

Abb. 1. Tetra-axiale Struktur der 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- $\beta$ -D-xylopyranose. Dargestellt ist eines der beiden unabhängigen Moleküle.

im anderen dagegen zu negativen Torsionswinkeln aus der Normallage verdreht. In der Normallage stehen die Acylcarbonylgruppen und die Ringwasserstoffatome syn-parallel<sup>[1]</sup>.

Die Abstände zwischen O1 und O3 sowie zwischen O2 und O4 betragen 2.888 bzw. 2.853 Å, was etwa dem zweifachen van-der-Waals-Radius des Sauerstoffs entspricht. Die Benzolringe der Benzoylgruppen stehen nicht parallel, sondern sind in verschiedenen Winkeln zueinander geneigt. Von diesen Gruppierungen sollten daher kaum konformationsbestimmende Attraktionskräfte ausgehen.

Eingegangen am 27. Oktober 1976 [Z 594]

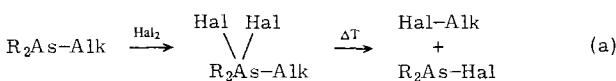
- [1] P. Luger, P. L. Durette u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* 107, 2615 (1974); G. Kothe, P. Luger u. H. Paulsen, *Carbohydr. Res.* 37, 283 (1974); P. Luger, G. Kothe u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* 109, 1850 (1976).
- [2] H. Paulsen u. M. Friedmann, *Chem. Ber.* 105, 718 (1972).
- [3] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison: *Conformational Analysis*. Interscience, New York 1965, S. 52.
- [4] H. Paulsen u. F. Heiker, unveröffentlicht.
- [5] P. L. Durette u. D. Horton, *J. Org. Chem.* 36, 2658 (1971).

## Lithiomethyl(diphenyl)arsanoxid, ein neues Reagens<sup>[\*\*]</sup>

Von Thomas Kauffmann, Heinz Fischer und Anneliese Woltermann<sup>[\*]</sup>

Arsane mit mindestens einem Alkylrest werden durch Halogene (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) bei mäßigen Temperaturen gemäß Gleichung (a) gespalten (Halodemetalierung); Phenylreste bleiben unter diesen Bedingungen in der Regel am Arsen haften<sup>[1]</sup>.

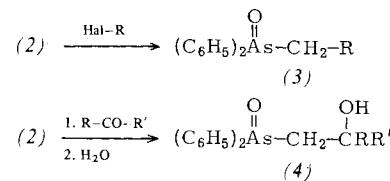
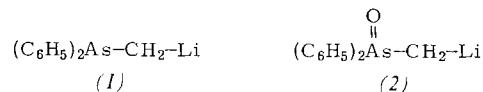
Da somit die Gruppe (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As— ein Äquivalent für Hal— ist, wäre die von einer Halodemetalierung gefolgte Umsetzung



[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dr. H. Fischer, A. Woltermann  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Neue Reagentien, 3. Mitteilung. — Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 2. Mitteilung: Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer u. A. Woltermann, *Chem. Ber.*, im Druck.

elektrophiler organischer Verbindungen mit Lithiomethyl(diphenyl)arsan (1) eine Methode zur nucleophilen Einführung halogenierter C-Atome in organische Verbindungen. Statt (1) wäre auch Lithiomethyl(diphenyl)arsanoxid (2) brauchbar, da sich Arsanoxide leicht zu Arsanen reduzieren lassen<sup>[1, 2]</sup>.



Während die Darstellung von (1) nicht gelang, entsteht die unseres Wissens ebenfalls noch nicht beschriebene Lithiumverbindung (2) nahezu quantitativ, wenn man 1.1 Moläquivalente Lithiumdiisopropylamid 30 min bei -40°C auf Methyl(diphenyl)arsanoxid<sup>[3]</sup> in THF einwirken läßt. (2) reagiert mit organischen Halogeniden oder Carbonylverbindungen unter CC-Verknüpfung zu den in Tabelle 1 aufgeführten Produkten.

Tabelle 1. Umsetzung von (2) mit elektrophilen Verbindungen (Molverhältnis t : 1) in THF.

eingesetzt	erhalten	Ausb. [%]	Fp [°C]
n-Butylbromid [a]	(3a), R=—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	72	84
Allyl bromid [a]	(3b), R=—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	70	140-141
Benzylbromid [b]	(3c), R=—CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61	139
n-Butyraldehyd [a]	(4a), R=H R'=—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	60	141-142
Benzaldehyd [a]	(4b), R=H, R'=—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82	159-160
Cyclohexanon [b]	(4c), R+R'=—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	53	204-206
Benzophenon [a]	(4d), R=R'=—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	200-202

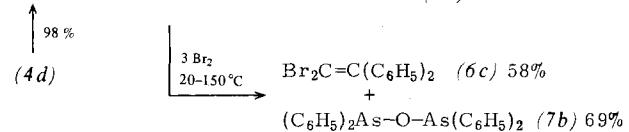
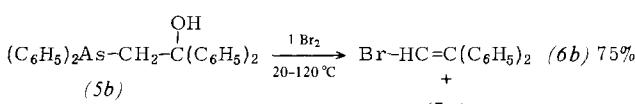
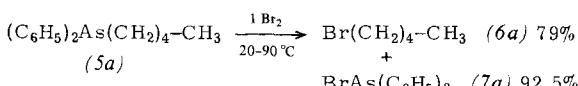
[a] Reaktionstemperatur -40 bis +65°C; Reaktionszeit 1.25 h.

[b] Reaktionstemperatur -40 bis +20°C; Reaktionszeit 1 h.

Am Beispiel der Produkte (3a) und (4d) konnten wir zeigen, daß die Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> zum Arsan [(5a): Öl, n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1.588; (5b): Fp=94 bis 96°C] und dessen Bromolyse präparativ brauchbare Ausbeuten an organischen Bro-

(3a)

↓ 98 %



miden liefern. Während aus (3a) das erwartete Pentylbromid (6a) entsteht, erhält man aus (4d) in Abhängigkeit von der angewendeten Brom-Menge entweder 1-Brom-2,2-diphenylethylen (6b) (Fp=40 bis 41°C; Lit. [4] Fp=41 bis 42°C) oder 1,1-Dibrom-2,2-diphenylethylen (6c) (Fp=83 bis 84°C; Lit. [5] Fp=83°C).

Die Verbindung (2) kann somit zur stufenweise Kettenverlängerung von *Alkylhalogeniden* um je ein C-Atom angewendet werden. Für generelle Aussagen über die mit (2) an *Carbonylverbindungen* möglichen synthetischen Operationen reicht das vorliegende Untersuchungsmaterial noch nicht aus.

Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen folgen aus den Ergebnissen der Elementaranalysen und aus den spektroskopischen Daten (MS, IR, <sup>1</sup>H-NMR).

#### Arbeitsvorschrift für die Kettenverlängerung von *n*-Butylbromid

(alle Umsetzungen unter N<sub>2</sub> in wasserfreien, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln)

a) *n*-Pentyl(diphenyl)arsanoxid: Zu 4.16 g (16.0 mmol) Methyl(diphenyl)arsanoxid<sup>[3]</sup> in 250 ml THF läßt man bei -40°C unter Röhren eine frisch bereitete Lösung von 17.6 mmol Lithiumdiisopropylamid in 40 ml THF tropfen. Bei -40°C ausgefallenes Methylidiphenylarsanoxid löst sich dabei auf. Nach 30 min Röhren läßt man zu der gelben klaren Lösung 2.19 g (16.0 mmol) *n*-Butylbromid in 10 ml THF tropfen und erwärmt 1 h auf 65°C. Man versetzt die nahezu farblose Lösung mit Wasser und Chloroform, trennt die Phasen, schüttelt die wäßrige Phase mit Chloroform aus und dampft die getrockneten Chloroform-Lösungen ein. Der kristalline Rückstand wird säulenchromatographisch [Kieselgel, Chloroform/Ethanol (85:15)] getrennt: 3.6 g (72%) (3a) sowie 0.90 g (21%) Methylidiphenylarsanoxid.

b) *n*-Pentyl(diphenyl)arsan: Nach Reduktion von 3.16 g (10.0 mmol) (3a) mit 190 mg (5.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 55 ml THF bei Raumtemperatur ergibt die Aufarbeitung [analog a], aber ohne Chromatographie] 2.94 g (98%) öliges, chromatographisch einheitliches Arsan.

c) *n*-Pentylbromid: Zu einer Lösung von 2.10 g (7 mmol) des Arsans in 15 ml CCl<sub>4</sub> läßt man bei Raumtemperatur 1.12 g (7 mmol) Br<sub>2</sub> in 5 ml CCl<sub>4</sub> tropfen. Es entsteht eine gelbe Lösung und als Bodensatz ein braunrotes Öl. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgesaugt, der Rückstand wird im Wasserbad 2 h auf 90°C erwärmt. Das entstandene *n*-Pentylbromid (gaschromatographische Bestimmung 79%) läßt sich vom Chlor(diphenyl)arsan (92.5%) destillativ trennen.

Eingegangen am 16. Oktober 1976,  
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1976 [Z 595]

CAS-Registry-Nummern:

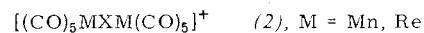
(1): 61024-98-4 / (2): 61024-99-5 / (3a): 61024-00-1 /  
(3b): 61025-01-2 / (3c): 61025-02-3 / (4a): 61025-03-4 /  
(4b): 61025-04-5 / (4c): 61025-05-6 / (4d): 61025-06-7 /  
(5a): 38563-47-2 / (5b): 61025-07-8 / (6a): 110-53-2 /  
(6b): 13249-58-6 / (6c): 2592-73-6 / (7a): 3095-87-2 /  
(7b): 2215-16-9 / Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>: 109-65-9 / BrCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>: 106-95-6 /  
BrCH<sub>2</sub>Ph: 100-39-0 / CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHO: 123-72-8 / C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO: 100-52-7 /  
(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO: 108-94-1 / PhCOPh: 119-61-9.

- [1] G. O. Doak u. L. D. Freedman: Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth. Wiley, New York 1970.  
 [2] Halodemetalierungen sind auch bei Stibananen, Bismutanen, Germananen, Stannanen und Plumbanen bekannt. Wir prüfen, ob sich auch diese Reaktionen zur Einführung von Halogenatomen und halogenierten Kohlenstoffeinheiten in organische Verbindungen eignen.  
 [3] Darstellung nach G. J. Burrows u. E. E. Turner, J. Chem. Soc. 117, 1381 (1920); 119, 428 (1921); A. Merijanian u. R. A. Zingaro, Inorg. Chem. 5, 187 (1966).  
 [4] P. Lipp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 569 (1923).  
 [5] K. Ziegler, Justus Liebigs Ann. Chem. 434, 61 (1923).

#### Darstellung halogen-verbrückter kationischer Zweikernkomplexe des Mangans und Rheniums<sup>[\*\*]</sup>

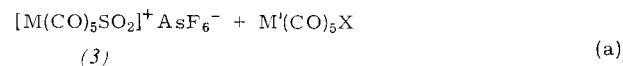
Von Rüdiger Mews<sup>[\*]</sup>

Während halogen-verbrückte anionische Komplexe des Typs (1)<sup>[1]</sup> und auch neutrale Vertreter dieses Typs<sup>[2]</sup> bekannt sind, wurden die mit (1) isoelektronischen Kationen (2) bisher nicht beschrieben. Daß einzelne Halogene auch als Brückengliganden in kationischen Komplexen fungieren können, wurde unseres Wissens bisher nur für Komplexe des Eisens gezeigt<sup>[3]</sup>.



Wir fanden jetzt, daß es vier Möglichkeiten zur Synthese komplexer Kationen des Typs (2) gibt:

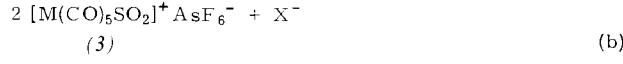
Umsetzung der SO<sub>2</sub>-Komplexe (3)<sup>[4]</sup> mit Carbonylmetallhalogeniden [Gleichung (a)] oder mit Metall-halogeniden [Gleichung (b)].



(a): M = M' = Mn, X = Cl

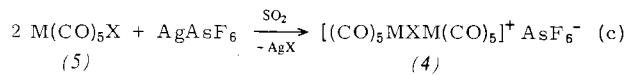
(b): M = M' = Re, X = Cl

(c): M = Mn, M' = Re, X = Br



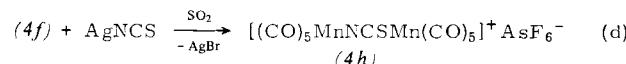
(d): M = Mn, X = I; (e): M = Re, X = I

Reaktion der Carbonylmetall-halogenide (5) mit AgAsF<sub>6</sub> in SO<sub>2</sub> [Gleichung (c)]. Die Isolierung der intermediär entstehenden SO<sub>2</sub>-Komplexe ist bei der Synthese symmetrischer Kationen nicht notwendig.



(f): M = Mn, X = Br; (g): M = Re, X = Br

Austausch des brückenbildenden Halogens in (4) mit Hilfe von Silbersalzen in SO<sub>2</sub> [Gleichung (d)].



Während Umsetzungen nach Gleichung (a) innerhalb weniger Minuten, nach (c) und (d) in wenigen Stunden quantitativ verlaufen sind, erhält man nach Gleichung (b) nur schwer saubere Produkte.

Die stark gelben Mangan- und die farblosen Rheniumsalze lösen sich sehr gut in SO<sub>2</sub>, in organischen Lösungsmitteln dagegen nur schlecht oder unter Zersetzung.

Thermisch sind die Komplexe (4) bis über 100°C stabil. Sie wurden durch Elementaranalyse und Aufnahme der IR-Spektren charakterisiert. Im Bereich der CO-Valenzschwin-

[\*] Dr. R. Mews

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.