

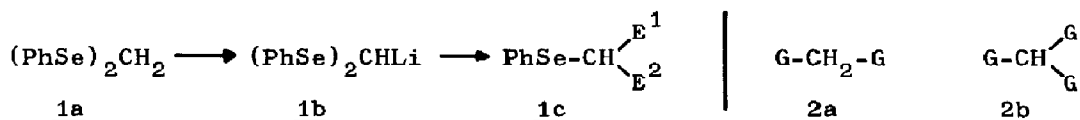
TRIS(TRIPHENYLPLUMBYL)METHAN, EIN UNTER AUSNUTZUNG DES PLUMBYL/LITHIUM-
 AUSTAUSCHES VIELSEITIG ANWENDBARES REAGENZ (1)

Alfons Rensing, Klaus-Josef Echsler und Thomas Kauffmann[✉]
 Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Western Germany)

Abstract: Starting from tris(triphenylplumbyl)methane many triphenylplumbyl substituted carbon compounds are easily accessible by plumbyl/Li exchange followed by reaction with an electrophile, and repetition of this sequence.

Analog zum Halogen/Li-Austausch können an C-Atomen haftende elementorganische Gruppen bei der Einwirkung von Lithium-alkylen oder -arylen gegen Lithium ausgetauscht werden ("Element/Li-Austausch" (2)). Bisher hat aber nur der Selenyl/Li- und Stannyl/Li-Austausch breitere Anwendung gefunden. Entsprechende Austauschreaktionen elementorganischer Gruppen mit Pb, Bi, Sb und Te als Zentralatom laufen ebenfalls weit unterhalb 0°C rasch ab und könnten daher in der organischen und metallorganischen Synthese gleichfalls nützlich werden. Wir berichten hier über eine vorteilhafte Anwendung des Plumbyl/Li-Austausches (vgl. dazu l.c. (2)).

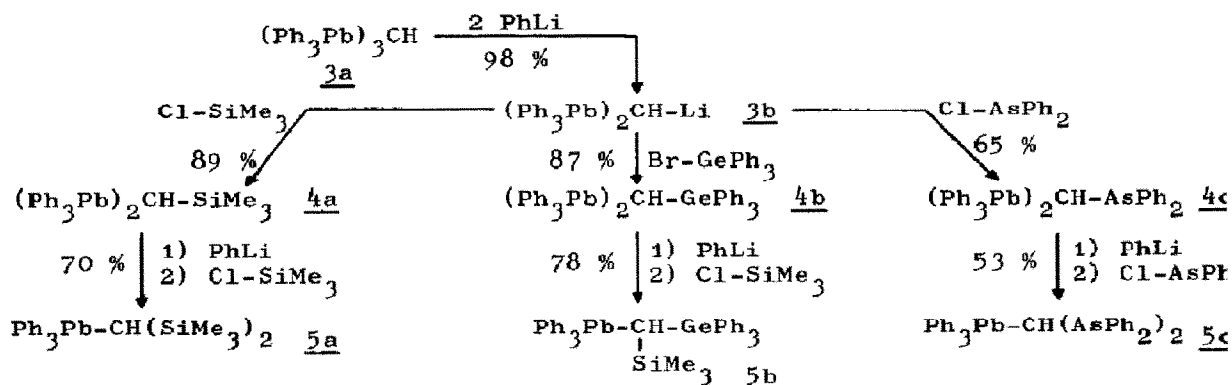
Durch H/Li-Austausch zu 1b und Umsetzung mit einem Elektrophil gefolgt von Selenyl/Li-Austausch und Umsetzung mit einem Elektrophil sind aus 1a zahlreiche selenorganische Verbindungen des Typs 1c darstellbar (3), die z.T. weiteren Umwandlungen zugänglich sind.



Auf der Suche nach zu 1b analogen Reagenzien weiterer Elemente fanden wir, daß auch die Verbindungen 2a (G = -PbPh₃, -SnPh₃, -SbPh₂, -AsPh₂) an der Methylengruppe durch H/Li-Austausch lithiiert werden können (4). Diese Reaktion erfordert jedoch Bedingungen (Lithiumdicyclohexylamid + HMPT), die zu starker Desaktivierung der Lithiumverbindungen durch Komplexbildung führt.

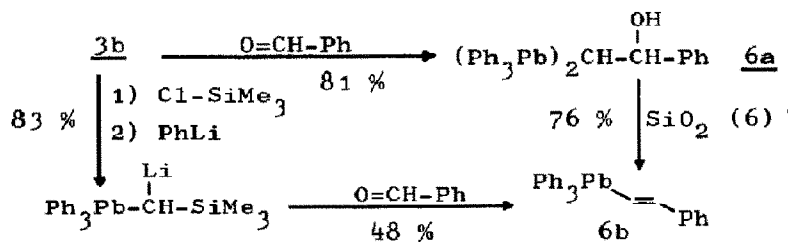
Im Falle $G = -PbPh_3$ konnte diese Schwierigkeit durch Anwendung einer Verbindung des Typs 2b umgangen werden: Das bekannte, aus Chloroform und Triphenylplumbyl-lithium bequem darstellbare Tris(triphenylplumbyl)methan 3a (5) dessen Ausbeute von 66 auf 91 % gesteigert werden konnte, reagierte mit Phenyllithium quantitativ zur Lithiumverbindung 3b, aus der eine Vielzahl von bleiorganischen Verbindungen gut zugänglich ist. Die Schemata 1 und 2 zeigen eine Auswahl der durchgeführten Reaktionen.

Schema 1: Synthese von Triphenylplumbylmethan-Derivaten
(Plumbyl/Li-Austausch 95-99 %).



Schema 2: Darstellung eines Plumbylolefins aus Benzaldehyd

(6b ist dem Plumbyl/Li-Austausch mit PhLi ebenfalls zugänglich (64 %)).



Die von $(Ph_3Pb)_3CH$ 3a ausgehenden Reaktionen sind präparativ empfehlenswert, da sie meist mit hoher Ausbeute ablaufen und da Triphenylplumbyl-Derivate gut kristallisieren. Daß 3a unter den Verbindungen des Typs 2b eine günstige Ausnahmestellung einnimmt, wird jedoch erst aus folgenden Befunden deutlich:

- $(Ph_3Sn)_3CH$ ist gegenwärtig nur sehr schwer zugänglich (7).
- An $(Ph_2Sb)_3CH$ und $(Ph_2As)_3CH$ konnte kein Element/Li-Austausch mit Phenyl-

oder n-Butyllithium erreicht werden. Hierfür dürfte verantwortlich sein, daß diese Verbindungen als dreizählige Liganden das Butyllithium durch Komplexierung desaktivieren.

- c) Das Arbeiten mit bismut- und tellurorganischen Verbindungen ist wegen ihrer Luftempfindlichkeit weniger bequem.

Tabelle. Physikalische Daten der dargestellten, noch nicht beschriebenen Verbindungen.

Substanz; Fp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (δ_{TMS}) [ppm], CDCl_3	Massenspektrometrie (m/e) (70 eV)
<u>4a</u> ; 138 ^a	0.14 (s; 9H, CH_3), 2.49 (s; 1H, CH), 6.95-7.9 (m; 30 H, Aromaten-H).	948 (3 %, M^+-Me), 886 (100), 809 (9), 734 (10), 525 (1), 448 (3), 439 (100), 208 (71).
<u>4b</u> ; 166 ^b	3.25 (s; 1H, CH), 6.85-7.5 (m; 45H, Aromaten-H).	1196 (0.1 %, M^+), 1119 (25), 965 (13), 679 (9), 439 (100), 305 (38), 208 (81), 74 (3).
<u>4c</u> ; 88 ^b	4.01 (s; 1H, CH), 6.95-7.6 (m; 40 H, Aromaten-H).	758 (2 %, M^+-PbPh_2), 681 (1), 439 (100), 229 (32), 227 (40), 208 (80).
<u>5a</u> ; 83 ^a	0.15 (s; 18H, CH_3), 1.08 (s; 1H, CH), 7.0-7.8 (m; 15H, Aromaten-H).	583 (4 %, M^+-Me), 521 (10), 491 (12), 439 (100), 208 (28), 73 (12).
<u>5b</u> ; 147 ^b	-0.05 (s; 9H, CH_3), 1.97 (s; 1H, CH), 6.9-7.8 (m; 30 H, Aromaten-H).	815 (5 %, M^+-Me), 753 (99), 661 (32), 439 (100), 305 (26), 208 (83), 73 (5).
<u>5c</u> ; 224 ^b	4.81 (s; 1H, CH), 6.85-7.9 (m; 35H, Aromaten-H).	910 (0.1 %, M^+), 681 (0.2), 471 (8), 439 (100), 229 (5), 227 (7), 208 (74).
<u>6a</u> ; 161 ^b	3.98 (dd; \underline{J}_a (CH-C-OH) = 1.6 Hz, \underline{J}_b (CH-CH) = 4.4 Hz; 1H, HC-Pb), 2.37 (dd, \underline{J}_c (CH-OH) = 4.7 Hz, \underline{J}_a = 1.6 Hz; 1H, OH), 6.08 (dd, \underline{J}_b = 4.4 Hz; \underline{J}_c = 4.7 Hz, 1H, HC-O), 7.05-7.5 (m; 35H, Aromaten-H).	817 (25 %, $\text{Ph}_3\text{Pb-O-PbPh}_2$), 541 (5), 465 (100), 439 (100), 387 (5), 311 (27), 208 (81), 103 (28).

a) Aus Petrolether (30-60°C)

b) Aus Ethanol

Nachteilig ist, daß für den Plumbyl/Li-Austausch stets ein Überschuß an Phenyllithium (in der Regel 2 Moläquivalente) erforderlich ist. Die Verwendung von n-BuLi ist in der Regel nicht möglich, da Ph/Bu-Austausch erfolgt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/33) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 15. Mitteilung. - 14. Mitteilung: H.-J. Tilhard, H. Ahlers, Th. Kauffmann, Tetrahedron Lett., vorstehend.
- (2) Vgl. Th. Kauffmann, K.-J. Echsler, A. Hamsen, R. Kriegesmann, F. Steinseifer, A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. 1978, 4391.
- (3) D. Seebach, N. Peleties, Angew. Chem. 81, 465 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 450 (1969); Chem. Ber. 105, 511 (1972); D. Seebach, A.K. Beck, Angew. Chem. 86, 859 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 806 (1974).
- (4) Th. Kauffmann, B. Altepeter, K.-J. Echsler, J. Ennen, A. Hamsen, R. Joußen, Tetrahedron Lett. 1979, 501.
- (5) L.C. Willemsens, G.J.M. van der Kerk, J. Organomet. Chem. 23, 471 (1970).
- (6) Man läßt in Benzin (60-90°C) gelöstes 6a bei ~ 20°C durch eine 5 cm lange Silikagelsäule laufen.
- (7) $(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{CH}$ (Fp. 181°C) ist in der Literatur zweimal beschrieben. Die dort gemachten Angaben (Lit.-Fp. 128°C: C. Kraus, H. Eatough, J. Am. Chem. Soc. 55, 5014 (1933); ¹H-NMR-Daten: D.S. Matteson, R.J. Wilcsek, J. Organomet. Chem. 57, 231 (1973)) haben sich jeweils als falsch erwiesen. Die Verbindung ist durch Lithiierung von Bis(triphenylstannyl)methan mit Lithiumdicyclohexylamid + HMPT (4) und anschließende Umsetzung mit Chlortriphenylstannan darstellbar (J. Ennen, Diplomarbeit, Universität Münster 1979).

(Received in Germany 24 March 1980)