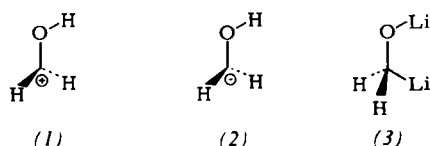


- [8] a) J. Tanaka, J. Chem. Soc. Jpn. 75, 218 (1955); J. Schäfer, J. Polym. Sci. 15, 230 (1955); b) J. M. Pearson, H. A. Six, D. J. Williams u. M. Levy, J. Am. Chem. Soc. 93, 5034 (1971); P. Seiler u. J. Wirz, Helv. Chim. Acta 55, 2693 (1972).
 [9] W. J. Bailey u. R. Barclay, J. Am. Chem. Soc. 81, 5393 (1959).
 [10] G. Kaupp, noch unveröffentlicht.
 [11] Vgl. auch die Spektren von Dibenzo-*p*-chinodimethan [Ether/Alkohol, Hydroxyme -190°C : λ_{max} (E_{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_{rel}) = 338 Sch (0,59), 403 (1,00), 423 (0,83), 450 Sch (0,44)] [10].

Doppelt metalliertes Methanol, ein nucleophiles Hydroxymethylierungsreagens^[*]

Von Dieter Seebach und Norbert Meyer^[*]

Als elektrophiles Hydroxymethylierungsreagens steht der protonierte Formaldehyd (1) für synthetische Operationen zur Verfügung^[1]. 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^[2] 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^[3] in die Dilithiumverbindung^[4] (3) überführt, welche

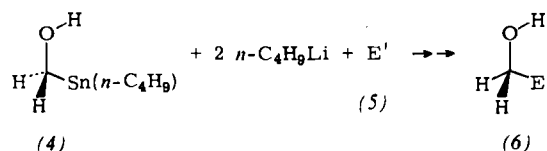


Tabelle 1. Hydroxymethylierungsprodukte (6) von Alkylhalogeniden und Carbonylverbindungen. Die Verbindungen (6) sind bekannt. Alle physikalischen und spektroskopischen Daten der von uns isolierten Proben stimmen mit den Literaturangaben überein.

	Elektrophil E' (5)	E	Produkte (6) Ausb. [%]	phys. Daten
a	<i>n</i> -Octylchlorid	a $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	53	$n_D^{20} = 1.4335$
b	<i>n</i> -Octylbromid	a $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	45	$n_D^{20} = 1.4330$
c	Benzylbromid	b $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	45	$n_D^{20} = 1.5260$
d	Benzaldehyd	c $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)}$	62	Fp = 66.0°C
e	Cyclohexanon	d $(\text{CH}_2)_5\text{C(OH)}$	46	Fp = 77.1°C
f	Di- <i>tert</i> -butylketon	e $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{C(OH)}$	41	$n_D^{20} = 1.4705$

von Elektrophilen am C-Atom angegriffen wird. (3) kann man als Li_2 -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^[5]. Die hier beschriebenen Umsetzungen zu (6c) bis (6e) sind die ersten direkten Hydroxymethylierungen^[6] von Carbonylverbindungen.

α -Phenylglykol (6c)

Eine bei -20°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°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_2CO_3 . Der Rückstand der Lösung ist teilweise kristallin. Digerieren mit Pentan, kühlen auf 0°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. Lahournère 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°C , deutet darauf hin, daß es irgendwie an Zinn gebunden vorliegt!

[6] Mit LiCH_2BR_2 ist die Hydroxymethylierung eines Alkylhalogenids durchgeführt worden [M. W. Rathke u. R. Kow, J. Am. Chem. Soc. 94, 6854 (1972)].