

Helmut Daniel und Jürgen Paetsch

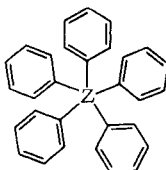
Über die Transmetallierung der Pentaphenylverbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe mit Phenyllithium*)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 16. September 1967)

Kinetische Untersuchungen der Transmetallierungen der Pentaphenylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts mit tritiummarkiertem Phenyllithium zeigen, daß beim Pentaphenylphosphor und Pentaphenylarsen die Bildung der instabilen Hexaphenyl-at-Komplex-Zwischenstufe geschwindigkeitsbestimmend ist. Pentaphenylantimon und Pentaphenylwismut reagieren schnell zu at-Komplexen. Nur im at-Komplex des Wismuts findet ein schneller Phenylgruppenaustausch statt, während die Stabilität des Lithium-hexaphenylantimonats einen solchen Austausch nicht zuläßt.

Durch Arbeiten von Wittig und Mitarbb. wurden Pentaphenylphosphor (1)^{1,2}, -arsen (2)^{3,4}, -antimon (3)^{3,5} und -wismut (4)^{5,6} zugänglich und als kovalente Verbindungen charakterisiert.



	Z
1	P
2	As
3	Sb
4	Bi

Die Umsetzung von 3 mit Phenyllithium führt zu einem at-Komplex^{3,7}. Bei 1 und 2 konnte mit Phenyllithium keine analoge Komplexbildung festgestellt werden^{1,3}. Dies dürfte auf die räumliche Behinderung von sechs Phenylliganden an den kleineren Zentralatomen Phosphor und Arsen zurückzuführen sein. Erst beim Antimon tritt keine Hinderung mehr ein. Führt man statt je zweier Phenylgruppen eine Biphenylengruppe ein, so wird die Raumerfüllung geringer. Hiermit ließen sich auch beim Phosphor und Arsen eine Reihe derartiger at-Komplexe herstellen^{8,9,10}.

Bei der Darstellung von 4 aus Triphenylwismut-dichlorid und Phenyllithium entsteht als Zwischenprodukt ein gelber Niederschlag^{6,10}. Hierbei dürfte es sich in Analogie zur ent-

*) Aus der Dissertat. J. Paetsch, Techn. Hochschule München 1967.

1) G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. **562**, 187 (1949).

2) G. Wittig und E. Kochendoerfer, Chem. Ber. **97**, 741 (1964).

3) G. Wittig und K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. **577**, 26 (1952).

4) G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. **97**, 769 (1964).

5) G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. **97**, 789 (1964).

6) G. Wittig und K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. **578**, 136 (1952).

7) Zum Begriff at-Komplex siehe G. Wittig, Angew. Chem. **70**, 65 (1958).

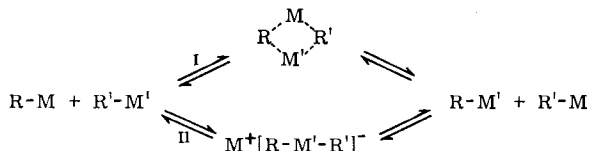
8) W. Tochtermann, Angew. Chem. **78**, 355 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 351 (1966).

9) D. Hellwinkel, Angew. Chem. **76**, 756 (1964); **77**, 378 (1965); Chem. Ber. **98**, 576 (1965).

10) D. Hellwinkel und G. Kilthau, Liebigs Ann. Chem. **705**, 66 (1967).

sprechenden Antimonverbindung um das Lithium-hexaphenylwismutat handeln. Somit bilden von den Pentaphenylverbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe nur die des Antimons und Wismuts faßbare at-Komplexe. Die unterschiedliche Tendenz zur at-Komplexbildung dieser Verbindungen sollte auch bei Substitutionsreaktionen, speziell bei der mit anderen metallorganischen Verbindungen eintretenden Transmetallierungsreaktion, zu erkennen sein.

Unter Transmetallierung versteht man die reversible, doppelte Umsetzung zweier metallorganischer Verbindungen¹¹⁾. Sie wird im allgemeinen als Vierzentren-Reaktion formuliert¹²⁾ (Weg I), doch wurde auch ein at-Komplex-Übergangszustand diskutiert^{11c)} (Weg II).



Transmetallierungsreaktionen an Pentaorganylverbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe wurden bereits beschrieben. *Wittig* und *Torssell*¹³⁾ erhielten bei der Umsetzung von Tetraphenylstiboniumbromid mit Methylithium 3.

In **3** wurden durch Einwirkung von n-Butyllithium die Phenylgruppen gegen n-Butylgruppen ausgetauscht⁹⁾. Auch **1** reagiert mit lithiumorganischen Verbindungen, wie *p*-Tolyl- oder n-Butyllithium unter Ligandenaustausch¹⁴⁾. An pentavalenten Bis-biphenylenverbindungen des Phosphors und Arsens wurde mit lithiumorganischen Verbindungen ein analoger Austausch beobachtet^{14,15)}.

Methodisches und Vorversuche

Sämtliche Pentaphenylverbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe reagierten mit n-Butyllithium unter Transmetallierung. Nach Zugabe einer ätherischen Lösung dieser Verbindung zur ätherischen Lösung der einzelnen Pentaphenylverbindungen konnte jedesmal durch dünnschichtchromatographische Auftrennung der beim Gilman-Test¹⁶⁾ mit Michlers Keton entstandenen Farbstoffe durch chromatographischen Vergleich Phenyllithium nachgewiesen werden.

Es wurde versucht, Hinweise auf den Mechanismus dieser Reaktion aus kinetischen Daten zu erhalten. Bei Verwendung lithiumorganischer Verbindungen mit vom Phenyl-Anion verschiedener Carbanion-Stabilität tritt eine Verschiebung des Transmetallierungsgleichgewichtes zugunsten der Lithiumverbindung mit dem stabileren Carbanion¹⁷⁾ ein, wie oben bei der Umsetzung mit n-Butyllithium. Mit Phenyllithium

11) 11a) *H. Gilman* und *R. Jones*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1439 (1941); 11b) *D. Seyferth* und *M. Weiner*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 361 (1962); 11c) *D. Seyferth*, *M. Weiner*, *L. Vaughan*, *G. Raab*, *D. Welch*, *H. Cohen* und *D. Alleston*, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1364.

12) *R. Dessy*, *W. Kitching*, *T. Psarras*, *R. Salinger*, *A. Chen* und *T. Chivers*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 460 (1966).

13) *G. Wittig* und *K. Torssell*, *Acta chem. scand.* **7**, 1293 (1953).

14) *M. Schlosser*, *T. Kadibelban* und *G. Steinhoff*, *Angew. Chem.* **78**, 1018 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 969 (1966).

15) *D. Hellwinkel* und *G. Kiltbau*, *Angew. Chem.* **78**, 1018 (1966).

16) *H. Gilman* und *F. Schulze*, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 2002 (1925).

17) *R. Salinger* und *R. Dessy*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 729.

ist jedoch infolge der gleichen Carbanion-Stabilität keine Gleichgewichtsverschiebung zu erwarten. Durch quantitative Verfolgung der Umsetzung mit tritiummarkiertem Phenyllithium sollte sich die unterschiedliche Beweglichkeit der Phenylgruppen der einzelnen Pentaphenylverbindungen erkennen lassen.

Zur Darstellung des tritiummarkierten Phenyllithiums wurde *p*-Dibrombenzol mit Magnesium in *p*-Brom-phenylmagnesiumbromid übergeführt und die Grignard-Verbindung mit Tritiumwasser zum *p*-Tritium-brombenzol hydrolysiert¹⁸⁾. Dies wurde mit molaren Mengen von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan als Lösungsmittel versetzt, worin das sich in der Halogen-Metall-Austauschreaktion bildende Phenyllithium unlöslich ist und kristallin ausfällt.

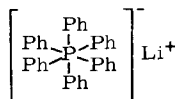
Transmetallierung der Pentaphenylverbindungen mit tritiummarkiertem Phenyllithium

Bei 25° wurden Lösungen von Pentaphenylphosphor und -arsen in Äther/THF-Gemischen und Pentaphenylantimon und -wismut in THF mit 6 Moläquiv. tritiummarkiertem Phenyllithium in Äther versetzt. Für die beiden letzten Verbindungen mußte THF als alleiniges Lösungsmittel verwendet werden, da in Äther bei Zugabe von Phenyllithium sofort die Hexaphenyl-Komplexe ausfallen, wodurch ein eventueller weiterer Phenylgruppenaustausch unterbunden wird. Nach verschiedenen Reaktionszeiten wurden Proben hydrolysiert, die Pentaphenylverbindungen isoliert und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan die Radioaktivität gemessen. Pentaphenylwismut konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nicht mehr umkristallisiert werden. Die Identität der Pentaphenylverbindungen wurde durch den Schmelzpunkt kontrolliert.

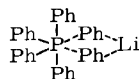
Die Kinetik der Austauschreaktionen zeigt ein prinzipiell unterschiedliches Verhalten der drei Gruppen

1. Ph₅P (1), Ph₅As (2)
2. Ph₅Sb (3)
3. Ph₅Bi (4)

Phosphor und Arsen haben verhältnismäßig kleine Atomradien. Ihre Pentaphenylverbindungen setzen dem Angriff einer weiteren Phenylgruppe Widerstand entgegen, was in der bei **1** extrem langsam und bei **2** langsam verlaufenden Austauschreaktion zum Ausdruck kommt (s. Versuchsteil und Abbild.). Wie *Wittig* zeigte, bilden Phosphor und Arsen keine stabilen Hexaphenyl-at-Komplexe. Das legt für die Austauschreaktion eine instabile at-Komplex-Zwischenstufe nahe. Eine weitere Möglichkeit wäre ein Vierzentren-Übergangszustand wie bei normalen Transmetallierungsreaktionen.

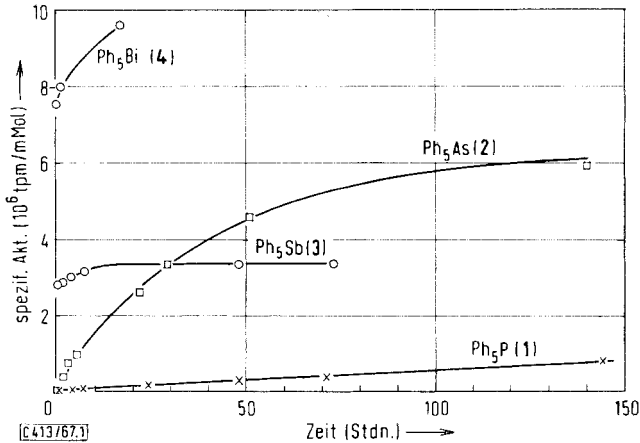


at-Komplex



Vierzentren-
Übergangszustand

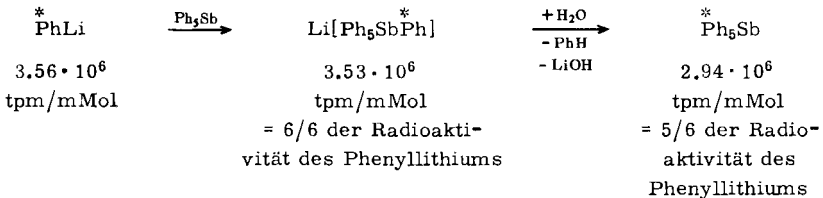
¹⁸⁾ *A. Murray* und *D. Williams*, *Organic Syntheses with Isotopes*, S. 1684, Interscience Publishers, New York 1958.



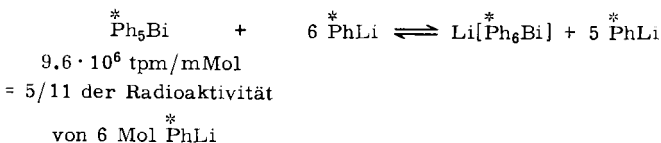
Zunahme der Radioaktivität der Pentaphenylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts unter Einwirkung von tritiummarkiertem Phenyllithium mit der spezif. Aktivität $3.56 \cdot 10^6$ tpm/mMol

Beide Mechanismen verlaufen über einen Zwischenzustand mit hexakoordiniertem Zentralatom, wobei beim at-Komplex das Lithium dem gesamten Molekül, beim Vierzentrenkomplex nur einem Teil desselben zugeordnet ist.

Im Pentaphenylantimon (3) ist das zentrale Metallatom groß genug für einen stabilen Koordinationskomplex mit sechs Phenylliganden. Das aus einer kurz nach Zusammengeben der Reaktionspartner hydrolysierten Probe isolierte 3 besaß bereits nahezu $5/6$ der spezifischen Radioaktivität des Phenyllithiums. Dieser Wert ist zu erwarten, wenn inaktives 3 mit dem markierten Phenyllithium zum symmetrischen Hexaphenylantimonat-Komplex zusammentritt, darüber hinaus aber kein Austausch mehr stattfindet. Da sich ein weitergehender Austausch nicht sicher nachweisen ließ, darf der Hexaphenylantimonat-Komplex als sehr stabil angesehen werden.



Pentaphenylwismut (4) bildet ebenso leicht wie 3 einen Hexaphenyl-Komplex. Dieser ist jedoch wegen des großen Metall-Kohlenstoffabstandes instabiler und damit die Beweglichkeit der Phenyl-Anionen größer. Die im Experiment nach 17 Stdn. gefundene Radioaktivität von $9.6 \cdot 10^6$ tpm/mMol zeigt an, daß die Phenylgruppen relativ schnell vollkommen ausgetauscht werden.



Beim verwendeten 6-fachen Überschuß von markiertem Phenyllithium verteilt sich die Radioaktivität auf 11 Phenylgruppen. Dabei fällt auf ein Mol Pentaphenylwismut $5/11$ der Radioaktivität von 6 Mol Phenyllithium ($9.6 \cdot 10^6$ tpm/mMol).

Das Ergebnis der Untersuchungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei Pentaphenylphosphor und Pentaphenylarsen ist aus sterischen Gründen die Bildung der instabilen Zwischenstufe (at-Komplex bzw. Vierzentrenkomplex) der langsame, geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei Pentaphenylantimon entsteht der Hexaphenyl-Komplex unmeßbar schnell; er ist so beständig, daß keine weitergehende Reaktion zu beobachten ist. Pentaphenylwismut reagiert ebenfalls sehr schnell zum sechsbindigen at-Komplex. Dieser ist jedoch unbeständiger als der des Antimons, so daß in sehr kurzer Zeit ein vollständiger Phenylgruppen-Austausch erreicht ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Sachbeihilfen, Fräulein *H. Pflaumer* und Fräulein *E. Wolf* für die sorgfältige Durchführung der Radioaktivitätsmessungen.

Beschreibung der Versuche*)

Transmetallierung der Pentaphenylverbindungen mit n-Butyllithium: Lösungen von je 0.5 mMol *Pentaphenylphosphor* (1), *Pentaphenylantimon* (3) oder *Pentaphenylwismut* (4) in 50 ccm THF und *Pentaphenylarsen* (2) in 50 ccm Äther wurden mit der 6 molaren Menge (3 mMol) äther. *n-Butyllithium*-Lösung versetzt. Nach 15stdg. Magnetrühren bei Raumtemp. wurde der Gilman-Test mit Michlers Keton durchgeführt. Durch dünnschichtchromatographische Auftrennung der dabei entstandenen Farbstoffe auf Kieselgel G (Merck) mit 50proz. Essigsäure als Laufmittel konnte bei sämtlichen Ansätzen cochromatographisch erkannt werden, daß große Mengen *Phenyllithium* entstanden waren. Butyllithium war jeweils nur noch in geringer Menge vorhanden.

$$R_F(\text{PhLi}) = 0.70, R_F(\text{BuLi}) = 0.57.$$

Tritiummarkiertes Phenyllithium

a) $[4\text{-}^3\text{H}]$ *Brombenzol*: Die Mischung von 2.43 g (0.1 g-Atom) *Magnesiumspänen* und 25 ccm Äther wurde mit 0.5 ccm *Methyljodid* kurz erwärmt. Dann wurde innerhalb einer Stde. die Lösung von 23.59 g (0.1 Mol) *p-Dibrombenzol* in 70 ccm Äther zutropft, anschließend noch $1/2$ Stde. zum Sieden erhitzt, nach Abkühlung mit 1.8 g (0.1 Mol) *Tritiumwasser* (60 mC/g) hydrolysiert und nach Zusatz von 15 ccm inaktivem *Brombenzol* 22.3 ccm $[4\text{-}^3\text{H}]$ *Brombenzol* durch Destillation gewonnen. Ausb. 72%, spezif. Akt. $6.9 \cdot 10^5$ tpm/mg.

b) $[^3\text{H}]$ *Phenyllithium*: Das hochaktive *Brombenzol* wurde für die Darstellung des Phenyllithiums mit inaktivem *Brombenzol* (1 : 20) verdünnt, spezif. Akt. $2.24 \cdot 10^4$ tpm/mg = $3.56 \cdot 10^6$ tpm/mMol.

In eine Lösung von 50 mMol *n-Butyllithium* in 40 ccm n-Hexan wurden mit einer Pipette 4.92 ccm (50 mMol) $[4\text{-}^3\text{H}]$ *Brombenzol* getropft. Nach kurzer Zeit begann sich das *Phenyl-*

*) Alle Arbeiten mit lithiumorganischen Verbindungen wurden unter Reinstickstoff ausgeführt. Äther und THF wurden einen Tag über Na-K-Legierung unter Rückfluß gekocht und unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt.

lithium als voluminöser weißer Niederschlag abzusetzen. Am nächsten Tag wurde es über eine G4-Filterglas-Fritte abgesaugt, zweimal mit je 20 ccm n-Hexan gewaschen, anschließend in 20 ccm Äther oder THF aufgelöst und sofort verwendet.

Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse eines Aliquots mit Wasser und Titration mit $n/10$ HCl: 0.5 mMol/ccm.

Transmetallierung der Pentaphenylverbindungen mit tritiummarkiertem Phenyllithium: In einem Thermostaten wurden bei 25.0° Lösungen von je 4 mMol *Pentaphenylphosphor* oder *Pentaphenylarsen* in 200 ccm Äther/THF (10 : 1), *Pentaphenylantimon* oder *-wismut* in 200 ccm THF mit der 6molaren Menge [^3H] *Phenyllithium* in Äther versetzt. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben von 25 ccm entnommen und mit 5 ccm *Wasser* hydrolysiert. Von den *Pentaphenylverbindungen*, die aus der organischen Phase nach Trocknung mit Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. isoliert worden waren, wurde nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan die Radioaktivität gemessen.

Zur Isolierung von *Pentaphenylwismut*, das sich nach der Hydrolyse des *Phenyllithiums* leicht zersetzt, wurde in schneller Operation unter Stickstoff die THF-Phase, die das gesamte Ph_5Bi enthält, nach Zugabe von 2 ccm Äther und einigen Tropfen Wasser auf 10 ccm eingengt, abpipettiert und mit 10 ccm Aceton versetzt. Durch Verdünnen mit Wasser wurde das *Pentaphenylwismut* ausgefällt, abgesaugt, mit je 10 ccm Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und anschließend i. Hochvak. bei Raumtemp. 2 Stdn. getrocknet.

[413/67]