

(2e): 623-49-4 / (2f): 105-56-6 / (2g): 110-62-1 / (2h): 773-82-0 / (2i): 630-18-2 / (3a): 63797-41-1 / (3b): 63797-43-3 / (4a): 63797-40-0 / (4b): 53937-37-4 / (4c): 37009-20-4 / (4d): 63797-44-4 / (4e): 63797-26-2 / (4f): 63797-27-3 / (4g): 63797-28-4 / (4h): 63797-29-5 / (4i): 63797-30-8 / (4j): 63797-31-9 / (4k): 63797-32-0 / (4l): 63797-33-1 / (4m): 63797-34-2 / (4n): 63797-35-3 / (5a): 63797-36-4 / (5b): 63797-37-5 / (6): 63797-38-6 / (7): 63797-39-7 / (8): 63815-29-2 / Dicarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt: 12078-25-0.

- [1] Anwendung dieser Methode zur Synthese komplizierter Carbocyclen siehe *W. G. L. Aalbersberg, A. J. Barkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5600 (1975); *R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt*, *Angew. Chem.* 87, 744 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 712 (1975); *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4058 (1977); *R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 833; *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6755 (1976); 99, 5483 (1977); *K. P. C. Vollhardt*, *Acc. Chem. Res.* 10, 1 (1977).
- [2] Die cobalt-katalysierte Cocyclisierung von Monoacetylenen mit Nitrilen führt zu komplizierten Mischungen: *A. Naiman, K. P. C. Vollhardt*, unveröffentlicht; siehe auch *Y. Wakatsuki, H. Yamazaki*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 280; *Tetrahedron Lett.* 1973, 3383; *Synthesis* 1976, 26; *H. Bönnemann, R. Brinkmann, H. Schenkluhn*, *ibid.* 1974, 575; *H. Bönnemann, R. Brinkmann*, *ibid.* 1975, 600.
- [3] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte analytische und spektrale Daten.
- [4] *F. W. Vierhapper, E. L. Eliel*, *J. Org. Chem.* 40, 2729 (1975).
- [5] *P. Schiess, C. Monnier, P. Ringele, E. Sendi*, *Helv. Chim. Acta* 57, 1676 (1974).
- [6] *E. Ochiai, M. Takahashi, Itsuu Kenkyusho Nempo* 1971, 15.
- [7] *R. M. Anderson, G. R. Clemo, G. A. Swan*, *J. Org. Chem.* 19, 2579 (1954).

amid an der Methylenegruppe in α -Stellung zum As-Atom metalliert werden. So zugängliche Verbindungen (1b) bieten manifache Möglichkeiten zur Synthese funktionalisierter Kohlenwasserstoffe: Nach der Umsetzung mit Elektrophilen (Tabelle 1) kann der Diphenylarsanoxid-Teil quantitativ zur Arsan-Stufe reduziert und dann gegen Halogen (Cl, Br, I) ausgetauscht werden (Tabelle 2). Wie an zwei Beispielen gezeigt, kann außerdem die letztergenannte Reaktion im Eintopf-Verfahren mit nucleophilen Substitutionsreaktionen kombiniert werden (Tabelle 3). Als Reagens zum Austausch der Diphenylarsanyl-Gruppe gegen Chlor erwies sich Sulfonylchlorid (Erhitzen äquimolarer Mengen in Chlorbenzol auf 132°C) besonders günstig.

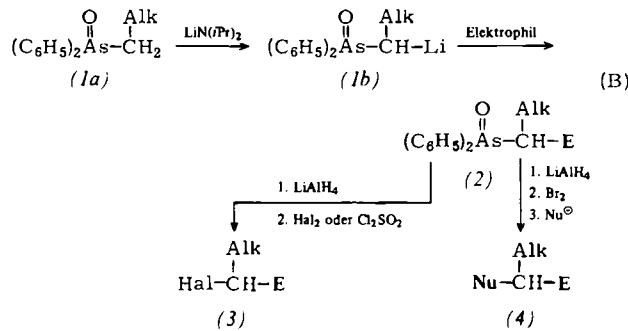


Tabelle 1. Reaktionen (1a) \rightarrow (2).

Alk	Elektrophil	E	Ausb. [%]	Fp [°C]
C ₂ H ₅	I-CH ₃	CH ₃	72	84 (Et ₂ O/THF 95:5)
C ₃ H ₇	O=C(C ₆ H ₅) ₂	C(C ₆ H ₅) ₂ OH	45	214-215 (CHCl ₃)
C ₄ H ₉	Br-(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	51	181 (Et ₂ O/THF 95:5)
C ₄ H ₉	O=C(C ₆ H ₅) ₂	C(C ₆ H ₅) ₂ OH	93	210 (CHCl ₃)
C ₄ H ₉	CO ₂	COOH	64	126 (Et ₂ O/THF 95:5)

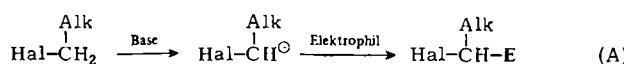
[8] Ähnlichen Befund siehe *S. A. Gardner, E. F. Tokas, M. D. Rausch*, *J. Organometal. Chem.* 92, 69 (1975).

[9] Dies steht im Gegensatz zum Befund, daß bei Cocyclisierungen von Di- mit Monoacetylenen in einigen Fällen die sterisch stärker behinderten Benzole entstehen: *R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt*, *Angew. Chem.* 89, 413 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 399 (1977).

Vielseitiges Prinzip zur Synthese funktionalisierter Kohlenwasserstoffe via Organoarsenverbindungen^[**]

Von Thomas Kauffmann, Rolf Joußen und Annegret Woltermann^[*]

Unter den nicht realisierbaren Reaktionen der organischen Chemie wäre die nach Gleichung (A) sehr nützlich, da sich das Halogen im Endprodukt gegen eine Vielfalt anderer Substituenten austauschen läßt^[11]. Die im folgenden beschriebene Ersatz-Reaktion (B) macht sich die vorzügliche Eignung von Organoarsengruppen als Halogenäquivalente zunutze.



Wie *Methylidiphenylarsanoxid*^[2] können die daraus darstellbaren^[2] höheren Homologen (1a) mit Lithium-diisopropyl-

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. R. Joußen, A. Woltermann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Neue Reagentien, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: *Th. Kauffmann, R. Joußen, A. Woltermann*, *Chem. Ber.*, im Druck.

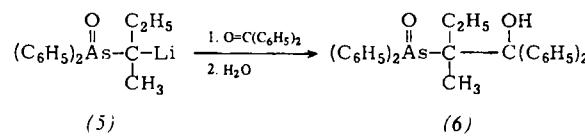
Tabelle 2. Reaktionen (2) \rightarrow (3) [3].

Alk	E	Reagens	Hal	Ausb. [%]
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl ₂ SO ₂	Cl	77
C ₂ H ₅	CH ₃	Br ₂	Br	93
C ₂ H ₅	CH ₃	I ₂	I	95
C ₄ H ₉	COOH	Br ₂	Br	56

Tabelle 3. Reaktionen (2) \rightarrow (4) [3].

Alk	E	Nucleophil	Nu	Ausb. [%]
C ₂ H ₅	CH ₃	KOH	OH	64
C ₂ H ₅	CH ₃	NaSC ₆ H ₅	SC ₆ H ₅	71

Auch an der Methingruppe von *sec*-Butyldiphenylarsanoxid bewirkt Lithium-diisopropylamid H/Li-Austausch. Das Lithiierungprodukt (5) (80%) reagierte mit Benzophenon zu (6) (Ausb. 37%; Fp = 140°C, aus Chloroform).



Die Struktur der noch nicht beschriebenen Verbindungen ist durch Elementaranalysen, ¹H-NMR- und Massenspektren gesichert.

