

REAKTIVITÄT VON DIPHENYLARSANYL-, DIPHENYLSTIBANYL-
UND TRIPHENYLPLUMBYL-METHYLLITHIUM (1)

Thomas Kauffmann[✉], Angelika Hamsen, Reinhard Kriegesmann
und Annemarie Vahrenhorst

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Western Germany)

Da carbanionische Zentren von den schweren Halogenatomen Brom und Iod deutlich besser stabilisiert werden als von Fluor und Chlor (vgl. l.c. (2)), war zu befürchten, daß die nucleophile Aktivität in den Reihen $\text{Ph}_3\text{M}-\text{CH}_2-\text{Li}$, $\text{Ph}_2\text{M}-\text{CH}_2-\text{Li}$ und $\text{PhM}-\text{CH}_2-\text{Li}$ mit zunehmendem Atomgewicht von M absinkt. Diese Tendenz, die sich beim Vergleich von phenylthio- und phenylseleno-substituierten lithiierten sp^3 -C-Atomen nicht bemerkbar machte (3), wurde jetzt sehr deutlich: Anders als Phenylthio- (4) und Diphenylarsanyl-methylolithium 1a (s. Tabelle) sowie Bis- und Tris(triphenylsilyl)-methylolithium (5) reagierten das jetzt zugänglich gewordene Diphenylstibanyl- 1b und Triphenylplumbyl-methylolithium 1c (2) sowie auch das schon länger bekannte Phenyltelluro- 1d (3) und Triphenylstannyl-methylolithium 1e (6) nicht mit Alkylbromiden und -iodiden, was zumindest bei 1b und 1d nicht auf mangelnde thermische Stabilität der Organolithium-Verbindungen zurückgehen kann (7). Die Reaktionsträgheit gegen Alkylhalogenide konnte im Falle der Antimon-Verbindung 1b durch Überführung mit CuCl (bei -50 bis $+20^\circ\text{C}$) in die Kupfer(I)-Verbindung 4 überwunden werden. - Anders als mit Alkylhalogeniden reagieren die Lithiumverbindungen 1a - 1c (Tabelle) sowie 1d (3) und 1e (6) sämtlich mit Aldehyden und Ketonen. Die Struktur der erhaltenen Produkte ist durch Elementaranalysen, $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Spektren gesichert, die Schmelzpunkte sind korrigiert.

	G		G
G-CH ₂ -Li	<u>1a</u>	Ph ₂ As-	<u>1d</u>
	<u>1b</u>	Ph ₂ Sb-	<u>1e</u>
	<u>1c</u>	Ph ₃ Pb-	

G-CH ₂ -Alk		G-CH ₂ -C(OH)RR'							
	G		Alk		G		R		R'
<u>2a</u>	Ph ₂ As-	<u>3a</u>	Ph ₂ As-	H	Ph				
<u>2b</u>	"	<u>3b</u>	"	H	-(CH ₂) ₂ CH ₃				
<u>2c</u>	"	<u>3c</u>	"		-(CH ₂) ₅ -				
<u>2d</u>	Ph ₂ Sb-	<u>3d</u>	Ph ₂ Sb-	H	Ph				
<u>2e</u>	"	<u>3e</u>	"	Ph	Ph				
<u>2f</u>	"	<u>3f</u>	"		-(CH ₂) ₅ -				
		<u>3g</u>	Ph ₃ Pb-	H	Ph				
		<u>3h</u>	"	H	-(CH ₂) ₂ CH ₃				
		<u>3i</u>	"	Ph	Ph				
		<u>3j</u>	"		-(CH ₂) ₅ -				

Ph₂Sb-CH₂-Cu

4

Tabelle.

Reagenz	Elektrophil	Produkt	Ausb. (%)	Stoffkonstanten, sofern Verbindung nicht beschrieben
<u>1a</u>	1-Iodpropan ^{a)}	<u>2a</u>	72	(8)
	1-Brombutan ^{a)}	<u>2b</u>	65	(8)
	1-Bromoctan ^{a)}	<u>2c</u>	44	Öl, $n_D^{20} = 1.5310$
	Benzaldehyd ^{a)}	<u>3a</u>	69	Öl, $n_D^{20} = 1.6360$
	Butyraldehyd ^{a)}	<u>3b</u>	62	Öl, $n_D^{20} = 1.5649$
	Cyclohexanon ^{a)}	<u>3c</u>	70	Fp. 183°C
<u>1b</u>	1-Brompropan ^{a)}	<u>2d</u>	12	(8)
	1-Iodpropan ^{a)}	<u>2d</u>	14	(8)
	Benzaldehyd ^{a)}	<u>3d</u>	39	Öl, $n_D^{20} = 1.6668$
	Benzophenon ^{a)}	<u>3e</u>	45	Fp. 126-127°C
	Cyclohexanon ^{a)}	<u>3f</u>	61	Öl, $n_D^{20} = 1.6220$
<u>4</u>	1-Iodpropan ^{a)}	<u>2d</u>	80	(8)
	1-Iodhexan ^{a)}	<u>2e</u>	45	(9)
	1-Iodoctan ^{a)}	<u>2f</u>	61	(9)
<u>1c</u>	Benzaldehyd ^{b)}	<u>3g</u>	40	Fp. 133°C
	Butyraldehyd ^{b)}	<u>3h</u>	40	Öl, $n_D^{20} = 1.6297$
	Benzophenon ^{b)}	<u>3i</u>	54	Fp. 83-84°C
	Cyclohexanon ^{b)}	<u>3j</u>	46	Fp. 93°C

a) in THF, b) in Ether

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/32 und 33) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für diese Hilfe danken wir.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 10. Mitteilung. - 9. Mitteilung: l.c. (2).
- (2) Th. Kauffmann, K.-J. Echsler, A. Hamsen, R. Kriegesmann, F. Steinseifer, A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. 1978, vorstehend.
- (3) D. Seebach, N. Peleties, Chem. Ber. 105, 511 (1972).
- (4) E.J. Corey, D. Seebach, J. Org. Chem. 31, 4097 (1966).
- (5) A.G. Brook, J.M. Duff, D.G. Anderson, Can. J. Chem. 48, 561 (1970).
- (6) Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 900 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 862 (1977).
- (7) Die Lithium-Verbindungen 1a, 1b, 1c, 1d und 1e konnten nach 2stdg. Aufbewahren bei 20°C in THF zu ~ 100, >80, 17, >90, ~20 % zurückgewonnen werden. Die überraschend hohe thermische Stabilität von 1a, 1b und 1d könnte auf Assoziatbildung, bedingt durch ein freies Elektronenpaar am As, Sb bzw. Te zurückgehen.
- (8) Produkt bereits beschrieben: 2a: W.J. Jones, W.J.C. Dyke, G. Davies, G.C. Griffiths, J.H.E. Webb, J. Chem. Soc. 1932, 2284; 2b: (10); 2d: Z.M. Manulkin, A.N. Tatarenko, F.Y. Yusupov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 88, 687 (1953); Chem. Abstr. 48, 2631i (1954).
- (9) Es gelang noch nicht, diese öligen Substanzen frei von Triphenylstiban zu erhalten. ¹H-NMR: 2e: 0.8-1.0 ppm (m, 3 H), 1.1-2.0 (m, 12 H); 2f: 0.8-1.0 ppm (m, 3 H), 1.1-2.0 (m, 16 H).
- (10) Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 52 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 53 (1977).

(Received in USA 4 September 1978)