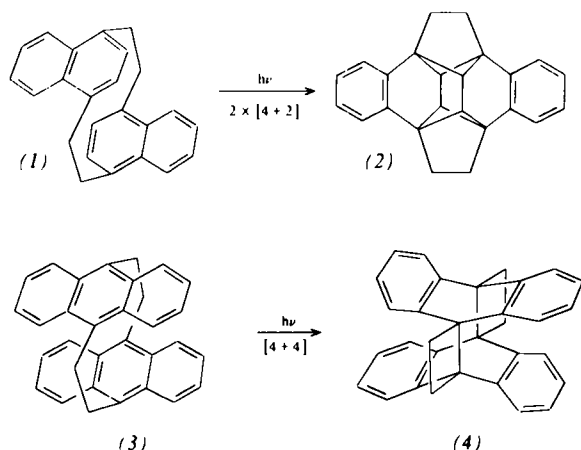


# Intramolekulare [4+4]-Photocycloaddition von [2.2](1,4)Naphthalinophan<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerd Kaupp und Inge Zimmermann<sup>[\*]</sup>

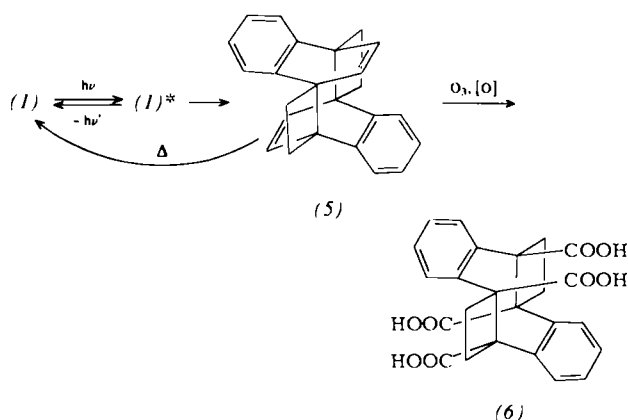
Die zweifache intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei der zehntägigen Belichtung von *anti*-[2.2](1,4)Naphthalinophan (1) zu Dibenzoecyquinen (2)<sup>[1]</sup> ist außergewöhnlich. Bekanntlich geht das verwandte [2.2](9,10)Anthracenophan (3) besonders glatt die [4+4]-Photocycloaddition zu (4) ein<sup>[2]</sup>, und zahlreiche Naphthalin-Derivate erleiden intermolekulare [4+4]-Photodimerisierungen<sup>[3]</sup>. Da die vielfach bewährte empirische Konformationsanalyse unter Heranziehung von Molekülmodellen<sup>[2,4]</sup> auch für (1) die [4+4]-Reaktion geometrisch günstiger erscheinen läßt als die [4+2]-Addition, haben wir die Photodesaktivierung von (1) spektroskopisch sowie chemisch untersucht und berichten über neue Ergebnisse, welche die Erwartungen der Konformationsanalyse bestätigen.



Durch die Ethano-Brücken werden die inneren Sechsringe von (1) [wie auch in (3)]<sup>[2]</sup> in enger Nachbarschaft gehalten. Man erwartet und findet ein UV-Spektrum [Cyclohexan:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 238$  (39000), 246 (37000), 273 (Sch, 6200), 283 (Sch, 5600), 302 (Sch, 5500), 310 (6000), 320 (Sch, 4850), 327 (Sch, 3700), 333 nm (Sch, 2400)], welches zu höheren Wellenlängen reicht (bis ca. 355 nm) als jenes von 1,4-Dimethylnaphthalin<sup>[1]</sup>. Elektronisch angeregtes (1) muß demnach wie (3) als Beispiel eines intramolekularen Excimers gelten. Es emittiert – im Gegensatz zum ausschließlich photochemisch desaktivierenden (3)<sup>[2]</sup> – sehr breite strukturlose Excimerfluoreszenz (Cyclohexan:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 416$  nm;  $\Phi_{\text{FI}} = 0.021$ ; Acetonitril:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 411$  nm). Diese bleibt auch bei  $-196^\circ\text{C}$  (Ether/Alkohol = 1:2;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 420$  nm) unstrukturiert und ist sehr viel intensiver als die Phosphoreszenz von (1) ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 527, 542, 549, 572, 592, 615$  nm;  $\tau_{\text{ph}} = 0.24$  s)<sup>[5]</sup>.

Neben der Lumineszenz wird bei langwelliger Anregung (oberhalb 290 nm) Abnahme der UV-Absorption unter Bildung des [4+4]-Produkts (5) beobachtet.

(5) ist thermolabil. Es bildet bei Raumtemperatur unter Rearomatisierung sehr schnell (1) zurück (Halbwertszeit bei  $20^\circ\text{C}$ : 76 s). Diese Rückreaktion verläuft laut UV-Analyse zwischen  $-15$  und  $+25^\circ\text{C}$  in Toluol nach erster Ordnung mit der Aktivierungsenergie  $E_a = 18.65$  kcal/mol und dem Frequenzfaktor  $A = 10^{11.85} \text{ s}^{-1}$ . Derivatisierungen müssen daher möglichst bei tiefen Temperaturen vorgenommen werden. Zur Gewinnung von (6) [Fp =  $315^\circ\text{C}$  (Zers.)] werden 200 mg (1) bei  $-20^\circ\text{C}$  in Toluol 1 h belichtet (Philips HPK 125 W, Pyrex-



filter), anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  nach Methanol-Zusatz ozonisiert und oxidativ aufgearbeitet<sup>[6]</sup>.

Der cyclische Prozeß (1)  $\xrightarrow{h\nu}$  (5)  $\xrightarrow{\Delta}$  (1) verläuft sehr einheitlich, so daß bei Temperaturen oberhalb  $20^\circ\text{C}$  und lange dauernder Belichtung das thermisch stabilere Ausweichprodukt (2) gebildet werden kann (25 %; 10 Tage; 16 Fluoreszenzlampen)<sup>[1]</sup>, obwohl kein Konformer von (1) denkbar ist, in welchem die [4+2]-Reaktionen zu (2) geometrisch günstiger wären als die kinetisch bevorzugte [4+4]-Reaktion zu (5).

Da die vermutlich [wie bei (3)  $\xrightarrow{h\nu}$  (4)]<sup>[2]</sup> zweistufige Bildung von (5) mit verhältnismäßig intensiver Excimerlumineszenz konkurrieren muß, ist sie offenbar geometrisch behindert. So muß vermutet werden, daß die inneren aromatischen Ringe der langwellig absorbierenden Konformere von (1) seitlich versetzt und nicht völlig parallel übereinander stehen. Dadurch wird übergroße sterische Wechselwirkung von aliphatischen mit *peri*-ständigen H-Atomen vermieden, und die Photoreaktion nach langwelliger Anregung kann erst im Anschluß an eine geringfügige Konformationsänderung eintreten. Hierbei muß eine thermische Aktivierungsschwelle überwunden werden, denn bei  $-190^\circ\text{C}$  ist die photochemische [4+4]-Reaktion von (1) zu (5) (313; 334 nm) nicht mehr beobachtbar. – Bei kürzerwelliger Anregung kommt es zur [6+6]-Spaltung<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 26. April 1976 [Z. 462a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14724-91-5 / (2): 15129-78-9 / (3): 5672-97-9 / (5): 59473-47-1 / (6): 59473-48-2.

- [1] H. H. Wasserman u. P. M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. 91, 2374 (1969); 89, 2770 (1967).
- [2] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 313 (1972); Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.
- [3] W. H. F. Sasse, T. Teitel u. D. Wells in Book of Contributed Papers, Euchem Research Conference on Useful Preparative Aspects of Photochemistry, Gent (Belgien) 1975.
- [4] G. Kaupp, Vortrag auf der Chemiedozententagung in Regensburg, 2. April 1976; The Woodward-Hoffmann Rules and Thereafter, Universität Freiburg, 1974/75.
- [5] Alle korrigierten Anregungsspektren sind oberhalb 270 nm mit den UV-Spektren deckungsgleich (UV in Ether/Alkohol = 1:2 bei  $-190^\circ\text{C}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 236, 248, 273, 282$  Sch, 304 Sch, 314, 320 Sch, 328, 333 Sch).
- [6] R. Criegee, Angew. Chem. 87, 765 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 745 (1975); die Struktur von (6) folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten des mit Diazomethan erhaltenen Esters.
- [7] G. Kaupp, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 7 (1976).

## [6+6]-Photospaltungen von [2.2]Cyclophanen<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerd Kaupp<sup>[\*]</sup>

Photochemische [6+6]-Reaktionen sind als höhere Glieder der cyclovinylogenen Reihe zweistufiger Mehrzentrenreaktio-

[\*] Doz. Dr. G. Kaupp und I. Zimmermann  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

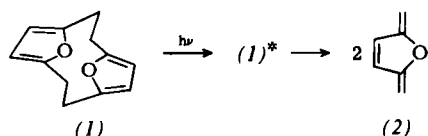
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*] Doz. Dr. G. Kaupp  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

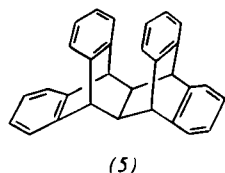
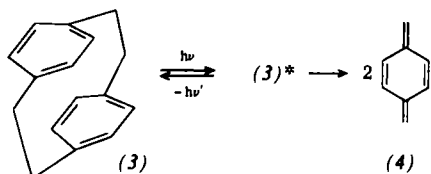
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

nen<sup>[1a]</sup> von Bedeutung. Ihr Gelingen ist an wichtige konformative Voraussetzungen gebunden. So müssen unproduktive strahlungslose Desaktivierungen durch Konformationsänderungen (wie interne Rotationen oder Inversionen) ebenso verhindert werden wie übergroße Konkurrenz einfacherer Reaktionstypen in Teilbereichen des 12-Elektronensystems. Bei geeigneten [2.2]Cyclophanen lassen sich diese Voraussetzungen durch Einschränkung der konformativen Flexibilität und Einbau der konjugierten Doppelbindungen in weitgehend planare Ringe schaffen<sup>[1b]</sup>. Wir berichten nun über neue Photospaltungen der Phane (1), (3) und (6), welche diese Überlegungen bestätigen.

[2.2](2,5)Furanophan (1)<sup>[2]</sup> liegt in der verhältnismäßig starren stufenartigen Konformation vor, wie Molekülmodelle nahelegen. Sein UV-Spektrum [Cyclohexan:  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 223$  (15000), 231 (Sch, 10200), 238 (Sch, 2740), 246 nm (Sch, 1220)] ermöglicht die Anregung mit dem Hg-Niederdruckbrenner. Man beobachtet bei Bestrahlung (20 oder  $-190^\circ\text{C}$ ) einen sehr schnellen Aufbau von UV-Spektren, welche mit denen des bei  $-78^\circ\text{C}$  isolierbaren 2,5-Dimethylen-2,5-dihydrofurans (2)<sup>[2a]</sup> übereinstimmen [Ether/Alkohol = 1:2;  $25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max} = 231$  Sch, 288 Sch, 296, 305 Sch;  $-190^\circ\text{C}$ :  $\lambda_{\max}(\epsilon_{\text{rel}}) = 232$  (0.68), 278 (Sch, 0.51), 290 (Sch, 0.79), 299.5 (1.00), 312 nm (0.77)]. Diese Spektren sind bei  $25^\circ\text{C}$  mehrere Stunden stabil und bleiben auch bei kurzzeitiger Belichtung mit 313-nm-Licht erhalten. Konkurrenzprozesse zur [6+6]-Photocycloreversion von (1), z. B. Fluoreszenz, lassen sich nicht beobachten ( $\Phi_{\text{FI}} < 10^{-5}$ ); bei 229 nm wird ein isosbestischer Punkt registriert.



Auch bei [2.2]Paracyclophan (3) bestehen günstige konformative Voraussetzungen für [6+6]-Photospaltungen zu *p*-Chinodimethan (4). Andererseits lassen sich transannuläre Wechselwirkungen aus dem UV-Spektrum ablesen<sup>[3]</sup>. Der Excimer-Charakter von langwellig angeregtem (3) gibt sich auch



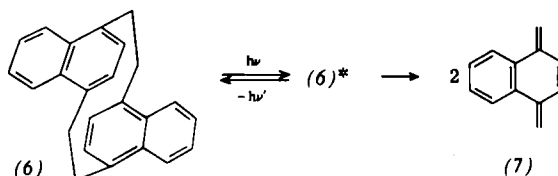
durch strukturlose Fluoreszenz zu erkennen (Cyclohexan:  $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 355$  nm,  $\Phi_{\text{FI}} = 0.0081$ )<sup>[4]</sup>. Zur Sicherung dieser Vorstellungen dient die Fluoreszenz vom sterisch fixierten Janusen (5)<sup>[5]</sup> mit zwei parallelen Benzolringen im Abstand von  $2.5 \text{ \AA}$ . Sie ist wie bei (3) strukturlos (Cyclohexan:  $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 343$  nm,  $\Phi_{\text{FI}} = 0.0025$ ; Ether/Alkohol,  $-196^\circ\text{C}$ : 340 nm) und ergänzt damit auch die Beobachtungen bei (6)<sup>[6]</sup>.

Bei langwelliger Anregung von (3) (300; 313 nm) wird keine [6+6]-Spaltung zu (4) beobachtet. Erst kurzwellige Anregung führt zur [6+6]-Cycloreversion, wenn auch deutlich langsamer als bei (1). Diese Reaktion kann bei  $-190^\circ\text{C}$  in Ether/Alkohol = 1:2 direkt am Auftreten reproduzierbarer UV-Spek-

tren von (4) beobachtet werden. Die ohnehin naheliegende Zweistufigkeit läßt sich bei Raumtemperatur vor allem aus der Struktur von offenkettigen Alkoholaddukten aus (3) erschließen<sup>[7]</sup>.

Die jetzt bequem meßbaren UV-Spektren von (4) sind beträchtlich längerwellig als in der Gasphase gemessene<sup>[8a]</sup>. Sie besitzen auch nicht die inzwischen theoretisch gedeutete strukturlose Glockenform, wie sie sich nach Vakuumpyrolysen von (3) aus Spektren von Filmen ergab<sup>[8b]</sup>. Es ist besonders vorteilhaft, daß Ether/Alkohol-Lösungen von (4) nach dem Auftauen auf ca.  $20^\circ\text{C}$  so stabil sind, daß mehrere UV-Spektren aufgenommen werden können. In ca. 3 h sinkt die (4)-Konzentration auf die Hälfte; nach 20 h ist die Rückbildung von (3) abgeschlossen [ $20^\circ\text{C}$ ; spektrale Auflösung 0.5 nm;  $\lambda_{\max}(\epsilon_{\text{rel}}) = 269$  (Sch, 0.48), 282 (0.78), 292 nm (1.00);  $-190^\circ\text{C}$ :  $\lambda_{\max} = 243$  Sch, 268 Sch, 274 Sch, 277 Sch, 281 Sch, 285.5, 289 Sch, 293 Sch, 298.5 nm]. Die Zuordnung dieser UV-Spektren mit intensivster erster Schwingungsteilbande zu (4) wird durch das UV-Spektrum des 3,6-Dimethylen-1-cyclohexens [Cyclohexan: 256 (Sch, 25200), 264 (30000), 274.5 nm (21200)]<sup>[9]</sup> und entsprechende Unterschiede bei mehreren linear sowie verzweigt konjugierten Azapolyenen, Merocyaninen und Diketonen desselben Typs gestützt<sup>[10]</sup>.

In Analogie zu (4) läßt sich (7) durch kurzwellige Belichtung (253.7 nm) von (6) bei  $-190^\circ\text{C}$  in Ether/Alkohol = 1:2



gewinnen (isosbestische Punkte bei 256.5 und 313 nm; zur langwelligeren Belichtung siehe <sup>[6]</sup>). (7) ist stabiler als (4) (ca. 30% Abnahme in 20 h bei  $25^\circ\text{C}$ ). Es zeigt wiederum kein glockenförmiges<sup>[8b, 11]</sup>, sondern ein deutlich strukturiertes Absorptionsspektrum mit intensivster erster Schwingungsteilbande ( $-190^\circ\text{C}$ :  $\lambda_{\max} = 258$  Sch, 269.5, 278 Sch, 282, 293.5, 304 Sch, 307;  $20^\circ\text{C}$ : 267, 280 Sch, 291, 303 nm) und ist wie (4) bei erhöhter Temperatur photolabil. Zur Gewinnung von (4) und (7) muß das Reaktionsmedium noch „flüssig“ sein. So gelingt die [6+6]-Spaltung nicht in EPA bei  $-196^\circ\text{C}$ , offenbar weil die Spaltprodukte in dem harten Glas (Zusammensetzung: Ether/Isopentan/Alkohol = 2:2:5) nicht auseinander diffundieren können. Die bequeme Darstellungsweise und die unerwartet hohe thermische Stabilität von (2), (4) und (7) legen nahe, diese Verbindungen für Cycloadditionen einzusetzen.

Eingegangen am 26. April 1976 [Z. 462b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 5088-46-0 / (2): 13314-90-4 / (3): 1633-22-3 / (4): 502-86-3 / (6): 17341-02-3 / (7): 7545-39-3.

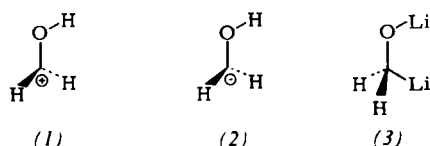
- [1] a) G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 313 (1972); Justus Liebig's Ann. Chem. 1973, 844; b) Vortrag auf der Chemiedozententagung in Regensburg, 2. April 1976.
- [2] a) H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel u. C. W. Theobald, J. Am. Chem. Soc. 82, 1428 (1960); b) Photo-Oxidationen von (1) siehe H. H. Wasserman u. R. Kitzing, Tetrahedron Lett. 1969, 5315.
- [3] R. Filler u. E. W. Choe, J. Am. Chem. Soc. 91, 1862 (1969).
- [4] Auch bei  $-196^\circ\text{C}$  ist die Fluoreszenz von (3) unstrukturiert; die daneben auftretende Phosphoreszenz ist 4.5mal intensiver (Ether/Alkohol,  $-196^\circ\text{C}$ :  $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 358$ , 450, 510 Sch;  $\tau_{\text{ph}} = 5.5$  s); alle korrigierten Anregungsspektren oberhalb 270 nm sind mit den UV-Spektren deckungsgleich. Unkorrigierte Emissionsspektren: Übersicht bei F. Vögtle u. P. Neumann, Top. Current Chem. 48, 67 (1974).
- [5] S. J. Cristol u. D. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 89, 1476 (1967).
- [6] G. Kaupp u. I. Zimmermann, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 7 (1976).
- [7] D. J. Cram u. J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971).

- [8] a) J. Tanaka, J. Chem. Soc. Jpn. 75, 218 (1955); J. Schäfer, J. Polym. Sci. 15, 230 (1955); b) J. M. Pearson, H. A. Six, D. J. Williams u. M. Levy, J. Am. Chem. Soc. 93, 5034 (1971); P. Seiler u. J. Wirz, Helv. Chim. Acta 55, 2693 (1972).  
 [9] W. J. Bailey u. R. Barclay, J. Am. Chem. Soc. 81, 5393 (1959).  
 [10] G. Kaupp, noch unveröffentlicht.  
 [11] Vgl. auch die Spektren von Dibenzo-*p*-chinodimethan [Ether/Alkohol, Hydroxyme  $-190^{\circ}\text{C}$ :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 238, 241 Sch, 245 Sch, 248 Sch, 253 Sch, 256 Sch, 263, 277 Sch (0,69), 287 (0,97), 299 (1,00); Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{corr}}$  ( $Q_{\text{rel}}$ ) = 338 Sch (0,59), 403 (1,00), 423 (0,83), 450 Sch (0,44)] [10].

## Doppelt metalliertes Methanol, ein nucleophiles Hydroxymethylierungsreagens<sup>[\*]</sup>

Von Dieter Seebach und Norbert Meyer<sup>[\*]</sup>

Als elektrophiles Hydroxymethylierungsreagens steht der protonierte Formaldehyd (1) für synthetische Operationen zur Verfügung<sup>[1]</sup>. Eine Umpolung der Reaktivität von (1) würde in (2) vorliegen, das als Tautomer des Methanolat-Ions natürlich nicht als solches zugänglich ist.



Wir fanden, daß der aus  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnMgCl}$  und monomerem Formaldehyd erhaltliche<sup>[2]</sup> Alkohol (4) durch aufeinanderfolgende Zugabe von zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und einem Äquivalent eines Elektrophils (5) Produkte vom Typ (6) liefert (siehe Arbeitsvorschrift und Tabelle 1). Wahrscheinlich wird (4) durch Deprotonierung und Zinn/Lithium-Austausch<sup>[3]</sup> in die Dilithiumverbindung<sup>[4]</sup> (3) überführt, welche

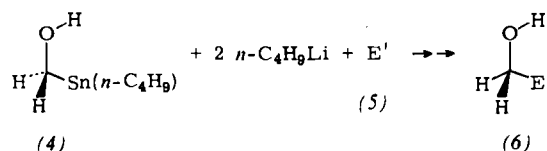


Tabelle 1. Hydroxymethylierungsprodukte (6) von Alkylhalogeniden und Carbonylverbindungen. Die Verbindungen (6) sind bekannt. Alle physikalischen und spektroskopischen Daten der von uns isolierten Proben stimmen mit den Literaturangaben überein.

	Elektrophil E' (5)	E	Produkte (6) Ausb. [%]	phys. Daten
a	<i>n</i> -Octylchlorid	a	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	53 $n_D^{20} = 1.4335$
b	<i>n</i> -Octylbromid	a	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	45 $n_D^{20} = 1.4330$
c	Benzylbromid	b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	45 $n_D^{20} = 1.5260$
d	Benzaldehyd	c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH(OH)	62 Fp = 66,0°C
e	Cyclohexanon	d	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(OH)	46 Fp = 77,1°C
f	Di- <i>tert</i> -butylketon	e	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub> C(OH)	41 $n_D^{20} = 1.4705$

von Elektrophilen am C-Atom angegriffen wird. (3) kann man als Li<sub>2</sub>-Derivat des doppelt deprotonierten Methanols

[\*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. N. Meyer  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

[\*\*] Teil der geplanten Dissertation von N. Meyer, Universität Gießen.  
 N. Meyer dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.  
 – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.  
 Der Firma Schering, Bergkamen, danken wir für Tributylzinnchlorid.

auffassen<sup>[5]</sup>. Die hier beschriebenen Umsetzungen zu (6c) bis (6e) sind die ersten direkten Hydroxymethylierungen<sup>[6]</sup> von Carbonylverbindungen.

### $\alpha$ -Phenylglykol (6c)

Eine bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gerührte Lösung von 3,2 g (10 mmol) (4) in 50 ml Petrolether ( $K_p = 30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ ) wird unter Argon mit 12,5 ml einer 1,6 N *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (20 mmol) versetzt. Nach Entfernen des Bades rührt man 6 h bei Raumtemperatur, kühlt die homogene Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  ab und versetzt mit 1,06 g (10 mmol) Benzaldehyd (5d). Es entsteht ein farbloser Niederschlag. Man läßt über Nacht erwärmen, gießt in gesättigte Kochsalzlösung, trennt die Schichten, ethert die wäßrige Schicht aus und trocknet die vereinigten organischen Phasen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Der Rückstand der Lösung ist teilweise kristallin. Digerieren mit Pentan, kühlen auf  $0^{\circ}\text{C}$  und Abnutschen liefern 0,85 g (6,2 mmol) (6c).

Die anderen Produkte (6) der Tabelle 1 wurden entsprechend hergestellt. In allen Fällen kann man Tetrabutylzinn in  $>90\%$  Ausbeute isolieren. Seine Abtrennung von flüssigen Produkten (6) gelingt durch Filtration einer Pentanlösung über Kieselgel.

Eingegangen am 28. Mai 1976 [Z 469]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 59562-81-1 / (4): 27490-33-1 / (5a): 111-85-3 / (5b): 111-83-1 / (5c): 100-39-0 / (5d): 100-52-7 / (5e): 108-94-1 / (5f): 815-24-7 / (6a): 143-08-8 / (6b): 60-12-8 / (6c): 93-56-1 / (6d): 15753-47-6 / *n*-Butyllithium: 109-72-8.

- [1] Siehe z. B. die Prins-Reaktion: J. Mathieu u. J. Weill-Raynal: Formation of C–C-Bonds. Thieme, Stuttgart 1973, Bd. 1, zit. Lit. zu S. 18–33.  
 [2] J. C. Lachourrière u. J. Valade, C. R. Acad. Sci. C 270, 2080 (1970).  
 [3] Es ist bereits bekannt, daß man durch Sn/Li-Austausch Alkoxy-methyl-lithium- (U. Schöllkopf in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/1, S. 133) und Dialkylaminomethyl-lithium-Verbindungen [D. J. Peterson u. J. F. Ward, J. Organomet. Chem. 66, 209 (1974), zit. Lit.] herstellen kann.  
 [4] Vgl. auch doppelt metallierte Thiole: D. Seebach u. K. H. Geiß, Angew. Chem. 86, 202 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 202 (1974); K. H. Geiß, B. Seuring, R. Pieter u. D. Seebach, ibid. 86, 484 (1974) bzw. 13, 479 (1974); D. Seebach, K. H. Geiß u. M. Pohmakotr, ibid. 88, 449 (1976) bzw. 15, Nr. 7 (1976).

- [5] Doppelmetallierungen sind nach D. O. DePree u. J. D. Johnston, US-Pat. 3239 568; Chem. Abstr. 64, 15921 e (1966), unter extremen Bedingungen möglich. Es gelang uns nicht, durch Umsetzung von Formaldehyd mit Alkalimetallen ein Reagens vom Typ (3) zu erhalten. Die gute Löslichkeit unseres Reagens in Pentan, selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , deutet darauf hin, daß es irgendwie an Zinn gebunden vorliegt!  
 [6] Mit LiCH<sub>2</sub>BR<sub>2</sub> ist die Hydroxymethylierung eines Alkylhalogenids durchgeführt worden [M. W. Rathke u. R. Kow, J. Am. Chem. Soc. 94, 6854 (1972)].