge (5.35) und As (5.73) können somit dazu gerechnet werden, nicht jedoch Si (2.33) oder Se (4.80).
- (4) Th. Kauffmann, A. Hamsen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. 1978, vorstehend.
- (5) D.D. Davis, C.E. Gray, J. Organomet. Chem. 18, P1 (1969); J. Org. Chem. 35, 1303 (1970).
- (6) D.J. Peterson, J. Org. Chem. 33, 780 (1968).
- (7) Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 52 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 53 (1977).
- (8) D. Seebach, A.K. Beck, Chem. Ber. 108, 314 (1975).
- (9) E.J. Corey, D. Seebach, J. Org. Chem. 31, 4097 (1966).

(Received in Germany 4 September 1978)