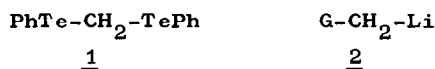


ACIDIFIZIERUNG VON C-H-BINDUNGEN DURCH ORGANOELEMENTGRUPPEN  
SCHWERER ELEMENTE (1)

Thomas Kauffmann<sup>\*</sup>, Bruno Altepeter, Klaus-Josef Echsler,  
Johann Ennen, Angelika Hamsen und Rolf Joußen  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Western Germany)

Die deutlich höhere Acidität von C-H-Bindungen in  $\alpha$ -Stellung zu den 2.-Reihe-Elementen S, P und Si im Vergleich zu C-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen wird meist mit der spezifischen (d-p) $\pi$ -Stabilisation des Carbanions durch d-Orbitale des 2.-Reihe-Elements erklärt. Diese Art Stabilisierung wird bezweifelt, seit ab-initio-Rechnungen an Organo-S- (2) und Organo-Se-Verbindungen (3) zu dem Ergebnis führten, daß die Anionstabilisierung auf die Polarisierbarkeit des S- bzw. Se-Atoms sowie auf einen stereoelektronischen Effekt zurückgeht.

Wenn die Polarisierbarkeit maßgeblich ist, sollten Organoelementgruppen mit schweren Elementen wie Pb, Sn, Sb, As und Te  $\alpha$ -ständige carbanionische Zentren ebenfalls gut stabilisieren, besonders wenn die Elektronegativität wie bei Te relativ groß ist. Hierfür spricht die beschriebene Deprotonierung von Bis(phenyltelluro)methan 1 mit Lithiumdiisopropylamid (4), die Darstellung von 2 (G = Ph<sub>3</sub>Pb-, Ph<sub>3</sub>Sn-, Ph<sub>2</sub>Sb-, Ph<sub>2</sub>As-) durch Halogen/- oder Element/Lithium-Austausch (5,6) sowie die geringe Nucleophilie dieser Lithiumverbindungen (7). Wir konnten jetzt an Verbindungen des Typs 3 die acidifizierende Wirkung von Pb (5.-Reihe-Element), Sn, Sb (4.-Reihe-Elemente) und As (3.-Reihe-Element) nachweisen.



Die erwarteten Deprotonierungen laufen rasch ab, wenn man die Verbindungen 3 in Ether mit je einem mol Lithiumdicyclohexylamid und HMPT umsetzt. Der Lithierungsgrad wurde durch Umsetzung mit D<sub>2</sub>O und NMR-Analyse des Deuterierungsproduktes (Tabelle) bestimmt. Die Deuterierung ( $\hat{=}$  Lithiierung) blieb lediglich im Falle der Germanium-Verbindung aus.

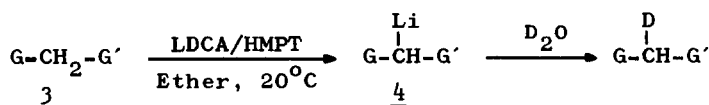
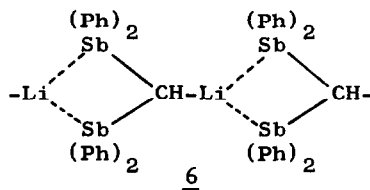
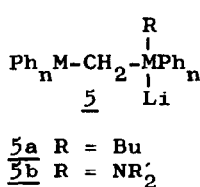


Tabelle.

G	G'	Reakt.-zeit (h)	Deuterierung (%)
-PbPh <sub>3</sub>	-PbPh <sub>3</sub>	1/2	67
-SnPh <sub>3</sub>	-SnPh <sub>3</sub>	1/2	92
-GePh <sub>3</sub>	-GePh <sub>3</sub>	1/2	0
-SbPh <sub>2</sub>	-SbPh <sub>2</sub>	2	68
-AsPh <sub>2</sub>	-AsPh <sub>2</sub>	2	63
-SnPh <sub>3</sub>	-AsPh <sub>2</sub>	2	67

Daß die acidifizierende Wirkung der genannten "schweren Organoelementgruppen" erst jetzt gefunden wurde, dürfte darauf zurückgehen, daß diese Gruppen infolge ihrer hohen Elektrophilie von Basen wie n-Butyl- oder Phenyllithium direkt angegriffen werden, was via Addukte des Typs 5a zum Element/Lithium-Austausch führt. Das Lithiumdicyclohexylamid ist für diesen störenden Direktangriff offenbar zu sperrig.

Mit den weniger sperrigen Amiden Lithiumdiisopropylamid oder -piperidid wurde in den näher untersuchten Fällen auch in Gegenwart von HMPT nur geringer Wasserstoff/Lithium-Austausch (<5 %) erreicht. Vermutlich entstehen Addukte des Typs 5b, aus denen bei der Hydrolyse mit Wasser die Ausgangsprodukte (in hohem Maße zurückgewonnen) regeneriert werden (8).



Bei der Deutung der geschilderten Befunde ist zu berücksichtigen, daß eine Stabilisierung der Lithiumverbindungen auch durch intermolekulare Wechselwirkung, z.B. gemäß 6, erfolgen kann.

Über präparative Anwendungen der neuen Reagenzien des Typs 4 - die Gruppen -PbPh<sub>3</sub>, -SnPh<sub>3</sub> und -SbPh<sub>2</sub> sind günstige Abgangsgruppen bei Carbonyl-olefinierungen (5,9) sowie Äquivalente für Lithium-Substituenten (10,6), -AsPh<sub>2</sub> ist ein günstiges Äquivalent für Halogen-Substituenten (11) - wird an anderer Stelle berichtet werden.

#### DANK

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

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 12. Mitteilung. - 11. Mitteilung: l.c. (9).
- (2) A. Streitwieser, Jr., J.E. Williams, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 191 (1975);  
F. Bernardi, I.G. Csizmadia, A. Mangini, H.B. Schlegel, M.-H. Whangbo,  
S. Wolfe, J. Am. Chem. Soc. 97, 2209 (1975); J.-M. Lehn, G. Wipff,  
J. Am. Chem. Soc. 98, 7498 (1976).
- (3) J.-M. Lehn, G. Wipff; J. Demuynck, Helv. Chim. Acta 60, 1239 (1977).
- (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).
- (6) Th. Kauffmann, K.-J. Echsler, A. Hamsen, R. Kriegesmann, F. Steinseifer,  
A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. 1978, 4391.
- (7) Th. Kauffmann, A. Hamsen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst, Tetrahedron  
Lett. 1978, 4395.
- (8) Orientierenden Versuchen zufolge eignet sich auch Lithium-bis(tri-  
methylsilyl)amid zur Lithiierung von Verbindungen 3, die Organoelement-  
gruppen schwerer Elemente enthalten. Zusatz von HMPT ist in diesem Fall  
nicht erforderlich.
- (9) Th. Kauffmann, H. Ahlers, R. Joußen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst,  
A. Woltermann, Tetrahedron Lett. 1978, 4399.
- (10) D. Seyferth, S.C. Vick, J. Organomet. Chem. 144, 1 (1978), und dort  
angegebene Literatur.
- (11) Th. Kauffmann, H. Ahlers, H.-J. Tilhard, A. Woltermann, Angew. Chem.  
89, 760 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 710 (1977), und dort  
angegebene Literatur.

(Received in Germany 17 November 1978)