

Chem. Ber. 116, 473–478 (1983)

Neue Reagenzien, XXV¹⁾**[(Diphenylstibino)methyl]lithium und -kupfer(I);
Synthese und präparative Anwendungen***Thomas Kauffmann*, Rolf Joußen, Norbert Klas und
Annemarie Vahrenhorst*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 5. Mai 1982

[(Diphenylstibino)methyl]lithium (**1b**), quantitativ durch Organoelement-Lithium-Austausch aus Bis(diphenylstibino)methan (**1a**) erhältlich, reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu (β -Hydroxyalkyl)diphenylstibanen (**2**) (39–82%), die auf diese Weise gut zugänglich sind. [(Diphenylstibino)methyl]kupfer(I) (**5**), quantitativ durch Transmetallierung aus **1b** erhältlich, reagiert mit Alkyliodiden zu Alkyldiphenylstibanen (**3**) (45–80%). Die Synthese von (Diphenylphosphino)-(**4a**) und (Diphenylarsino)(diphenylstibino)methan (**4b**) aus **1b** gelang nur in unbefriedigender Ausbeute (20–23%).

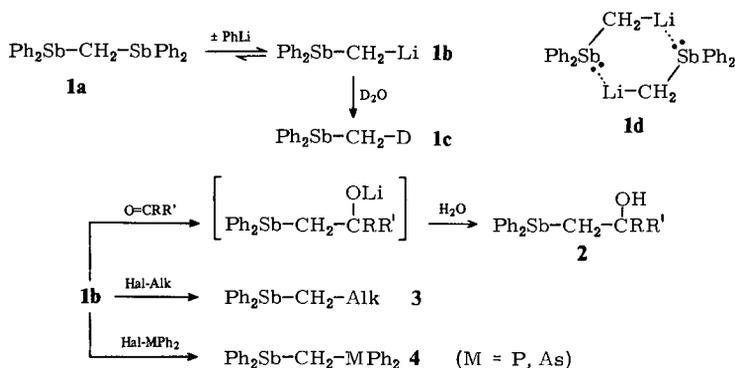
New Reagents, XXV¹⁾**[(Diphenylstibino)methyl]lithium and -copper(I); Synthesis and Preparative Applications**

[(Diphenylstibino)methyl]lithium (**1b**), quantitatively obtained by organoelement-lithium exchange from bis(diphenylstibino)methane (**1a**), reacts with aldehydes and ketones to give (β -hydroxyalkyl)diphenylstibanes (**2**) (39–82%). These compounds are now well accessible. [(Diphenylstibino)methyl]copper(I) (**5**), quantitatively obtained by transmetalation from **1b**, reacts with alkyl iodides to give alkyl diphenylstibanes (**3**) (45–80%). (Diphenylphosphino)- (**4a**) and (diphenylarsino)(diphenylstibino)methane (**4b**) were obtained from **1b** in unsatisfactory yields only.

1. [(Diphenylstibino)methyl]lithium (1b**) zur Synthese von
(β -Hydroxyalkyl)diphenylstibanen**

Nachdem erkannt war, daß die Organoschwermetall-Gruppen Triphenylstannyl und Triphenylplumbyl ein carbanionisches Zentrum stabilisieren^{1–4)}, interessierte, ob dies auch für die Diphenylstibino-Gruppe zutrifft. Das literaturbekannte⁵⁾ Bis(diphenylstibino)methan (**1a**) wurde daher in Tetrahydrofuran bei -70°C mit Phenyllithium umgesetzt, wobei die Lithiumverbindung **1b** praktisch quantitativ entstand. Da keines der Reaktionsprodukte schwerlöslich ausfiel, ist bewiesen, daß auch die Diphenylstibino-Gruppe auf die anhaftende Lithiomethyl-Gruppe stabilisierend wirkt, denn beim Organoelement-Lithium-Austausch stellt sich wie beim Halogen-Lithium-Austausch ein Gleichgewicht ein⁶⁾.

Die thermische Stabilität von **1b** ist überraschend hoch: Nach 24 h Aufbewahren in Tetrahydrofuran bei 20°C konnten durch Deuterolyse mit D₂O noch 96% des eingesetzten **1b** nachgewiesen werden. Die im Vergleich zu [(Triphenylstanny)methyl]lithium (nach 24 h Aufbewahren in Ether bei 20°C noch 20% vorhanden) deutlich höhere thermische Stabilität könnte darauf zurückgehen, daß das freie Elektronenpaar am Antimon-Atom Assoziatbildung gemäß **1d** bewirkt.



1b reagiert in mittleren Ausbeuten (Tab. 1) mit organischen Carbonylverbindungen zu den Lithiumsalzen von (β -Hydroxyalkyl)diphenylstibanen (**2**). Die Verbindungen **2**, die in der organischen Synthese interessant werden könnten, da sie durch Erhitzen sowie Einwirkung von Perchlorsäure oder Silicagel in Olefine übergeführt werden können^{1,4,7}, sind auf diese Weise bequem zugänglich geworden.

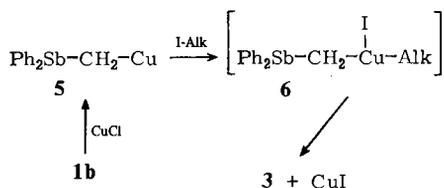
Tab. 1. Umsetzung von [(Diphenylstibino)methyl]lithium (**1b**) und [(Diphenylstibino)methyl]kupfer(I) (**5**) mit Elektrophilen (Molverhältnis jeweils 1:1)

Elektrophil	nucleo- philes Reagens	Produkt Ph ₂ Sb-CH ₂ -E E =	Nr.	Ausb. (%)
Butyraldehyd	1b	-CH(OH)[CH ₂] ₂ CH ₃	2a	66
Benzaldehyd	1b	-CH(OH)Ph	2b	39
Benzophenon	1b	-C(OH)Ph ₂	2c	45
Cyclohexanon	1b	-C(OH)[CH ₂] ₅	2d	82
Acetophenon	1b	-C(OH)(CH ₃)Ph	2e	59
1-Brompropan	1b	-[CH ₂] ₂ CH ₃	3a	12
1-Iodpropan	1b	-[CH ₂] ₂ CH ₃	3a	14
Chlordiphenyl- phosphan	1b	-PPh ₂	4a	20
Chlordiphenyl- arsan	1b	-AsPh ₂	4b	23
1-Iodpropan	5	-[CH ₂] ₂ CH ₃	3a	80
1-Iodbutan	5	-[CH ₂] ₃ CH ₃	3b	63
1-Iodpenta	5	-[CH ₂] ₄ CH ₃	3c	58
1-Iodhexan	5	-[CH ₂] ₅ CH ₃	3d	45
1-Iodoctan	5	-[CH ₂] ₇ CH ₃	3e	61
1-Brompropan	5	keine Reaktion		

Die Umsetzung von **1b** mit Alkylhalogeniden zu Alkyldiphenylstibanen (**3**) oder mit Organoelementhalogeniden zu Verbindungen des Typs **4** lieferte dagegen nur unbefriedigende Ausbeuten (Tab. 1), was in deutlichem Gegensatz zu den Ergebnissen steht, die mit dem zu **1b** arsenanalogen Reagenz erzielt wurden^{1,4}.

2. [(Diphenylstibino)methyl]kupfer(I) (**5**) zur Synthese von Alkyldiphenylstibanen

Im Gegensatz zu **1b** reagiert die durch Umsetzung mit wasserfreiem CuCl in Tetrahydrofuran daraus gewonnene Kupfer(I)-Verbindung **5** relativ glatt mit Alkyljodiden, nicht dagegen mit 1-Brompropan (Tab. 1). Diese Substitutionsreaktionen, die über Zwischenstufen des Typs **6** (oxidative Addition + reduktive Eliminierung) ablaufen dürften, eröffnen einen neuen Zugang zu den Alkyldiphenylstibanen⁸. – **5** ist wie das lithiumanaloge Reagenz **1b** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur stabil, was wiederum (vgl. Formel **1d**) die Folge einer Aggregation sein könnte, bei der das freie Elektronenpaar am Antimon-Atom beteiligt ist.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N₂ in trockenen N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Phenyllithium wurde als Lösung (≈ 2 M) in Benzol/Ether (1 : 1) eingesetzt. – ¹H-NMR: Varian HA 100, FT Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (innerer Standard TMS, δ = 0.00 ppm). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Benzin: Siedebereich 60–90°C.

1. Synthese der Reagenzien **1b** und **5**

1.1. [(Diphenylstibino)methyl]lithium (**1b**); Bestimmung des Lithierungsgrades: 2.0 mmol (1.13 g) Bis(diphenylstibino)methan⁵ (**1a**), in 30 ml THF suspendiert und auf –78°C gekühlt, wurden unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.0 mmol PhLi in 10 ml THF versetzt. Die suspendierte Antimonverbindung ging vollständig in Lösung, wobei sich das Reaktionsgemisch blaßgelb färbte. Die Bildung von **1b** ist nach Erwärmen auf Raumtemp. quantitativ, denn nach Hydrolyse mit 0.5 ml Wasser konnte ¹H-NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung von Methyl-diphenylstiban nachgewiesen werden.

1.2. [(Diphenylstibino)methyl]kupfer(I) (**5**): Aus 5.0 mmol (2.83 g) Bis(diphenylstibino)methan⁵ in 25 ml THF wurden nach 1.1. 5.0 mmol **1b** dargestellt. Die Lösung wurde auf –78°C abgekühlt und unter Rühren mit 5.0 mmol (0.50 g) wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid versetzt. Beim

langsamen Erwärmen auf 0 °C färbte sich die Lösung unter Bildung von **5** dunkelbraun. Die unter 3. beschriebene Umsetzung mit 1-Iodpropan zeigt, daß **5** mindestens zu 80% vorlag.

1.3. *Thermostabilität von 1b und 5*: Nach 1.1. bzw. 1.2. bereitete THF-Lösungen der beiden Verbindungen wurden 24 h bei ≈ 20 °C gehalten. Durch Umsetzung analog 1.1. mit D₂O und ¹H-NMR-Spektrometrie bzw. analog 3. mit 1-Iodpropan wurden 96% (Deuteromethyl)diphenylstiban bzw. 79% *n*-Butyldiphenylstiban (**3a**) erhalten, was zeigt, daß der **1b**- und **5**-Gehalt praktisch unverändert geblieben war.

2. Umsetzung von **1b** mit Elektrophilen

2.1. Mit Carbonylverbindungen

2.1.1. *1-(Diphenylstibino)-2-pentanol (2a)*: Die nach 1.1. bereitete Lösung von 5.0 mmol **1b** in ca. 50 ml THF wurde bei -70 °C mit 5.0 mmol (0.36 g) Butyraldehyd in 10 ml THF versetzt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt und noch 2 h gerührt. Nach Hydrolyse mit 5 ml Wasser wurde mit 75 ml Ether versetzt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Zurück blieben 3.68 g zähes, blaßgelbes Öl, aus dem durch Säulenchromatographie (3 × 50 cm, Alox, CHCl₃) 1.17 g (66%) **2a** als Öl mit $n_D^{20} = 1.6297$ erhalten wurden. - ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.7 - 1.0$ (m; 3H, CH₃), 1.1 - 1.8 (m; 5H, CH₂CH₂, OH), 2.0 - 2.3 (m; 2H, CH₂), 3.8 - 4.1 (m; 1H, CH), 7.1 - 7.8 (m; 10H, Aromaten-H). - MS (70 eV): $m/e = 364$ (7%, M⁺), 277 (14), 276 (13), 275 (27), 274 (13), 273 (10), 217 (15), 215 (20), 200 (40), 199 (23), 198 (50), 197 (27), 154 (100), 77 (10).

C₁₇H₂₁OSb (363.1) Ber. C 56.23 H 5.83 Gef. C 56.30 H 5.84

2.1.2. *2-(Diphenylstibino)-1-phenylethanol (2b)*: Aus 5.0 mmol (0.53 g) Benzaldehyd und 5.0 mmol **1b** in ca. 70 ml THF analog 2.1.1. Säulenchromatographie (5 × 30 cm, SiO₂, CHCl₃) des Rohprodukts ergab 0.77 g (39%) **2b** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6668$. - ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.1 - 2.2$ (m; 1H, OH), 2.3 - 2.4 (d, $J = 7$ Hz; 2H, CH₂), 4.8 - 5.1 (t, $J = 7$ Hz; 1H, CH), 7.1 - 7.6 (m; 15H, Aromaten-H). - MS (70 eV): $m/e = 397$ (1%, M⁺), 395 (1), 354 (4), 352 (4), 294 (11), 292 (13), 277 (7), 276 (5), 275 (14), 274 (6), 273 (7), 217 (6), 215 (7), 200 (19), 199 (10), 198 (26), 197 (11), 154 (100), 77 (27).

C₂₀H₁₉OSb (397.1) Ber. C 60.49 H 4.82 Gef. C 60.24 H 4.88

2.1.3. *2-(Diphenylstibino)-1,1-diphenylethanol (2c)*: Aus 5.0 mmol (0.91 g) Benzophenon in ca. 70 ml THF analog 2.1.1. Umkristallisieren des kristallinen Rohprodukts aus Ethanol ergab 1.06 g (45%) farbloses **2c** mit Schmp. 126.4 °C. - ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.3$ (s; 1H, OH), 3.0 (s; 2H, CH₂), 7.1 - 7.6 (m; 20H, Aromaten-H). - MS (70 eV): $m/e = 473$ (1%, M⁺), 456 (2), 454 (3), 301 (2), 299 (3), 295 (12), 294 (16), 293 (16), 292 (22), 277 (14), 276 (25), 275 (29), 274 (29), 273 (15), 199 (75), 198 (57), 197 (60), 196 (69), 154 (100), 77 (60).

C₂₆H₂₃OSb (473.2) Ber. C 65.99 H 4.90 Gef. C 65.32 H 4.91

2.1.4. *1-[(Diphenylstibino)methyl]cyclohexanol (2d)*: Aus 5.0 mmol (0.49 g) Cyclohexanon wurden analog 2.1.1. 1.61 g (82%) **2d** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.6220$ erhalten. - ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.9 - 2.0$ (m; 11H, OH, [CH₂]₅), 2.2 (s; 2H, CH₂), 7.1 - 7.7 (m; 10H, Aromaten-H). - MS (70 eV): $m/e = 390$ (1%, M⁺), 388 (2), 295 (5), 294 (28), 293 (56), 292 (54), 277 (18), 276 (12), 275 (28), 274 (14), 273 (8), 217 (18), 215 (26), 199 (50), 198 (30), 197 (67), 196 (34), 154 (100), 77 (13).

C₁₉H₂₃OSb (389.1) Ber. C 58.64 H 5.96 Gef. C 58.82 H 5.95

2.1.5. *1-(Diphenylstibino)-2-phenyl-2-propanol (2e)*: 5.0 mmol (0.60 g) Acetophenon gaben analog 2.1.1. 1.21 g (59%) **2e** mit $n_D^{20} = 1.6432$. - ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.7$ (s; 3H,

CH₃), 2.0 (s; 1H, OH), 2.6 (s; 2H, CH₂), 7.1–7.6 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 411 (1%, M⁺), 395 (1), 352 (2), 294 (18), 292 (88), 276 (99), 275 (100), 274 (86), 217 (81), 215 (43), 200 (28), 199 (28), 198 (57), 197 (43), 196 (22), 154 (100), 77 (42).

C₂₁H₂₁OSb (411.1) Ber. C 61.35 H 5.15 Gef. C 61.48 H 6.07

2.2. Mit Alkylhalogeniden und Organoelementhalogeniden

2.2.1. *n*-Butyldiphenylstiban (**3a**): Eine analog 1.1. dargestellte Lösung von 10.0 mmol **1b** in 50 ml THF wurde bei –30°C unter Rühren mit 10.0 mmol (1.23 g) 1-Brompropan in 15 ml THF versetzt. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt und noch 2 h gerührt. Nach Hydrolyse mit 2 ml Wasser wurde das Reaktionsgemisch in 75 ml Chloroform aufgenommen und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Bei der Kugelrohrdestillation des öligen Rückstandes gingen bei 120–125°C/0.2 Torr (Lit.⁹⁾ 188–192°C/7 Torr) 0.41 g (12%) **3a** über. Als Rückstand verblieben 4.9 g amorphe Masse. Durch Umkristallisieren aus Ethanol wurden daraus 2.91 g (82%) Triphenylstiban mit Schmp. 53°C (Lit.¹⁰⁾ 53°C) erhalten. Bei der analogen Umsetzung mit 10.0 mmol (1.69 g) 1-Iodpropan erhielt man 0.46 g (14%) **3a** und 2.93 g (84%) Triphenylstiban.

2.2.2. (Diphenylphosphino)(diphenylstibino)methan (**4a**): Aus 2.5 mmol (0.55 g) Chlordiphenylphosphan und 2.5 mmol **1b** analog 2.2.1. Durch Säulenchromatographie (3 × 50 cm, SiO₂, Benzin/EtOH [9:1]) des öligen Rohprodukts erhielt man 0.23 g (20%) **4a** als farblose Kristalle mit Schmp. 121°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 2.8 (t, *J*_{PH} = 2 Hz; 2H, CH₂), 7.2–7.6 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 475 (7%, M⁺), 398 (7), 321 (7), 290 (8), 275 (16), 199 (74), 185 (53), 121 (100), 108 (73).

C₂₅H₂₂PSb (475.2) Ber. C 63.19 H 4.67 Gef. C 62.87 H 4.55

2.2.3. (Diphenylarsino)(diphenylstibino)methan¹¹⁾ (**4b**): 5.0 mmol (1.32 g) Chlordiphenylarsan wurden analog 2.2.1. in 50 ml THF mit 5.0 mmol **1b** umgesetzt, statt 2 h wurde aber 15 h bei Raumtemp. gerührt. Der bei der Aufarbeitung analog 2.2.1. erhaltene ölige Rückstand wurde säulenchromatographiert (3 × 80 cm, SiO₂, Benzin/CHCl₃ 8:1). Man erhielt nach mehrmaligem Umkristallisieren 0.60 g (23%) **4b** als farblose Kristalle mit Schmp. 83°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.6 (s; 2H, CH₂), 7.1–7.7 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 520 (2%, M⁺), 505 (1), 472 (89), 457 (4), 306 (44), 277 (3), 275 (4), 243 (35), 229 (37), 227 (86), 200 (6), 167 (96), 152 (100), 91 (70), 77 (11).

C₂₅H₂₂AsSb (519.1) Ber. C 57.84 H 4.28 Gef. C 57.93 H 4.39

3. Umsetzung der Kupferverbindung **5** mit 1-Iodalkanen: Zu 5.0 mmol des nach 1.2. dargestellten **5** wurden bei –20°C unter Rühren 5.0 mmol 1-Iodalkan in ≈ 15 ml THF getropft. Es wurde

Tab. 2. Synthese von Alkyldiphenylstibanen aus **5** (%-Ausb. s. Tab. 1)

eingesetztes Iodid	erhalten	gefundener Siedebereich bei 0.2 Torr	Siedebereich nach Literatur
0.85 g 1-Iodpropan	1.33 g 3a	120–125°C	188–192°C/7 Torr ⁹⁾
0.89 g 1-Iodbutan	1.09 g 3b	128–132°C	203–205°C/6–8 Torr ⁹⁾
1.00 g 1-Iodpentan	1.05 g 3c	128–140°C	212–214°C/5–7 Torr ⁹⁾
1.06 g 1-Iodhexan	0.84 g 3d	148–152°C	148–152°C/0.2 Torr ⁹⁾
1.20 g 1-Iodoctan	0.97 g 3e	162–167°C	236–238°C/6 Torr ⁹⁾

auf Raumtemp. erwärmt und 12 h gerührt. Anschließend wurde zur Zerstörung der Kupferkomplexe mit 30 ml gesättigter KCN-Lösung hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Kugelrohrdestillation des öligen Rückstandes lieferte das gewünschte Produkt (Tab. 2).

- 1) XXIV. Mittel. (Übersichtsarbeit): Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **94**, 401 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 410 (1982).
- 2) Th. Kauffmann, K.-J. Echsler, A. Hamsen, R. Kriegesmann, F. Steinseifer und A. Vahrenhorst, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4391.
- 3) Th. Kauffmann, A. Hamsen, R. Kriegesmann und A. Vahrenhorst, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4395.
- 4) Th. Kauffmann (Übersichtsarbeit), *Top. Curr. Chem.* **92**, 109 (1980).
- 5) Y. Matsumura und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **25**, 439 (1970); T. B. Brill, G. E. Parris, G. G. Long und L. H. Bowen, *Inorg. Chem.* **12**, 1888 (1973).
- 6) Siehe B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, S. 66–67, Pergamon Press, Oxford 1974; G. Wittig und A. Maercker, *J. Organomet. Chem.* **8**, 491 (1967); W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **78**, 355 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 351 (1966).
- 7) Th. Kauffmann, H. Ahlers, R. Joußen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst und A. Woltermann, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4399.
- 8) Literatur über Alkyldiphenylstibane: G. O. Doak und L. D. Freedmann, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, Wiley Interscience, New York 1970.
- 9) M. Dub, *Organometallic Compounds*, Vol. III, *Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, 2nd Ed., S. 674, Springer Verlag, Berlin 1968.
- 10) *D'Ans-Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. II, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1964.
- 11) Dieser Versuch wurde von B. Altepeter, Dissertation, Univ. Münster 1982, durchgeführt.

[141/82]