

Neue Reagenzien, XX<sup>1)</sup>**(Triphenylstannyl)methylithium und analoge Trialkylstannyl-Verbindungen, Synthese und Reaktionen***Thomas Kauffmann\** und *Reinhard Kriegesmann;*  
mitbearbeitet von *Bruno Altepeter* und *Fritz Steinseifer*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 6. Oktober 1981

(Triphenylstannyl)methylithium (**1a**) sowie analoge Trialkylstannyl-Verbindungen (**1b**, **c**) wurden durch Halogen-Lithium-Austausch aus **3a** – **c** synthetisiert. Die erzielten hohen Ausbeuten zeigen, daß Stannylgruppen ein carbanionisches Zentrum stabilisieren. **1a** reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu  $\beta$ -Hydroxystannanen **5**, die zur Olefinbildung neigen.

**New Reagents, XX<sup>1)</sup>****(Triphenylstannyl)methylithium and Analogous Trialkylstannyl Compounds, Synthesis and Reactions**

(Triphenylstannyl)methylithium (**1a**) and analogous trialkylstannyl compounds (**1b**, **c**) were synthesized by halogen-lithium exchange reactions from **3a** – **c**. As shown by high yields, stannyl groups are capable of stabilizing a carbanionic centre. **1a** reacts with aldehydes and ketones to give  $\beta$ -hydroxystannanes **5** which tend to form olefins.

Neben den klassischen Funktionsgruppen wie –OH, –NH<sub>2</sub>, –SH, –Hal und –CO– haben sich elementorganische Funktionsgruppen in der organischen Synthese einen festen Platz erobert. Sie enthalten als Zentralatom in der Regel ein Hauptgruppenelement aus dem in Schema 1 gezeigten Bereich des Periodensystems. Elemente dieses Bereichs sind für derartige Anwendungen besonders geeignet, da sie wie O, N und die Halogene zum Kohlenstoff luft- (eingeschränkt bei P, Te, Bi) und wasserstabile Bindungen ausbilden, so daß die im organisch-chemischen Laboratorium üblichen Arbeitstechniken beibehalten werden können. – Es sind vorwiegend die leichten Elemente (Fettdruck in Schema 1), die als Bestandteil elementorganischer Funktionsgruppen Verwendung gefunden haben. Bei der Suche nach neuen Funktionsgruppen<sup>2)</sup> interessieren uns daher vorwiegend die schweren Elemente von Schema 1.

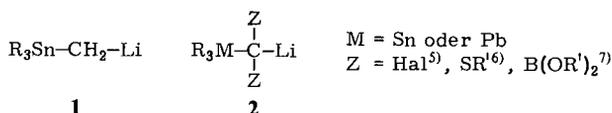
Schema 1

<b>B</b>			
	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
	Ge	As	Se
	Sn	Sb	Te
	Pb	Bi	

Zu den in der organischen Synthese vielfach bewährten Reagentien mit elementorganischen Funktionsgruppen zählen Verbindungen des Typs  $G-CH_2^\ominus$  ( $G$  = elementorganische Gruppe, z. B.  $-PPh_3$ ,  $-SiMe_3$ ,  $-SPh$ ,  $-SePh$ ). Wir untersuchten, ob analoge Stannylverbindungen 1 dargestellt werden können<sup>3)</sup>.

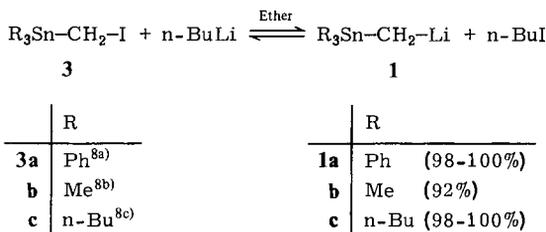
### A) Synthese der Reagenzien

Unser Vorhaben erschien problematisch, da nicht zu erwarten war, daß das im Vergleich zum Kohlenstoff elektropositive Element Sn ein carbanionisches Zentrum stabilisiert. Zwar waren einige Stannyl- und Plumblylmethylithium-Verbindungen beschrieben. Es handelt sich aber jeweils um Verbindungen des Typs 2, deren Substituenten Z für die Stabilisierung carbanionischer Zentren bekannt sind<sup>4)</sup>.

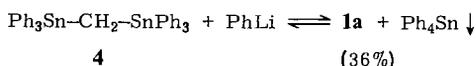


Es zeigte sich, daß die Triphenylstannyl-Verbindung **1a** sowohl durch Iod-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium aus dem Iodid **3a** (Schema 2), als auch durch Stannyl-Lithium-Austausch aus dem Distannan **4** erhalten werden kann (Schema 3). Mit ersterer Methode – die letztere wurde in dieser Hinsicht nicht geprüft – waren auch die Trialkylstannyl-Verbindungen **1b** und **c** in hoher Ausbeute erhältlich. Die Ausgangssubstanzen **3a** – **c** sind gut zugänglich<sup>8)</sup>.

Schema 2<sup>9)</sup>



Schema 3<sup>10)</sup>

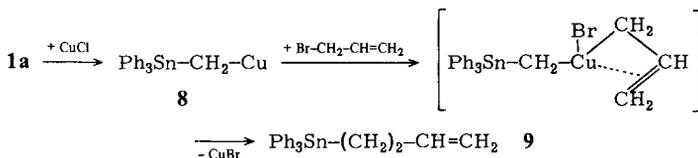


Die beiden zu Verbindungen des Typs 1 führenden Reaktionsarten sind Gleichgewichtsreaktionen<sup>11)</sup>. Bei der Synthese von **1a** durch Stannyl-Lithium-Austausch fiel das Nebenprodukt  $Ph_4Sn$  schwerlöslich aus; dies könnte das Gleichgewicht im gewünschten Sinn verschoben haben. Da in den übrigen Fällen kein Niederschlag entstand und die Gleichgewichte den Ausbeuten zufolge praktisch ganz auf seiten der Verbindungen



Mit Alkylhalogeniden (Allylbromid, Iodpropan) reagierte **1a** nicht. Es wurde daher mit CuCl zur Kupferverbindung **8** transmetalliert, die mit Allylbromid unter Substitution zu **9** reagierte, wofür der in Schema 7 formulierte AE-Mechanismus (oxidative Addition + reduktive Eliminierung) verantwortlich sein dürfte<sup>13</sup>). Gegen Iodpropan erwies sich **8** im Gegensatz zu (Diphenylstibino)methylkupfer(I)<sup>14</sup>) inert.

Schema 7



Da die erhaltenen Verbindungen, deren Konstitution durch Elementaranalysen, <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Spektren gesichert ist, relativ instabil sind (dies gilt besonders für die β-Hydroxystannane) und Umsetzung sowie Aufarbeitung aus finanziellen Gründen nicht optimiert wurden, dürften sich die Ausbeuten in der Regel etwas verbessern lassen.

Tab.: Umsetzung von (Triphenylstannyl)methylithium (**1a**), (Tributylstannyl)methylithium (**1c**) und (Triphenylstannyl)methylkupfer(I) (**8**) mit Elektrophilen

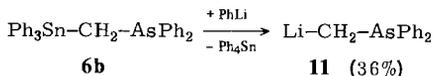
Elektrophil	nucleophiles Reagens	Produkt Ph <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> -R R =	Nr.	Ausb. (%)
Benzaldehyd	<b>1a</b>	CH(OH)Ph	<b>5a</b>	65
Butyraldehyd	<b>1a</b>	CH(OH)[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> H	<b>5b</b>	59
Heptanal	<b>1a</b>	CH(OH)[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> H	<b>5c</b>	26
Acetophenon	<b>1a</b>	C(CH <sub>3</sub> )(OH)Ph	<b>5d</b>	41
Cyclohexanon	<b>1a</b>	-C(OH)[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	<b>5e</b>	37
Allylbromid	<b>8</b> bzw. <b>1a</b>	CH <sub>2</sub> CH = CH <sub>2</sub>	<b>9</b> <sup>15a)</sup>	57 bzw. 0
1-Iodpropan	<b>8</b> oder <b>1a</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		jeweils 0
BrSePh	<b>1a</b>	SePh	<b>6a</b>	40
ClAsPh <sub>2</sub>	<b>1a</b>	AsPh <sub>2</sub>	<b>6b</b>	35
ClSnPh <sub>3</sub>	<b>1a</b>	SnPh <sub>3</sub>	<b>4</b> <sup>15b)</sup>	63
CuCl <sub>2</sub>	<b>1a</b>	CH <sub>2</sub> SnPh <sub>3</sub>	<b>7</b> <sup>15c)</sup>	60
ClAsPh <sub>2</sub>	<b>1c</b>	Produkt: (n-Bu) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> AsPh <sub>2</sub>	<b>10</b>	73

Die Synthese der β-Hydroxystannane **5** könnte präparativ interessant werden, da diese Verbindungen durch Erhitzen<sup>3a)</sup> (*cis*-β-Eliminierung) oder durch Säureeinwirkung<sup>3b)</sup> (*anti*-β-Eliminierung; besonders schonend ist die Zersetzung an Silicagel) in guter Ausbeute in Olefine übergeführt werden können, so daß sich **1a** als Carbonylolefinierungsreagens eignet<sup>2, 3a, 3b)</sup>. Besonderes Interesse verdient, daß mit Reagenzien, die sich von **1a** ableiten, stereospezifische Carbonylolefinierungen möglich sind<sup>2, 16)</sup>.

Umsetzung mit Organoelement-halogeniden (unterer Teil der Tab.) könnten synthetischen Wert erlangen, da die Stannylgruppe der Produkte in der Regel gemäß oder analog Schema 8

durch Lithium ersetzbar sein dürfte, so daß indirekt eine nucleophile Lithiomethylierung erreicht wird.

Schema 8<sup>17)</sup>



Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* (Forschungsprojekt „Ummetallierung“) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithium-Verbindungen wurden unter N<sub>2</sub> in trockenen N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian HA 100, FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS, δ = 0.00 ppm). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Abkürzungen: TMEDA = Tetramethyldiamin, LDA = Lithiumdiisopropylamid; Siedebereiche: Benzin 60–90 °C, Petrolether 30–60 °C.

### 1. Synthese der Lithiumverbindungen **1a–c**

1.1. *Durch Iod-Lithium-Austausch*<sup>9)</sup>: Zur Lösung der Iodverbindung **3a**<sup>8a)</sup>, **b**<sup>8b)</sup> oder **c**<sup>8c)</sup> (pro mmol **3** ca. 10 ml Ether) wurde bei –50 °C innerhalb 1 min die äquimolare Menge *n*-BuLi gegeben, dann wurde noch 8 min gerührt. Diese Lösungen, die laut DC die iodhaltigen Ausgangsverbindungen nicht mehr enthielten, wurden für die nachstehend beschriebenen Umsetzungen verwendet.

Zur Bestimmung des Lithiierungsgrades wurde mit wenig Wasser hydrolysiert und das gesamte Reaktionsgemisch (organische + wäßrige Phase) mit dem gleichen Volumen Chloroform versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit der gleichen Menge Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer eingeengt. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie des Rückstandes wurde der Gehalt an Methylverbindung und damit der Lithiierungsgrad bei **3a** sowie **3c** zu 98–100% und bei **3b** zu 92% bestimmt.

1.2. *1a durch Stannyllithium-Austausch*<sup>10)</sup>: Zur Lösung von 5.0 mmol Methylenbis(triphenylstannan) (**4**) in 20 ml THF wurden bei –70 °C unter Rühren 5.0 mmol Phenyllithium-Lösung gegeben, wobei nach ca. 5 min die Abscheidung von kristallinem Tetraphenylstannan begann. Nach 1 h wurde mit einigen Tropfen Methanol protolysiert, auf Raumtemp. erwärmt und eingedampft. Der farblose Rückstand wurde mit je 50 ml Wasser und Chloroform aufgenommen, die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten Chloroformphasen wurde das verbleibende ölige Rohprodukt zweimal mit je 30 ml Aceton digeriert, wobei 116% Tetraphenylstannan als kristalliner Rückstand verblieben. Der beim Eindampfen der Acetonlösung erhaltene ölige Rückstand wurde säulenchromatographiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 × 3 cm, Benzin, 2 ml/min), wobei 36% reines Methyltriphenylstannan erhalten wurden.

### 2. Umsetzung von (Triphenylstannyllithium) (**1a**) mit Elektrophilen<sup>9)</sup>

2.1. *Mit Benzaldehyd zu 1-Phenyl-2-(triphenylstannyl)ethanol* (**5a**): 2.46 g (5.0 mmol) (Iodmethyl)triphenylstannan (**3a**) in 50 ml Ether wurden nach 1.1. lithiiert und bei –50 °C mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd in 10 ml Ether versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wurde mit

Wasser hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet. Das erhaltene farblose Öl wurde mit 100 ml Petrolether geschüttelt und die resultierende Festsubstanz aus Benzin umkristallisiert. Ausb. 1.53 g (65%), Schmp. 136°C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.04 (d, *J* = 3.52 Hz; 1H, OH), 2.07 (d, *J* = 7.63 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.05 (dt, *J* = 3.52/7.63 Hz; 1H, CH), 7.0–7.8 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 716 (2%), 639 (15), 561 (2), 472 (1, M<sup>+</sup>), 454 (1), 401 (8), 351 (94), 309 (12), 291 (100), 272 (24), 197 (94), 154 (20), 120 (92), 104 (79), 78 (48), 77 (40).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>OSn (471.2) Ber. C 66.28 H 5.13 Gef. C 66.23 H 5.20

2.2. Mit Butyraldehyd zu 1-(Triphenylstannyl)-2-pentanol (**5b**): 1.48 g (3.0 mmol) **3a** in 25 ml Ether wurden nach 1.1. lithiiert und bei –50°C mit 0.32 g (4.5 mmol) Butyraldehyd in 10 ml Ether versetzt. Nach 10 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in 5 ml Petrolether gelöst. Im Tieftemperaturkühlschrank (–30°C) fielen 0.84 g (59%) **5b** als farblose Kristalle aus. Nach Umkristallisieren Schmp. 64–65°C (aus Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–1.9 (m; 10H, CH<sub>2</sub>, OH, [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.9–4.1 (m; 1H, CH), 7.3–7.9 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 438 (2%, M<sup>+</sup>), 351 (56), 291 (100), 275 (6), 214 (2), 197 (2), 154 (5), 137 (15), 120 (13), 78 (4), 77 (3), 70 (2), 69 (3).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>OSn (437.2) Ber. C 66.83 H 5.40 Gef. C 66.77 H 5.36

2.3. Mit Heptanal zu 1-(Triphenylstannyl)-2-octanol (**5c**): 7.36 g (15.0 mmol) **3a** in 150 ml Ether wurden nach 1.1. lithiiert und bei –50°C mit 1.71 g (15.0 mmol) Heptanal in 20 ml Ether versetzt. Nach 10 min wurde langsam auf –35°C erwärmt und 2 h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet. Aus dem öligen Rohprodukt wurden säulenchromatographisch (50 × 3 cm; SiO<sub>2</sub>; Benzin/Ether 9:1) 1.90 g (26%) farbloses **5c** mit konstantem Schmp. 75°C (aus Petrolether) isoliert. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–1.9 (m; 16H, CH<sub>2</sub>, OH, [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 3.9–4.1 (m; 1H, CH), 7.2–7.8 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 640 (3%), 480 (2, M<sup>+</sup>), 403 (5), 395 (12), 351 (83), 291 (100), 274 (16), 197 (72), 154 (20), 137 (59), 120 (53), 77 (9).

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>OSn (479.2) Ber. C 65.14 H 6.73 Gef. C 65.15 H 6.74

2.4. Mit Acetophenon zu 2-Phenyl-1-(triphenylstannyl)-2-propanol (**5d**): 2.46 g (5.0 mmol) **3a** in 35 ml Ether wurden nach 1.1. lithiiert und bei –50°C mit 0.60 g (5.0 mmol) Acetophenon in 10 ml Ether versetzt. Nach 10 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet. Der ölige Rückstand wurde mit 50 ml Petrolether geschüttelt und der dabei entstandene Niederschlag umkristallisiert. Ausb. 1.03 g (41%) farbloses, kristallines **5d**, Schmp. 104°C (aus Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.60 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.02 (s; 1H, OH), 2.31 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.3–7.8 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 486 (1%, M<sup>+</sup>), 468 (4), 391 (3), 351 (100), 291 (85), 278 (18), 197 (50), 137 (22), 120 (27), 118 (96), 103 (17), 78 (14), 77 (15).

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>OSn (485.2) Ber. C 66.83 H 5.40 Gef. C 66.77 H 5.36

2.5. Mit Cyclohexanon zu 1-[(Triphenylstannyl)methyl]cyclohexanol (**5e**): 3.37 g (7.0 mmol) **3a** in 80 ml Ether wurden analog 1.1. lithiiert und bei –50°C mit 0.69 g (7.0 mmol) Cyclohexanon in 10 ml Ether versetzt. Nach 10 min wurde auf Raumtemp. erwärmt und mit Wasser hydrolysiert. Aufarbeitung nach 1.1. ergab ein farbloses Öl, das in 10 ml Petrolether aufgenommen wurde. Im Kühlschrank (–30°C) kristallisierten 1.20 g (37%) farbloses **5e** mit konstantem Schmp. 100°C (aus Petrolether). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2–1.8 (m; 11H, OH, [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>), 1.95 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.2–7.8 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 446 (3%, M<sup>+</sup> – 18), 369 (4), 351 (100), 291 (38), 197 (46), 137 (17), 120 (19), 78 (12).

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>OSn (463.2) Ber. C 64.82 H 6.11 Gef. C 64.84 H 6.05

### 3. Umsetzung von **1a** mit Halogeniden

3.1. Nach Transmetallierung zu (Triphenylstannyl)methylkupfer(I) (**8**); mit Allylbromid, Darstellung von 3-Butenyltriphenylstannan (**9**): 2.46 g (5.0 mmol) **3a** in 50 ml Ether wurden nach 1.1. lithiiert und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  portionsweise mit 0.99 g (10.0 mmol) wasserfreiem CuCl versetzt. Nach 30 min bei derselben Temp. wurden 1.21 g (10.0 mmol) Allylbromid in 5 ml Ether zugegeben. Es wurde noch 15 min gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Die Lösung färbte sich dabei tiefgrün. Es wurde mit 2 N HCl hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet. Das farblose, ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (30  $\times$  1 cm, SiO<sub>2</sub>, Benzin). Ausb. 1.15 g (57%) kristallines, farbloses **9**, Schmp.  $101^{\circ}\text{C}$  (aus Benzin) [Lit.<sup>15a</sup>]  $98-100^{\circ}\text{C}$  (aus Methanol)]. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmte mit den Literaturangaben überein.

3.2. Mit Bromphenylselenid zu Triphenyl(phenylselenomethyl)stannan (**6a**): 4.92 g (10.0 mmol) **3a** in 100 ml Ether wurden analog 1.1. lithiiert und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 1.18 g (10.0 mmol) Bromphenylselenid in 5 ml Ether versetzt. Nach 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und gemäß 1.1. aufgearbeitet. Der gelbe Rückstand (2.9 g) wurde säulenchromatographisch gereinigt (50  $\times$  3 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Petrolether). Ausb. 2.08 g (40%) farbloses, kristallines **6a**, Schmp.  $101^{\circ}\text{C}$  (aus Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.83$  (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.1–7.9 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/e = 518$  (21%, M<sup>+</sup>), 429 (5), 351 (100), 297 (4), 273 (43), 120 (36), 91 (41), 78 (16), 77 (14).

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>SeSn (520.1) Ber. C 57.73 H 4.26 Gef. C 57.77 H 4.29

3.3. Mit Chlordiphenylarsan zu Diphenyl[(triphenylstannyl)methyl]arsan (**6b**): 4.92 g (10.0 mmol) **3a** in 100 ml Ether wurden analog 1.1. lithiiert und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 2.65 g (10.0 mmol) Chlordiphenylarsan in 5 ml Ether versetzt. Nach 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet. Der ölige Rückstand (6.1 g) wurde säulenchromatographisch gereinigt (50  $\times$  3 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzin). Ausb. 2.09 g (35%) farbloses **6b**, Schmp.  $70-73^{\circ}\text{C}$  (aus Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.83$  (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.0–7.7 (m; 25H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/e = 594$  (40%, M<sup>+</sup>), 517 (2), 351 (29), 286 (15), 229 (19), 227 (16), 175 (23), 152 (20), 134 (38), 128 (62), 120 (100), 105 (95), 91 (57), 77 (32).

C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>AsSn (593.2) Ber. C 62.74 H 4.58 Gef. C 62.30 H 4.68

3.4. Mit Triphenylstannylchlorid zu Methylenbis(triphenylstannan) (**4**): 4.92 g (10.0 mmol) **3a** in 100 ml Ether wurden nach 1.1. lithiiert und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 3.85 g (10.0 mmol) Triphenylstannylchlorid in 20 ml Ether versetzt. Nach 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und nach 1.1. aufgearbeitet. Das farblose, ölige Rohprodukt wurde in 100 ml Petrolether aufgenommen. Nach einigen h fielen 4.51 g (63%) **4** aus, das aus Benzin zum Schmp.  $105^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert wurde [Lit.<sup>15b</sup>]  $105^{\circ}\text{C}$  (aus Petrolether); keine Depression des Misch.-Schmp. mit authentischer Substanz].

3.5. Oxidative Kupplung mit CuCl<sub>2</sub> zu 1,2-Ethandiybis(triphenylstannan) (**7**): 4.92 g (10.0 mmol) **3a** in 100 ml Ether wurden analog 1.1. lithiiert und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  portionsweise mit 2.74 g (20.0 mmol) wasserfreiem CuCl<sub>2</sub> versetzt. Nach 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit 50 ml konz. Ammoniak hydrolysiert und gemäß 1.1. aufgearbeitet. Der ölige Rückstand wurde in 60 ml Petrolether gelöst. Im Kühlschrank ( $+8^{\circ}\text{C}$ ) fielen 2.20 g (60%) praktisch reines, farbloses **7** aus, das aus Benzin zum Schmp.  $205-207^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert wurde [Lit.<sup>15c</sup>]  $208-209^{\circ}\text{C}$  (aus Benzol/Aceton)]. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und Analyse bewiesen das Vorliegen der gewünschten Verbindung.

4. Umsetzung von (Tributylstannyl)methylithium (**1c**) zu Diphenyl[(tributylstannyl)methyl]arsan (**10**)<sup>9</sup>: 4.31 g (10.0 mmol) **3c** in 100 ml Ether wurden nach 1.1. lithiiert und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 2.65 g (10.0 mmol) Chlordiphenylarsan in 5 ml Ether versetzt. Nach 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und gemäß 1.1. aufgearbeitet. Es blieben 5.4 g gelbes Öl zu-

rück, das säulenchromatographisch gereinigt wurde (50 × 3 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzin). Ausb. 3.88 g (73%) farbloses, öliges **10**,  $n_D^{21} = 1.4748$ . – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.5–2.1 (m; 29H, CH<sub>2</sub>, [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 7.1–7.6 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 534 (1%, M<sup>+</sup>), 477 (44), 421 (6), 373 (10), 311 (54), 264 (65), 229 (100), 227 (92), 152 (92), 128 (37), 126 (39), 115 (39), 101 (44), 91 (49), 89 (36), 79 (32), 78 (52), 77 (47), 76 (36), 65 (40), 63 (36), 57 (32).

C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>AsSn (533.2) Ber. C 56.32 H 7.37 Gef. C 56.16 H 7.85

5. *Stannyl-Lithium-Austausch an 6b*<sup>17)</sup>: Zu 1.78 g (3.0 mmol) **6b** in 50 ml Ether wurden bei –40 °C 3.3 mmol Phenyllithium in Ether getropft. Die orangefarbene Suspension wurde auf Raumtemp. erwärmt und 2 h gerührt. Zur Bestimmung des Lithierungsgrades wurde mit ca. 10 ml Wasser hydrolysiert. Nach Filtrieren, Phasentrennung, Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat, erneutem Filtrieren und Einengen im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand säulenchromatographiert (12 × 2.5 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzin). Als 2. Fraktion erhielt man 0.26 g (36%) reines Methylidiphenylarsan, das anhand einer authentischen Vergleichssubstanz durch DC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert wurde.

- 1) XIX. Mitteil.: *Th. Kauffmann* und *R. Joußen*, Chem. Ber. **115**, 654 (1982).
- 2) Übersicht: *Th. Kauffmann*, Top. Curr. Chem. **92**, 109 (1980).
- 3) Kurzmittelungen über diese Untersuchungen: <sup>3a)</sup> *Th. Kauffmann*, *R. Kriegesmann* und *A. Woltermann*, Angew. Chem. **89**, 900 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 862 (1977). – <sup>3b)</sup> *Th. Kauffmann*, *K.-J. Echsler*, *A. Hamsen*, *R. Kriegesmann*, *F. Steinseifer* und *A. Vahrenhorst*, Tetrahedron Lett. **1978**, 4391.
- 4) Interessant in diesem Zusammenhang war auch die von *D. Seebach* und *A. K. Beck* (Chem. Ber. **108**, 314 (1975)) beschriebene Darstellung von PhTe–CH<sub>2</sub>–Li. Allerdings ist Te weit elektronegativer als Sn und Pb.
- 5) *D. Seyferth*, *F. M. Armbrecht jr.* und *E. M. Hanson*, J. Organomet. Chem. **10**, P 25 (1967); *C. M. Warner* und *J. G. Noltes*, ebenda **24**, C 4 (1970); *D. Seyferth*, *F. M. Armbrecht jr.*, *R. L. Lambert jr.* und *W. Tronich*, ebenda **44**, 299 (1972).
- 6) *B.-T. Gröbel* und *D. Seebach*, Synthesis **1977**, 357; *D. Seebach* und *R. Bürstinghaus*, Angew. Chem. **87**, 37 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 57 (1975); Chem. Ber. **110**, 841 (1977).
- 7) *D. S. Matteson*, Synthesis **1975**, 147.
- 8) <sup>8a)</sup> *R. D. Taylor* und *J. L. Wardell*, J. Organomet. Chem. **77**, 311 (1974). – <sup>8b)</sup> *D. Seyferth* und *S. B. Andrews*, J. Organomet. Chem. **30**, 151 (1971). – <sup>8c)</sup> *W. C. Still*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1481 (1978).
- 9) *R. Kriegesmann*, Dissertation, Univ. Münster 1980.
- 10) *F. Steinseifer*, Dissertation, Univ. Münster 1981.
- 11) *U. Schöllkopf* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 148–160, Thieme, Stuttgart 1970; *B. J. Wakefield*, The Chemistry of Organolithium Compounds, S. 66–67, Pergamon Press, Oxford 1974.
- 12) Weitere Befunde, die die Stabilisierung carbanionischer Zentren durch Organoschwermetalgruppen beweisen: Lit.<sup>2,3b)</sup> sowie *Th. Kauffmann*, *B. Altepeter*, *K.-J. Echsler*, *J. Ennen*, *A. Hamsen* und *R. Joußen*, Tetrahedron Lett. **1979**, 501.
- 13) Zum Mechanismus unsymmetrischer Kupplungen (CC-Verknüpfungen) mit Organübergangsmetallen vgl. *G. M. Whitesides*, *W. F. Fischer jr.*, *J. San Filippo jr.*, *R. W. Bashe* und *H. O. House*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4871 (1969); *H. O. House*, *D. G. Koepsell* und *W. J. Campbell*, J. Org. Chem. **37**, 1003 (1972).
- 14) *Th. Kauffmann*, *A. Hamsen*, *R. Kriegesmann* und *A. Vahrenhorst*, Tetrahedron Lett. **1978**, 4395.
- 15) Diese Verbindungen sind früher auf anderen Wegen synthetisiert worden: <sup>15a)</sup> *H. C. Clark* und *R. C. Poller*, Can. J. Chem. **48**, 2670 (1970). – <sup>15b)</sup> *C. A. Kraus* und *H. Eatough*, J. Am. Chem. Soc. **55**, 5014 (1933). – <sup>15c)</sup> *M. C. Henry* und *J. G. Noltes*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 558 (1960).
- 16) *Th. Kauffmann*, *R. Kriegesmann* und *A. Hamsen*, Chem. Ber. **115**, 1818 (1982), nachstehend.
- 17) *B. Altepeter*, Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1981.

[350/81]