

# ANGEWANDTE CHEMIE

94. Jahrgang 1982

Heft 6

Seite 401–470

## Neue Anwendungsmöglichkeiten für schwere Hauptgruppenelemente in der organischen Synthese\*\*

Von Thomas Kauffmann\*

Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

Neue synthetische  
Methoden (36)

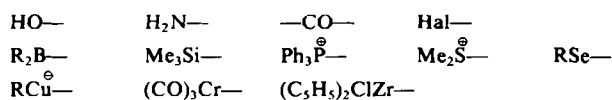
Außer Elementen der 2. Reihe und einem Element der 3. Reihe des Periodensystems – Si, P, S bzw. Se –, deren Organoelementgruppen wie  $\text{Me}_3\text{Si}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}^\oplus$  sich vielfach bewährten, können in der organischen Synthese auch andere Elemente der 3. sowie der 4. und 5. Reihe – Ge, As, Sn, Sb, Te, Pb, Bi – als Bestandteile vorübergehend eingeführter Funktionsgruppen verwendet werden, wobei besonders As, Sn, Pb Vorteile bieten. Diese Gruppen sind zum Teil günstige Äquivalente für an Kohlenstoff haftende Li- oder Halogensubstituenten, stabilisieren carbanionische Zentren (Minimum dieses Effekts bei den Elementen der 3. Reihe) und eröffnen auch durch ihre Eignung als Abgangsgruppen bei  $\beta$ -Eliminierungen interessante synthetische Möglichkeiten; neu sind die thermische *syn*- sowie die Silicagel-induzierte *anti*-Eliminierung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Ph}_3\text{Pb}$  zusammen mit  $\beta$ -ständigem OH. Mit den erstmals synthetisierten Verbindungen  $\text{Ph}_n\text{El}-\text{CH}_2-\text{Li}$  ( $\text{El} = \text{Sn, Pb, As, Sb, Bi}$ ) sowie anderen  $\alpha$ - und  $\beta$ -lithiierten  $\text{R}_n\text{El}$ - und  $\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})$ -Reagentien können solche Organoelementgruppen in organische Substrate eingeführt und für Synthesen genutzt werden.

### 1. Organoelement-Funktionsgruppen

Organische Chemie ist in hohem Maße Chemie an funktionellen Gruppen. Gegenwärtig erlangen in der organischen Synthese immer mehr „Organoelement-Funktionsgruppen“<sup>[12]</sup> Bedeutung, die vom Organiker früher nicht beachtete Elemente enthalten.

Es gibt einige Gruppen dieser Art, deren Zentralatom ein Übergangsmetall ist (Beispiele: 3. Zeile im Schema 1); Gruppen mit einem Hauptgruppenelement sind jedoch derzeit erheblich wichtiger: Man denke an Hydroborierung, Wittig-Reaktion, Organoselen-Reagentien. Anders als klassische funktionelle Gruppen wie  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COOH}$  werden die Organoelement-Funktionsgruppen im Verlauf der Synthese in der Regel wieder abgespalten. Gegen die Bezeichnung „mobile functional

groups“<sup>[13]</sup> läßt sich allerdings einwenden, daß diese häufig ebenfalls für die klassischen funktionellen Gruppen  $\text{Cl}-$ ,  $\text{Br}-$ ,  $\text{I}-$  zutrifft.



Schema 1. Beispiele für klassische funktionelle Gruppen und Organoelement-Funktionsgruppen.

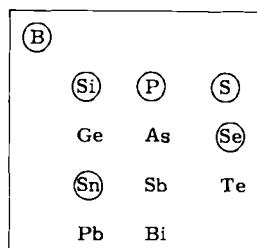
Hauptgruppenelemente, die sich als Bestandteile neuer funktioneller Gruppen besonders bewährten, finden sich in dem in Schema 2 gezeigten Bereich des Periodensystems. Bisher war die Anwendung nahezu auf die leichten Elemente B, Si, P, S und Se beschränkt, lediglich Sn (siehe Abschnitt 2.1) machte eine Ausnahme. Wir fragten uns, inwieweit die schwereren Elemente Ge, As, Sb, Te, Pb und Bi geeignet sind<sup>[14]</sup>.

Wir prüften in der Regel Verbindungen mit einbindigen Gruppen des Typs  $\text{Ph}_n\text{El}-$ , die weniger flüchtig und damit weniger giftig sind als die  $\text{Alk}_n\text{El}$ -Analoga. Solche

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Neue Reagentien, 24. Mitteilung. – 23. Mitteilung: [83]; 7. Zusammenfassender Fortschrittsbericht über Organische Anionochemie. – Frühere Berichte: [1].

Gruppen können durch Li-, Halogen- oder H-Atome ersetzt werden, sie wirken elektronenziehend, und einige lassen sich leicht zusammen mit einem  $\beta$ -ständigen O- oder H-Atom eliminieren. Die Attraktivität dieser Gruppen beruht zum guten Teil darauf, daß – mit Einschränkungen für P, Bi, Te – die C–Ei-Bindung ähnlich stabil gegen  $H_2O$  und  $O_2$  ist wie eine C–N-, C–O- oder C–Hal-Bindung. Der Organiker kann daher bei ihrer Anwendung die ihm gewohnten Methoden und Apparate beibehalten.



Schema 2. In Organoelementgruppen bisher häufig verwendete Hauptgruppenelemente sind umrandet.

Unser Interesse an den Organoelement-Funktionsgruppen wurde geweckt, als sich zeigte, daß sich der Anwendungsbereich von 1,3-Anionischen Cycloadditionen<sup>[5]</sup> durch absaltbare, elektronenziehende Organoelementgruppen wesentlich erweitern läßt (siehe Abschnitt 4.2.2).

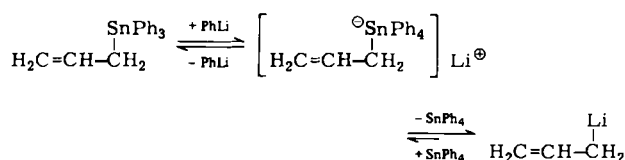
## 2. Organoelementgruppen als Li-Äquivalent

### 2.1. Organoelement/Li-Austausch

Die Aktivierung von C-Atomen durch Li-Substituenten ermöglicht die Anknüpfung einer Vielzahl elektrophiler Reste. Neben dem H/Li-Austausch ist der Halogen/Li-Austausch – durch den carbanionische Zentren dort erzeugt werden können, wo dies durch H/Li-Austausch infolge relativ geringer CH-Acidität unmöglich ist – die wichtigste Methode zur Einführung von Li in organische Verbindungen.

Die dritte Möglichkeit, der „Organoelement/Li-Austausch“<sup>[6]</sup>, ist viel weniger bekannt<sup>[7]</sup>. Von diesen Reaktionen, bei denen das intermediäre Auftreten von at-Komplexen kaum zweifelhaft ist<sup>[8]</sup>, haben Seyferth et al.<sup>[9]</sup> hauptsächlich den Stannyl/Li-Austausch präparativ angewendet, z. B. zur sehr vorteilhaften Synthese von Allyllithiumverbindungen (Schema 3)<sup>[9]</sup>.

Die durch den Seleno/Li-Austausch gebotenen Möglichkeiten wurden besonders durch Seebach et al.<sup>[10]</sup> sowie Krief et al.<sup>[11]</sup> genutzt.



Schema 3.

Dem Halogen- und Organoelement/Li-Austausch ist folgendes gemeinsam: a) Die Reaktionen laufen in der Regel bereits unterhalb  $-50^\circ C$  rasch ab. b) Da sich Gleich-

gewichte einstellen, werden gute Ausbeuten nur erzielt, wenn die negative Ladung in der gebildeten Organolithiumverbindung besser stabilisiert ist als im Li-Reagens (Ausnahmen: Gleichgewichtsverschiebung, z. B. durch Ausfallen eines schwerlöslichen Produkts). c) Der Austausch erfolgt mit Ausnahme von Bor (Sextett  $\rightarrow$  Octett bei der at-Komplexbildung) nur bei Elementen mit zum Decett ausweiterbarer Valenzelektronenschale; bei Elementen der 4. und 5. Reihe gelingt der Austausch deutlich leichter als bei Elementen der 2. und 3. Reihe.

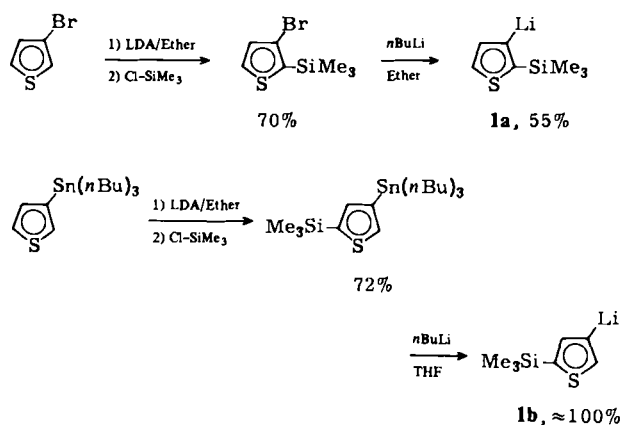
Vorteilhaft gegenüber dem Halogen/Li-Austausch ist, daß sich der Organoelement/Li-Austausch statt auf zwei Elemente (Cl ist meist sehr wenig geeignet) auf mindestens neun Elemente (Schema 4) gut anwenden läßt.

A				B
B				(Cl)
(As)				Br
Sn				I
Sb				
Te				
Hg	Tl	Pb	Bi	

Schema 4. Für den Organoelement/Li- (A) und Halogen/Li-Austausch (B) geeignete Elemente.

Ein weiterer Vorteil ist, daß als Nebenprodukt in der Regel eine reaktionsträge und im Falle von Stannyl- und Plumbylgruppen koordinativ gesättigte Verbindung, z. B. Tetraphenylstannan (Schema 3), entsteht. Anders als beim Halogen/Li-Austausch, der zu Alkyl- oder Arylhalogeniden führt, sind unerwünschte Sekundärreaktionen des Lithiierungsprodukts (siehe Abschnitt 2.2.2) daher selten.

Die dem Organoelement/Li-Austausch zugänglichen Elemente sind alle weniger elektronegativer als die Halogene Cl, Br und I. Daß dies günstig sein kann, zeigt Schema 5: Während bei Anwendung des Li-Äquivalents Br – der H/Li-Austausch (1. Reaktionsschritt) in 2-Stellung des Thiophens stattfindet, dirigiert das Li-Äquivalent  $nBu_3Sn$  – das Li in 5-Stellung, so daß statt **1a** das Isomer **1b** gebildet wird<sup>[12]</sup>. Eine breitere synthetische Nutzung dieses Effekts steht noch aus.

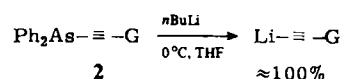


Schema 5. Alle Umsetzungen bei  $-60^\circ C$  [12]; LDA = Lithiumdiisopropylamid, THF = Tetrahydrofuran.

Ein weiterer Grund, den Organoelement/Li-Austausch dem Halogen/Li-Austausch vorzuziehen, kann in der bes-

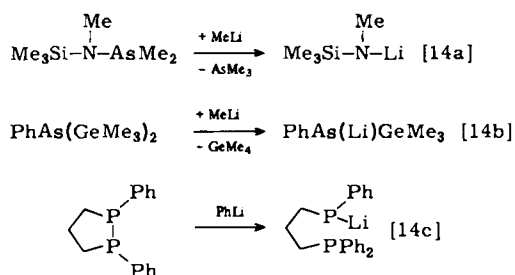
seren Zugänglichkeit von Organoelement-Edukten bestehen. Dies trifft z. B. für einige in Abschnitt 2.2 behandelte Verbindungen  $(\text{Ph}_n\text{El})_2\text{CH}_2$  **3** zu.

Die Eignung einer Organoelementgruppe zum Organoelement/Li-Austausch hängt erwartungsgemäß stark von der Elektronegativität der Haftstelle ab: Während sich z. B. die an einem  $\text{sp}^3$ - oder  $\text{sp}^2$ -C-Atom haftende Gruppe  $\text{Ph}_2\text{As}$  nur unter Schwierigkeiten gegen Li austauschen läßt, findet der Arsino/Li-Austausch bei den Arsinoethinen **2** bereits rasch bei  $0^\circ\text{C}$  statt (Schema 6)<sup>[13]</sup>, was wegen der thermischen Instabilität von Stannyl- oder Plumbylethinen und der weit höheren thermischen Stabilität von Arsinoethinen auch präparativ interessant ist.



Schema 6.  $\text{G} = \text{AsPh}_2, \text{SiMe}_3$  [13].

Schließlich sei erwähnt, daß der Organoelement/Li-Austausch keineswegs bei allen C-gebundenen Organoelementgruppen gelingt, aber auch nicht auf diese beschränkt ist: Während Gruppen wie  $\text{R}_3\text{Si}-$ ,  $\text{R}_3\text{Ge}-$  und  $\text{R}_2\text{P}-$ , die an Kohlenstoff haften, diesem Austausch in der Regel nicht zugänglich sind, lassen sie sich glatt austauschen, wenn sie sich an einem relativ elektrophilen Heteroatom befinden (Beispiele: Schema 7).



Schema 7. Organoelement/Li-Austausch an Heteroatomen.

Hinsichtlich der *Stereochemie* wurde festgestellt, daß der Stannyl/Li-Austausch an Vinylverbindungen unter vollständiger Retention der Konfiguration stattfindet<sup>[15]</sup>, was sich kürzlich bei der Synthese eines  $\alpha$ -lithiierten Ethers auch für den Austausch an einem  $\text{sp}^3$ -C-Atom nachweisen ließ<sup>[16]</sup>.

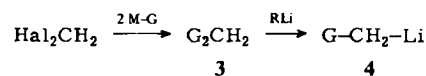
Der Organoelement/Li-Austausch bietet noch weitgehend unausgeschöpfte Möglichkeiten. Einige davon werden im folgenden aufgezeigt.

## 2.2. Organoelement/Li-Austausch an $\text{G}_2\text{CH}_2$

### 2.2.1. Synthese von $\text{G}-\text{CH}_2-\text{Li}$ durch Organoelement- und zum Vergleich durch Halogen/Li-Austausch

Zu den in der organischen Synthese vielfach bewährten Reagentien zählen Anionen des Typs  $\text{G}-\text{CH}_2^\ominus$ , wobei G (wie stets in dieser Übersicht) eine Organoelementgruppe symbolisiert. Einige dieser Reagentien wurden durch Organoelement/Li-Austausch aus disubstituierten Methanen **3** ( $\text{G} = \text{PhSe}, \text{PhTe}^{[10,17]}$ ) oder  $\text{G}-\text{CH}_2-\text{G}'$  **10** (z. B.

$\text{G} = \text{PhS}-$ ,  $\text{G}' = \text{PhSe}^{[11b]}$ ) in Form von Verbindungen  $\text{G}-\text{CH}_2-\text{Li}$  **4** synthetisiert. Wir prüften, ob die in Tabelle 1 aufgeführten Methylithium-Derivate **4** durch Organoelement/Li-Austausch (Schema 8) aus den symmetrisch disubstituierten Methanen **3** zugänglich sind, die mit Ausnahme der Bi-Verbindung **3f**<sup>[18,24n]</sup> alle bekannt waren<sup>[7]</sup>.



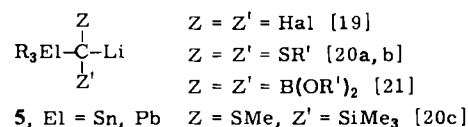
Schema 8.  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ .

Tabelle 1. Synthese von  $\text{G}-\text{CH}_2-\text{Li}$  **4** aus **3** durch Organoelement/Li-Austausch in THF nach Schema 8.

	G	RLi	<b>4</b> , Ausb. [%]
a	$\text{Ph}_3\text{Ge}$	$n\text{BuLi}$ oder $\text{PhLi}$	0 [a, c] [23f]
b	$\text{Ph}_3\text{Sn}$	$\text{PhLi}$	36 [a], 52 [b] [24n, e]
c	$\text{Ph}_3\text{Pb}$	$\text{PhLi}$	89 [a], 100 [b] [24m, n]
d	$\text{Ph}_2\text{As}$	$n\text{BuLi}$	72 [c] [23d, 25a]
e	$\text{Ph}_2\text{Sb}$	$\text{PhLi}$	100 [a] [25b]
f	$\text{Ph}_2\text{Bi}$	$\text{PhLi}$	70 [a] [24n]

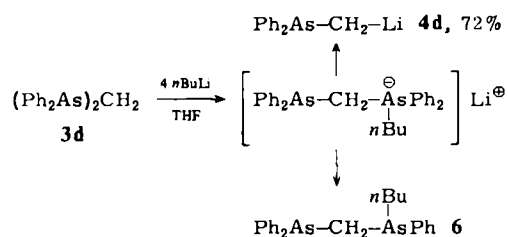
Molverhältnisse: [a] **3** :  $\text{PhLi} = 1 : 1$ ; [b] **3** :  $\text{PhLi} = 1 : 1.5$ ; [c] **3** :  $n\text{BuLi} = 1 : 4$ .

Besonders problematisch erschien die Synthese von **4b** und **4c**, da nicht zu erwarten war, daß die elektropositiven, schweren Elemente Sn und Pb ein carbanionisches Zentrum stabilisieren. Außerdem mußten Folgereaktionen befürchtet werden. Einige Stannyl- und Plumbyl-methylithium-Derivate waren zwar bekannt, doch handelte es sich um Verbindungen des Typs **5** mit Carbanionen-stabilisierenden Substituenten Z und Z'.



Interessanter in diesem Zusammenhang war die von Seebach et al.<sup>[17]</sup> beschriebene Synthese von  $\text{PhTe}-\text{CH}_2-\text{Li}$  **4h** durch Phenyltelluro/Li-Austausch (Ausbeute  $\approx 100\%$ ); allerdings ist Te deutlich elektronegativer als Sn und Pb.

Mit Ausnahme von **4a** entstanden die gewünschten Methylithium-Derivate **4** in präparativ brauchbarer Ausbeute (Tabelle 1)<sup>[2,4,22]</sup>. Während sich im allgemeinen  $\text{PhLi}$  anwenden ließ – bei welchem keine Gemischbildung durch

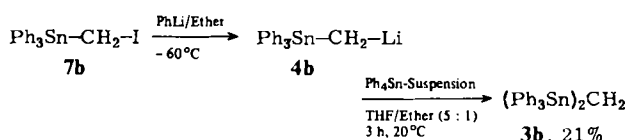


Schema 9 [23d, 25a].

[\*] Bei Verbindungen **3**, **4**, **7**, **12**, **13**, **34**, **35**, **57** mit  $\text{G} = \text{Ph}_n\text{El}$  bedeutet a:  $\text{Ph}_n\text{El} = \text{Ph}_3\text{Ge}$ , b:  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ , c:  $\text{Ph}_3\text{Pb}$ , d:  $\text{Ph}_2\text{As}$ , e:  $\text{Ph}_2\text{Sb}$ , f:  $\text{Ph}_2\text{Bi}$ , g:  $\text{PhSe}$ , h:  $\text{PhTe}$ .

Ligandenaustausch eintreten kann – war zur Synthese von **4d** das reaktivere *n*BuLi im Überschuß erforderlich. Durch Ligandenaustausch über einen at-Komplex bildet sich wenig **6** (Schema 9).

Die Reaktion **3b** → **4b** wurde näher untersucht: Wie der Nachweis der Rückreaktion (Schema 10) zeigt, stellt sich erwartungsgemäß ein Gleichgewicht ein<sup>[24e]</sup>. Dementsprechend kann die Ausbeute an **4b** durch Erhöhung der PhLi-Konzentration gesteigert werden (Tabelle 1). Die zu **4b** → **3b** (Schema 10) analoge Reaktion mit Pb statt Sn konnte ebenfalls nachgewiesen werden (Ausbeute 19%)<sup>[24m]</sup>.



Schema 10 [24e].

Zum Vergleich wurden die Methyllithium-Derivate **4** auch durch Halogen/Li-Austausch aus Halogenverbindungen **7** synthetisiert<sup>[2, 4, 26]</sup> (Tabelle 2). Bis auf **4a**<sup>[27]</sup> waren die Verbindungen **4** in Tabelle 1 und 2 noch nicht beschrieben.

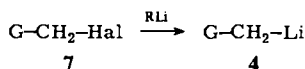
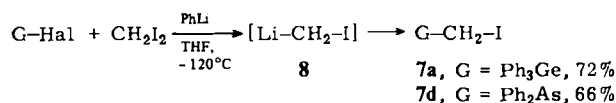


Tabelle 2. Synthese von G—CH<sub>2</sub>—Li **4** aus **7** durch Hal/Li-Austausch.

	G	<b>4</b> , Ausb. [%]
<b>a</b>	Ph <sub>3</sub> Ge	≈ 100 [a, b] [23f]
<b>b</b>	Ph <sub>3</sub> Sn	98 [a] [24k], 86 [b] [24e]
<b>c</b>	Ph <sub>3</sub> Pb	≈ 70 [a] [24k], ≈ 100 [a, b] [24m]
<b>d</b>	Ph <sub>2</sub> As	≈ 100 [a] [24i]
<b>i</b>	Me <sub>3</sub> Sn	92 [a] [24k]
<b>j</b>	( <i>n</i> Bu) <sub>3</sub> Sn	≈ 100 [a] [24k]

[a] In Ether, Molverhältnis 7 : *n*BuLi = 1 : 1; [b] in THF, 7 : PhLi = 1 : 1.

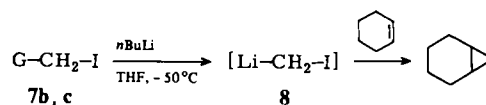
Die Edukte **7a** und **7d** wurden mit dem bei –100 °C nur kurze Zeit beständigen Reagens **8** synthetisiert (Schema 11). Der Trick<sup>[24j]</sup> zur Erzielung guter Ausbeuten ist dabei, das Organoelementhalogenid zusammen mit CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> vorzulegen, anstatt es nachträglich zuzufügen<sup>[28]</sup>. Die übrigen Halogenide **7** (Tabelle 2) sind mit dem Simmons-Smith-Reagens zugänglich<sup>[29]</sup>, dessen Nucleophilie für die Synthese von **7a** und **7c** nicht ausreicht.



Schema 11. Statt CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> kann auch CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> verwendet werden [24j].

Da die Lithiumverbindungen **4** in THF deutlich reaktiver sind als in Ether (siehe Abschnitt 2.2.2), wurden sie auch durch Halogen/Li-Austausch mit PhLi in THF hergestellt (Tabelle 2). *n*BuLi in THF erwies sich dagegen in den untersuchten Fällen (Schema 12) als ungeeignet, denn

der konkurrierende Organoelement/Li-Austausch kommt zum Zuge: Nach Cyclohexenzusatz konnte Norcaran nachgewiesen werden, was auf den in Schema 12 formulierten Reaktionsverlauf hindeutet<sup>[24e]</sup>.



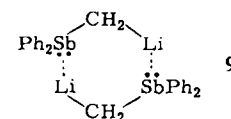
Schema 12. Norcaran-Ausbeute bei **7b**, G = Ph<sub>3</sub>Sn 28%, bei **7c**, G = Ph<sub>3</sub>Pb 49% [24e].

Im Gegensatz zu den meisten Organoelement/Li-Austauschreaktionen der Tabelle 1<sup>[30]</sup> fällt bei den Reaktionen der Tabelle 2 kein schwerlösliches Produkt aus, die Gleichgewichtseinstellung ist also nicht gestört. Aus diesen Synthesen kann daher gefolgert werden, daß die relativ elektropositiven, schweren Hauptgruppenelemente Sn, Pb, As, Sb, Bi ein benachbartes carbanionisches Zentrum gut stabilisieren; dies wurde durch H/Li-Austauschreaktionen bestätigt (siehe Abschnitt 4.1). Die Versuche mit den Trialkylstannyl-Verbindungen **7i** und **7j** (Tabelle 2) zeigen, daß Phenylliganden am Element für diese Stabilisierung nicht entscheidend sind.

Die synthetisierten Reagentien **4** können zur indirekten nucleophilen Lithio- (El = Sn, Pb, Sb; Abschnitt 2.2.3) und Halogenmethylierung (El = As, Sb, Bi; Abschnitt 3.3.1) sowie zur Carbonyl-olefinierung (El = Ge, Sn, Pb, Sb; Abschnitt 5.1.1) angewendet werden.

## 2.2.2. Stabilität und Reaktivität von G—CH<sub>2</sub>—Li

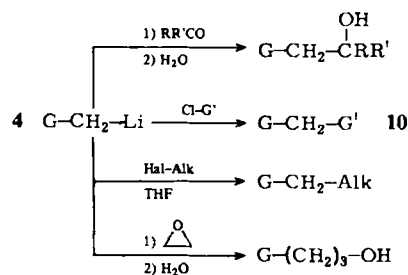
Seebach und Beck<sup>[17]</sup> waren von der Stabilität des von ihnen synthetisierten Phenyltelluro-methyllithiums **4h** überrascht (nach 24 h in THF bei 0 °C unter Inertgas keine Zersetzung). Triphenylstannyl- **4b**, Triphenylplumbyl- **4c**, Diphenylarsino- **4d** und Diphenylstibino-methyllithium **4e** sind ebenfalls erstaunlich stabil: Nach 24 h in Ether (**4b**) oder in THF (**4c–e**) bei 20 °C konnten sie noch zu 20, 17, 100 bzw. 96% nachgewiesen werden<sup>[24k, h]</sup>. Freie Elektronenpaare an den Heteroatomen scheinen demnach zusätzlich stabilisierend zu wirken (vgl. z. B. 9). Die Bi-Verbindung **4f** zersetzt sich in THF allerdings bei ≈ 20 °C relativ rasch; nach 30 min waren nur noch ≈ 20% nachweisbar<sup>[24i]</sup>.



**4a–f**<sup>[2, 4, 26, 31, 24e, h–k, m, n]</sup> sowie **4h**<sup>[17, 24a]</sup> reagieren mit Aldehyden, Ketonen (siehe Tabelle 10), Organoelementhalogeniden und – soweit geprüft – mit Oxiranen in mittleren bis guten Ausbeuten nach Schema 13<sup>[32]</sup>.

Kritischer erwiesen sich die Umsetzungen mit Alkylhalogeniden: Während in Ether in der Regel nur **4a** reagiert, kommt es in THF bei Anwendung von **4a–d** in präparativ brauchbarer Ausbeute zur CC-Verknüpfung (Tabelle 3). **4e**, **4f** und **4h** (G = Ph<sub>2</sub>Sb, Ph<sub>2</sub>Bi bzw. PhTe) reagieren aber auch in THF nur langsam (**4e**) oder gar nicht. Die Vermu-

tung liegt nahe, daß diese Verbindungen unter Beteiligung der freien Elektronenpaare stabile, wenig reaktive Aggregate vom Typ 9 bilden.

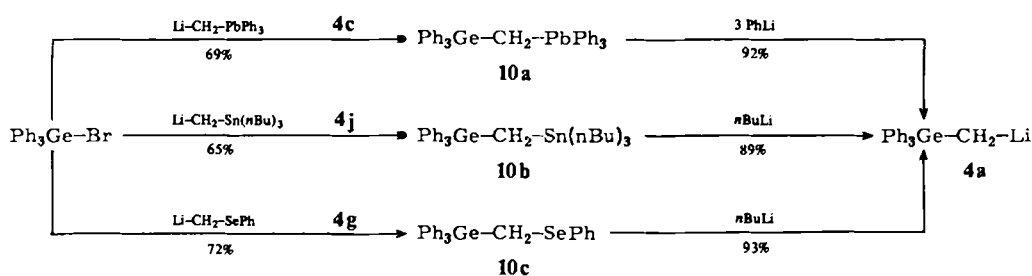


Schema 13 (siehe auch Tabelle 3 und 10).

Tabelle 3. Synthese von  $G-CH_2-Alk$  aus 4 und Alkylhalogeniden in THF bei  $-30$  bis  $+20^\circ C$ . Ausbeuten bez. auf 4.

	G	Hal-Alk	Ausb. [%]	
			[a]	[b]
4a	$Ph_3Ge$ [24j]	Iodmethan	92	(34)
		Iodethan	85	46 (35)
		1-Iodpropan	86	
		1-Iodbutan	86	
4b	$Ph_3Sn$ [24c]	1-Iodpropan	75	
		1-Iodbutan		72
		1-Iodpentan	78	
		1-Iodhexan	78	
4c	$Ph_3Pb$ [24m]	Iodmethan	68	67
		Bromethan	69	
		1-Iodbutan	89	
		Benzylbromid	19	
4d	$Ph_2As$ [24i, 25a, 31]	1-Iodpropan	93	30
		1-Brombutan	85	2
		1-Bromoctan	57	0
		1-Iodbutan		48
4e	$Ph_2Sb$ [26, 31]	1-Iodpropan	15	
		1-Brompropan	12	

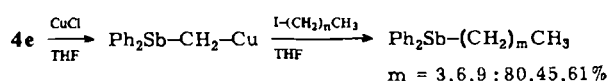
[a] 4 durch Organoelement/Li-Austausch erzeugt (bei 4a siehe Abschnitt 2.2.3). [b] 4 durch Brom- (Werte in Klammern) oder Iod/Li-Austausch erzeugt.



Schema 16 [24j].

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, beeinflußt auch die Art der Gewinnung von 4 die Ausbeute bei dessen Umsetzungen mit Alkylhalogeniden: Das mit  $PhLi$  als Nebenprodukt gebildete Halogenbenzol deaktiviert die Reagentien 4 durch Komplexbildung, während das Nebenprodukt  $n$ -Butylhalogenid mit 4 unter CC-Verknüpfung reagieren kann.

Die sehr mäßigen Ausbeuten bei der Umsetzung von 4e zu Alkyl(diphenyl)antimon konnten durch Transmetallie-

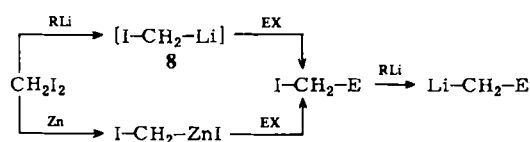


Schema 14 [24h, 31].

rung zur Kupfer(I)-Verbindung deutlich erhöht werden (Schema 14)<sup>[24h, 31]</sup>.

### 2.2.3. Indirekte nucleophile Lithiomethylierung mit $G-CH_2-Li$

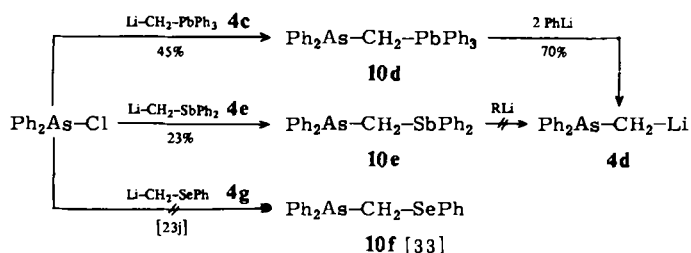
Mit dem extrem thermolabilen Iodmethylithium 8 und der analogen Br-Verbindung (weitgehender Zerfall schon nach wenigen Minuten bei  $-100^\circ C$ ) sind indirekte Lithiomethylierungen (Schema 15) nur sehr beschränkt möglich, wenn auch die Variante, das Halogenmethylithium unmittelbar in Gegenwart des Elektrophils zu erzeugen (siehe Schema 11), einen Fortschritt bedeutet. Außerdem versagt die bei starken Elektrophilen (z. B.  $Ph_3SnCl$ <sup>[29]</sup>) mögliche indirekte Lithiomethylierung mit dem Simmons-Smith-Reagens (Schema 15) bereits bei Verbindungen wie  $Ph_3SiCl$  oder  $Ph_3GeBr$ <sup>[24j]</sup>.



Schema 15. EX = Elektrophil.

Eine günstige Erweiterung der Methodik bietet der Organoelement/Li-Austausch: Wie  $PhSe-CH_2-Li$  4g<sup>[10]</sup>, sind auch die neuen Reagentien 4b, 4c, 4j und – weniger gut – 4e zur nucleophilen Lithiomethylierung anwendbar (Schema 16 und 17). Dabei ist wichtig, daß diese Verbindungen thermisch erheblich stabiler als Brommethylithium oder 8 sind (siehe Abschnitt 2.2.2). Das Zwischenprodukt 10b hat gegenüber 10a und 10c den Nachteil,

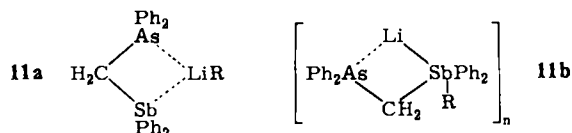
nicht kristallin zu sein. Bei 10a ist nachteilig, daß für den Organoelement/Li-Austausch 2–3 mol  $PhLi$  pro mol Edukt erforderlich sind.



Schema 17 [24b].

Freie Elektronenpaare an Heteroatomen von Reagens und Edukt können sich ungünstig auswirken, wie Schema 17 zeigt: Obgleich PhLi mit Methylenebis(diphenylstiban) **3e** glatt unter Organoelement/Li-Austausch reagiert (Tabelle 1), läßt sich die analoge Verbindung **10e** nach Umsetzung mit PhLi oder *n*BuLi und Hydrolyse mit Wasser quantitativ zurückgewinnen<sup>[24b]</sup>.

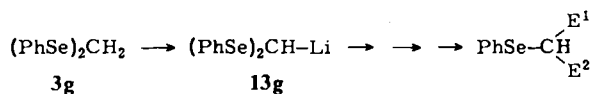
Entweder wird LiR durch Komplexierung gemäß **11a** deaktiviert<sup>[33]</sup>, oder es entsteht ein aggregierter energieärmer at-Komplex, z. B. **11b**, der bei der Hydrolyse das Edukt zurückbildet.



## 2.3. Organoelement/Li-Austausch an G<sub>3</sub>CH

### 2.3.1. Bis(triphenylplumbyl)methyl-lithium

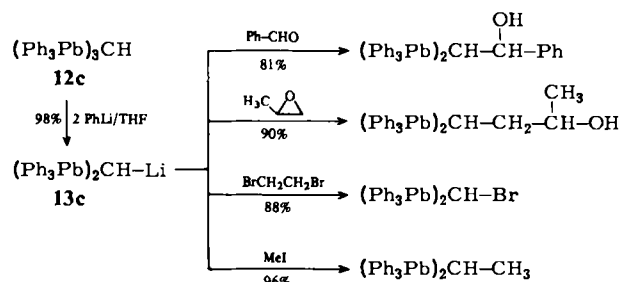
Durch H/Li-Austausch zu **13g**, Umsetzung mit einem Elektrophil, Seleno/Li-Austausch und erneute Umsetzung mit einem Elektrophil sind aus **3g** zahlreiche Organoselenverbindungen synthetisierbar (Schema 18)<sup>[10,11]</sup>.



Schema 18.

Auch (Ph<sub>n</sub>El)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (El=Sn, Pb, As, Sb) **3b-e** können durch H/Li-Austausch zu **13b-e** lithiiert werden, jedoch nur unter Bedingungen, die zu stark deaktivierten Li-Verbindungen führen (siehe Abschnitt 4.1.1). Im Falle **3c**, El=Pb, konnte diese Schwierigkeit durch Organoelement/Li-Austausch bei einer Verbindung des Typs G<sub>3</sub>CH **12** umgangen werden: Das bekannte, aus Chloroform und Ph<sub>3</sub>Pb—Li bequem herstellbare Tris(triphenylplumbyl)methan **12c**<sup>[34]</sup>, dessen Ausbeute von 66 auf 91% gesteigert werden konnte<sup>[23h]</sup>, reagiert mit PhLi quantitativ zu **13c**<sup>[35]</sup>, das sich als überraschend stabil erwies (nach 5 h in siedendem THF noch zu 45–50% vorhanden) und aufgrund seiner erstaunlichen Reaktivität<sup>[35]</sup> und Selektivität und seiner austauschbaren Plumbylgruppen vielseitig anwendbar ist (Schema 19, 20): Mit nichtenolisierbaren Aldehyden und Ketonen<sup>[36]</sup> bildet es β-Hydroxy-bis(plumbyl)-Verbindungen (57–81%)<sup>[24m]</sup>, die zu Plumbyl- und Lithio-alkenen abgebaut werden können (siehe Abschnitt 5.1.3). Primäre Alkylhalogenide (sekundäre und tertiäre reagieren nicht) werden in Alkylidenbis(plumbane) (25–96%) umgewandelt<sup>[24m]</sup>, aus denen α-Plumbylalkyllithiumverbindungen hergestellt werden können (siehe Abschnitt 5.1.4).

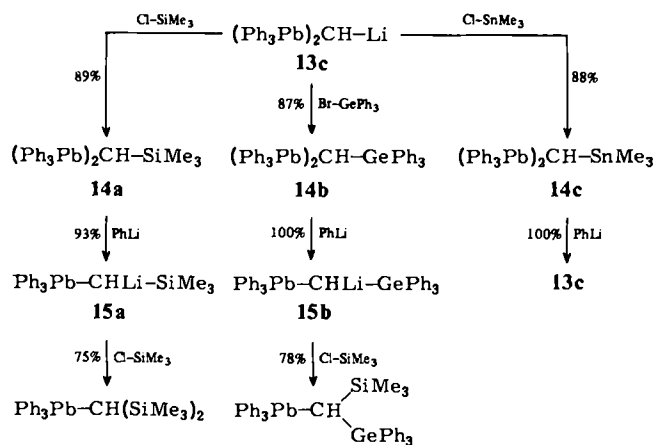
Mit Organoelementhalogeniden reagiert **13c** zu Derivaten **14**, die neben zwei Plumbylgruppen eine weitere Organoelementgruppe enthalten und durch Plumbyl/Li-Austausch zu einer Tochtergeneration von Li-Reagentien **15** mit nur einer Plumbylgruppe abgebaut werden können, die ebenfalls gegen Li austauschbar ist (Beispiele: Schema 20<sup>[24,35]</sup>). Die Reingewinnung der Produkte ist in der Regel



Schema 19 [24m].

einfach, da die Plumbylverbindungen gut kristallisieren. Nachteilig ist, daß der Plumbyl/Li-Austausch gewöhnlich 2 mol PhLi pro mol **14** erfordert, was auch die Anwendung von 2 mol Elektrophil bei Folgereaktionen bedingt.

Die Trimethylstannylverbindung **14c** tauscht bei der Umsetzung mit PhLi ausschließlich die Trimethylstannyl-Gruppe gegen Li aus. Bei der entsprechenden Triphenylverbindung findet dagegen der Austausch aller drei Gruppen in gleichem Maße statt<sup>[24m]</sup>.

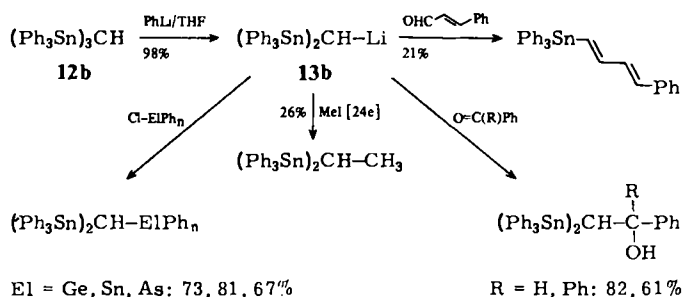


Schema 20. Anwendung von **15a**: Schema 61 [24].

(Ph<sub>3</sub>Pb)<sub>4</sub>C wird durch LiR (R=Me, *n*Bu, Ph) nicht angegriffen<sup>[25c]</sup>.

### 2.3.2. Bis(triphenylstannyl)methyl-lithium

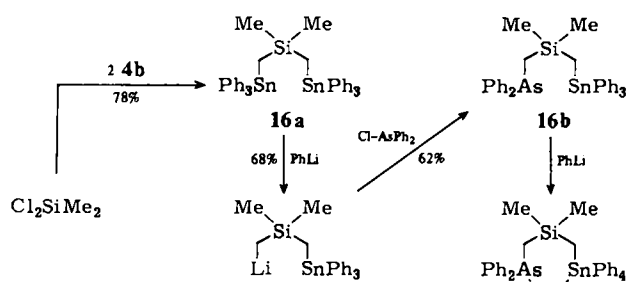
Anders als in der Literatur angegeben<sup>[37]</sup> ist das zu **12c** heteroanaloge Tris(triphenylstannyl)methan **12b** gegenwärtig nur durch eine aufwendige Synthese verfügbar (siehe Abschnitt 4.1.1). Die daraus praktisch quantitativ erhältliche Li-Verbindung **13b** ist ein vielversprechendes Edukt, doch wurden wenige Umsetzungen erprobt (Schema 21)<sup>[23e]</sup>.



Schema 21 [23e].

## 2.4. Verbindungen des Typs G—CH<sub>2</sub>—G'—CH<sub>2</sub>—G

Verbindungen vom Typ 16 wären günstige Edukte für komplexere Moleküle mit Organoelementgruppen, wenn sich die peripheren Gruppen gegen Li austauschen ließen, ohne daß die mittlere Gruppe angegriffen wird. Orientierende Untersuchungen (Schema 22) zeigten jedoch, daß hier die Grenzen rasch erreicht werden. Zwar gelang es relativ gut, 16a zu lithiieren, die Weiterreaktion in präparativ brauchbarer Ausbeute war aber nur mit Ph<sub>2</sub>AsCl möglich, und das Produkt 16b reagierte nicht unter Stannyl/Li-Austausch (praktisch quantitative Rückgewinnung nach Wasserzugabe). Vermutlich ist der resultierende at-Komplex durch die Diphenylarsino-Gruppe so stabilisiert, daß SnPh<sub>4</sub> nicht eliminiert wird<sup>[24e]</sup>.

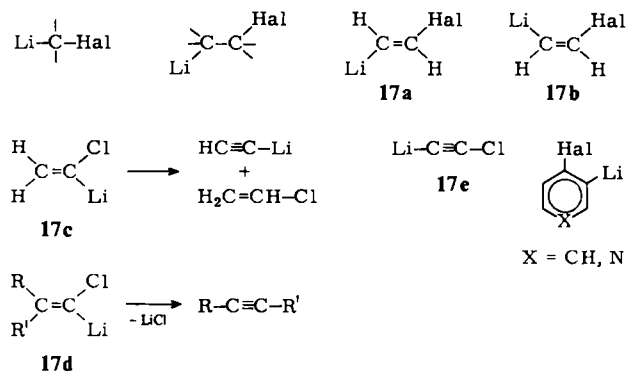


Schema 22 [24e].

## 3. Organoelementgruppen als Halogenäquivalente

### 3.1. Bisherige Anwendungen

Halogensubstituenten sind wichtige funktionelle Gruppen, da sie leicht und oft stereospezifisch gegen andere funktionelle Gruppen sowie gegen C- und Metall-Atome ausgetauscht werden können. Ihrer Anwendung sind aber dadurch Grenzen gesetzt, daß eine negative Ladung in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung zum Halogen stark destabilisierend wirkt. So sind die Gruppen und Verbindungen in Schema 23, wenn überhaupt, nur bei sehr tiefen Temperaturen als Nucleophile anwendbar<sup>[38]</sup>. 17e ist explosiv.

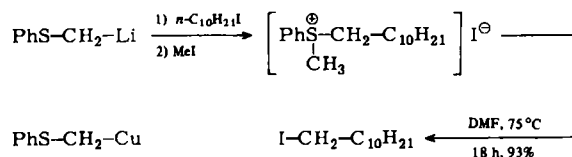


Schema 23.

Es ist daher sinnvoll, Äquivalente für C-gebundene Halogene zu suchen, die eine benachbarte negative Ladung oder Teilladung eher tolerieren.

Corey et al.<sup>[39]</sup> haben als erste für nucleophile Halogenmethylierungen Methyllmetall-Reagentien (Metall = Li, Cu) angewendet, die Organoelementgruppen (= PhS) als

Halogenäquivalente enthalten. Nachteile ihrer Methode (Schema 24) sind lange Reaktionszeiten sowie Beschränkung auf die Einführung von Iod und in der Regel auf Alkylhalogenide als Substrate. Setzt man Phenylthiomethylthium stattdessen mit Aldehyden, Ketonen oder Oxiranen um, so wird bei der „Onium-Spaltung“ mit MeI/NaI die Hydroxygruppe des Produkts nach unseren Beobachtungen<sup>[25a]</sup> teilweise methyliert.



Schema 24 [39]. „Onium-Spaltung“.

Krief et al.<sup>[40]</sup> führten analoge, aber schneller verlaufende Reaktionen mit der Se-Verbindung 4g durch und beschrieben auch indirekte nucleophile  $\alpha$ -Bromalkylierungen mit Se-Reagentien (siehe Abschnitt 3.3.2). Brown et al.<sup>[41]</sup> benutzten bei der indirekten Anti-Markownikow-Anlagerung von HHal an Olefine via Boran-Addition und Halogenolyse ebenfalls eine Organoelementgruppe als Halogenäquivalent. Analoges kann durch Hydrozirconionierung und anschließende Halogenolyse bei 0°C erreicht werden<sup>[42]</sup>.

### 3.2. Organoelement/Halogen-Austausch an C-Atomen

Die Anwendung von Halogenäquivalenten in der organischen Synthese setzt leichte Einführung des Äquivalents und günstigen Austausch gegen Halogen voraus. Sollen Organoelementgruppen als Halogenersatz in carbanionischen Reagentien fungieren, ist außerdem hohe Thermostabilität und Nucleophilie dieser Anionen wünschenswert.

Die Verknüpfung von Organoelementgruppen mit C-Atomen ist in der Regel unproblematisch, da sowohl nucle- als auch elektrophile Einführung möglich ist. Außerdem lassen sich bei Anwendung geeigneter Organoelementgruppen (siehe Abschnitt 2.2.2; 2.3.1; 3.3.1–3.3.3) Carbanionen zufriedenstellender Stabilität und Nucleophilie erzeugen.

Schwierigkeiten treten aber beim Austausch der Organoelementgruppen gegen Halogene auf.

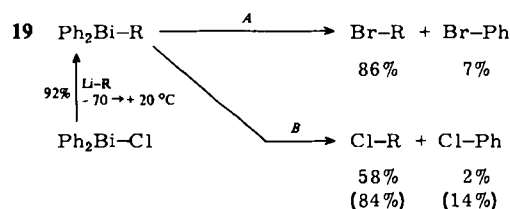
#### 3.2.1. Alkylgebundene Organoelementgruppen

Da Halogene an sp<sup>3</sup>-C-Atomen im allgemeinen weit vielseitiger anwendbar sind als solche an sp<sup>2</sup>- oder sp-C-Atomen, besteht hauptsächlich Bedarf an Äquivalenten für alkylgebundenes Halogen. Bei hierfür in Betracht kommenden Organoelementgruppen ist der Austausch gegen Halogen am schwierigsten, wenn die Gruppe an einem primären sp<sup>3</sup>-C-Atom haftet.

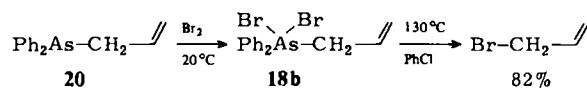
Auf die Nachteile der von Corey<sup>[39]</sup> und Krief<sup>[40]</sup> benutzten „Onium-Spaltung“ wurde in Abschnitt 3.1 hingewiesen. Günstiger dürfte meist die „Halogenolyse“ mit Halogen oder SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sein (Beispiel: Schema 26). Wie bei der „Onium-Spaltung“ ist dazu ein Element mit freiem Elektronenpaar erforderlich. Der elektrophile Angriff des Halogens führt in diesen Fällen zu Dihalogeniden wie 18a

A) 
$$\begin{array}{l} \text{Alk-AsPh}_2 \xrightarrow[\approx 20^\circ\text{C}]{\text{Br}_2} \text{Alk-As}(\text{Ph})_2 \xrightarrow{110-130^\circ\text{C}} \text{Br-Alk} \\ \text{Alk-SnPh}_3 \xrightarrow{\text{Br}_2} \left[ \text{Alk-Sn}(\text{Ph})_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4^+ \text{Br} \right] \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br-Ph} \end{array}$$

Alkyldiphenylbismutane wie **19** und damit auch deren Halogenolyse waren bisher unbekannt. Wir synthetisierten sie nach Schema 26 – der Trick ist die Anwendung von Alkyllithium- bei tiefer anstelle von Grignard-Verbindungen bei höherer Temperatur<sup>[43a]</sup> – und fanden, daß Bromo- und Chlorolyse bereits unterhalb 0°C ablaufen (Schema 26).



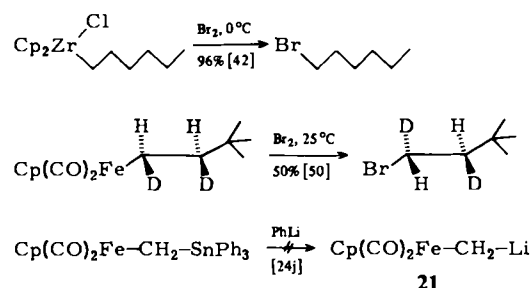
Bei der Bromolyse von Allyldiphenylarsan **20** mit Brom im Molverhältnis 1 : 1 bleibt die CC-Doppelbindung intakt (Schema 27), während der Austausch beim Cyclopropyldiphenylarsan von Ringöffnung begleitet ist<sup>[4, 23]</sup>.



Der Organoelement/Halogen-Austausch durch Halogenolyse an sekundären und tertiären  $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atomen ist unproblematisch. Die an primären C-Atomen in dieser Hinsicht ungünstigen Gruppen PhSe und PhTe können bereits bei Raumtemperatur in mittleren bis guten Ausbeuten gegen Brom ausgetauscht werden; dagegen versagt die „Onium-Spaltung“<sup>[40]</sup>. Bei Anwendung von  $\text{Ph}_2\text{As}$  ist die Halogenolyse mit  $\text{Br}_2$  oder  $\text{I}_2$  praktisch quantitativ, erfordert aber  $110\text{--}130^\circ\text{C}$ .

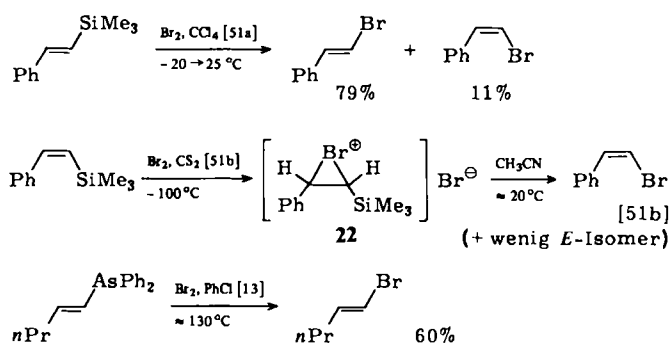
G	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br		<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> I	
	<i>T</i> [°C]	Ausb. [%]	<i>T</i> [°C]	Ausb. [%]
Ph <sub>7</sub> As	130	86 [46, 47]	20	< 3 [25a]
Ph <sub>7</sub> Sb	220	65 [24h, 25b]	20	41 [25b] [a]
Ph <sub>7</sub> Bi	− 10	84 [24n, 18]		
PhS			80	93 [39]
PhSe	80	44 [23a, 46]	80	80 [40]
PhTe	80	27 [24a]	66	77 [24a]

Ähnlich leicht wie  $\text{Ph}_2\text{Bi}$  können Organoübergangsmetallgruppen durch Halogene von Alkylresten abgespalten werden (Beispiele: Schema 28). Die Möglichkeiten zur Anwendung solcher Gruppen als Halogenäquivalente sind aber sehr beschränkt, da die Synthese reaktiver Carbanionen mit Organoübergangsmetallgruppen bisher nicht gelungen ist. So schlug z. B. die Synthese von **21** fehl<sup>[24j]</sup>.





eine Vinylgruppe oder ein nucleophiles Aren sind sie dagegen sehr vorteilhaft: Bei 1-Alkenylsilanen erfolgt der  $\text{Me}_3\text{Si}/\text{Br}$ -Austausch bereits bei Raumtemperatur spezifisch unter Lösung der  $\text{sp}^2$ -C-Si-Bindung und unter Retention, wobei intermediär Bromonium-Ionen, z. B. **22**, auftreten (Schema 29)<sup>[51]</sup>. Noch leichter als Silyl- werden Stannylgruppen gegen Brom ausgetauscht (Schema 40)<sup>[13, 52]</sup>.



Schema 29.

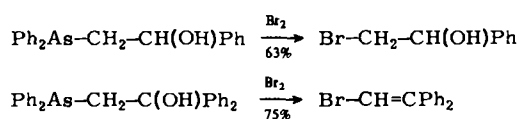
Wir fanden, daß auch die vinylgebundenen Gruppen  $\text{PhSe}$  und  $\text{Ph}_2\text{As}$  durch  $\text{Br}_2$  mit hoher Ausbeute ausgetauscht werden, ohne daß die Doppelbindung angegriffen wird. Im Gegensatz zum  $\text{Ph}_2\text{As}/\text{Br}$ -Austausch (Schema 29, 41, 42)<sup>[13, 23b]</sup> erfolgt der  $\text{PhSe}/\text{Br}$ -Austausch (Schema 38) bereits bei 20 °C<sup>[4, 47b]</sup>.

### 3.3. Nucleophile Reagentien mit Halogenäquivalentgruppen

#### 3.3.1. Indirekte nucleophile Halogenmethylierung

**Diphenylarsinomethylithium 4d**: Nucleophile Halogenmethylierungen von Alkylhalogeniden erforderten früher den vierstufigen Prozeß  $\text{Alk-Hal} \rightarrow \text{Alk-CN} \rightarrow \text{Alk-CO}_2\text{H} \rightarrow \text{Alk-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{Alk-CH}_2\text{-Hal}$ . Mit Organoelementgruppen als Halogenäquivalenten wird man heute eher nach  $\text{Alk-Hal} \rightarrow \text{Alk-CH}_2\text{G} \rightarrow \text{Alk-CH}_2\text{-Hal}$  verfahren. Außer den schon länger bekannten Reagentien  $\text{PhSCH}_2\text{Li}$  und  $\text{PhSCH}_2\text{Cu}$  (Schema 24) und **4g**, deren Nachteile in Abschnitt 3.1 erwähnt wurden, eignet sich hierfür besonders das As-Reagens **4d**. Das Bi-Analogon **4f** ist weniger vorteilhaft, da es mit Elektrophilen schwer trennbare Gemische ergibt (bisher wurde nur aus Benzophenon ein reines Produkt erhalten), während bei Anwendung des analogen Sb-Reagens **4e** (oder der analogen Cu(I)-Verbindung) der Organoelement/Halogen-Austausch relativ ungünstig ist (siehe Tabelle 4).

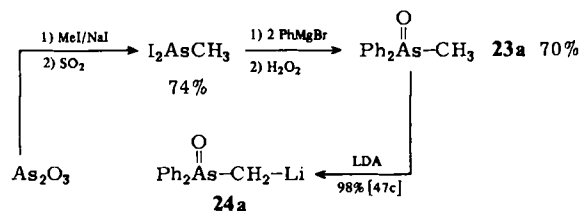
Da **4d** mit Aldehyden und Ketonen bzw. Oxiranen  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Hydroxyalkylarsane (Ausbeuten: 53–94%) ergibt, sei erwähnt, daß beim Diphenylarsino/Brom-Austausch eine  $\gamma$ -Hydroxygruppe wenig stört, während eine  $\beta$ -Hydroxygruppe die Halogenidausbeute manchmal deutlich reduziert oder in besonderen Fällen zur Wasserabspaltung führt (Schema 30). Wenn die Wasserabspaltung bei der Halogenolyse stört, kann es nützlich sein, die Hydroxygruppe vorher mit Acetylchlorid zu verestern<sup>[24g]</sup>.



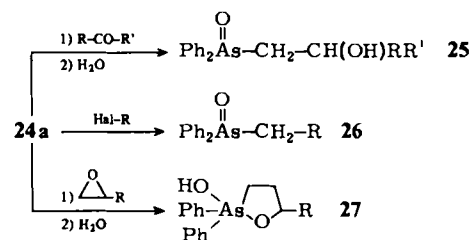
Schema 30 [44, 45, 47a].

Für Reaktionen mit Aldehyden, Ketonen und Oxiranen kann **4d** durch Iod/Li-Austausch hergestellt werden (Tabelle 2). Für Umsetzungen mit Alkylhalogeniden ist dagegen die unökonomische Synthese (hoher  $n\text{BuLi}$ -Überschuß notwendig) durch Organoelement/Li-Austausch nach Schema 9, die zu reaktiverem **4d** führt (Tabelle 1), erforderlich.

**Diphenylarsinoylmethylithium 24a**: Eine Alternative zu **4d** ist das reaktivere und etwas bequemer zugängliche Arsanoxid-Derivat **24a**<sup>[44, 45, 47c]</sup> (Schema 31; Vermeidung des flüchtigen, giftigen Zwischenprodukts  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$  sowie der im Schema 11 formulierten Tieftemperatursynthese), das mit Elektrophilen nach Schema 32 reagiert.



Schema 31.



Schema 32.

Tabelle 5. Umsetzung von **24a** mit Elektrophilen in THF bei  $-40 \rightarrow +20$  °C im Molverhältnis 1 : 1 nach Schema 32.

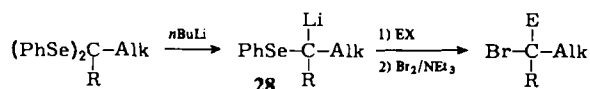
Elektrophil	R	Produkt	R'	Ausb. [%]
Butyraldehyd	<b>25a</b>	H	<i>n</i> Pr	60 [47a]
Benzaldehyd	<b>25b</b>	H	Ph	82 [47a]
Cyclohexanon	<b>25c</b>	$-(\text{CH}_2)_6-$	Ph	53 [47a]
Benzophenon	<b>25d</b>	Ph	Ph	81 [47a]
Ethylbromid	<b>26a</b>	Et		56 [24h]
<i>n</i> -Propylbromid	<b>26b</b>	<i>n</i> Pr		69 [24h]
<i>n</i> -Butylbromid	<b>26c</b>	<i>n</i> Bu		72 [47a]
Allylbromid	<b>26d</b>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$		70 [47a]
Benzylbromid	<b>26e</b>	$\text{CH}_2-\text{Ph}$		72 [24h]
Oxiran	<b>27a</b>	H		74 [24g]
Methyloxiran	<b>27b</b>	Me		68 [24g]
Ethyloxiran	<b>27c</b>	Et		70 [24g]

Der Hauptvorteil von **24a** ist seine stark acidifizierende Diphenylarsinoylgruppe, die das Anknüpfen von insgesamt drei Resten in  $\alpha$ -Stellung ermöglicht (siehe Abschnitt 3.3.2). Der Nachteil, daß nach der CC-Verknüpfung eine  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion nötig ist, fällt wenig ins Gewicht, da die Reduktion quantitativ verläuft und mit der CC-Verknüpfung im Eintopfverfahren kombiniert werden kann.

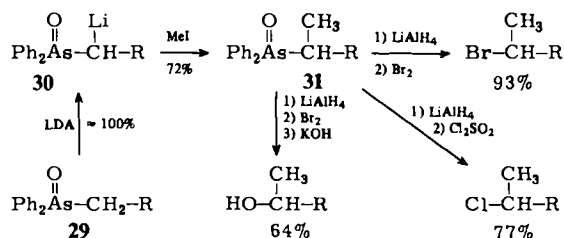
Bei Reaktionen mit Carbonylverbindungen und Oxiranen führt das Arsinoyl-Reagens **24a** nicht zu besseren Ausbeuten (Tabelle 5) als das Arsin-Reagens **4d**. Dagegen sind die Ausbeuten bei Umsetzungen mit Alkylhalogeniden wesentlich besser (Tabelle 5), sofern für die Herstel-

**24a** reagiert mit 1. Oxiranen und 2. Wasser nicht zu  $\gamma$ -Hydroxyalkyl-arsanoxiden, sondern zu 2-Hydroxy-1,2 $\lambda^5$ -oxarsolanen **27**<sup>[24g]</sup>, die jedoch von  $\text{LiAlH}_4$  glatt zu  $\gamma$ -Hydroxyalkylarsanen, d. h. der Halogenolyse gut zugänglichen Verbindungen, reduziert werden (vgl. Schema 36).

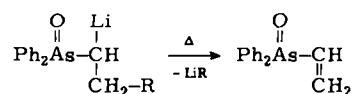
Krief et al.<sup>[40, 53]</sup> verwendeten zur Einführung von  $\alpha$ -Bromalkylgruppen in Elektrophile (Schema 33) die Reagentien **28**, die durch PhSe/Li-Austausch erhältlich sind (vgl. z. B. Schema 18).



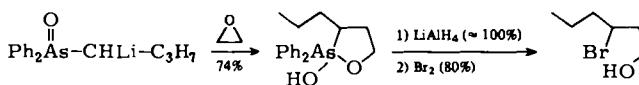
Bei unserer Methode (Beispiel: Schema 34) werden dagegen  $\alpha$ -Lithioalkyl-arsanoxido, z. B. **30**, benutzt, die auch durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation und Lithiierung nach der Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$  mit Carbanionen oder von  $\text{Ph}_2\text{AsLi}$  mit Alkylhalogeniden gut zugänglich sind. Die Halogenolyse kann im Eintopfverfahren mit einer nucleophilen Substitution kombiniert werden, wobei unmittelbar Hydroxyverbindungen oder Thioether entstehen<sup>[24h, 54]</sup>. Die  $\alpha$ -Lithioalkylarsanoxido bieten somit mannigfache Möglichkeiten zur Synthese funktionalisierter Kohlenwasserstoffe. – Auch sekundäre Alkylarsanoxido, z. B. **31**, können mit LDA lithiiert werden; die Weiterreaktion mit Elektrophilen ist aber schwieriger als bei Verbindungen des Typs **30**.



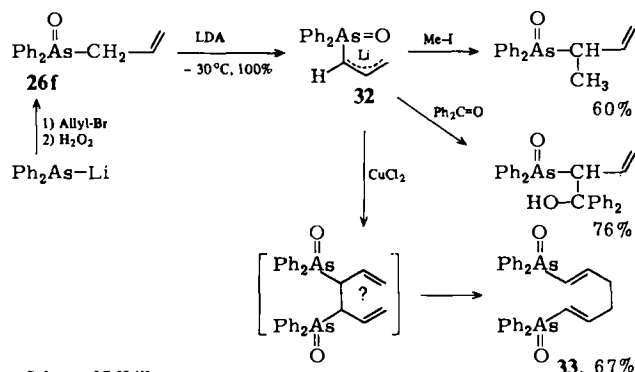
Aufgrund ihrer hohen Thermostabilität (Gegensatz zu entsprechenden Selenoxiden, die bereits unterhalb 20°C zerfallen<sup>[55]</sup>) und Neigung zur Kristallisation lassen sich die als Vor- oder Zwischenstufen benötigten Alkylarsanoxide, z. B. **29**, einfach isolieren. Auch deren  $\alpha$ -Lithierungsprodukte sind meist thermisch so stabil, daß bei Umsetzungen mit Elektrophilen erhitzt werden kann. Ausnahmen sind die in Schema 35 aufgeführten und ähnliche Verbindungen: Sie fragmentieren durch LiR-Eliminierung<sup>[24h, 56]</sup>.



Wie **24a** reagieren auch die  $\alpha$ -Lithioalkylarsanoxide mit Oxiranen zu 2-Hydroxy-1,2 $\lambda^5$ -oxarsolanen, die leicht zu offenkettigen Bromiden abgebaut werden können<sup>[24g]</sup> (Schema 36).



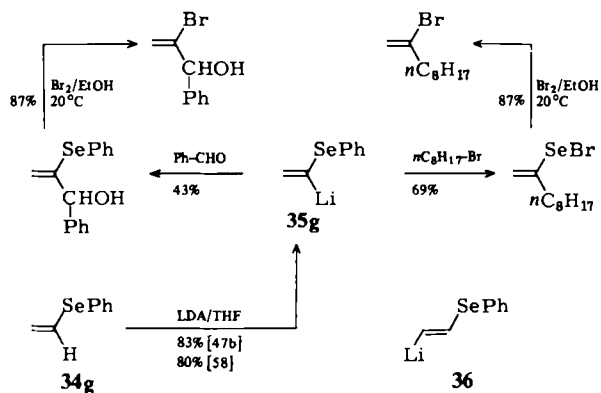
Von den hergestellten speziellen  $\alpha$ -Lithioalkyldiphenylarsanoxiden<sup>[4]</sup> verdient die Allylverbindung **32** Erwähnung. Da sie mit Elektrophilen – in Analogie zu Allyllithiumverbindungen mit Sulfinyl-, Sulfonyl- oder Phosphonatgruppe<sup>[57]</sup> – ausschließlich in  $\alpha$ -Stellung reagiert (Schema 37) und beim Diphenylarsino/Brom-Austausch am Allyldiphenylarsan **20** die CC-Doppelbindung erhalten bleibt (Schema 27), ist **32** voraussichtlich zur indirekten nucleophilen Einführung von  $\alpha$ -Halogenallylgruppen in Elektrophile geeignet. Erwähnenswert ist auch die oxidative Kupplung von **32** in guter Ausbeute zu **33**, einem Dien mit zwei Halogenäquivalent-Substituenten. Bei der Synthese von **26f** nach Schema 37 empfiehlt es sich, das primär erzeugte, sehr instabile Allyldiphenylarsan **20** sofort mit 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu oxidieren<sup>[241]</sup>.



### 3.3.3. Indirekte nucleophile $\alpha$ - und $\beta$ -Halogenvinylierung

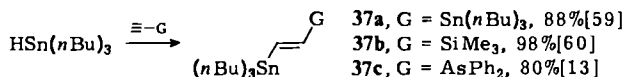
Die thermische Instabilität von **17c** und **17d**<sup>[38]</sup> (Schema 23) verringert den Wert dieser Reagentien für Synthesen beträchtlich. Ein Ersatz für **17c** ist 1-Phenylselenovinyl-lithium **35g**: Nach unabhängigen Befunden von *Krief et al.*<sup>[58]</sup> und uns<sup>[4, 47b]</sup> ermöglicht die elektronenanziehende Phenylselenogruppe von **34g** den H/Li-Austausch zum ausreichend thermostabilen und nucleophilen Reagens **35g**. Außerdem verläuft nach unseren Befunden<sup>[4, 47b]</sup> an den Produkten der Umsetzung von **35g** mit Elektrophilen (Beispiele: Schema 38) der Phenylseleno/Br-Austausch in Ether oder Chlorbenzol bereits bei Raumtemperatur recht glatt, auch wenn sich in  $\beta$ -Stellung zur Phenylseleno- eine Hydroxygruppe befindet. **35g** ist daher ein günstiges Reagens für die indirekte nucleophile  $\alpha$ -Halogenvinylierung.

Bei Anwendung von **35g** ist zu beachten, daß es – besonders in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)<sup>[58]</sup> – zur Eliminierung von PhSeLi neigt. Ein geringer HMPT-Gehalt ist aber für die Umsetzung mit Alkylhalogeniden vorteilhaft<sup>[58]</sup>. – Das Tellur-Analogon **35h** (siehe Abschnitt 4.1.3) ist wegen schlechterer Zugänglichkeit und geringerer Nucleophilie keine Alternative.

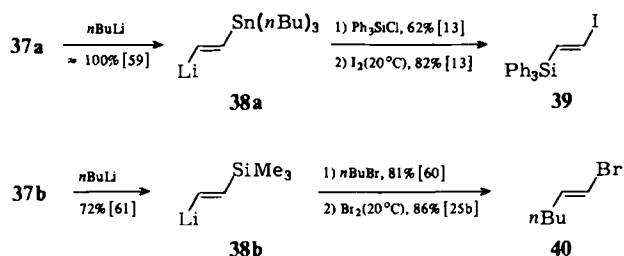


Schema 38 [4, 47b].

Größer als bei *geminaler* Stellung ist die Thermolabilität, wenn Halogen und Lithium wie in **17a** und **17b** *vicinal* an einer CC-Doppelbindung haften (Schema 23). Während ein Organoelement-Ersatzreagens für *cis*-Verbindungen des Typs **17b** unseres Wissens nicht bekannt ist, gibt es Äquivalente für die *trans*-Verbindung **17a**: Anders als die extrem instabile Se-Verbindung **36**<sup>[25a]</sup> eignen sich in dieser Hinsicht die von Corey et al.<sup>[59]</sup> bzw. Cunico et al.<sup>[60]</sup> zu anderem Zweck synthetisierten Li-Verbindungen **38a** und **38b**, wie die Synthese der Halogenide **39** bzw. **40** zeigt (Schema 39 und 40). Das Sn-Reagens **38a** ist allerdings kaum empfehlenswert, da es äußerst schwierig ist, das gewünschte Produkt von stets gebildetem Tetrabutylzinn und anderen Nebenprodukten abzutrennen.

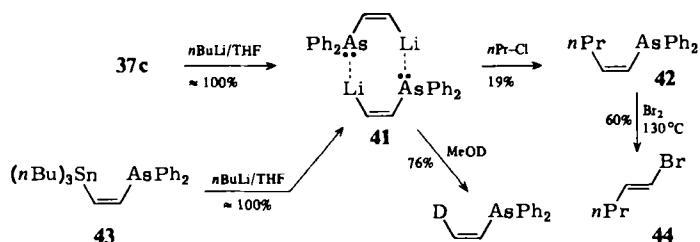


Schema 39.



Schema 40.

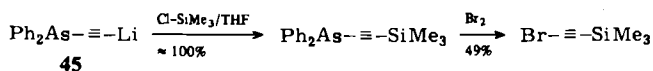
Bei dem von uns synthetisierten As-Reagens **41** ist die *Z*-Konfiguration vermutlich durch die formulierte Komplexierung stabilisiert (Schema 41). Bedauerlicherweise erfordert der Ph<sub>2</sub>As/Br-Austausch so scharfe Bedingungen, daß dabei Konfigurationsumkehr eintritt<sup>[62]</sup>. – Die Edukte für **41** sind durch Hydrostannierung nach Schema 39 zugänglich, wobei neben **37c** zu  $\approx 10\%$  das *Z*-Isomer **43** entsteht.



Schema 41 [13].

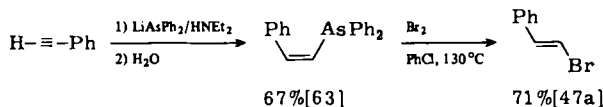
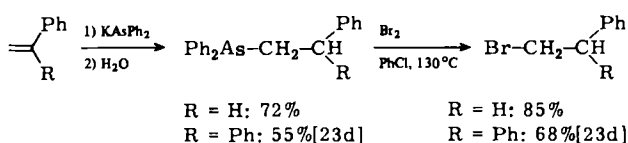
### 3.3.4. Indirekte nucleophile Halogenethinylierung

Solche Umwandlungen sind noch kaum untersucht. Auch hierfür eignet sich ein As-Reagens, nämlich **45**; es ist durch H/Li- oder Ph<sub>2</sub>As/Li-Austausch (Schema 6) bequem zugänglich. Daß die Diphenylarsino- und nicht die Trimethylsilylgruppe des Zwischenprodukts gegen Brom ausgetauscht wird, überrascht.



### 3.3.5. Stark nucleophile Äquivalente für Hal<sup>⊖</sup>

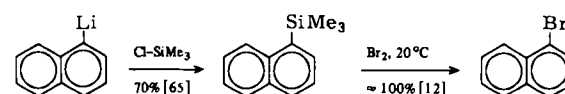
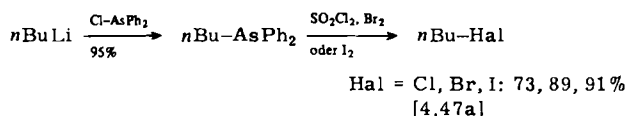
Wenn bei synthetischen Operationen Halogenid-Ionen extrem hoher Nucleophilie wünschenswert sind, empfiehlt sich die Umsetzung mit Ph<sub>2</sub>As<sup>⊖</sup> (Ph<sub>2</sub>As–Cl oder Ph<sub>2</sub>As–AsPh<sub>2</sub> + Li, Na, K) oder PhSe<sup>⊖</sup> (PhSe–SePh + NaBH<sub>4</sub>) mit anschließendem Organoelement/Halogen-Austausch. Hierbei hat das Diphenylarsenid-Ion im allgemeinen die höhere Nucleophilie. Wird bei einer solchen Umsetzung die Organoelementgruppe mit einem *primären* C-Atom verknüpft, dürfte Ph<sub>2</sub>As<sup>⊖</sup> in der Regel auch deshalb günstiger sein als PhSe<sup>⊖</sup>, weil die Ausbeute beim Organoelement/Halogen-Austausch besser ist (siehe Tabelle 4). Schema 42 zeigt Anwendungsbeispiele.



Schema 42.

### 3.4. Elektrophile Reagentien mit Halogenäquivalentgruppen

Bei Versuchen zur Halogenierung von Carbanionen mit Halogenen ist CC-Verknüpfung durch oxidative Kupplung nicht selten die Hauptreaktion. Bessere Ergebnisse werden in der Regel mit CCl<sub>4</sub> oder CBr<sub>4</sub> erzielt<sup>[64]</sup>. Eine günstige Alternative ist die Arsanierung mit Chlor(diphenyl)arsan gefolgt vom Diphenylarsino/Halogen-Austausch, wenn das Li-Atom an einem sp<sup>3</sup>-C-Atom haftet. Bei Alkenyl- und Aryllithiumverbindungen ist die Silylierung mit Trimethylchlorsilan mit anschließendem Trimethyl/Halogen-Austausch vorteilhafter (Beispiele: Schema 43).



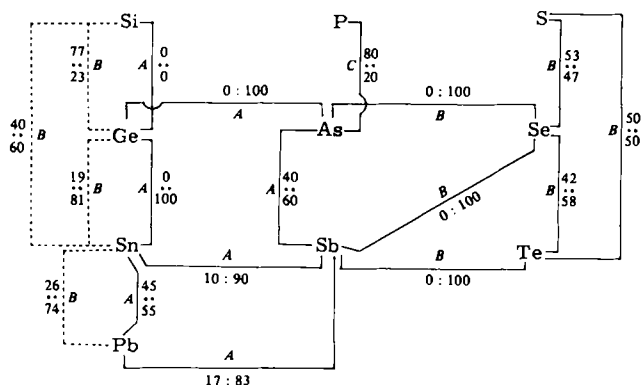
Schema 43.

Organoelement-Ersatzreagentien für Vinylhalogenide werden im Abschnitt 4.2.1 erwähnt.



wurden diese Gruppen mit der deutlich acidifizierenden Phenylthio-Gruppe zu **10g** bzw. **10h** kombiniert. Die Ergebnisse von Konkurrenzversuchen mit diesen Verbindungen<sup>[24j]</sup> (Beispiel: Schema 46 B) sind im Schema 47 neben den gestrichelten Klammern angegeben. Die Lithiierungsgrade wurden durch Deuteriolyse mit D<sub>2</sub>O und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der Produkte ermittelt.

Aus den ermittelten Molverhältnissen der Lithiierungsprodukte wird geschlossen, daß die Elemente der 4. Reihe (Sn, Sb, Te) stärker acidifizieren als die homologen Elemente der 3. Reihe (Ge, As, Se) und ähnlich stark wie die homologen Elemente der 2. Reihe. Außerdem zeigte sich eine deutliche Zunahme der acidifizierenden Wirkung beim Übergang vom 4.-Reihe-Element Sn zum 5.-Reihe-Element Pb sowie – erwartungsgemäß – beim Übergang 4.→5.→6. Gruppe. – Da sich die Molverhältnisse der Lithiierungsprodukte bei Langzeitversuchen nicht änderten, handelt es sich um thermodynamische Acidität.



Schema 47. Erläuterungen siehe Text. Lithiierungsbedingungen: A wie im Schema 46 A [24], 24n; B wie im Schema 46 B [24a, 24j]; C *n*-BuLi + 2 TMEDA, THF, 20 °C, 0,5 h [24g].

Da Bis(trimethylsilyl)methan **3k** von *n*BuLi + HMPT in hohem Maße an der Methylengruppe lithiiert wird<sup>[68a]</sup>, während alle Lithiierungsversuche an der analogen Hexaphenylverbindung **3l**<sup>[24n]</sup> scheiterten, schienen Phenyl- im Vergleich zu Methylgruppen die acidifizierende Wirkung des Elements zu verringern<sup>[4]</sup>. Einzel- und Konkurrenzversuche vorwiegend an Verbindungen **10**, in denen die zu prüfende Gruppe mit einer Phenylthio- oder -selenogruppe kombiniert ist, zeigten später das Umgekehrte (Beispiele: Tabelle 7).



Tabelle 7. Konkurrierende Lithiierung von G—CH<sub>2</sub>—G' **10** zur Ermittlung des Einflusses von Liganden auf die acidifizierende Wirkung von Hauptgruppenelementen.

Substrate		Ausb. G—CHLi—G'	
		rel.	abs. [%]
Me <sub>3</sub> Si—CH <sub>2</sub> —SPh/Ph <sub>3</sub> Si—CH <sub>2</sub> —SPh	[a]	6 : 94	80 [47a]
Me <sub>3</sub> Si—CH <sub>2</sub> —SePh/Ph <sub>3</sub> Si—CH <sub>2</sub> —SePh	[b]	23 : 77	53 [24j]
Me <sub>3</sub> Ge—CH <sub>2</sub> —SPh/Ph <sub>3</sub> Ge—CH <sub>2</sub> —SPh	[a]	12 : 88	≈ 100 [24j]
Me <sub>3</sub> Ge—CH <sub>2</sub> —SePh/Ph <sub>3</sub> Ge—CH <sub>2</sub> —SePh	[b]	0 : 100	56 [24j]

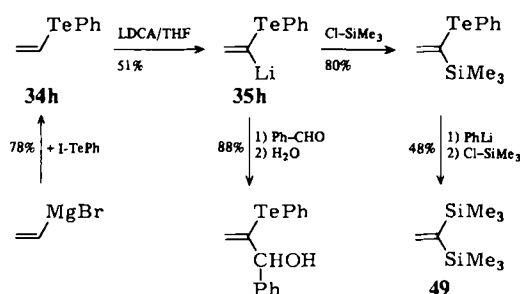
[a] LDA, THF, –50 → –10 °C, 2,5 h; [b] LDCA/HMPT (1 : 1), Ether/THF (3.5 : 1), 20 °C, 2 h.

Das Scheitern der Lithiierungsversuche an **3l** ist demnach nur so zu erklären: Wegen der geringen Bindungslänge C—Si von ≈ 1.93 Å (entsprechende Bindung zu Ge, Sn, Pb: ≈ 1.98, 2.18, ≈ 2.29 Å)<sup>[69]</sup> ist die Methylengruppe von **3l** sterisch so stark abgeschirmt, daß anders als bei der entsprechenden Sn- oder Pb-Verbindung (siehe Abschnitt 4.1.1) oder bei **3k** Lithiierungsreagentien nicht angreifen können.

#### 4.1.3. H/Li-Austausch an Phenyltelluroethen

Da die Gruppe PhTe in der acidifizierenden Wirkung die Gruppe PhSe eher übertrifft als ihr nachsteht<sup>[24a]</sup> (Schema 47) und Phenylselenoethen **34g** dem H/Li-Austausch zugänglich ist (siehe Abschnitt 3.3.3), interessierte uns, ob dies auch für Phenyltelluroethen **34h** gilt. Die Frage war auch hier, ob sich der Organoelement/Li-Austausch zugunsten des H/Li-Austausches zurückdrängen läßt.

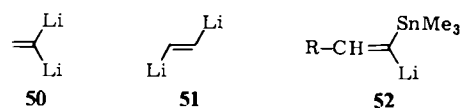
Während bei Einwirkung von *n*BuLi auf das erstmals hergestellte **34h** (Schema 48) α-Lithio(phenyltelluro)ethen **35h** nur zu ≈ 10% entstand – die Hauptreaktion ist erwartungsgemäß der Organoelement/Li-Austausch – erhöhte sich die Ausbeute bei Anwendung der sperrigen Basen Lithiumdicyclohexylamid (LDCA) oder Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid in THF bei –70 °C auf ≈ 50%. Eine weitere Ausbeutesteigerung war nicht möglich<sup>[24a]</sup>.



Schema 48 [24a, 47a].

Angesichts der für Organotellurverbindungen sehr guten Ausbeuten bei der Umsetzung von **35h** mit Benzaldehyd oder Trimethylchlorsilan (Schema 48) überraschte das Ausbleiben der Reaktion mit Allylbromid oder 1-Iodpropan.

Die aus **35h** und Elektrophilen synthetisierten und noch zu erwartenden Produkte enthalten die gegen Li leicht austauschbare Phenyltellurogruppe, so daß die Vinylgruppe mit einem zweiten Elektrophil, z. B. zu **49**, verknüpft werden kann<sup>[68b]</sup>. **35h** kann daher als Äquivalent für 1,1-Dilithioethen **50** gelten, wie **38a**<sup>[59]</sup> (Schema 40) als Äquiva-



lent für *E*-1,2-Dilithioethen **51**. – Äquivalentreagentien für 2-substituierte 1,1-Dilithioethene sind die kürzlich be-

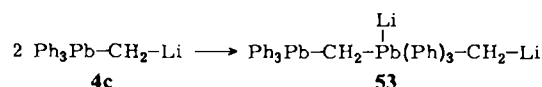
schriebenen, durch Stannyll/Li-Austausch zugänglichen Verbindungen **52**<sup>[70]</sup>.

#### 4.1.4. Was verursacht die Stabilisierung von Carbanionen durch schwere Hauptgruppenelemente?

Diese Stabilisierung von Carbanionen ist durch die geschilderten Austauschreaktionen (Organoelement/Li-, Halogen/Li-, H/Li-Austausch) bewiesen. Die Frage nach der Ursache ist gegenwärtig nicht definitiv zu beantworten: Nach ab-initio-Rechnungen an Anionen  $\text{REl}-\text{CH}_2^\ominus$  ( $\text{El}=\text{S}, \text{Se}$ ) beruht die Stabilisierung von Carbanionen durch Thio- oder Selenogruppen auf der Polarisierbarkeit von S und Se sowie einem stereoelektronischen Effekt<sup>[71]</sup>. Spielt die Polarisierbarkeit tatsächlich eine wesentliche Rolle, so läßt sich die Stabilisierung durch die „weichen“ Elemente der 4. und 5. Reihe gut verstehen.

Die relativ hohe Acidität von C—H-Bindungen in  $\alpha$ -Stellung zu Si, P, S, Elementen der 2. Reihe, wird auch heute noch meist mit (p→d) $\pi$ -Orbitalüberlappung in den jeweiligen Anionen erklärt. Eine entsprechende Überlappung ist bei einem Element der 4. oder 5. Reihe wegen der deutlich längeren C—El-Bindung unwahrscheinlich. Daß lange pd-Hybridorbitale der Elemente der 4. und 5. Reihe beteiligt sind, wie sie zur Erklärung des starken Ringstromeffekts von Arsa- und Stibabenzol diskutiert wurden<sup>[72]</sup>, ist jedoch auch hier erwägenswert.

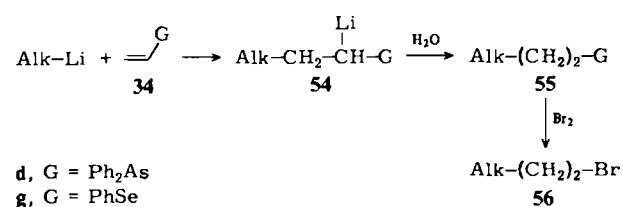
Möglich wäre auch, daß Alkyl lithiumverbindungen, die in  $\alpha$ -Stellung ein schweres Hauptgruppenelement enthalten, besonders stabile Aggregate bilden und dadurch thermodynamisch begünstigt sind. Hierbei kommt in erster Linie die Bildung von at-Komplexen, z. B. **53**, in Betracht, sofern das Heteroatom kein freies Elektronenpaar aufweist.



## 4.2. Nucleophile Addition und Cycloaddition an organoelementsubstituierte Ethene

### 4.2.1. Kettenverlängerung von Carbanionen

Es war bekannt, daß  $\text{R}_n\text{El}$ -substituierte Ethene **34**,  $\text{El}=\text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Ge}$ , an der CC-Doppelbindung Alkyl lithiumverbindungen addieren<sup>[73]</sup>, was auf der elektronenanziehenden Wirkung dieser Elemente beruht. Da As und Se ebenfalls einen Elektronenzug ausüben (vgl. Abschnitt 4.1.2) und die alkylgebundenen Gruppen  $\text{Ph}_2\text{As}$  und  $\text{PhSe}$  günstige Halogenäquivalente sind (siehe Abschnitt 3.2.1), prüften wir, ob die in Schema 49 formulierte Kettenverlängerung von Carbanionen mit Diphenylarsano- **34d** und Phenylselenoethen **34g** verwirklicht werden kann, und fanden die Erwartungen bestätigt<sup>[46]</sup>.



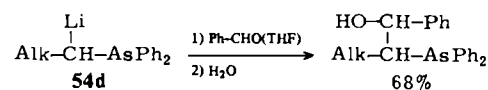
Schema 49. Ausbeuten: Tabelle 8.

Tabelle 8. Synthese von **55** und **56** aus **34** und Alkyl lithiumverbindungen (Molverhältnis 1 : 1) nach Schema 49. Ausbeuten bez. auf  $\text{Alk}-\text{Li}$ .

Alk	G	Ausb. [%]		G	Ausb. [%]	
		<b>55</b>	<b>56</b>		<b>55</b>	<b>56</b>
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{Ph}_2\text{As}$	37 [a]		$\text{PhSe}$		
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	[24o]	95 [a]	82	[23a]	72 [b]	32
$s\text{-C}_4\text{H}_9$		71 [b]	84		25 [b]	28
$t\text{-C}_4\text{H}_9$		57 [b]			25 [b]	

Diphenylarsinoethen **34d** ergab bei Addition und Halogenolyse (siehe Abschnitt 3.2.1) jeweils bessere Ausbeuten als Phenylselenoethen **34g** (Tabelle 8). Die Benachteiligung von **34g** bei der Addition dürfte darauf zurückgehen, daß mit der Addition die  $\alpha$ -Lithiierung zu **55g** (siehe Abschnitt 3.3.3) und der Phenyl/Alkyl-Austausch zu Alkylselenoethen konkurrieren<sup>[58]</sup>. – Durch die im Schema 49 formulierten Reaktionen erweist sich **34d** als Äquivalent für Vinylhalogenide, die wegen Polymerisation keine carbanionischen Verbindungen addieren können.

Durch die Reaktion von **34d** (Schema 49) sind erstmals  $\alpha$ -lithiierte Alkyldiphenylarsane **54d** zugänglich geworden. Mit diesen lassen sich wie mit Diphenylarsinomethyl lithium **4d** (siehe Abschnitt 3.3.1)  $\alpha$ -Arsino- und damit  $\alpha$ -Halogenalkylgruppen (siehe Abschnitt 3.3.2) in Elektrophile einführen (Beispiel: Schema 50). – Auch mit Se-Derivaten **54g** wurden Elektrophile umgesetzt<sup>[58]</sup>.



Schema 50 [24o]. Alk =  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ .

$\text{R}_n\text{El}$ -substituierte Ethene **34** mit den Elementen Sn, Sb, Te, Pb, Bi der 4. und 5. Reihe reagieren nach unseren Beobachtungen nicht nach Schema 49, was hauptsächlich auf Organoelement/Li-Austausch beruhen dürfte. Es gibt also eine klare Grenze zwischen geeigneten Elementen (umgrenzter Bereich im Schema 51) im betrachteten Sinn und ungeeigneten. Für Cycloadditionen (Abschnitt 4.2.2) gilt Gleiches.

Si	P	S
Ge	As	Se
Sn	Sb	Te
Pb	Bi	

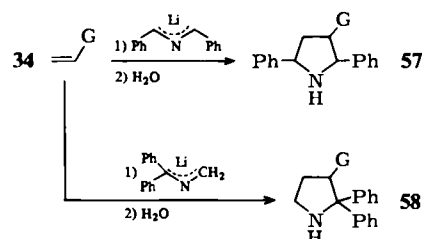
Schema 51. Die umrahmte Gruppe von Elementen kann nach Schema 49 reagieren.

### 4.2.2. Organoelementgruppen als entfernbare Hilfsgruppen bei 1,3-Anionischen Cycloadditionen

Der Anwendungsbereich des Reaktionstyps „1,3-Anionische Cycloaddition“<sup>[5]</sup> ist dadurch erheblich eingengt, daß zur Stabilisierung der Heteroallyl-Anionen und Aktivierung der Substrate aromatische Reste nötig sind, die nach der Umsetzung nicht abgespalten werden können. –

Eine gewisse Abhilfe basierte auf der Beobachtung, daß die nach der Cycloaddition relativ leicht entfernbaren Organoelementgruppen PhS, PhSe, Ph<sub>2</sub>P und Ph<sub>2</sub>As olefinische Doppelbindungen so aktivieren, daß Cycloaddition von 2-Azaallyllithiumverbindungen nach Schema 52 möglich ist<sup>[74]</sup> (Ausbeuten: Tabelle 9). Die Abspaltung dieser Hilfsgruppen gelingt durch Hydrierung mit Raney-Nickel (PhS, PhSe, Ph<sub>2</sub>As) oder Bromolyse (Ph<sub>2</sub>As, PhSe) (Beispiele: Schema 53). Die Gruppe Ph<sub>2</sub>P dürfte nach Oxidation durch Horner-Reaktion entfernt sein.

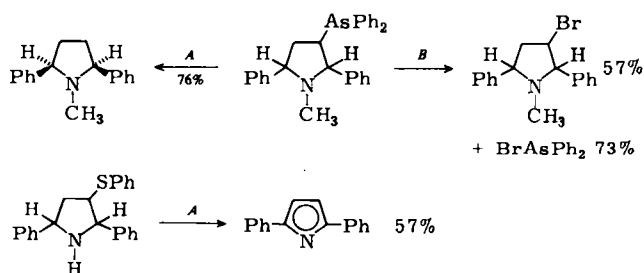
Ebenfalls aktivierend wirken die Gruppen Me<sub>3</sub>Si, Ph<sub>3</sub>Si<sup>[75]</sup> und Ph<sub>3</sub>Ge (Tabelle 9), die allerdings schwer abspaltbar sind, während sich entsprechende Gruppen der 4.- und 5.-Reihe-Elemente Sn, Sb, Te, Pb, Bi wegen des Organoelement/Li-Austausches nicht eignen (siehe Schema 51).



Schema 52. G und Ausbeuten: Tabelle 9.

Tabelle 9. Synthese von **57** und **58** aus **34** und 1,3- bzw. 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium nach Schema 52 in THF [74].

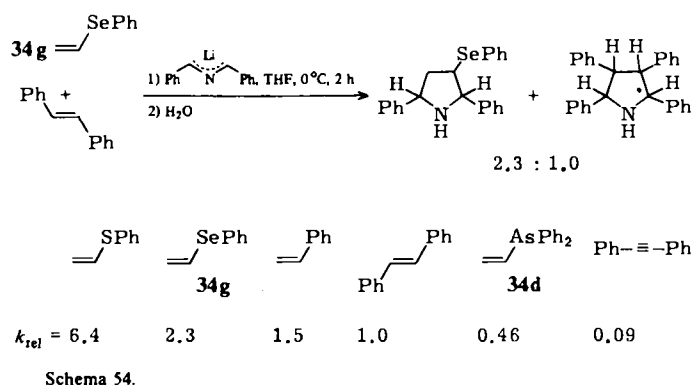
	G	Ausb. [%]	
		<b>57</b>	<b>58</b>
a	Ph <sub>3</sub> Si	86 [75], 43 [25a]	31 [25a]
	Me <sub>3</sub> Si	57 [75]	—
	Ph <sub>3</sub> Ge	29 [25b]	31 [25b]
d	Ph <sub>2</sub> P	> 42 [23i]	> 65 [23i]
	Ph <sub>2</sub> As	65 [24 o]	0 [24 o]
g	PhS	68 [25a]	64 [25a]
	PhSe	77 [23a]	42 [23a]



Schema 53 [240]. A: Raney-Nickel/EtOH, 20 °C; B: 1) Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>, 0 °C, 2) 120 °C.

Durch Konkurrenzversuche, bei denen jeweils zwei Olefine mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium im Molverhältnis 1 : 1 : 1 umgesetzt wurden, ermittelten wir die in Schema 54 aufgeführten relativen Geschwindigkeitskonstanten. Die abgestufte Bereitschaft zur Cycloaddition in der Reihenfolge PhS > PhSe > Ph<sub>2</sub>As entspricht der aus Schema 47 hervorgehenden relativen acidifizierenden Wirkung dieser Gruppen und beruht daher erwartungsgemäß auf der mehr oder weniger guten Stabilisierung einer negativen Partialladung in α-Stellung zur Organoelementgruppe. Der Ver-

gleich Phenylthioethen : Phenylethen (Styrol) – etwa 4mal schnellere Reaktion und leicht entfernbare Aktivierungsgruppe der Schwefelverbindung – zeigt den erzielten Fortschritt.



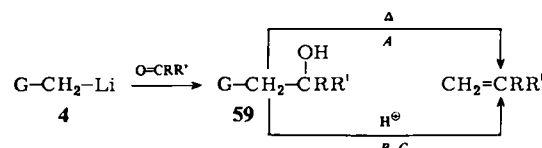
Schema 54.

## 5. Organoschwermetallgruppen als Abgangsgruppen bei β-Eliminierungen

### 5.1. Neue Reagentien zur Carbonylolefinierung

#### 5.1.1. Synthese terminaler Olefine

Die in Tabelle 10 aufgeführten Reagentien **4** (Synthese: Abschnitt 2.2.1 und 2.2.3) reagieren mit Aldehyden und Ketonen zu β-Hydroxyverbindungen des Typs **59**<sup>[2,4,26,31]</sup>.



Schema 55. Methode A, B, C siehe Text.

Tabelle 10. Synthese von **59** aus **4** und Carbonylverbindungen (Molverhältnis 1 : 1) nach Schema 55. Ausbeute an isoliertem Produkt.

G	Ausb. [%] der Umsetzung mit				
	PhCHO	Ph <sub>2</sub> CO	nPrCHO	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	MeCOPh
Ph <sub>3</sub> Ge [23f]	74 [a] 58 [b]				65 [a]
Ph <sub>3</sub> Sn [b] [24k]	65	0	59	37	41
Ph <sub>3</sub> Pb [b] [24k]	71	54		46	9
Ph <sub>2</sub> As [25a, 24i]	69 [a] 92 [b]	94 [b]	62 [a] 75 [b]	70 [a] 73 [b]	
Ph <sub>2</sub> Sb [a] [25b]	39	45		61	
Ph <sub>2</sub> Bi [a] [24n]		48			

[a] Hergestellt durch Organoelement/Li-Austausch. [b] Hergestellt durch Halogen/Li-Austausch. [c] Cyclohexanon.

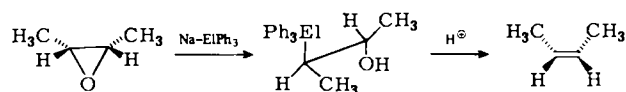
Tabelle 11. Carbonylolefinierungen nach Schema 55 am Beispiel von Benzaldehyd. Methode A: trockenes Erhitzen auf 180 °C, B: HClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 20 °C; C: SiO<sub>2</sub>/THF, 20 °C.

G	Styrol-Ausb. [%]		
	A	B	C
Ph <sub>3</sub> Ge [23f, 24j]	0 [a]	95 [a], 94 [b]	0 [a]
Ph <sub>3</sub> Sn [24k] [c]	84 [a], 87 [b]	68 [a], 80 [b]	56 [a]
Ph <sub>3</sub> Pb [24k]	62 [a], 64 [b]	77 [a], 67 [b]	69 [a]
Ph <sub>2</sub> As [25a]	35 [a]	15 [a]	0 [a]
Ph <sub>2</sub> Sb [25b]	48 [a]	71 [a], 61 [b]	45 [a]

[a] Ausbeute auf **59** bezogen. [b] Ausbeute auf **4** bezogen, da **59** nicht isoliert. [c] Methode A: Erhitzen auf 110 °C.

Mit Ausnahme der Ge-Derivate und der aus Benzophenon erhaltenen Bi-Verbindung reagieren die Produkte **59** beim Erhitzen unter  $\beta$ -Eliminierung zu terminalen Olefinen (Schema 55, Methode A)<sup>[4,26,76]</sup>. Die Zersetzungstemperatur ist bei den Sn-Verbindungen niedriger (100–120 °C) als bei den Pb-, Sb- und As-Verbindungen (160–180 °C). Dementsprechend ist auch die Olefinausbeute im ersteren Fall meist etwas besser; die As-Verbindungen ergeben die geringsten Olefinausbeuten. Außer durch Erhitzen (in Toluol auf 110 °C, in Chlorbenzol auf 130 °C oder ohne Solvens auf 180 °C; Methode A) kann die Olefinbildung auch durch Einwirkung von HClO<sub>4</sub> (Methode B)<sup>[76]</sup> erreicht werden. Einfacher und schonender ist es, die THF-Lösung von **59** durch eine kurze Silicagel-Säule zu schicken (Methode C)<sup>[76,77]</sup>. Methode C versagt bei den Ge- und As-Verbindungen, ist also anscheinend auf Verbindungen **59** mit Elementen der 4. und 5. Reihe beschränkt. Über die Ausbeuten bei Carbonylolefinierungen orientiert Tabelle 11 am Beispiel des Benzaldehyds (Ausbeuten bei Anwendung anderer Carbonylverbindungen:<sup>[4,26,31,76]</sup>) Die aus Benzophenon erhaltene Bi-Verbindung gab nach Methode A, B bzw. C **61** bzw. 19% 1,1-Diphenylethen<sup>[24n]</sup>.

$\beta$ -Hydroxyverbindungen des Typs **59**, G = Ph<sub>3</sub>Sn, Ph<sub>3</sub>Pb, wurden vor unseren Untersuchungen von Davis und Gray<sup>[78]</sup> durch nucleophile Ringöffnung von Oxiranen nach Schema 56 synthetisiert und mit Säure zum Olefin abgebaut. Da die Gesamtreaktion unter Retention erfolgt und die C—O-Bindung zweifellos durch Rückseitenangriff geöffnet wird, entsteht das Olefin durch *anti*-Eliminierung. Dies ist im Zusammenhang mit den Befunden in Abschnitt 5.1.2 von Interesse.

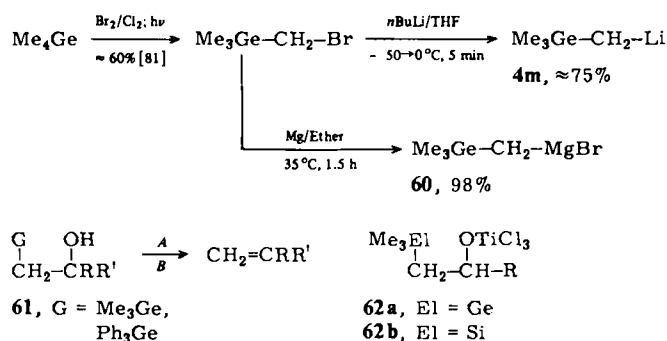


Schema 56. El = Sn, Pb [78].

Außer **4a**, dem ersten zu Carbonylolefinierungen verwendeten Ge-Reagens<sup>[23f,24j,76]</sup> (Tabelle 11 und 12), sind dafür auch die analogen anionoiden Trimethylgermylverbindungen **4n** und **60** (Schema 57) geeignet<sup>[24j]</sup>. Gegenüber **4a** haben sie den Vorteil, daß die durch Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen erhaltenen  $\beta$ -Hydroxyalkylgermane **61** (vgl. **59**) wie die analogen Si-Verbindungen<sup>[79,80]</sup> außer durch Säure (vermutlich *anti*-Eliminierung) auch durch KH (vermutlich *syn*-Eliminierung) zu Olefinen abgebaut werden, wobei die Ausbeuten jeweils sehr gut sind (Tabelle 12). Diese Befunde können eventuell für stereospezifische Carbonylolefinierungen genutzt werden (vgl. Abschnitt 5.1.2). Im Vergleich zu den analogen, billigeren Si-Reagentien scheint bei den Ge-Reagentien **4a**, **4m**, **60** – sowie auch **63a** und **63b** (Tabelle 13) – vorteilhaft zu sein, daß infolge der besonders geringen Stabilisierung von Carbanionen durch Ge (siehe Schema 47) die Nucleophilie etwas höher ist.

Organoelement-Funktionsgruppen müssen bei der Synthese organischer Verbindungen wieder entfernt werden. Die Carbonylolefinierungen mit Ge-Reagentien (siehe auch Abschnitt 5.1.4) verdienen also auch deshalb Interesse, da es sich um die wohl schonendsten Methoden han-

delt, Organogermaniumgruppen von C-Atomen abzuspalten<sup>[82]</sup>.



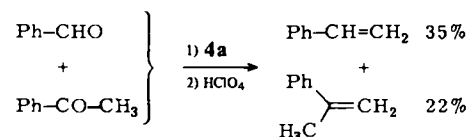
Schema 57 [24j]. A, B siehe Tabelle 12.

Tabelle 12. Carbonylolefinierungen nach Schema 57 mit Me<sub>3</sub>Ge—CH<sub>2</sub>—Li **4m** und Ph<sub>3</sub>Ge—CH<sub>2</sub>—Li **4a** sowie Me<sub>3</sub>Ge—CH<sub>2</sub>—MgBr **60** zu terminalen Olefinen. Abbau der durch Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O erhaltenen  $\beta$ -Hydroxyverbindungen **61**: Methode A: mit HClO<sub>4</sub> bei  $\approx$  20 °C; B: mit KH bei  $\approx$  20 °C [24j].

Carbonylverbindung		Olefin-Ausb. [%]	
		A [b]	B
<b>4m</b> [a]	Heptanal	90 (91)	88
	Phenylacetaldehyd	95 (88)	87
	Benzaldehyd	94 (87)	81
	4-( <i>tert</i> -Butyl)-cyclohexanon	91 (79)	90
	Acetophenon	91 (63)	95
<b>4a</b> [c]	Heptanal	99	keine Olefinbildung
	Phenylacetaldehyd	96	
	Benzaldehyd	94	
	Acetophenon	96	

[a] Molverhältnis **4m** : Carbonylverbindung = 1.5 : 1. [b] Eingeklammerte Werte: Ausbeuten bei analogen Umsetzungen mit **60**. [c] Molverhältnis **4a** : Carbonylverbindung = 1.3 : 1.

**4a**, **4n**, **60** und die analogen Si-Reagentien sind für aldehydselektive Carbonylolefinierungen ungeeignet, da sie auch mit Ketonen rasch reagieren (Beispiel: Schema 58). Dagegen konnten wir mit den in Tabelle 13 angegebenen Übergangsmetallreagentien, die in situ aus **60** sowie der analogen Si-Verbindung mit TiCl<sub>4</sub> in Ether oder mit CrCl<sub>3</sub> in THF erzeugt wurden, erstmals „hochaldehydselektive“ Carbonylolefinierungen durchführen (Beispiele: Tabelle 13)<sup>[83]</sup>.



Schema 58 [24j].

Der Mechanismus der Carbonylolefinierung mit den Reagentien **63** ist unterschiedlich. Während die Olefinbildung bei Anwendung der Ti-Reagentien **63a**, **c** schon vor der Hydrolyse eintritt<sup>[85]</sup>, erfolgt sie bei Anwendung der Cr-Reagentien **63b**, **d** erst, wenn das neutrale Hydrolysat mit Mineralsäure versetzt wird. Die Zwischenprodukte **62** zerfallen offenbar rasch unter Olefinbildung.



Tabelle 13. Ausbeuten [%] an terminalen Olefinen bei Anwendung aldehydselektiver Carbonylolefinierungsreagentien **63** (Molverhältnis **63** : Carbonylverbindung = 3 : 1) [83].

Reagens	[a] Heptanal	[a] 5-Nonanon
	[b] Nonanal	[b] Acetophenon
	[c] Benzaldehyd	[c] 4-( <i>tert</i> -Butyl)-cyclohexanon
$\text{Me}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{TiCl}_3$ <b>63a</b> [24j]	[a] 88 [b] 76 [c] 76	[c] 0
$\text{Me}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CrCl}_2$ <b>63b</b> [24j]	[a] 67 [b] 58	[c] 0
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{TiCl}_3$ <b>63c</b> [47a, 84]	[a] 65 [b] 61 [c] 59	[a] 0 [b] 3 [c] 8
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CrCl}_2$ <b>63d</b> [47a, 84]	[a] 47 [b] 45	[a] 0 [b] 0 [c] 0

### 5.1.2. Stereospezifische Carbonylolefinierung wahlweise zum *Z*- oder *E*-Olefin

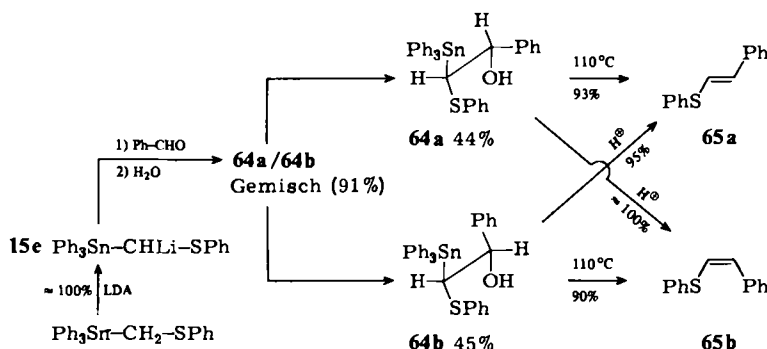
Bei hochstereoselektiven Carbonylolefinierungen unterscheidet man Methoden „ohne Zwischenprodukt-Isolierung“ (z. B. Beeinflussung des sterischen Verlaufs der Wittig-Reaktion nach *Schlosser* und *Christmann*<sup>[86]</sup>) und „mit Zwischenprodukt-Isolierung“. Von den letzteren ist im Prinzip die Peterson-Carbonylolefinierung<sup>[79]</sup> besonders vorteilhaft: Da sich die intermediären  $\beta$ -Hydroxyalkyltrimethylsilane wahlweise durch *syn*- oder *anti*-Eliminierung (Einwirkung von  $\text{KH}$  oder Säure) abbauen lassen<sup>[80]</sup>, kann ein Aldehyd oder ein unsymmetrisches Keton wahlweise und mit hoher Ausbeute zu einem *E*- oder *Z*-Olefin umgesetzt werden, sofern die Trennung der *threo*- und *erythro*-Form des  $\beta$ -Hydroxyalkylsilans gelingt. Bei anderen Carbonylolefinierungen ist dagegen entweder nur *syn*- (Wittig-ähnliche Reaktionen) oder nur *anti*-Eliminierung (Anwendung von Se-Reagentien<sup>[87]</sup>) möglich.

Die bei der Peterson-Carbonylolefinierung im Prinzip gebotene Möglichkeit ist allerdings stark eingeschränkt: Bei den gut zugänglichen Si-Reagentien mit elektronenziehendem Rest am carbanionischen Zentrum lassen sich die alkoholischen Zwischenprodukte infolge Instabilität ihres Anions (siehe Schema 63) nicht oder nur in niedriger Ausbeute isolieren.

Mit stannyl- und plumbyl-stabilisierten Carbanionen sind nach unseren Befunden ebenfalls stereospezifische Carbonylolefinierungen wahlweise zum *E*- oder *Z*-Olefin möglich<sup>[4, 24k, 25a, 88]</sup>. Da bei Anwendung dieser Reagentien die alkoholischen Zwischenstufen fast immer (Ausnahmen: Schema 62) isoliert werden können, scheint eine breitere Anwendung als die der Trimethylsilyl-Derivate (Peterson-Carbonylolefinierung) gegeben.

Am besten untersucht ist die Synthese der  $\beta$ -Phenylthiostyrole **65a** und **65b** aus Benzaldehyd nach Schema 59<sup>[4, 88]</sup>: Die Einwirkung von Perchlorsäure in Methanol auf das *threo*-Zwischenprodukt **64a**, durch HPLC quantitativ vom Isomer **64b** abgetrennt, führte ausschließlich zum *Z*-Olefin, während Erhitzen ausschließlich das *E*-Olefin ergab. Erstere Reaktion ist nach *Davis* und *Gray*<sup>[78]</sup> (siehe Abschnitt 5.1.1) eine *anti*-Eliminierung; somit findet beim Erhitzen *syn*-Eliminierung statt. Das *erythro*-Isomer **64b** war entsprechend abbaubar. Demnach kann Benzaldehyd mit Phenylthio(triphenylstannyl)methylithium **15e**

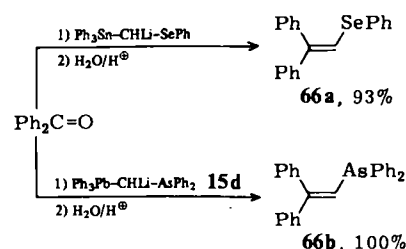
wahlweise in das *E*-Olefin **65a** (83%) oder das *Z*-Olefin **65b** (84%) umgewandelt werden. Das Pb-Analogon von **15e** ergab unter analogen Bedingungen entweder reines **65a** oder ein 1:2-Gemisch von **65a** und **65b**. Für stereospezifische Synthesen von *Z*-Olefinen aus Carbonylverbindungen scheinen sich also Sn-Reagentien besser zu eignen als die Pb-Analoga.



Schema 59. Vereinfacht ist von den alkoholischen Zwischenprodukten **64** jeweils nur ein Enantiomer formuliert.

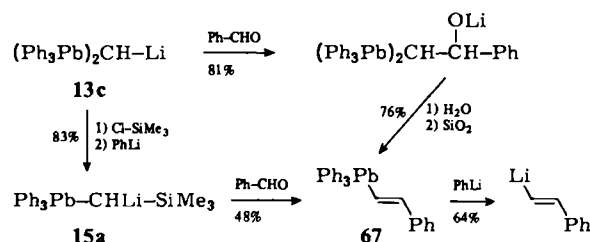
### 5.1.3. Weitere Synthesen organoelementsubstituierter Olefine durch Carbonylolefinierung

Organoelementsubstituierte Ethene, z. B. vom Typ **34**, sind in der organischen Synthese vielfältig anwendbar. Nützliche Reaktionen (Beispiele: Gruppe PhS: indirekte nucleophile Acylierung mit 1-Phenylthiovinylolithium<sup>[89]</sup>; Gruppen PhSe, PhTe,  $\text{Ph}_2\text{As}$ : Schema 38, 48, 49, 52) dürfen zum Teil auf entsprechend substituierte höhere Olefine übertragbar sein. Die Synthese solcher Verbindungen – auch unter Anwendung der in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten stereospezifischen Methode – ist eine günstige Anwendungsmöglichkeit für Carbonylolefinierungsreagentien mit einer Stannyl- oder Plumbyl-Abgangsgruppe. Einige solche Synthesen sind im Schema 60 und 61 formuliert.

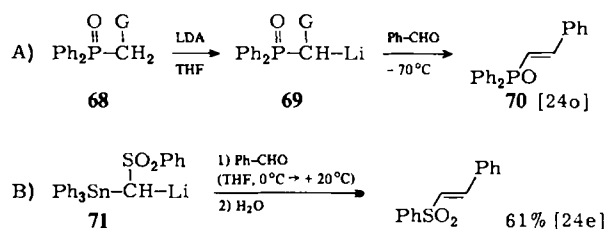


Schema 60 [24m]. Bei Eliminierung durch Erhitzen betragen die Ausbeuten an **66a** und **66b** 74 bzw. 75%.

Die Ausbeuten bei der Synthese des Plumbylolefins **67** auf zwei Wegen (Schema 61) zeigen, daß  $\text{Ph}_3\text{Pb}$  als Abgangsgruppe günstiger sein kann als  $\text{Me}_3\text{Si}$ . Es entstand jeweils nur das *E*-Olefin.



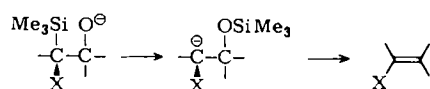
Schema 61 [24m].



Schema 62. Ausbeute an **70** aus **68**, G = Ph<sub>3</sub>Sn, Ph<sub>3</sub>Pb, Ph<sub>2</sub>Sb, PhTe = 92, 71, 25, 41% [90].

Bei analogen Versuchen verhielten sich die Organo-schwermetallgruppen überraschend: Die Li-Verbindungen **69**, G = Ph<sub>3</sub>Sn, Ph<sub>3</sub>Pb, Ph<sub>2</sub>Sb, PhTe, reagierten mit Benzaldehyd nicht im Sinne einer Horner-Reaktion, sondern nach Schema 62 bereits bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Abspaltung der Organoschwermetallgruppe unmittelbar zum  $\beta$ -(Diphenylphosphinoyl)styrol **70** [24o, 90].

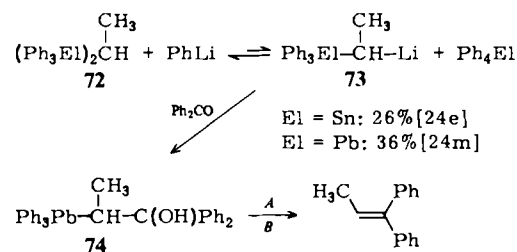
In diesem Fall ist also auch die dafür sonst ungeeignete Phenyltellurogruppe als Abgangsgruppe relativ günstig. Die gefundene Erleichterung der  $\beta$ -Eliminierung durch eine stark elektronenziehende Gruppe erinnert an die analogen Verhältnisse bei der Peterson-Carbonyl-olefinierung, bei der zur Erklärung des beobachteten Effekts eine Umlagerung der Silylgruppe (Schema 63) angenommen wird [91]. – Auch bei der Umsetzung von **71** mit Benzaldehyd wurde die Triphenylstannylgruppe bereits bei niedriger Temperatur eliminiert [24e].



Schema 63.

#### 5.1.4. Synthese nichtterminaler Olefine

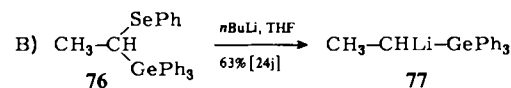
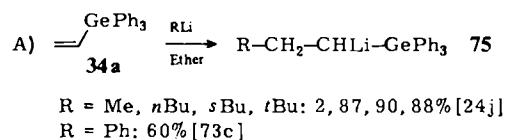
Die Übertragung der in Abschnitt 5.1.1 erwähnten Carbonyl-olefinierungen mit Sn- und Pb-Reagentien auf die Synthese nichtterminaler Olefine erscheint wenig lohnend, da Verbindungen **72**, El = Sn, Pb, relativ schwer zugänglich sind (siehe Schema 19 und 21) und die beim Organo-element/Li-Austausch sich einstellenden Gleichgewichte (Schema 64) infolge schlechterer Ladungsstabilisierung in **73** deutlich ungünstiger liegen als bei entsprechenden Methan-Derivaten (siehe Tabelle 1).



Schema 64. A:  $110^\circ\text{C}$ , Toluol, 22 h, 15% [24m]; B:  $\text{HClO}_4$ ,  $\approx 90\%$  [24m].

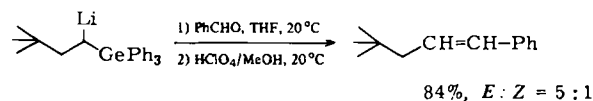
Außerdem sind die aus Carbonylverbindungen und **73** entstehenden  $\beta$ -Hydroxyverbindungen, z. B. **74**, thermisch stabiler als die entsprechenden Verbindungen **59** (Schema 55).

$\alpha$ -Lithiierte Triphenylgermylalkane wie **75** und **77** sind weit besser zugänglich als die analogen Sn- und Pb-Verbindungen, nämlich durch Addition von Organolithiumverbindungen an Triphenylgermylethen **34a** (Schema 65 A)



Schema 65.

oder via Se-Verbindungen (z. B. gemäß oder analog Schema 65 B; **76** wird nach Schema 18 synthetisiert). Ob die Vorteile gegenüber den entsprechend erhältlichen, billigeren  $\alpha$ -lithiierten Triphenyl- und Trimethylsilylalkanen bieten, ist noch offen. Voraussichtlich zeigen sie – sowie entsprechende Übergangsmetallverbindungen vom Typ **63** (vgl. Tabelle 13) – erhöhte Nucleophilie. Die einzige bisher durchgeführte Carbonyl-olefinierung (Schema 66) ist hinsichtlich Ausbeute und Stereoselektivität vielversprechend.



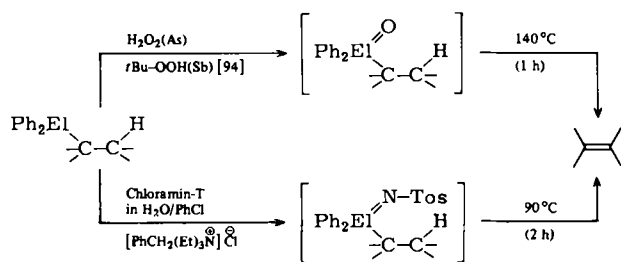
Schema 66 [24j].

Die in Schema 65 formulierten Synthesewege sind nicht auf die Sn- und Pb-Analoga übertragbar [92].

#### 5.2. Eliminierungen von Organoarsen- und Organoantimongruppen zusammen mit $\beta$ -H-Atomen

Die Bedeutung von Organoselenreagentien in der organischen Synthese basiert grobenteils auf der Tatsache, daß Selenoxidgruppen bereits bei Raumtemperatur zusammen mit einem  $\beta$ -ständigen H-Atom unter Olefinbildung rasch eliminiert werden [55]. Wenn die Abspaltung von Selenogruppen über das Oxid (primäre Selenogruppen) erschwert ist, hat sich die Phasentransfer-Reaktion mit Chloramin-T via Selenosylimin bewährt [93].

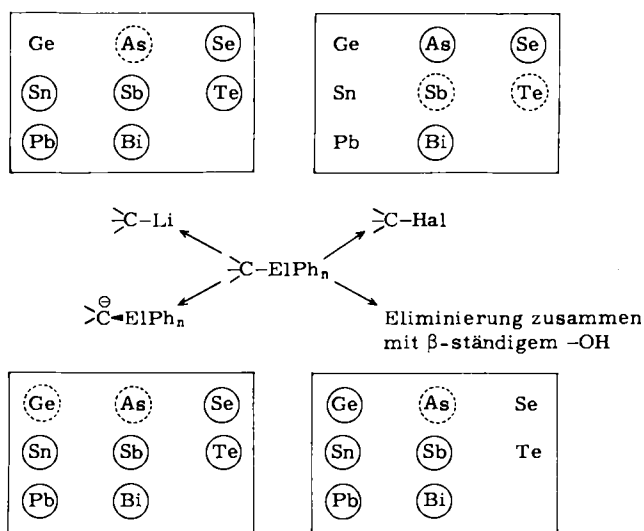
Wir übertrugen beide Methoden auf primäre Diphenylarsino- und Diphenylstibinoalkane (Schema 67) und fanden, daß der Weg über das Oxid nur bei den Sb-Verbindungen zur Olefinbildung (ca. 21–23%) führt, während über das Tosylimin in beiden Fällen die erwarteten Olefine entstanden. Da auch hier die Ausbeuten unbefriedigend waren (El = As, Sb: 41–45% bzw. 53–56%) [24h] und die erforderliche Zersetzungstemperatur ( $\approx 90^\circ\text{C}$ ) relativ hoch ist, kann von einem empfehlenswerten Verfahren nicht gesprochen werden. Überraschenderweise ließen sich nach analogen Umsetzungen mit einem sekundären Arsan und Stiban (2-Diphenylarsino-octan [25a], 2-Diphenylstibino-pentan [12]) Olefine nur in minimaler Menge nachweisen.



Schema 67. El = As, Sb [24h].

## 6. Abschluß und Ausblick

Bei der Überprüfung schwerer Hauptgruppenelemente auf mögliche Anwendungen in der organischen Synthese fanden wir bei den Elementen, die im Schema 68 durch Kreise markiert sind, die dort aufgeführten Reaktionsmöglichkeiten. Wie die Markierungen zeigen, ist keines der untersuchten Elemente für synthetische Anwendungen völlig untauglich. Darüber hinaus enthüllte jedes Element – selbst das garstige Bismut<sup>[18]</sup> – einen speziellen Wesenszug, der sich aus der Kombination verschiedener Teileigenschaften ergibt. Das Element Te zeichnet sich z. B. dadurch aus, daß es in der Funktionsgruppe PhTe besonders stark acidifizierend wirkt, dem Organoelement/Li-Austausch bestens zugänglich ist und wesentlich thermostabilere  $\alpha$ -heterosubstituierte Carbanionen bildet (vgl. 4h und 35h) als die vergleichbaren Elemente Br und I (vgl. 8).



Schema 68. Vier Reaktionsmöglichkeiten von Organoelementverbindungen  $\text{>C-ElPh}_n$ .

Der Autor ist überzeugt, daß alle hier untersuchten Elemente (Auswahlkriterium: siehe Abschnitt 1) dem versierten, synthetisch arbeitenden Organiker späterer Zeiten vertraute und nutzbringende „Heteroatome“ sein werden. Dem Element As, das anders als die im Periodensystem benachbarten Elemente Si, P, S, Se von den heutigen Organikern kaum beachtet wird, fühlte sich unsere Arbeitsgruppe besonders verbunden. Wegen seiner Eignung als luftstabiles Donoratom in Übergangsmetall-Liganden spielt es auch bei neuen Untersuchungen unserer Gruppe wieder eine Hauptrolle<sup>[95]</sup>.

Die hier vorgestellten Ergebnisse verdanke ich engagierten, tüchtigen Mitarbeitern, die auch zeigten, daß sie mit toxischen Substanzen fachmännisch umzugehen verstehen. Diesen im Literaturverzeichnis genannten Damen und Herren gilt mein herzlicher Dank und der Wunsch, dieser Bericht möge die Erinnerung an die gemeinsame Zeit und die Mitglieder unseres Organoelement-Teams wachhalten. Danken möchte ich auch Herrn H. Niewind, Organisch-chemisches Institut der Universität Münster, für die Synthese vieler Ausgangssubstanzen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/34 und Ka 144/35-1), dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Projekt „Umreaktivering durch Ummetallierung“) und dem Fonds der Chemischen Industrie für sehr hilfreiche finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 28. Dezember 1981 [A 411]

- [1] Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 76 (1964) 206; 77 (1965) 557; 83 (1971) 21; 86 (1974) 321; 91 (1979) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 342; 4 (1965) 543; 10 (1971) 20; 13 (1974) 291; 18 (1979) 1, sowie [5].
- [2] Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, B. Altepeter, F. Steinseifer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1810.
- [3] A. H. Davidson, P. K. G. Hodgson, D. Howells, S. Warren, *Chem. Ind. (London)* 1975, 455.
- [4] Erste Übersicht: Th. Kauffmann, *Top. Curr. Chem.* 92 (1980) 109.
- [5] Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 86 (1974) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 627.
- [6] Unser ursprünglicher Bezeichnungsvorschlag „Element-Lithium-Austausch“ [22] wird hiermit modifiziert.
- [7] Literaturübersicht: B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1974, S. 66f.
- [8] G. Wittig, A. Maercker, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 491; W. Tochtermann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 351.
- [9] D. Seyferth, M. A. Weiner, *Org. Synth.* 41 (1961) 30. – Man vermeidet mit dieser Methode die bei Umsetzungen von Allylhalogeniden mit Mg oder Li stets eintretende Wurtz-Kupplung.
- [10] D. Seebach, N. Peletics, *Angew. Chem.* 81 (1969) 465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 450; *Chem. Ber.* 105 (1972) 511; D. Seebach, A. K. Beck, *Angew. Chem.* 86 (1974) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 806.
- [11] a) D. van Ende, W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem.* 87 (1975) 709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 700; b) A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1617; c) W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem.* 88 (1976) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 161; d) M. Sevrin, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1980, 585.
- [12] A. Tannert, unveröffentlichte Versuche 1981.
- [13] H. Stöckelmann, unveröffentlichte Versuche 1978/1979.
- [14] a) O. J. Scherer, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 156; b) J. W. Anderson, J. E. Drake, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 1032; c) K. Issleib, F. Krech, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964) 21.
- [15] D. Seyferth, L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 883.
- [16] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1201.
- [17] D. Seebach, A. K. Beck, *Chem. Ber.* 108 (1975) 314.
- [18] F. Steinseifer, Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 723.
- [19] D. Seyferth, F. M. Armbricht, Jr., E. M. Hanson, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) P25; C. M. Warner, J. G. Noltes, *ibid.* 24 (1970) C4; D. Seyferth, F. M. Armbricht, Jr., R. L. Lambert, Jr., W. Tronich, *ibid.* 44 (1972) 299.
- [20] a) B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* 1977, 357; b) D. Seebach, R. Büstinghaus, *Chem. Ber.* 110 (1977) 841; c) B.-T. Gröbel, D. Seebach, *ibid.* 110 (1977) 852.
- [21] D. S. Matteson, *Synthesis* 1975, 147.
- [22] Th. Kauffmann, K.-J. Echler, A. Hamsen, R. Kriegesmann, F. Steinseifer, A. Vahrenhorst, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4391.
- [23] Diplomarbeiten, Universität Münster: a) H. Ahlers, 1977; b) B. Altepeter, 1977; c) C. Beirich, 1980; d) K.-J. Echler, 1978; e) J. Ennen, 1979; f) R. König, 1979; g) H. Lhotak, 1978; h) A. Rensing, 1978; i) H. Schulz, 1977; j) F.-J. Wilgen, 1978.
- [24] Dissertationen, Universität Münster: a) H. Ahlers, 1981; b) B. Altepeter, 1981; c) C. Beirich, voraussichtlich 1983; d) A. Busch, 1974; e) K.-J. Echler, voraussichtlich 1982; f) J. Ennen, voraussichtlich 1982; g) F.-J. Joskowski, voraussichtlich 1982; h) R. Joußen, 1979; i) N. Klas, voraussichtlich 1983; j) R. König, voraussichtlich 1982; k) R. Kriegesmann, 1980; l) H. Lhotak, voraussichtlich 1982; m) A. Rensing, voraussichtlich 1982; n) F. Steinseifer, 1981; o) H.-J. Tilhard, 1980.

- [25] a) A. Hamsen, Universität Münster, Versuche 1977–1981; b) A. Vahrenhorst, Universität Münster, Versuche 1977–1979; c) H. Niewind, Universität Münster, Versuche 1978.
- [26] Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 862.
- [27] A. G. Brook, J. M. Duff, D. G. Anderson, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 561.
- [28] G. Köbrich, R. von Nagel, *Chem.-Ztg.* 94 (1970) 984.
- [29] D. Seyferth, S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) 151; R. D. Taylor, J. L. Wardell, *ibid.* 77 (1974) 311.
- [30] Die Umsetzung  $3c \rightarrow 4c$  (Schema 8,  $R = Ph$ ) war praktisch quantitativ, gleichgültig ob 1 mmol  $3c$  ( $Ph_4Pb$  fällt nicht aus) oder 8 mmol  $3c$  ( $Ph_4Pb$  fällt aus) pro 100 mL THF verwendet wurden [24m].
- [31] Th. Kauffmann, A. Hamsen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4395.
- [32] Nach der Umsetzung von  $4f$  mit Aldehyden und Organoelementhalogeniden konnten reine Produkte nicht isoliert werden, obgleich  $4f$  völlig verbraucht war.
- [33]  $10f$  konnte aus  $PhSeNa$  und  $7d$  erhalten werden (66%). Umsetzung mit  $n-BuLi$  führt zu  $4d$  (45%) [24i]. – Während Organolithium-Verbindungen durch Chelatliganden mit harten Donorzentren, z. B. Tetramethylethylenediamin (TMEDA), aktiviert werden, wirken nach unserer Erfahrung Chelatliganden mit weichen Donorzentren umgekehrt.
- [34] L. C. Willemsens, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 471.
- [35] A. Rensing, K.-J. Echsler, Th. Kauffmann, *Tetrahedron Lett.* 1980, 2807.
- [36] Die starke sterische Abschirmung des nucleophilen Zentrums von  $13c$  hat zur Folge, daß die  $\alpha$ -H-Abstraktion bei enolisierbaren Carbonylverbindungen zur Hauptreaktion wird. Analoge Beobachtungen: [20c].
- [37]  $12b$  wurde in der Literatur (C. A. Kraus, H. Eatough, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 5014; D. S. Matteson, R. J. Wilcek, *J. Organomet. Chem.* 57 (1973) 231) zweimal beschrieben, aber in beiden Fällen handelt es sich nach Fp oder  $^1H$ -NMR-Daten nicht um  $12b$  ( $Fp = 181^\circ C$ ).
- [38] G. Köbrich, *Angew. Chem.* 84 (1972) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 473.
- [39] E. J. Corey, M. Jautelat, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5787.
- [40] M. Sevrin, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2647.
- [41] H. C. Brown: *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1972.
- [42] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 333.
- [43] Vgl. a) G. O. Doak, L. D. Freedman: *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley-Interscience, New York 1970; b) O. K. Edwards, W. R. Gaythwaite, J. Kenyon, H. Phillips, *J. Chem. Soc.* 1928, 2293.
- [44] Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 53.
- [45] Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, *Chem. Ber.* 115 (1982) 645.
- [46] Th. Kauffmann, H. Ahlers, H.-J. Tilhard, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 710.
- [47] a) A. Woltermann, Universität Münster, Versuche 1976–1980; b) H. Sinkovec, Universität Münster, Versuche 1977/1978; c) H. Fischer, Universität Münster, Versuche 1975.
- [48] M. Sevrin, A. Krief, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 656.
- [49] C. L. Arcus, A. Campbell, J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* 1949, 1510; W. C. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *ibid.* 1937, 1215, 1231.
- [50] G. M. Whitesides, D. J. Boschetto, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1529.
- [51] a) J. H. Eisch, M. W. Foxton, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3520; b) K. E. Koenig, W. P. Weber, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2533.
- [52] Z. M. Manulkin, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 14 (1944) 1047; *Chem. Abstr.* 41 (1947) 89.
- [53] M. Sevrin, D. van Ende, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2643.
- [54] Th. Kauffmann, R. Joußen, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 709.
- [55] D. N. Jones, D. Mundi, R. D. Whitehouse, *Chem. Commun.* 1970, 86; K. B. Sharpless, M. W. Joung, R. F. Lauer, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1979.
- [56] Th. Kauffmann, R. Joußen, *Chem. Ber.* 115 (1982) 654.
- [57] D. A. Evans, G. C. Andrews, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 147; P. A. Grieco, Y. Masaki, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2135; K. Kondo, A. Negishi, D. Tatemoto, *Angew. Chem.* 86 (1974) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 407.
- [58] M. Sevrin, J. N. Denis, A. Krief, *Angew. Chem.* 90 (1978) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 526.
- [59] E. J. Corey, R. Wollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5581.
- [60] R. F. Cunio, F. J. Clayton, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1480.
- [61] D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 1.
- [62] Hiermit korrigieren wir die Angabe [4],  $37c$  würde mit  $nBuLi$  zu  $E$ -2-Diphenylarsinovinylolithium reagieren, was durch die Bildung von  $44$  nahegelegt wurde. Auf die Struktur  $41$  schließen wir aus der gesicherten Z-Konfiguration [13] von  $42$ .
- [63] A. M. Aguiar, Th. G. Archibald, L. A. Kapicak, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4447.
- [64] R. T. Arnold, S. T. Kulenovic, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3687.
- [65] H. Gilman, R. A. Benkeser, G. E. Dum, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1689.
- [66] a) Mit  $LDA + HMPT$  (1:1),  $LDA + TMEDA$  oder  $LDCA$  ließ sich  $3b$  nur zu 5 bzw. 10% lithieren [23e]. – Bei Versuchen zur Lithierung von Bis(trimethylstannyl)methan unter verschiedenen Bedingungen trat jeweils weitgehende Zersetzung ein (H. Rohkrämer, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1982). b)  $(Ph_3P)_2CH_2$  zersetzt sich mit  $LDCA + HMPT$  bereits bei  $< 0^\circ C$  [24g].
- [67] Th. Kauffmann, B. Altepeter, K.-J. Echsler, J. Ennen, A. Hamsen, R. Joußen, *Tetrahedron Lett.* 1979, 501.
- [68] a) B. T. Gröbel, D. Seebach, *Angew. Chem.* 86 (1974) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 83; b) Synthese von 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethen auf anderem Weg: [20c].
- [69] L. O. Brockway, H. O. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 2036.
- [70] A. Amamria, T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 1981, 2C17.
- [71] J.-M. Lehn, G. Wipf, J. Demuyne, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1239; weitere Lit. zu diesem Problem siehe [89].
- [72] P. Jutzi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 232; M. D. Curtis, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) 63.
- [73] a) Si: L. F. Cason, H. G. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 4582; *J. Org. Chem.* 19 (1954) 1278; b) P und S: D. J. Peterson, *ibid.* 31 (1966) 950; c) Ge: D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 361.
- [74] Th. Kauffmann, H. Ahlers, A. Hamsen, H. Schulz, H.-J. Tilhard, A. Vahrenhorst, *Angew. Chem.* 89 (1977) 107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 119.
- [75] E. Popowski, *Z. Chem.* 14 (1974) 360.
- [76] Th. Kauffmann, H. Ahlers, R. Joußen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst, A. Woltermann, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4399.
- [77] Diese Methode wurde unabhängig auch von D. Seebach gefunden (persönliche Mitteilung).
- [78] D. D. Davis, C. E. Gray, *J. Organomet. Chem.* 18 (1969) P1; *J. Org. Chem.* 35 (1970) 1303.
- [79] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 780; T. H. Chan, E. Chang, E. Vinokur, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1137.
- [80] P. F. Hudrik, D. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1464; P. F. Hudrik, D. Peterson, R. J. Rona, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2263.
- [81] J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 826; C. R. Hauser, C. R. Hance, *ibid.* 74 (1952) 5091.
- [82] Abspaltung durch Halogenolyse: Mit  $I_2$  bei  $\approx 280^\circ C$  oder mit  $I_2/AlI_3$  (keine Temp.-Angabe): A. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5800; M. Lesbre, P. Mazerolles, *C. R. Acad. Sci.* 246 (1958) 1708.
- [83] Th. Kauffmann, R. König, C. Pahde, A. Tannert, *Tetrahedron Lett.* 1981, 5031.
- [84] C. Pahde, Diplomarbeit, Universität Münster 1982.
- [85] Die Olefine können aus dem nichthydrolysierten Reaktionsgemisch abdestilliert werden [24j].
- [86] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708 (1967) 1.
- [87] J. Lucchetti, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2693.
- [88] Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Hamsen, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1818.
- [89] E. J. Corey, B. W. Erickson, unveröffentlichte Versuche 1967, erwähnt bei D. Seebach, *Angew. Chem.* 81 (1969) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 639; J. F. Biellmann, J. B. Ducepe, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5629.
- [90] H.-J. Tilhard, H. Ahlers, Th. Kauffmann, *Tetrahedron Lett.* 1980, 2803.
- [91] I. A. Carey, A. S. Court, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 939.
- [92] Bei Einwirkung von  $PhLi$  auf  $Ph_3El-CH_2-SePh$  ( $El = Sn, Pb$ ) wurde ausschließlich Stannyl- bzw. Plumbyl/Li-Austausch beobachtet [24a].
- [93] K. B. Sharpless, K. M. Gordon, R. F. Lauer, D. W. Partrick, S. P. Singer, M. W. Joung, *Chem. Scr.* 8A (1975) 9.
- [94] G. A. Razuvaev, T. G. Brilkina, E. V. Krasilnikova, T. I. Zinajeva, A. J. Filimonov, *J. Organomet. Chem.* 40 (1972) 151.
- [95] Vgl. Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 328; K. Berghus, A. Hamsen, A. Rensing, A. Woltermann, Th. Kauffmann, *ibid.* 93 (1981) 116 bzw. 20 (1981) 117; J. Ennen, Th. Kauffmann, *ibid.* 93 (1981) 117 bzw. 20 (1981) 118; Th. Kauffmann, J. Ennen, *Tetrahedron Lett.* 1981, 5035.