

- [20] K. T. Potts & J. S. Baum, Chem. Reviews 1974, 189.
[21] R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson & J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1320 (1965).
[22] K. W. F. Kohlrausch & A. Pongratz, Mh. Chem. 70, 226 (1937).
[23] E. Benary, Ber. deutsch. chem. Ges. 63 (B), 1573 (1930).
[24] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön & G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

277. Selektive Synthesen mit Organometallen III¹⁾ (Z)-Crotylalkoholate mit metalltragenden olefinischen Kohlenstoffatomen

von **Manfred Schlosser** und **Erwin Hammer**

Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

(14. XI. 74)

Summary. 1-Lithiumoxy-2-buten-2-yl-lithium and 1-lithiumoxy-2-buten-3-yl-lithium, both as pure (Z)-stereoisomers, are easily obtained by halogen/metal exchange between *s*-butyllithium and (*E*)-2-bromo or (*E*)-3-bromo 2-buten-1-ol, respectively. The starting materials are readily available through dehydrobromination of *threo*-2,3-dibromo 1-butanol. The new organolithium compounds are useful intermediates for the preparation of configurationally homogeneous, specifically substituted and branched alkenols.

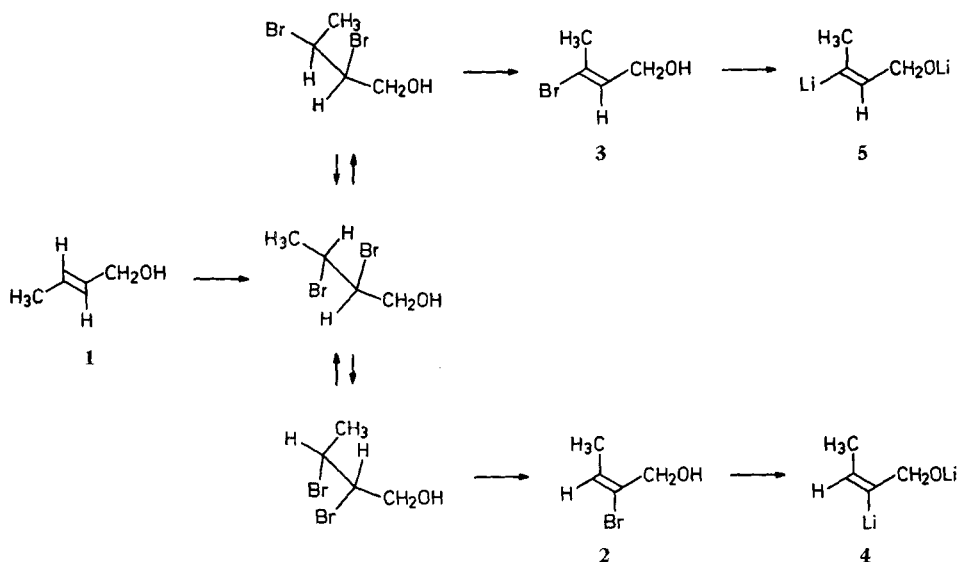
Jeder Plan zur Synthese eines Stereoisomers hat sich vordringlich mit dem Problem der Konfigurationskontrolle auseinanderzusetzen. Die strategisch bequemste Lösung besteht wohl darin, einen einsinnig verlaufenden Isomerisierungsschritt zwischenzuschalten und die so gewonnene konfigurative Einheitlichkeit dann mit «stereochemisch disziplinierten» Reaktionen bis zum Ende zu verteidigen. So etwa gehen Isomerengemische von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern sehr bereitwillig und vollständig, meist schon im Zuge ihrer Darstellung, in die thermodynamisch begünstigte (*E*)-Form über. Von da aus gelangt man mühelos zu den entsprechenden (*E*)-2-Alken-1-olen und deren Acetaten, die sich dann durch kupfer-katalysierte Kondensation mit *Grignard*-Reagentien zu kettenverlängerten (*E*)-Alkenen aufstocken lassen [2].

Die Fortführung dieser Arbeiten förderte nun eine Methode zutage, die es erlaubt, unter Beibehaltung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppe die ursprüngliche (*E*)-Konfiguration des 2-Alken-1-ols umzukehren und zugleich ein olefinisch gebundenes Wasserstoffatom gegen andere Liganden auszutauschen. Wir zeigen dies am Beispiel des (*E*)-2-Buten-1-ols (**1**; *trans*-Crotylalkohol). Nacheinander mit Brom (bei $-78^{\circ}2$) und Triäthylamin (bei ungefähr 80°) behandelt, liefert es ein destillativ trennbares Gemisch konstitutionsisomerer Brom-alkenole, nämlich (*E*)-2-Brom-2-buten-1-ol (**2**; 40%) und (*E*)-3-Brom-2-buten-1-ol (**3**; 14%). Beide unterziehen sich

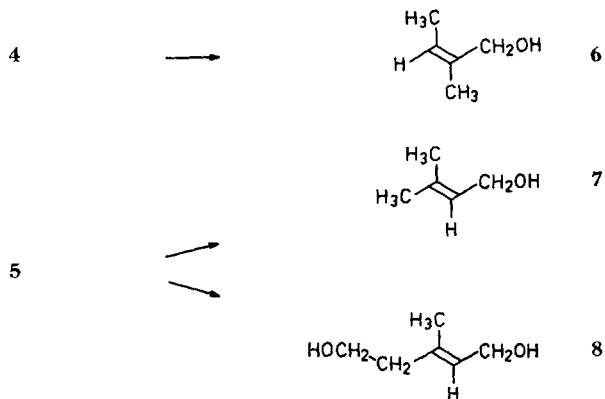
¹⁾ II. Mitt. [1].

²⁾ Bei höheren Temperaturen gelingt die Bromierung von Allylalkoholen nur mit dem schonender einwirkenden Kupfer-II-bromid: cf. C. E. Castro, E. J. Gaughan & D. C. Owsley, J. org. Chemistry 30, 587 (1965).

mit *s*-Butyllithium (3 Äquivalente³⁾) in Äther einem glatt verlaufenden Halogen/Metall-Austausch, der zu den beiden konfigurativen einheitlichen, funktionell ausgerüsteten Alkenyllithium-Verbindungen **4** bzw. **5** führt.



Bei Einwirkung elektrophiler Reagentien entstehen daraus die erwarteten Produkte: aus **4** und Methyljodid (*Z*)-2-Methyl-2-buten-1-ol (**6**; 38%); aus **5** und Methyljodid 3-Methyl-2-buten-1-ol (Prenol; **7**; 42%); aus **5** und Äthylenoxid (*E*)-3-Methyl-2-penten-1,5-diol (**8**; 32%).



Die Umkehr der Konfiguration bei der Abwandlung von **1** zu **2** und **3** ist zwangsläufig, sofern Brom-Anlagerung und Bromwasserstoff-Abspaltung jeweils nach sauberen *anti*-periplanaren Mechanismen [3] ablaufen. Darauf gründete sich im

³⁾ Ein Äquivalent wird zur Anionisierung der Hydroxyl-Gruppe verbraucht, ein weiteres in einer Folgereaktion (HBr-Abspaltung) mit dem entstehenden 2-Brombutan.

übrigen auch schon ein klassisches Verfahren zur wechselseitigen Überführung von *cis*- und *trans*-Alkenen [4]. Das Crotenyl-System bietet darüberhinaus den Vorteil, die anfallenden Konstitutionsisomere leicht trennen und ihr Verteilungsverhältnis im Produktgemisch – durch Variation von Base und Reaktionsbedingungen – innerhalb weiter Grenzen steuern zu lassen [5].

Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung, hat an dem Zustandekommen dieser Ergebnisse entscheidenden Anteil: neben allgemeiner finanzieller Unterstützung gewährte er vor allem auch die Mittel zur Anschaffung der Spaltrohr-Destillationsanlage und des Tieftemperatur-Kryomaten (Projekte 2.593.71 und 2.0530.73).

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: siehe [1].

Ausgangsstoffe. – a) 2,3-Dibrom-butan-1-ol, threo-Form ((*R,S*) + (*S,R*)). Zu einer – 78° kalten Lösung von *trans*-Crotylalkohol (**1**; 144 g; 2 mol) in Tetrachlormethan (1 l) wurde binnen 2 Std. Brom (320 g; 2 mol), ebenfalls mit Tetrachlormethan (0,5 l) verdünnt, getropft. Nach Abrotieren des Lösungsmittels lieferte eine Vakuumdestillation 77% des Dibromides (355 g); Sdp. 102–106°/13 Torr.

b) (E)-2-Brom- und (E)-3-Brom-2-buten-1-ol (**2** bzw. **3**). Man erhitzte Triäthylamin (306 g; 3 mol) auf 80°, tropfte binnen 2 Std. 2,3-Dibrom-butan-1-ol (348 g; 1,5 mol) zu und hielt noch 5 Std. bei schwachem Rückflußsieden auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 250 ml einer ges. NaCl-Lösung versetzt und 5mal mit je 250 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte, mit 50 ml Wasser nachgewaschen, hinterliessen nach dem Trocknen und Einengen (*Widmer*-Spirale!) einen Rückstand, aus dem die fraktionierte Destillation ein Gemisch aus **2** und **3** – im Verhältnis 63:37, laut Gas-Chromatographie (2 m, 20% SE-30, 8 Min. 100°, dann bis 200°) – abtrennte; Ausbeute 70% (158 g); Sdp. 100–102°/42 Torr.

C_4H_7BrO (151,0) Ber. C 31,82 H 4,67% Gef. C 32,16 H 4,58%

Mit einer Spaltrohrkolonne⁴⁾ und bei einem Rücklaufverhältnis von 10:1 gelang es, 90 g (40%) reines **2**, als die flüchtigere Komponente, zu sammeln; Sdp. 87–88°/20 Torr. ¹H-NMR: 6,03 (*q*, *J* = 7,5 Hz, olefin. H); 4,27 (*s*, Methylene-Gruppe); 3,88 (*s*, Hydroxyl-H) und 1,75 ppm (*d*, *J* = 7,5 Hz, Methyl-Gruppe).

Es folgte dann eine Zwischenfraktion. Aus dem Rückstand gingen – auf kurzem Wege – 32 g (14%) reines **3** über; Sdp. 93–95°/20 Torr. ¹H-NMR: 6,05 (*t*, *J* = 7 Hz, olefin. H); 4,04 (*d*, *J* = 7 Hz, Methylene-Gruppe); 3,45 (*s*, Hydroxyl-H) und 2,31 ppm (*s*, Methyl-Gruppe).

Endprodukte. – a) (Z)-2-Methyl-2-buten-1-ol. 310 ml (310 mmol) einer 1M Lösung von *s*-Butyllithium in Hexan und 420 ml Äther werden auf – 78° vorgekühlt, gemischt, in ein Kältebad⁵⁾ von – 110° gebracht und binnen 90 Min. tropfenweise mit 200 ml einer ätherischen Lösung von **2** (15,1 g; 100 mmol) versetzt. Während 4 Std. darf die Temperatur allmählich bis auf 0° ansteigen. Nach neuerlichem Abkühlen auf – 78° wird Methyljodid (22 g; 140 mmol) zugegossen und nach Aufwärmen über Nacht (15 Std.) bei 25° gehalten. Nach Hydrolyse mit eisgekühlter, ges. NaCl-Lösung hob man die organische Schicht ab, schüttelte noch 5mal mit je 200 ml Äther aus, trocknete die vereinigten ätherischen Phasen und dampfte alle flüchtigen Anteile durch eine *Widmer*-Kolonnen ab. Ein aus dem Rückstand erhaltenes Rohdestillat (5,3 g; Sdp. 70–80°/48 Torr) wurde der Feinfractionierung in der Spaltrohrkolonne⁴⁾ unterworfen. Man erhielt 3,9 g einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. 85–86°/100 Torr). Da der Hauptbestandteil **6** noch von geringen Mengen 2-Butin-1-ol begleitet war, musste präparativ gas-chromatographisch (6 m, 20% C-20-M*, 100° → 180°) gereinigt werden; Reinausbeute 38%.

$C_5H_{10}O$ (86,1) Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,90 H 11,93%

MS.: *m/e* = 86 (37%, *M*⁺); 71 (100%). – IR.: 3340 (*s*, O–H); 1010 (*s*, C–O); 950, 825 und 770 cm^{–1} (*m*, zusammen >C=CH–?). – ¹H-NMR.: 5,30 (*q*, *J* = 7 Hz, olefin. H); 4,04 (*s*, Me-

⁴⁾ Hersteller: Fischer Labor- und Verfahrenstechnik, Bonn-Bad Godesberg, Typ: HMS 500.

⁵⁾ Kryomat K 120 W; Hersteller: Messgerätekwerk Landa.

thylen-Gruppe); 3,18 (*s*, Hydroxyl-H); 1,74 (*s*, Feinstruktur, abzweigende Methyl-Gruppe) und 1,63 ppm (*d*, $J = 7$ Hz, endständige Methyl-Gruppe).

b) *3-Methyl-2-buten-1-ol* (Prenol; **7**). Ausgehend von **3** wurde ein analoger Versuch im 10 mmol-Maßstab unternommen. Gas-chromatographisch (2 *m*, 20% C-20-M, 8 Min. 100°, dann bis 200°; 2 *m*, 20% DEGS, 8 Min. 100°, dann bis 200°) erkannte man anhand authentischer Vergleichs-substanzen das Vorliegen von **7** (42%) und die Abwesenheit jeglicher Ausgangs- oder Nebenprodukte in Mengen $> 3\%$.

c) (E)-*3-Methyl-2-penten-1,5-diol* (**8**). **3** (40 mmol) wurde wie im Abschnitt 2a beschrieben, mit *s*-Butyllithium (124 mmol) behandelt. Nach Wiederabkühlen auf -78° versetzte man mit vorgekühltem Äthylenoxid (7,8 ml; 160 mmol). Mit eiskalter NaCl-Lösung (100 ml) hydrolysiert, wurden die Reaktionsprodukte durch 40stdg. Extraktion im *Kutscher/Steudel*-Perforator in Äther aufgenommen. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels fiel ein Rohdestillat an (3,4 g; Sdp. 98–105°/4 Torr). Anschliessend ging durch die Spaltrohrkolonne⁴) eine Fraktion über (1,5 g; 32%; Sdp. 102–105°/4 Torr), die weitgehend aus **8** bestand, das jedoch durch einige gas-chromatographisch (2 *m*, 20% C-20-M, 8 Min. 130°, dann bis 200°) sichtbare Begleitstoffe (Gesamtanteil ungefähr 7%) verunreinigt war. Es wurde deshalb säulenchromatographisch (1 m lange, innen 0,9 cm weite Glassäule; 7 atü Druck; Detektor: PYE/UNICAM LCM-1; Adsorbens: Merckogel SI 150; Laufmittel: Petroläther/Methanol 20:1) gesäubert.

$C_6H_{12}O_2$ (116,2) Ber. C 62,04 H 10,41% Gef. C 62,38 H 10,46%

MS.: $m/e = 98$ (24%, $M^+ - H_2O$); 41 (100%). –IR.: 3360 (*s*, br., O–H); 1675 (*m*, C=C); 1040 (*s*, C–O); 1000 (*s*) und 875 cm^{-1} (*w*). –¹H–NMR.: 5,43 (*t*, $J = 6,5$ Hz, 1 olefin. H); 4,60 (*s*, br., 2 Hydroxyl-H); 4,07 (*d*, $J = 6,5$ Hz, Methylen-Gruppe, sauerstoffbenachbart und allylständig); 3,67 (*t*, $J = 6,5$ Hz, andere sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe); 2,22 (*t*, $J = 6,5$ Hz, andere allylständige Methylen-Gruppe) und 1,68 ppm (*s*, Methyl-Gruppe).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Hartmann, R. Muthukrishnan & M. Schlosser, *Helv.* **57**, 2261 (1974).
- [2] G. Fouquet & M. Schlosser, *Angew. Chem.* **86**, 50 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* **13**, 82 (1974).
- [3] Vgl. J. Sicher, *Angew. Chem.* **84**, 177 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 200 (1972); M. Schlosser, in: Houben/Weyl (Hsg. E. Müller), *Methoden der organischen Chemie*, Band V/1b, S. 9ff, Stuttgart 1972; M. Schlosser, in: *Methodicum Chemicum* (Hsg. F. Korte, H. Machleidt und R. Gompper), Band II, in Vorbereitung.
- [4] M. C. Hoff, K. W. Greenlee & C. E. Boord, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3329 (1951).
- [5] E. Hammer, unveröffentlichte Versuche.

278. Organic Phosphorus Compounds 67

The Exchange Cleavage of Dialkylaminomethylphosphines with Aryl and Diarylphosphines [1]

by William C. Kaska and Ludwig Maier

Monsanto Research S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36

(16. X. 74)

Summary. Interaction of dialkylaminomethyl-substituted tertiary phosphines with primary or secondary phosphines results often in the cleavage of a P–C bond and the formation of P–P bonds. Thus treatment of $Ph_2PCH_2NEt_2$ with Ph_2PH at 180° yields Ph_2P-PPh_2 and $HNEt_2$, and interaction of $PhP(CH_2NEt_2)_2$ and $PhPH_2$ at 150° results in the formation of $(PhP)_5$, $(PhP)_4CH_2$, $HNEt_2$ and CH_3NEt_2 .