

Neue Reagentien, XIX¹⁾

Kupplung von (Lithiomethyl)diphenylarsanoxid zu 1,2-Bis(diphenylarsinyl)ethan und dessen Reduktion sowie Fragmentierung

Thomas Kauffmann* und Rolf Joußen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 1. Juni 1981

(Lithiomethyl)diphenylarsanoxid (**1**) reagiert mit CuCl_2 zu 1,2-Bis(diphenylarsinyl)ethan (**2a**, 64%), das durch NaBH_4 oder LiAlH_4 zum Monoxid (**3a**, 88%) bzw. Diarsan (**4**, $\approx 100\%$) reduziert wird. Das Monolithierungsprodukt von **2a** und **3a** erleidet jeweils bei niedriger Temperatur Fragmentierung unter Bildung von 76 bzw. 85% Diphenylvinylarsanoxid (**6**).

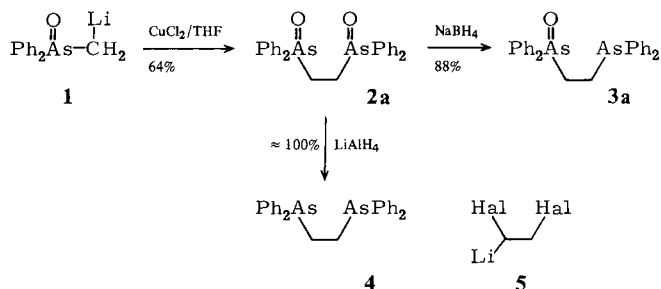
New Reagents, XIX¹⁾

Coupling of (Lithiomethyl)diphenylarsane Oxide to 1,2-Bis(diphenylarsinyl)ethane, its Reduction and Fragmentation

(Lithiomethyl)diphenylarsane oxide (**1**) reacts with CuCl_2 to give 1,2-bis(diphenylarsinyl)ethane (**2a**, 64%) which is reduced by NaBH_4 or LiAlH_4 to the monoxide (**3a**, 88%) or diarsane (**4**, $\approx 100\%$), respectively. The monolithiation products of **2a** and **3a** in each case decompose at low temperature affording diphenylvinylarsane oxide (**6**; 76 or 85%, respectively).

Organoarsanverbindungen finden Anwendung zur Komplexierung von Übergangsmetallatomen und bieten dabei wegen ihrer Luftbeständigkeit gegenüber Organophosphorverbindungen den Vorteil der einfacheren Handhabung. Das zum häufig angewandten zweizähligen Liganden „Diphos“²⁾ heteroanaloge Diarsan **4** ist bisher nur relativ gefahrlos über Kaliumdiphenylarsenid erhältlich³⁾. Wir fanden eine neue Synthese, bei der das leicht darstellbare (Lithiomethyl)diphenylarsanoxid¹⁾ (**1**) mit CuCl_2 zum Diarsanoxid **2a** gekuppelt wird⁴⁾, dessen Lithiumalanat-Reduktion quantitativ **4** ergibt. Auch **2a** (erwähnt, aber nicht näher beschrieben⁵⁾) ist durch unsere Synthese wesentlich besser zugänglich.

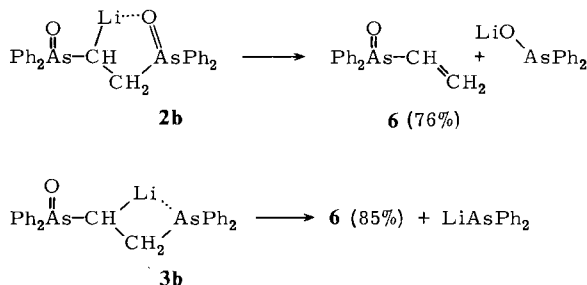
Die NaBH_4 -Reduktion von **2a** führte überraschenderweise nur zur partiell reduzierten Verbindung **3a**. Diese Substanz wurde früher angeblich durch Oxidation von **4** an einem Rhodium-Komplex erhalten⁵⁾, der Schmelzpunkt ist jedoch mit 191°C angegeben, während die Substanz nach unserer Beobachtung konstant bei 105°C schmilzt. – Auch bei der Umsetzung von **2a** mit einem zehnfachen NaBH_4 -Überschuß entstand das vollreduzierte Produkt nur zu 5%. Vermutlich bildet **3a** einen Borkomplex, der von NaBH_4 nur sehr langsam angegriffen wird.



Da die Gruppe $\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})$ -acidifizierend wirkt¹⁾, war vorauszusehen, daß **2a** und **3a** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in die Monolithiumverbindungen **2b** und **3b** übergeführt werden können, die aus folgenden Gründen interessant erschienen:

1. Es wurde erwartet, daß das carbanionische Zentrum die Möglichkeit bietet, die potentiellen zweizähligen Übergangsmetall-Liganden **2a** und **3a** mit anderen Elektroendonorguppen zu Vielelektronen-Liganden⁶⁾ zu verknüpfen.

2. Da sich die Gruppen Ph_2As - und $\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})$ - als Halogenäquivalente erwiesen haben^{1,7)}, wurden in den Verbindungen **2b** und **3b** Äquivalent-Reagentien für die hypothetischen lithiierten Dihalogenide **5** vermutet, die wegen der Möglichkeit zur β - oder α -Eliminierung von LiHal thermisch zweifellos extrem instabil sind.



Die beiden Lithiumverbindungen entstanden bei der Umsetzung von **2a** und **3a** mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei -78°C zu 100% bzw. 58%, wie ^1H -NMR-spektroskopisch nach Hydrolyse festgestellt wurde. Sie sind jedoch als nucleophile Reagentien nicht geeignet, da sie bereits bei relativ niedriger Temperatur (**2b** bei $\approx +10^\circ\text{C}$; **3b** schon bei $\approx -10^\circ\text{C}$) unter Fragmentierung zum Diphenylvinylarsanoxid (**6**) zerfallen und bei tieferen Temperaturen – vermutlich infolge Komplexstabilisierung – nicht mit Carbonylverbindungen oder Methyljodid reagieren.

Die bei **2b** und **3b** gezeichnete Chelatbrücke ist hypothetisch; möglicherweise liegen diese Verbindungen nicht monomer, sondern aggregiert vor.

Die Synthese $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2a} \rightarrow \mathbf{2b} \rightarrow \mathbf{6}$ (Gesamtausbeute 56%) ist eine ernsthafte Alternative zur Synthese von **6** durch Darstellung von Diphenylvinylarsan^{8a)} (aus Chlordiphenylarsan und Vinylmagnesiumhalogenid) und dessen Oxidation mit Wasserstoffperoxid (Gesamtausbeute 34%^{8b)}).

Unter Bedingungen, unter denen **2b** im angegebenen Sinn zerfällt, ist die entsprechende Phosphorverbindung stabil⁹). Dies dürfte auf die größere Bindungsenergie der C–P-Bindung (66 kcal/mol, statt 55 kcal/mol für die C–As-Bindung¹⁰) sowie auf die bessere Stabilisierung der negativen Partialladung durch (p-d) π -Wechselwirkung in der Phosphorverbindung zurückgehen.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/32) und den *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil¹¹⁾

Allgemeine Vorbemerkungen und Geräte s. Lit.¹⁾; für ¹H-NMR zusätzlich Jeol PMX 60. – Das Lithiumdiisopropylamid wurde jeweils durch Einwirkung von *n*-Butyllithium auf Diisopropylamin in Ether frisch hergestellt.

1. Synthese und Reaktionen von 1,2-Bis(diphenylarsinyl)ethan (**2a**)

1.1. *Umsetzung von 1 mit CuCl₂ zu 2a*: Eine Lösung von 4.0 mmol (Lithiomethyl)diphenylarsanoxid¹⁾ (**1**) in 15 ml THF wurde bei –60 °C unter Rühren portionsweise mit 0.59 g (4.4 mmol) CuCl₂ versetzt. Beim langsamen Aufwärmen wurde die vorher klare, gelbe Lösung braun und blieb klar. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch 2 h gerührt. Bei anschließender Hydrolyse mit 5 ml Wasser trat ein grüner, voluminöser Niederschlag auf. Zur Zerstörung der entstandenen Kupferkomplexe wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter wäßriger KCN-Lösung geschüttelt, bis sich der Niederschlag gelöst hatte. Das THF wurde i. Vak. weitgehend abgezogen. Das zurückbleibende ölige Gemisch wurde dreimal mit je 75 ml Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 1.2 g eines blaßgelben Feststoffs. Umkristallisieren ergab 0.65 g (64%) **2a** mit Schmp. 186 °C¹²⁾ (aus Aceton). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 2.88 (s; 4H, [CH₂]₂), 7.47–7.84 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 474 (35%), 306 (26), 271 (7), 246 (10), 229 (100), 227 (76), 177 (24), 169 (11), 152 (96), 141 (13), 91 (40), 77 (55).

C₂₆H₂₅As₂O₂ (518.3) Ber. C 60.23 H 4.63 Gef. C 59.66 H 4.67

1.2. *Lithiierung von 1,2-Bis(diphenylarsinyl)ethan (2a) zu 2b*: Der Lösung von 0.52 g (1.0 mmol) **2a** in 20 ml THF ließ man bei –78 °C unter Rühren 1.0 mmol LDA in 5 ml Ether zutropfen, wobei sie sich dunkelrot färbte. Nach 30 min bei gleicher Temp. wurde der Lithiierungsgrad¹³⁾ zu \approx 100% ermittelt.

1.3. *Fragmentierung von 2a zu Diphenylvinylarsanoxid (6)*: 1.04 g (2.0 mmol) **2a** wurden wie unter 1.2. in 40 ml THF metalliert. Nach 30 min wurden 0.36 g (2.0 mmol) Benzophenon in 15 ml THF zutropft. Nach 2 h konnte im DC keine neue Substanz nachgewiesen werden. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt, wobei im DC die Bildung einer neuen Verbindung beobachtet wurde. Nach 12 h bei gleicher Temp. erfolgte Hydrolyse mit 2 ml Wasser. Nach Aufarbeitung analog 2.1. verblieben 1.32 g eines gelben Feststoffs, der säulenchromatographisch getrennt wurde (60 \times 3 cm, Kieselgel; Chloroform/Ethanol [10:1]). 1. Fraktion: 0.28 g (78%) Benzophenon. 2. Fraktion: 0.30 g (58%) Diphenylvinylarsanoxid (**6**) mit Schmp. 148 °C (aus Benzol/Ether [85:15]) (Lit.^{8b)} 149 °C). 3. Fraktion: 0.41 g (40%) Ausgangsverbindung **2a**. – IR (KBr): 895 cm⁻¹ (As=O). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 6.10–6.50 (dd; 2H, Vinyl-H), 6.60–6.95 (dd; 1H, Vinyl-H), 7.3–7.6 (m; 6H, Aromaten-H), 7.6–7.9 (m; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 272 (5%, M⁺), 271 (14), 230 (21), 229 (100), 228 (14), 227 (50), 179 (21), 178 (14), 177 (50), 155 (7), 154 (28), 153 (28), 152 (71), 151 (64), 91 (71), 78 (57), 77 (57), 51 (71).

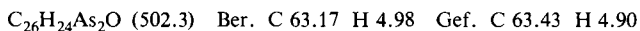
C₁₄H₁₃AsO (272.2) Ber. C 61.78 H 4.81 Gef. C 61.02 H 4.80

Bei der analogen Umsetzung ohne Benzophenon-Zusatz betrug die Ausbeute an **6** 76%, mit Methyljodid-Zusatz 78%.

1.4. *Reduktion von 2a zu 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (4)*: Die Umsetzung erfolgte nach der in l.c.¹⁾ gegebenen allgemeinen Reduktionsvorschrift. Man erhielt aus 10.36 g (20.0 mmol) **2a** 9.33 g (96%) **4** mit Schmp. 98 °C (Lit.³⁾ 100 °C).

2. Synthese und Reaktionen von 1-Diphenylarsino-2-(diphenylarsinyl)ethan (3a)

2.1. *Synthese von 3a*¹⁴⁾: Man ließ die Lösung von 5.18 g (10.0 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsinyl)ethan (**2a**) in 50 ml absol. Ethanol bei 0 °C zu einer gerührten Suspension von 3.78 g (100.0 mmol) Natriumborhydrid in 100 ml absol. Ethanol tropfen, wobei schwache Erwärmung eintrat. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, noch 1 h gerührt und mit 25 ml Wasser hydrolysiert. Das THF wurde i. Vak. weitgehend abgezogen und der wäßrige Rückstand mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung der Chloroformphase über Natriumsulfat wurde filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück blieben 5.3 g Öl, das langsam durchkristallisierte. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton lieferte 3.95 g (88%) **3a** mit Schmp. 105 °C¹²⁾. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 2.10–2.62 (m; 4H, [CH₂]₂), 7.22–7.65 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 502 (1%, M⁺), 484 (11), 474 (28), 458 (16), 425 (20), 398 (26), 319 (5), 306 (24), 279 (2), 229 (100), 91 (9), 77 (7).



2.2. *Lithiierung von 3a*: Zu 1.05 g (2.0 mmol) **3a** in 20 ml THF wurden unter Rühren bei –100 °C 2.0 mmol LDA in 10 ml Ether langsam zugetropft, wobei sich die Lösung tiefrot färbte. Nach Erwärmen auf –75 °C innerhalb von 20 min wurde der Lithiierungsgrad¹³⁾ zu 58% ermittelt.

2.3. *Fragmentierung von 3a zu Diphenylvinylarsanoxid (6)*: 0.52 g (1.0 mmol) **3a** wurden analog 2.2. metalliert und bei –80 °C mit 0.14 g (1.0 mmol) Methyljodid in 10 ml Ether versetzt. Hierbei verschwand die Rotfärbung der Lösung, doch konnte im DC keine neue Verbindung festgestellt werden. Nach 30 min wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und mit 2 ml Wasser hydrolysiert. Durch Aufarbeitung der Lösung analog 2.1. wurden 0.53 g farbloses Öl erhalten, das langsam durchkristallisierte. Säulenchromatographie (60 × 3 cm, Kieselgel; Chloroform/Ethanol [10:1]) lieferte 0.23 g (85%) Diphenylvinylarsanoxid (**6**) mit Schmp. 148 °C (Lit.^{8b)} 149 °C) und 0.08 g (14%) **3a**.

Bei einer analogen Umsetzung ohne Methyljodid-Zusatz betrug die Ausbeute an **6** 85%.

¹⁾ XVIII. Mitteil.: *Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann*, Chem. Ber. **115**, 645 (1982), vorstehend.

²⁾ *R. Mason und D. W. Meek*, Angew. Chem. **90**, 195 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 183 (1978).

³⁾ *A. Tzschach und W. Lange*, Chem. Ber. **95**, 1360 (1962).

⁴⁾ Analoge Synthese der entsprechenden Phosphorverbindung: *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **86**, 321 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 291 (1974); *J. Legler*, Dissertation, Univ. Münster 1971.

⁵⁾ *R. K. Podder und U. Agorwala*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9**, 785 (1973).

⁶⁾ Vgl. z. B. *Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Woltermann*, Angew. Chem. **92**, 321 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 328 (1980); *J. Ennen und Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **93**, 117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 118 (1981).

⁷⁾ *Th. Kauffmann, R. Joußen und A. Woltermann*, Angew. Chem. **89**, 759 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 709 (1977).

⁸⁾ ^{8a)} *W. Brügel, Th. Aukel und F. Krückeberg*, Z. Elektrochem. **64**, 1121 (1960). – ^{8b)} *H.-J. Tilhard*, Dissertation, Univ. Münster 1980.

⁹⁾ *N. Klas*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1980.

- ¹⁰⁾ G. E. Coats, M. L. H. Green, P. Powell und K. Wade, Einführung in die metallorganische Chemie, S. 4, Enke Verlag, Stuttgart 1972.
- ¹¹⁾ Aus der Dissertation R. Joußen, Univ. Münster 1979.
- ¹²⁾ In Lit.⁵⁾ sind für das Bisoxid **2a** Schmp., Analysenwerte und Daten des ¹H-NMR- oder Massen-Spektrums nicht angegeben. Mit Ausnahme des Schmelzpunkts sind diese Daten auch für das Monoxid **3a** nicht erwähnt. Der für das Monoxid genannte Schmp. 191 °C⁵⁾ kann nicht zutreffen; vermutlich liegt eine Verwechslung mit dem Schmp. des Bisoxids **2a** vor, der von uns zu 186 °C ermittelt wurde.
- ¹³⁾ Lithierungsgradbestimmung: Deuterolyse eines Teils der Reaktionslösung mit D₂O, Abdampfen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes (≈ 90% d. Th., berechnet für **2a** bzw. **3a**; einheitlich nach DC) in CDCl₃ und ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Deuterierungsgrades. – Diese Lithierungsgradbestimmung erlaubt keine Aussage darüber, inwieweit Monolithierung durch ein Nebeneinander von nicht- und dilithierter Verbindung **2a** oder **3a** vorgetäuscht wird. Da bei **2a** genau 100% „Monolithierung“ ermittelt wurde, ist es unwahrscheinlich, daß auch unverändertes **2a** und Dilithiumverbindung vorlag. Bei **3a** ist wegen des relativ niedrigen Lithierungsgrades ein erheblicher Anteil von Dilithiumverbindung ebenfalls unwahrscheinlich.
- ¹⁴⁾ Dieser Synthese ging ein erfolgreicher Vorversuch von A. Woltermann, Univ. Münster 1978, (14% **3a**) voraus.

[217/81]