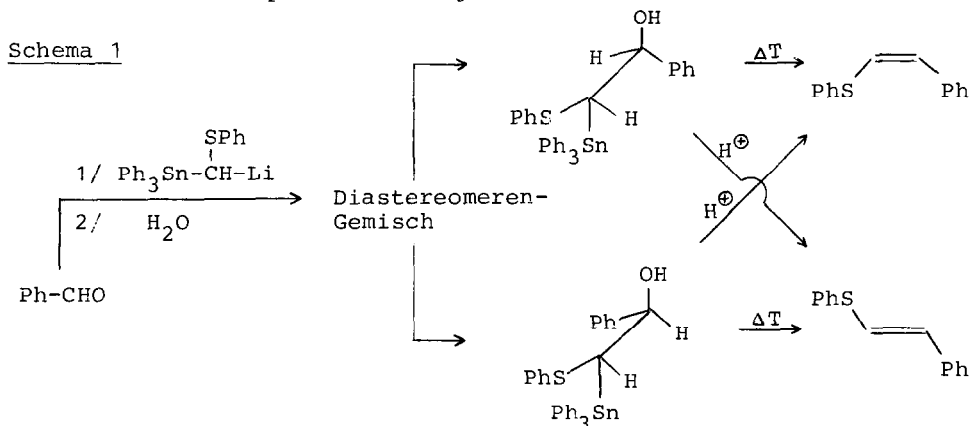


STEREOSPEZIFISCHE CARBONYLOLEFINIERUNG WAHLWEISE ZU EINEM (Z)- ODER (E)-  
 OLEFIN MIT DEN REAGENZIEN IODO-TRIPHENYLSILYL- UND IODO-TRIPHENYLGERMYL-  
 METHYLLITHIUM OHNE TRENNUNG DIASTEREOMERER ZWISCHENPRODUKTE (1)

Thomas Kauffmann\*, Rolf König, Reinhard Kriegesmann und Michael Wensing  
 Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

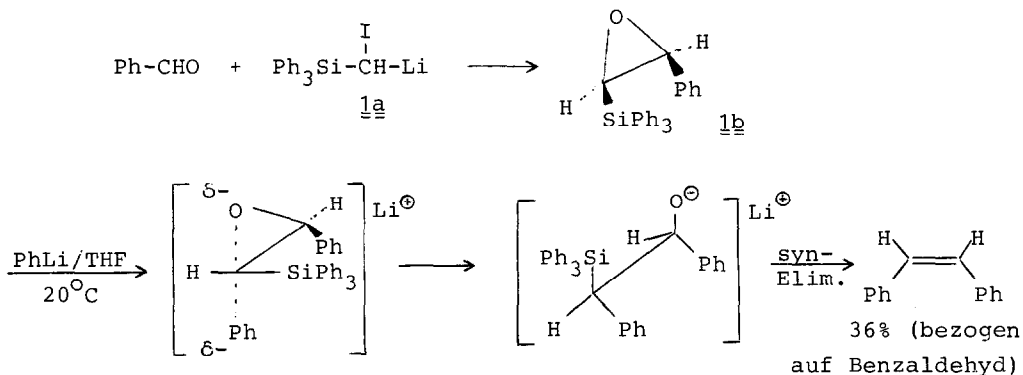
Summary: The recently found (1) stereospecific transformation of benzaldehyde by the reagents  $\text{Ph}_3\text{M}-\text{CH}(\text{I})\text{Li}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) to  $\text{Ph}_3\text{M}$ -substituted oxiranes renders possible a method for olefination of benzaldehyde to give Z- or E-olefins, alternatively. This is demonstrated with two examples. - The synthesis of  $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{CH}(\text{I})\text{Li}$  is described.

Das in der organischen Synthese wichtige Problem der Überführung von Aldehyden und unsymmetrischen Ketonen in Olefine ist noch nicht ideal gelöst. Optimal wäre es, wenn solche Carbonylverbindungen in einfachen Verfahren wahlweise und quantitativ in das gewünschte (Z)- oder (E)-Olefin übergeführt werden könnten. Wir haben kürzlich ein Verfahren (Schema 1) angegeben (2), das diesem Ziel einen Schritt näher kommt: Die Verwendung der Triphenylstannyl-Gruppe als Abgangsgruppe bewirkt, daß - anders als bei der Verwendung der Trimethylsilyl-Gruppe (Peterson-Reaktion) - die Reaktion zuverlässig auf der Alkoholat-Stufe stoppt. Nach Trennung der erhaltenen diastereomeren Alkohole ist dann die praktische quantitative Überführung wahlweise ins (Z)- oder (E)-Olefin möglich, da die Triphenylstannyl-Gruppe syn- oder anti-eliminiert werden kann. Lästig an dieser Methode ist, daß die Trennung der diastereomeren Zwischenprodukte nötig ist.



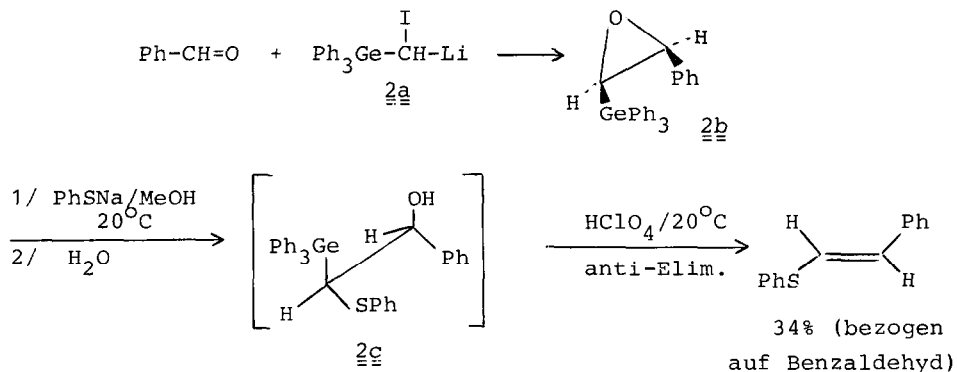
Die jetzt gefundene stereospezifische Carbonyl(Z)oxiranierung mit dem Silylreagenz 1a und dem Germylreagenz 2a (1) ermöglichte nun eine Carbonyl=olefinierung des Benzaldehyds wahlweise zu einem (Z)- oder (E)-Olefin ohne Trennung diastereomerer Zwischenprodukte. Dies wird in Schema 2 und 3 demonstriert. Bei Anwendung von 1a folgt auf die Ringöffnung des Oxirans unmittelbar syn-Eliminierung.

Schema 2: Carbonyl(Z)olefinierung (3,4)



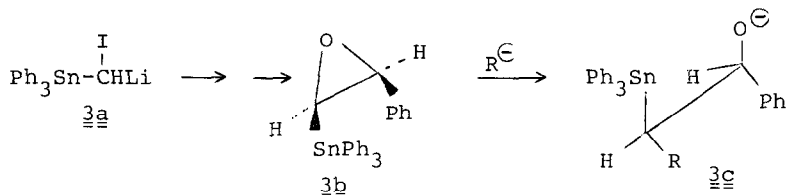
Bei Anwendung von 2a stoppt dagegen die Reaktion auf der Stufe des Ringöffnungsproduktes, so daß dieses durch Säureeinwirkung einer anti-Eliminierung (5) unterworfen werden kann, die quantitativ abläuft. - Wie man sieht, ergänzen sich die Reagenzien 1a und 2a gegenseitig ausgezeichnet.

Schema 3: Carbonyl(E)olefinierung (6,7)



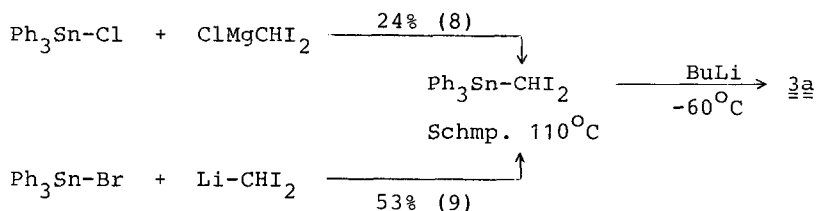
Es handelt sich hier um Modellversuche. Ein gängiges Verfahren wird erst vorliegen, wenn durch Optimierung der einzelnen Stufen oder Verzicht auf die Isolierung von Zwischenprodukten (Wunschziel: Eintopfverfahren) die Ausbeuten wesentlich verbessert werden können.

Noch günstiger als die Oxirane 1b und 2b wäre als Zwischenstufe wohl das Stannyl-oxiran 3b, da zu erwarten ist, daß die Reaktion auf der Stufe des Ringöffnungsproduktes 3c stoppt und da Verbindungen vom Typ 3c wahlweise einer syn- oder anti-Eliminierung unterworfen werden können (siehe Schema 1).



Die Reaktion 3a → 3b wäre somit die ideale Eröffnung einer Carbonyl-olefinierung wahlweise zum (Z)- oder (E)-Olefin mit nur einem Reagenz, falls sie - was noch nicht sicher ist - wie bei den heteroanalogen Reagenzien 1a und 2a stereospezifisch verläuft. Wir prüfen derzeit die Eignung des nach Schema 4 zugänglichen Iodo-triphenylstannyl-methylithium (3a) zur wahlweisen Synthese von (Z)- und (E)-Alkenen.

#### Schema 4



Relevante spektroskopische und analytische Daten der als Zwischenprodukte erhaltenen Oxirane:

1b:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.34 (d,  $J$  = 5.3 Hz; 1H, SiCH), 4.41 (d,  $J$  = 5.3 Hz; 1H, CH-Ph), 6.82-6.95 (m; 5H, Aromaten-H), 7.24-7.42 (m; 15H, Si-Aromaten-H). - MS:  $m/e$  = 378 (4%,  $\text{M}^+$ ). -  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OSi}$  (378.55) Ber. C 82.50, H 5.86; Gef. C 82.59, H 5.90.

2b:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.57 (d,  $J$  = 4.9 Hz; 1H, GeCH), 4.32 (d,  $J$  = 4.9 Hz; 1H, CHPh), 6.88-6.94 (m; 5H, Aromaten-H), 7.22-7.32 (m; 15H, Ge-Aromaten-H). - MS:  $m/e$  = 424 (12%,  $\text{M}^+$ ). -  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{GeO}$  (423.1) Ber. C 73.82, H 5.24; Gef. C 73.59, H 5.21.

DANK

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

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 28. Mitteilung. - 27. Mitteilung: Th. Kauffmann, R. König, M. Wensing, Tetrahedron Lett., vorstehend.
- (2) Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Hamsen, Chem. Ber. 115, 1818 (1982).
- (3) M. Wensing, Diplomarbeit, Univ. Münster, voraussichtlich 1983.
- (4) Neben (Z)-Stilben entstand die (E)-Form zu 1%, bezogen auf Benzaldehyd.
- (5) Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 94, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 410 (1982).
- (6) R. König, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- (7) Das Addukt 2c wurde nicht rein isoliert (Rohausbeute 60%).
- (8) R. Kriegesmann, Dissertation, Univ. Münster 1980.
- (9) G. Ilchmann, Diplomarbeit, Univ. Münster 1981.

(Received in Germany 20 October 1983)