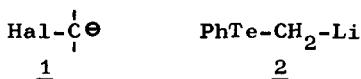


DARSTELLUNG UND ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN VON DIPHENYLARSANYL-,
DIPHENYLSTIBANYL- UND TRIPHENYLPLUMBYL-METHYLLITHIUM (1)

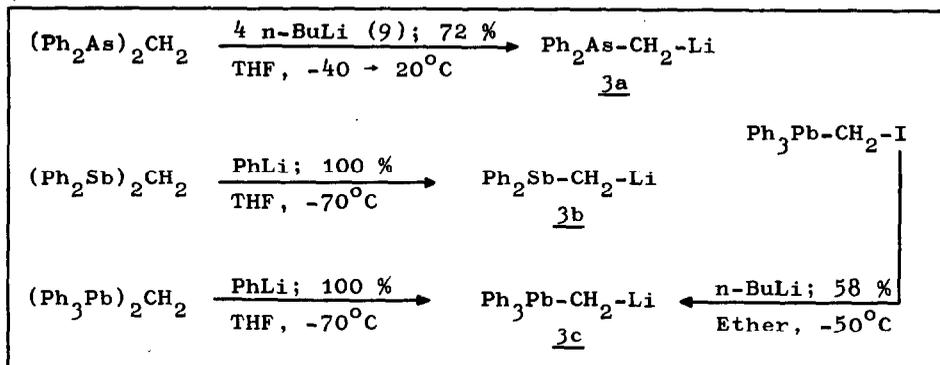
Thomas Kauffmann[✉], Klaus-Josef Echsler, Angelika Hamsen, Reinhard
Kriegesmann, Fritz Steinseifer und Annemarie Vahrenhorst
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Western Germany)

Durch Stabilisierung des carbanionischen Zentrums von 1 erleichtern
Halogenatome die Abspaltung α -ständiger H-Atome zunehmend in der Reihe
 $F < Cl < Br \sim I$ (2), wobei eine befriedigende Erklärung (2,3) für den besonders
deutlichen Effekt von Br und I noch aussteht. Analog werden carbanionische
Zentren bekanntlich auch von den Gruppen $RS-$, R_2P- , R_3Si- und $RSe-$ ($R = Ar$,
Alk) stabilisiert.



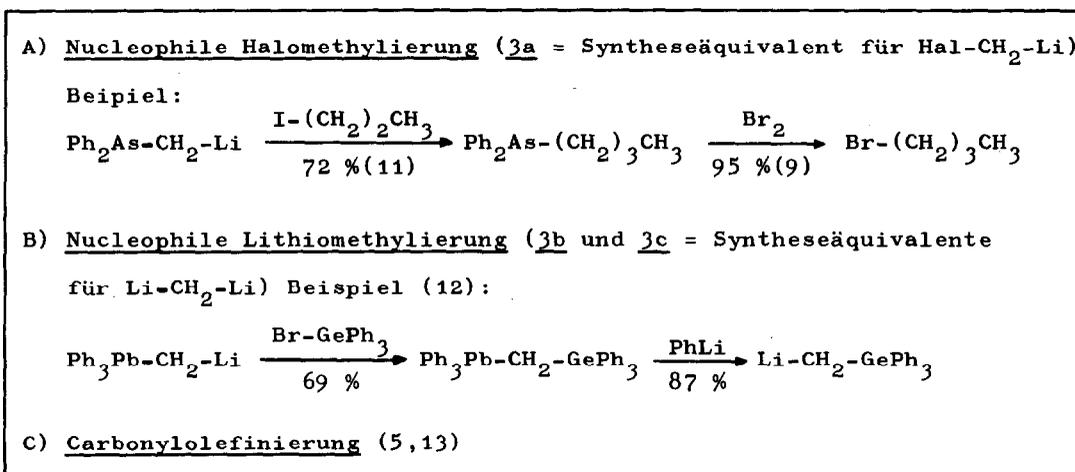
Die Verhältnisse bei den α -halogen-substituierten Carbanionen sowie die
glatte Bildung von 2 aus Bis(phenyltelluro)methan und Methyllithium (4)
ließen erwarten, daß auch die schweren Heteroatome As, Sb, Sn und Pb carban-
ionische Zentren stabilisieren. Wir wiesen dies kürzlich für $\text{Ph}_3\text{Sn}-$ (5) und
jetzt für $\text{Ph}_2\text{As}-$, $\text{Ph}_2\text{Sb}-$ und $\text{Ph}_3\text{Pb}-$ (6) dadurch nach, daß 3a - 3c in guter
Ausbeute durch Element/Li-Austausch (7) oder Halogen/Li-Austausch erhalten
werden konnten (Schema 1). Solche Prozesse sind reversibel und führen, wenn
sich das Gleichgewicht wie bei unseren Experimenten ungestört einstellt, zur
thermodynamisch stabileren Organolithiumverbindung (8). Die in Schema 1 an-
gegebenen Ausgangsverbindungen waren alle literaturbekannt (9a - 9d). Das bei
der Darstellung von 3a übrigbleibende n-BuLi wird durch Abreagierenlassen mit
THF (60 min, 20°C) zerstört.

Schema 1.



Für die dargestellten elementorganisch substituierten Carbanionide zeichnen sich die im Schema 2 aufgeführten drei Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese ab. Die Verwendung von 3a anstelle des entsprechenden Arsanoxids (10) erspart bei der nucleophilen Halomethylierung einen Reduktionsschritt.

Schema 2.



DANK

Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Transmetallierungen) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für diese Hilfe danken wir.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 9. Mitteilung. - 8. Mitteilung: l.c. (5).
- (2) W. Kirmse, Carbene Chemistry, S. 147, Academic Press, New York 1964.
- (3) Die Stabilisierung carbanionischer Zentren durch Wechselwirkung mit d-Orbitalen benachbarter Heteroatome sollte bei 3.- und 4.-Reihe-Elementen wesentlich ungünstiger sein als bei 2.-Reihe-Elementen wie Cl und S: vgl. diesbezügliche Lit.-Zitate in D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 639 (1969) sowie (8).
- (4) D. Seebach, A.K. Beck, Chem. Ber. 108, 314 (1975).
- (5) Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 900 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 862 (1977). - Vor der Darstellung von Triphenylstannyl-methylolithium waren anscheinend nur Verbindungen des Typs $R_3Sn-CR'_2-Li$ bekannt, deren Reste R' (= SR, Cl, B(OR')₂) ein anhaftendes carbanionisches Zentrum stabilisieren: B.-T. Gröbel, D. Seebach, Synthesis 1977, 357; A.G. Brook, J.M. Duff, P.F. Jones, N.R. Davis, J. Am. Chem. Soc. 89, 431 (1967); D.S. Matteson, Synthesis 1975, 147.
- (6) Zu 3c analoge Verbindung mit $-CCl_2-$ statt $-CH_2-$: C.M. Warner, J.G. Noltes, Chem. Commun. 1970, 694.
- (7) Bezeichnungsvorschlag für Reaktionen, bei denen Elemente wie Se, Te, As, Sb, Bi, Sn, Pb und Hg durch Lithiumorganyle gegen Li ausgetauscht werden. Solche Reaktionen werden als Alternative zum Halogen/Li-Austausch immer wichtiger und verdienen daher eine begriffliche Abtrennung von den zahlreichen übrigen Transmetallierungen.

- (8) U. Schöllkopf in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl),
Bd. XIII/1, S. 130-134 und 148-160, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- (9) a) G.H. Cookson, F.G. Mann, J. Chem. Soc. 1949, 2895. b) Y. Matsumura,
R. Okawara, J. Organomet. Chem. 23, 439 (1970). c) L.C. Willemsens,
G.J.M. van der Kerk, J. Organomet. Chem. 23, 471 (1970). d) D. Seyferth,
S.B. Andrews, J. Organomet. Chem. 30, 151 (1971).
- (10) Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 52 (1977);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 53 (1977).
- (11) Th. Kauffmann, A. Hamsen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst, Tetrahedron
Lett. 1978, nachstehend.
- (12) R. König, Diplomarbeit, Universität Münster, voraussichtlich 1978.
Einzelheiten über diese und analoge Umsetzungen werden gesondert ver=
öffentlicht werden.
- (13) Th. Kauffmann, H. Ahlers, R. Joußen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst, A.
Woltermann, Tetrahedron Lett. 1978, nachstehend.

(Received in Germany 4 September 1978)