

Neue Reagenzien, XXXIII¹⁾

Über die Synthese von (Diphenylbismutino)methylolithium und dessen Reaktionen mit Carbonylverbindungen

Thomas Kauffmann*, Fritz Steinseifer und Norbert Klas

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 6. März 1984

Erstmals wurde Bis(diphenylbismutino)methan (3; Ausbeute max. 53%) synthetisiert und durch Umsetzung mit Phenyllithium in (Diphenylbismutino)methylolithium (4; \approx 70%) übergeführt. Dieses thermolabile Reagenz (Halbwertszeit \approx 34 min bei 25 °C) reagiert bei –78 °C mit Aldehyden sowie mit Benzophenon zu Addukten, die durch HClO_4 zu Alkenen abgebaut werden. Durch Hydrolyse des Benzophenon-Addukts mit Wasser wurde 2-(Diphenylbismutino)-1,1-diphenylethanol (7; 48%) erhalten.

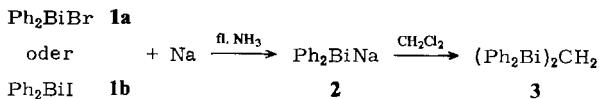
New Reagents, XXXIII¹⁾

Synthesis of (Diphenylbismutino)methylolithium and its Reactions with Carbonyl Compounds

Bis(diphenylbismutino)methane (3; yield max. 53%) was synthesized for the first time. By the reaction with phenyllithium it gave (diphenylbismutino)methylolithium (4; \approx 70%). This thermolabile compound (half-live period \approx 34 min at 25 °C) reacts at –78 °C with aldehydes and benzophenone. The adducts are decomposed by HClO_4 to give alkenes. Hydrolysis with water of the benzophenone adduct gave 2-(diphenylbismutino)-1,1-diphenylethanol (7; 48%).

A) Synthese und Thermostabilität von (Diphenylbismutino)methylolithium

Da die Gruppen $\text{Ph}_3\text{Sn-}$, $\text{Bu}_3\text{Sn-}$, $\text{Ph}_3\text{Pb-}$ und $\text{Ph}_2\text{Sb-}$ ein anhaftendes carbanionisches Zentrum gut stabilisieren²⁾, war anzunehmen, daß der Gruppe $\text{Ph}_2\text{Bi-}$ diese Fähigkeit ebenfalls zukommt. Um dies zu prüfen, haben wir nach Schema 1 das noch nicht beschriebene Bis(diphenylbismutino)methan (3) synthetisiert.

Schema 1³⁾

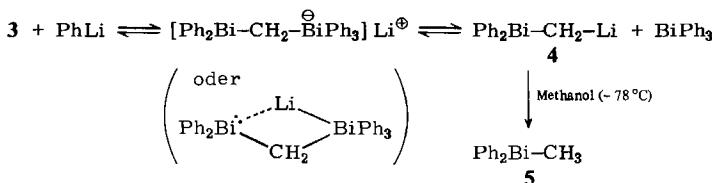
Nach Gilman et al.²⁾ ist die als Edukt benötigte Natriumverbindung 2 nicht aus Triphenylbismutan, sondern nur aus Brom- (1a) oder Iod-diphenylbismutan (1b) zugänglich. Von diesen Halogeniden ist 1a (Ausbeute 92%⁴⁾) wegen der besseren Zugänglichkeit etwas günstiger als 1b, das nach dem Verfahren von Wilkinson und Challenger⁵⁾ höchstens mit einer Ausbeute von 48% erhältlich ist.

Die beiden Halogenide sind für die Darstellung von 3 nach Schema 1 etwa gleich gut geeignet. Bei verschiedenen Ansätzen wurden jeweils Ausbeuten an 3 zwischen 30 und 52% erhalten, wobei kleinere Ansätze günstiger waren als größere. – 3 ist ein aus Benzin (60–90 °C) kristallisierender farbloser Feststoff, der wie alle Alkylbismutverbindungen in hohem Maße sauerstoffempfindlich ist.

Die Umsetzung von **3** mit 1 Moläquivalent Phenyllithium in Tetrahydrofuran bei -78°C führte erwartungsgemäß zu (Diphenylbismutino)methylolithium (**4**). Nach Protonolyse mit Wasser oder Methanol zu **5** wurde dessen Ausbeute $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (siehe exp. Teil) sowie durch destillative Abtrennung zu 70 bzw. 72% ermittelt. Aufgrund der Verhältnisse bei analogen Reaktionen⁶⁾ ist anzunehmen, daß sich bei der Bildung von **4** das in Schema 2 formulierte Gleichgewicht einstellt. Durch Anwendung von überschüssigem Phenyllithium kann daher die Ausbeute an **4** wahrscheinlich gesteigert werden. Die Lage des Gleichgewichts zeigt, daß auch die Diphenylbismutino-Gruppe ein anhaftendes carbanionisches Zentrum – oder genauer: eine Lithiomethyl-Gruppe – stabilisiert. Im Vergleich zur Diphenylstibino-⁷⁾ und Triphenylplumbyl-Gruppe⁸⁾ (≈ 100 bzw. 89proz. Ausbeute an der zu **4** analogen Lithiumverbindung) scheint diese Stabilisierung jedoch geringer zu sein.

Mit dem in Schema 2 formulierten Versuch wurde die Eignung der Diphenylbismutino-Gruppe als Lithium-Äquivalent nachgewiesen.

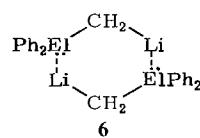
*Schema 2*³⁾



Zur Prüfung der thermischen Stabilität von **4** wurde **3** in mehreren Ansätzen nach Schema 2 bei -78°C gespalten und innerhalb von 5 h auf 25°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde unter Rühren während der in Tab. 1 angegebenen Zeiten belassen. Dann wurde mit Methanol protonolysiert und **5** durch Kugelrohrdestillation bestimmt. Der Vergleich der 25°C -Versuche zeigt klar, daß sich **4** bei 25°C rasch zersetzt (Halbwertszeit ≈ 34 min). Die Bismutverbindung **4** ist somit deutlich thermolabiler als die analoge Arsen- und Antimonverbindung (100 bzw. 96proz. Rückgewinnung nach 24 h).

Tab. 1. Untersuchung der Thermostabilität von 4 in THF⁹⁾

Nr.	Temp. (°C)	Dauer (h)	Ausb. (%) an Ph ₂ BiCH ₃ (5)
1	- 78	0	72
2	0	0	42
3	+ 25	0	30
4	+ 25	0.5	16
5	+ 25	1.0	7
6	+ 25	2.0	1

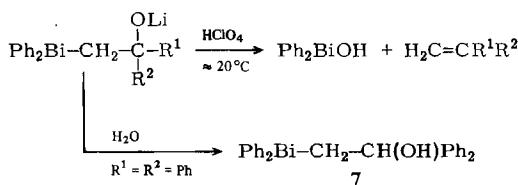


Aufbewahren in THF bei $\approx 20^\circ\text{C}$), denen die dimere Struktur **6** zugeschrieben wird^{6,7)}, und sogar labiler als (Triphenylplumbbyl)methylolithium⁸⁾ (Rückgewinnung zu 17% unter den für die Arsen- und Antimonverbindungen genannten Bedingungen), bei dem eine entsprechende Stabilisierung durch Dimerisierung nicht möglich ist.

B) Reaktionen mit Carbonylverbindungen

Die Verbindung **4** reagierte bei 1:1-Umsetzungen in THF bereits bei -78°C mit den in Tab. 2 angegebenen Carbonylverbindungen, wie die Entfärbung der zunächst gelben Reaktionslösung anzeigte. Bei der Umsetzung mit Benzophenon konnte nach Hydrolyse des anionischen Addukts nach mühsamer Abtrennung von Triphenylbismut an (Nebenprodukt bei der Synthese von **4**) die stark oxidationsempfindliche, kristalline β -Hydroxybismutalkylverbindung **7** rein erhalten werden (Ausbeute 48%). In den übrigen Fällen wurde die Adduktbildung indirekt nachgewiesen: Die Ansätze wurden unter Kühlung mit 10.4 N HClO_4 hydrolysiert und die nach Schema 3 in mittleren Ausbeuten gebildeten Alkene (Tab. 2) nach Aufarbeitung gaschromatographisch bestimmt. Durch diese Untersuchung wurde eine bei Bismutverbindungen bislang nicht bekannte Eliminierungsreaktion nachgewiesen.

Schema 3

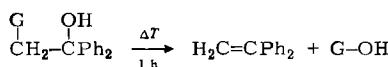


Tab. 2. Carbonylalkenierungen mit (Diphenylbismutino)methylolithium (4)

Carbonyl- verbindung	Alken	Ausb. (%)
PhCHO	PhCH=CH ₂	49
Ph ₂ CO	Ph ₂ C=CH ₂	44
C ₆ H ₁₃ CHO	C ₆ H ₁₃ CH=CH ₂	38

Bei Einwirkung von 10.4 N HClO_4 auf den in Substanz isolierten Alkohol **7** bei 25°C wurden 61% 1,1-Diphenylethen erhalten. Die gleiche Spaltung erfolgt auch schon bei Einwirkung von Kieselgel in Chloroform: nach 24 h waren 19% des Alkens entstanden.

Schema 4



G =	Ph ₂ As ¹⁰⁾	Ph ₂ Sb ¹⁰⁾	Ph ₂ Bi
Temperatur (°C)	180	180	220
Alken- Ausbeute (%)	8	68	0

Dagegen mißlang der Versuch, **7** thermisch zu spalten: selbst bei 1 h Erhitzen auf 220°C wurde kein 1,1-Diphenylethen gebildet. Dieses Ergebnis überrascht, da die thermische Alkenbildung nach Schema 4 mit der Antimonverbindung glatter verläuft als mit der Arsenverbindung.

Versuche, das Reagenz **4** bei – 78°C in THF mit den Organoelementhalogeniden Ph_2AsCl , Ph_3SnCl und PhSeBr umzusetzen⁹⁾, führten jeweils zur raschen Entfärbung der gelben Reagenzlösung. Aus den Reaktionsgemischen konnten an definierten Substanzen aber lediglich die Kupplungsprodukte $\text{Ph}_3\text{Sn} - \text{SnPh}_3$ (35 %) und $\text{PhSe} - \text{SePh}$ (52 %) isoliert werden. Bei entsprechenden Umsetzungen von **4** mit Propyl- und Butyl-iodid⁹⁾ bei – 50°C trat keine Entfärbung und somit keine Reaktion ein, was nicht verwundert, da sich bereits die zu **4** analoge Verbindung gegenüber Alkylhalogeniden als wenig reaktiv erwiesen hatte⁷⁾.

C) Verwendbarkeit der Diphenylbismutino-Gruppe als Organoelement-Funktionsgruppe

In der vorausgehenden und der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß diese Gruppe unter milden Bedingungen drei Funktionen erfüllen kann: Austausch gegen Halogen, Austausch gegen Lithium sowie β -Eliminierung zusammen mit – OH unter Alkenbildung. Eine weitere Möglichkeit ist der Austausch dieser Gruppe mit Thiolen und Phenolen in fast neutralem Medium, aber mit mäßigen Ausbeuten¹¹⁾.

Die entsprechende Anwendung dieser Gruppe in der organischen Synthese ist jedoch durch ihre Oxidationsempfindlichkeit erschwert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/35-2) sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt, Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung (≈ 2 M). – GC: Gerät F22 der Fa. Perkin-Elmer, Integrator 3380 A der Fa. Hewlett-Packard, Methode des internen Standards¹²⁾. Säule: Kapillarsäule SE 52, Länge 25 m, Trägergas: Stickstoff (20 ml/min). Temperatur des Einspritzblocks und des Flammenionisationsdetektors jeweils 30°C höher als die angegebene Ofen-temperatur. – $^1\text{H-NMR}$: Varian HA 100, FT Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (interner Standard TMS, δ = 0.00 ppm; CDCl_3 als Lösungsmittel). – $^{13}\text{C-NMR}$: FT Bruker WH 90 (22.63 MHz). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Siedebereich: Benzin 60 – 90°C.

1. Bis(diphenylbismutino)methan (3): Unter kräftigem Rühren wurden auf einmal 25.00 g (56.42 mmol) **1a** in 150 ml trockenes flüssiges Ammoniak gegeben, worauf innerhalb von 3 min eine leicht trübe, farblose Lösung entstand. Bei – 45 bis – 35°C wurden 2.60 g (112.84 mmol) Natrium in kleinen Stücken so zugegeben, daß die Reaktion nicht zu heftig wurde. (Die Reaktion setzt oft erst mit einer gewissen Verzögerung ein und kann bei zu schneller Zugabe des Natriums außer Kontrolle geraten. Ein sicheres Indiz für den Fortgang der Reaktion ist die Farbveränderung über Grün nach Rot.) Zunächst entstand eine grüngraue, trübe Mischung, die sich nach ca. 15 min über Braun nach Tiefrot verfärbte. Nach weiteren 30 min Rühren, wobei sich an der Gefäßwand schwarzer Feststoff abschied, wurde gekühlt und eine Lösung von 4.30 g (50.00 mmol) Dichlormethan in der 3fachen Menge Ether unterhalb von – 40°C zugetropft. Nach Zugabe etwa

der halben Menge verschwand die rote Farbe. Das Ammoniak wurde abgedampft und der grau-schwarze, feste Rückstand dreimal mit je 200 ml siedendem Benzin ausgezogen. Die vereinigten Benzinlösungen wurden auf 150 ml eingedampft, woraus sich 11.08 g (53 %) 3 als farblose Kristalle mit Schmp. 91 °C abschieden. – IR: 3400, 3050, 3040, 3010, 2970, 2900, 1570, 1475, 1430, 1325, 1295, 1155, 1055, 1010, 995, 905, 725, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 2.70 (s; 2H, CH₂), 7.1 – 7.6 (m; 12H, Aryl-3/4/5-H), 7.6 – 8.0 (m; 8H, Aryl-2/6-H). – ¹³C-NMR: δ = 23.84 (CH₂), 127.50 (Aryl-C-4), 129.97 (Aryl-C-3/5), 137.25 (Aryl-C-2/6), 151.86 (Aryl-C-1). – MS: m/e = 740 (0.003 %, M⁺), 649 (1), 495 (1), 363 (3), 286 (15), 209 (100), 154 (1).

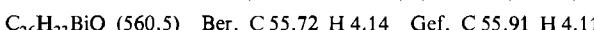


2. *Synthese von (Diphenylbismutino)methylolithium (4) in situ; Protonierung zu Methyl(diphenylbismutan (5): Zu einer Lösung von 2.61 g (3.50 mmol) 3 in 30 ml THF wurden bei – 78 °C 3.50 mmol PhLi-Lösung gegeben. Nach 0.5 h Röhren der gelbbraunen Lösung wurde mit 3 Tropfen Wasser hydrolysiert, aufgewärmt und eingedampft. Zur Anfertigung eines ¹H-NMR-Spektrums wurde in CDCl₃ gelöst. Das Protonenverhältnis CH₃ zu CH₂ betrug 27.3 : 7.8, was auf einen Umsatz von ≈ 70 % nach Schema 2 hindeutete. Dementsprechend konnten, wie unter 3. beschrieben, bei einem analogen Versuch mit 15.00 mmol 3 aus dem Reaktionsgemisch 72 % 5 isoliert werden.*

3. *Thermische Stabilität von 4:* In 6 Versuchen (Tab. 1) wurden jeweils 11.19 g (15.00 mmol) 3 analog 2. mit je 15 mmol PhLi gespalten. Bei den drei ersten Versuchen wurde bei – 78 °C bzw. nach Erwärmlassen (innerhalb 5 h) auf 0 bzw. 25 °C mit 0.5 ml Methanol protonolysiert. Bei den übrigen Versuchen ließ man entsprechend auf 25 °C kommen und protonolysierte nach den in Tab. 1 angegebenen Wartezeiten. Dann wurde jeweils das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 110 °C/0.02 Torr ging 5 über. Ausbeuten: Tab. 1.

4. Synthesen mit (Diphenylbismutino)methylolithium (4)

4.1. *Umsetzung mit Benzophenon zu 2-(Diphenylbismutino)-1,1-diphenylethanol (7):* Zu einer Lösung von 2.22 g (3.00 mmol) 3 in 30 ml THF wurden bei – 70 °C 3.00 mmol PhLi-Lösung gegeben. Nach 1 h Röhren wurde bei gleicher Temp. eine Lösung von 0.55 g (3.00 mmol) Benzophenon in 10 ml THF zugetropft und anschließend auf Raumtemp. aufgewärmt, wobei die zunächst gelbe Farbe verschwand. Nach 0.5 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Benzin bei Raumtemp. ausgezogen. Der verbleibende Feststoff wurde mit einigen Tropfen Wasser hydrolysiert und mit 30 ml Benzin in der Siedehitze ausgezogen. Aus der erhaltenen Benzinlösung kristallisierte der Alkohol nach Einengen des Gesamtvolumens auf 10 – 20 ml. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus 10 ml Benzin erhielt man 0.81 g (48 %) farblose Kristalle mit Schmp. 118 – 120 °C. – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 2.2 – 2.5 (s; 1H, OH), 3.19 (s; 2H, CH₂), 7.1 – 8.0 (m; 20H, Aromaten-H). – MS: m/e = 495 (13 %), 418 (12), 364 (16), 363 (100), 287 (32), 286 (87), 209 (99), 181 (27), 180 (68), 179 (89), 178 (64), 166 (20), 165 (90).



4.2. *Umsetzung mit Carbonylverbindungen zu Alkenen:* 7.46 g (10.00 mmol) 3 in 50 ml THF wurden analog 2. mit 10.00 mmol PhLi in 10 ml THF gespalten. Dann wurde die Lösung von 1.06 g (10.00 mmol) Benzaldehyd in 15 ml THF zugetropft, wobei sich die Lösung entfärbte. Anschließend wurde 3 h bei gleicher Temp. gerührt und mit 0.5 ml (10.4 N; 5.24 mmol) Perchlorsäure hydrolysiert. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rest gaschromatographisch untersucht (Ofentemp. 90 °C, int. Standard Brombenzol). Neben 15 % Benzaldehyd konnten 49 % Styrol nachgewiesen werden. Bei der analogen Umsetzung mit Benzophenon und Heptanal wurden die in Tab. 2 angegebenen Resultate erzielt.

5. Abbau von 2-(Diphenylbismutino)-1,1-diphenylethanol (7) zu 1,1-Diphenylethen

5.1. *Mit Perchlorsäure:* Die Lösung von 1.00 g (1.78 mmol) 7 in 4 ml Methanol wurde mit 0.34 ml (10.4 N; 3.56 mmol) Perchlorsäure versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Wie bei 4.2.

beschrieben wurden im Reaktionsgemisch 93 mg (61 %) 1,1-Diphenylethen nachgewiesen (Ofentemp. 180°C, int. Standard Biphenyl).

5.2. *Mit SiO₂:* 0.79 g (1.41 mmol) 7 wurden mit 0.50 g SiO₂ und 4 ml Chloroform 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde über eine Fritte filtriert und mit 10 ml Chloroform nachgewaschen. Wie bei 4.2. beschrieben wurden im Reaktionsgemisch 41 mg (16 %) 1,1-Diphenylethen nachgewiesen.

5.3. *Pyrolyseversuch:* 0.56 g (1.00 mmol) 7 wurden in einem 10-ml-Kolben mit Rückflußkühler 3 h auf 240°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Apparatur dreimal mit je 5 ml Chloroform gespült. Ein GC der Lösung zeigte, daß kein 1,1-Diphenylethen entstanden war.

- 1) XXXII. Mitteil.: *Th. Kauffmann und F. Steinseifer*, Chem. Ber. **118**, 1031 (1985), vorstehend. – Ein Teil der Ergebnisse wurde in einer Kurzmitteilung veröffentlicht: *F. Steinseifer und Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **92**, 746 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 723 (1980).
- 2) *H. Gilman und H. L. Yablunsky*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 212 (1941).
- 3) *F. Steinseifer*, Dissertation, Univ. Münster 1981.
- 4) *F. Challenger und C. F. Allpress*, J. Chem. Soc. **107**, 16 (1915).
- 5) *J. F. Wilkinson und F. Challenger*, J. Chem. Soc. **125**, 854 (1924). Die Synthese von **1b** nach *F. F. Blicke, U. O. Oakdale und F. D. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1025 (1931), durch Umsetzung von Diphenylbismuthchlorid und Natriumiodid ist nicht besser.
- 6) *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982).
- 7) *Th. Kauffmann, R. Joußen, N. Klas und A. Vahrenhorst*, Chem. Ber. **116**, 473 (1983).
- 8) *Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Rensing, R. König und F. Steinseifer*, Chem. Ber. **118**, 370 (1985).
- 9) *N. Klas*, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 10) *Th. Kauffmann, H. Ahlers, R. Joußen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst und A. Woltermann*, Tetrahedron Lett. **1978**, 4399.
- 11) *H. Gilman und J. F. Nelson*, J. Am. Chem. Soc. **59**, 935 (1937); *H. Gilman und H. L. Yale*, ebenda **73**, 2880 (1951); *A. G. Davies und S. C. W. Hook*, J. Chem. Soc. B **1970**, 735; *M. M. Koton*, J. Gen. Chem. USSR **17**, 1307 (1947) [Chem. Abstr. **42**, 1903 (1948)].
- 12) *G. Schomburg*, Gaschromatographie, Verlag Chemie, Weinheim 1977.

[81/84]