

(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. Bönemann, R. Brinkmann, H. Schenkluhn, ibid. 1974, 575; H. Bönemann, 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. Ringe, E. Sendi, Helv. Chim. Acta 57, 1676 (1974).
- [6] E. Ochiai, M. Takahashi, Itsuu Kenkyusho Nempo 1971, 15.
- [7] R. M. Anderson, G. R. Clemon, G. A. Swan, J. Org. Chem. 19, 2579 (1954).

Tabelle 1. Reaktionen (1a) → (2).

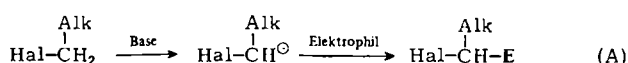
Alk	Elektrophil	E	Produkt (2)	
			Ausb. [%]	Fp [°C]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	72	84 (Et <sub>2</sub> O/THF 95:5)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O=C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> OH	45	214-215 (CHCl <sub>3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

Von Thomas Kauffmann, Rolf Joußen und Annegret Woltermann<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. Die im folgenden beschriebene Ersatz-Reaktion (B) macht sich die vorzügliche Eignung von Organoarsengruppen als Halogenäquivalente zunutze.



Wie Methylphenylarsanoxid<sup>[2]</sup> können die daraus darstellbaren<sup>[2]</sup> 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.

amid an der Methylengruppe in α-Stellung zum As-Atom metallisiert werden. So zugängliche Verbindungen (1b) bieten mannigfache 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 letztgenannte 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.

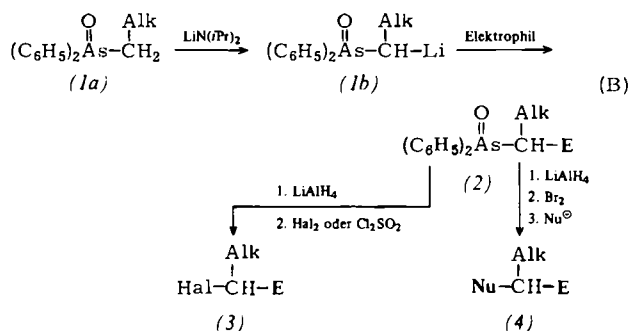


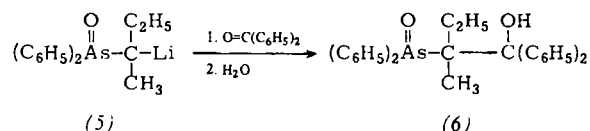
Tabelle 2. Reaktionen (2) → (3) [3].

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

Tabelle 3. Reaktionen (2) → (4) [3].

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

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



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

*Arbeitsvorschrift: sec-Butyl(phenyl)sulfid aus Diphenylpropylarsanoxid*

Für die Überführung von Diphenylpropylarsanoxid mit Methyljodid in *sec*-Butyldiphenylarsanoxid (72 %; Fp = 84 °C, aus Ether/THF 95 : 5) sowie die Reduktion zur Arsan-Stufe (nicht isoliert) gilt analog ein kürzlich beschriebenes Verfahren<sup>[2]</sup>. Einer Lösung von 50 mmol (15.0 g) dieses Arsans in 125 ml Chlorbenzol läßt man 100 mmol (16.0 g) Brom in 50 ml Chlorbenzol bei Raumtemperatur zutropfen. Nach Kochen unter Rückfluß (1.5 h) gibt man bei Raumtemperatur 16.5 g Thiophenol und 6.0 g NaOH (je 150 mmol) hinzu und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man durch fraktionierende Destillation ca. 5.9 g (71 %) *sec*-Butyl(phenyl)sulfid, Kp = 104–105 °C/25 Torr (90–91 °C/4 Torr<sup>[4]</sup>).

Eingegangen am 6. Juli 1977 [Z 805 a]

CAS-Registry-Nummern:

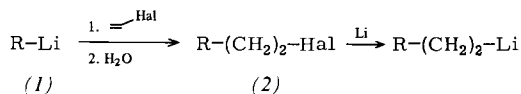
(1a), Alk = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 57831-41-1 / (1a), Alk = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>: 57831-42-2 /  
 (1a), Alk = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 61025-00-1 / (1b), Alk = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 63866-91-1 /  
 (1b), Alk = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>: 63866-92-2 / (1b), Alk = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 63866-93-3 /  
 (2), Alk = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, E = CH<sub>3</sub>: 63866-84-2 /  
 (2), Alk = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, E = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OH: 63866-94-4 /  
 (2), Alk = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, E = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: 63866-95-5 /  
 (2), Alk = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, E = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OH: 63866-96-6 /  
 (2), Alk = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, E = COOH: 63866-97-7 /  
 Tabelle 2 (Verbindungen (3), von oben): 78-86-4 / 78-76-2 / 513-48-4 /  
 616-05-7 / Tabelle 3 (Verbindungen (4), von oben): 78-92-2 / 14905-79-4 /  
 (5): 63866-98-8 / (6): 63866-83-1 / Lithium-diisopropylamid: 4111-54-0 /  
 I—CH<sub>3</sub>: 74-88-4 / O=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: 119-61-9 / Br—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>: 109-65-9 /  
 CO<sub>2</sub>: 124-38-9 / *sec*-Butyldiphenylsulfonamid: 63866-84-2 /  
 KOH: 1310-58-3 / NaSCaH<sub>3</sub>: 930-69-8.

- [1] Der H/Li-Austausch gelingt bei  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen mit mindestens zwei Chloratomen, führt aber zu thermisch sehr labilen Verbindungen: Vgl. G. Köbrich, *Angew. Chem.* 84, 557 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 473 (1972).
- [2] Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89, 52 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 53 (1977).
- [3] Die Produkte (3) und (4) sind literaturbekannt.
- [4] W. H. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2649 (1936).

## 2C-Kettenverlängerung von Lithioalkanen mit Diphenylvinylarsan und Phenylvinylselenid<sup>[\*\*]</sup>

Von *Thomas Kauffmann, Holger Ahlers, Hans-Joachim Tilhard*  
und *Annegret Woltermann*<sup>[\*]</sup>

Wegen des nicht realisierbaren Schrittes (1)  $\rightarrow$  (2) sind Kettenverlängerungen von Organolithiumverbindungen nach folgendem Schema (Hal = Cl, Br) unmöglich:

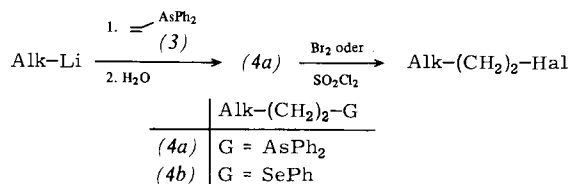


Ersatz für (1) → (2) bietet die Addition von Lithioalkanen an *Diphenylvinylarsan* (3) [1], denn die Diphenylarsanyl-Gruppe der so erhaltenen *prim*-Alkyl(diphenyl)arsane (4a) kann bequem gegen Br- oder Cl-Atome ausgetauscht werden [2], die ihrerseits wie im Formelschema angegeben gegen Lithium austauschbar sind [3]. Bei dem als Testsubstanz gewählten Ad-

- [\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. H. Ahlers, Dipl.-Chem. H.-J. Tilhard, A. Woltermann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

- [\*\*] Neue Reagentien, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: *Th. Kauffmann, R. Joußen, A. Woltermann*, *Angew. Chem.* 89, 759 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, Nr. 10 (1977).

dukt (4a), Alk =  $n\text{C}_4\text{H}_9$ , erfolgte der  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{Br}$ -Austausch zu 96 % (2.5 h Erwärmen mit 1 Moläquivalent  $\text{Br}_2$  in Chlorbenzol auf  $132^\circ\text{C}$ ) und der  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{Cl}$ -Austausch zu 90 % (Vereinigung der Reaktanden in  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemperatur, Abdestillieren des Lösungsmittels und 2.5 h Erwärmen auf  $185^\circ\text{C}$ ).



Alkyl lithium-Verbindungen konnten wir auch an *Phenylvinylselenid* addieren. Wegen der schlechteren Ausbeuten sowohl bei der Addition (Tabelle 1) als auch beim Austausch der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$ -Gruppe von *prim*-Alkyl(phenyl)seleniden gegen ein Br-Atom<sup>[4]</sup> (bei  $\text{Alk} = n\text{-C}_4\text{H}_9$  zu 44 % durch 0.5 h Erwärmen mit 1 Moläquivalent  $\text{Br}_2$  in Ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$  [5:1] auf  $80^\circ\text{C}$ )<sup>[5]</sup> ist aber das Diphenylvinylarsan dem Phenylvinylselenid als elektrophiles Kettenverlängerungsreagens klar überlegen.

Tabelle 1. Addition von Lithioalkanen an (3) oder  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{SeC}_6\text{H}_5$ .

Addukt	Alk	Bedin- gungen	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
(4a)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[a]	37	87/0.05
(4a)	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[a]	95	102/0.6
(4a)	sC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[b]	71	107/0.2
(4a)	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[b]	57	110/0.5
(4b)	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[c]	72	64/0.1
(4b)	sC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[c]	25	80/0.3
(4b)	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[c]	25	47/0.05

- [a]  $\frac{1}{4}$ -2 h Umsetzung äquimolarer Mengen in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur.  
 [b] Umsetzung äquimolarer Mengen in Ether bei 0°C und  $\frac{1}{2}$  h Erwärmen auf Raumtemperatur.  
 [c]  $\frac{1}{2}$ -1 h Umsetzung in Ether bei Raumtemperatur.

Die Struktur der noch nicht beschriebenen Verbindungen (sämtliche Verbindungen in Tabelle 1) ergibt sich eindeutig aus Spektren (MS, <sup>1</sup>H-NMR, IR) und Elementaranalysen.

## Arbeitsvorschrift

Zu 5 mmol *n*-Butyllithium in 75 ml Tetrahydrofuran (THF) läßt man bei Raumtemperatur 1.28 g (5 mmol) Diphenylvinylarsan in 75 ml THF tropfen. Nach 30 min hydrolysiert man mit 20 ml H<sub>2</sub>O, extrahiert die wäßrige Phase mit 3mal 75 ml Chloroform und dampft die getrockneten organischen Phasen ein. Destillation des öligen Rückstandes ergibt 1.48 g (95 %) *n*-Hexyl(diphenyl)arsan, K<sub>p</sub> = 102°C/0.6 Torr.

Eingegangen am 6. Juli 1977 [Z 805b]

CAS-Registry-Nummern:

(1), Alk = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 811-49.4 / (1), Alk = nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 109-72.8 /  
 (1), Alk = sC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 598-30.1 / (1), Alk = tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 594-19.4 / (3): 61193-58-6 /  
 (4a), Alk = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 38563-45.0 / (4a), Alk = nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 63866-85-3 /  
 (4a), Alk = sC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 63866-86-4 / (4a), Alk = tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 63866-87-5 /  
 (4b), Alk = nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 63866-88-6 / (4b), Alk = sC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 63866-89-7 /  
 (4b), Alk = tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 63866-90-0 / Phenylvinylselenid: 35167-28.3

- [1] Die als Zwischenstufen auftretenden Verbindungen  $\text{Alk-CH}_2\text{-CHLi-As(C}_6\text{H}_5)_2$  erscheinen wegen geringer Nucleophilie als Reagentien wenig interessant.
- [2] Vgl. Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89, 52 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 53 (1977).