

ZUR DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT DES VINYL-TRIPHENYLARSONIUM-BROMIDS

R. MANSKE und J. GOSSELCK

Universität Giessen, Fachbereich Chemie, Giessen, Germany

[R. Manske und J. Gosselck, neue Adresse: Gesamthochschule Kassel, O.E.III, Organische Chemie, Kassel, Germany]

(Received in Germany 27 November 1974; Received in the UK for publication 26 March 1975)

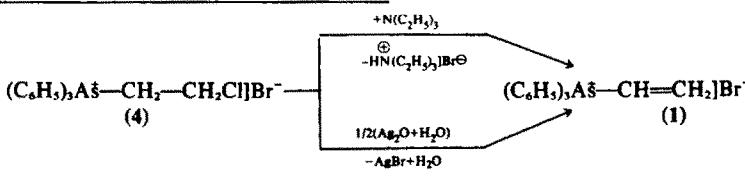
Zusammenfassung—Es werden die Eigenschaften des Vinyl-triphenylarsonium-bromids und dessen β -Addition an Natronlauge, Alkanole, Thiole, Amine und CH-acide Verbindungen beschrieben.

Abstract—The properties of the Vinyl-triphenylarsonium-bromide are discussed regarding β -addition to sodium hydroxide, alcohols, thiols, amines and active methylene species.

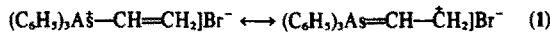
Dem un längst von uns beschriebenen nicht alkylierenden Vinyl-thiophanium-bromid¹ und dem von Schweizer und Bach² beschriebenen Vinyl-triphenylphosphonium-bromid können wir nunmehr das Vinyl-triphenylarsonium-bromid (1) an die Seite stellen.

Hinsichtlich der Beständigkeit und der Reaktivität dieser Verbindung bestand zunächst Unsicherheit, da die

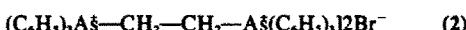
Bei Einwirkung von Triäthylamin in Methylenchlorid bei Raumtemperatur auf 4 entstand hieraus in 70 proz. Ausbeute das Vinyltriphenylarsonium-bromid (1). Die gleiche Verbindung 1 entstand auch durch Eliminierung von β -Chloräthyl-triphenylarsonium-bromid (4) mit frisch hergestelltem Silber(I)oxid⁴ in wässriger Lösung in noch besserer Ausbeute (75–85% d.Th.).



C-As-Bindung schwächer als die C-P-Bindung ist und wegen des grösseren Abstandes³ von C-As mit einer geringeren Überlappung der p- und d-Orbitale unter Resonanzstabilisierung zu rechnen ist.



Wir versuchten zunächst β -Halogen-äthyl-triphenylarsonium-bromid durch Umsetzung von 1,2-Dibromäthan bzw. 1-Brom-2-chlor-äthan mit Triphenylarsin darzustellen. Beide Reaktionspartner wurden zu diesem Zweck in einer Druckflasche 3 Tage bis dicht unterhalb der Siedetemperatur der Dihalogenide erhitzt. Mit 1,2-Dibromäthan entstand stark verschmutztes 1,2-Äthan-bis-triphenylarsonium-bromid (2) in sehr geringer Ausbeute.



Bei Einsatz von 1-Brom-2-chloräthan ergab sich—ebenfalls in sehr geringer Ausbeute—ein Gemisch aus 1,2-Äthan-bis-triphenylarsonium-bromid-chlorid und β -Chlor-äthyl-triphenylarsonium-bromid. Dagegen erhielten wir aus Bromäthan und Triphenylarsin im Autoklaven bei 100–110°C das β -Hydroxyäthyl-triphenylarsonium-bromid (3) in guter Ausbeute (60–70% d.Th.). Dieses liess sich mit frisch destilliertem Thionylchlorid in das β -Chloräthyl-triphenylarsonium-bromid (4) überführen (Ausbeute: 80% d.Th.).

Die Identifizierung von 1 erfolgte NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch CH-Analyse. Hierzu wurde die Verbindung 1 in das Perchlorat, Reineckeat und Tetraphenylborat überführt, da das Bromid nicht analysenrein zu erhalten war.

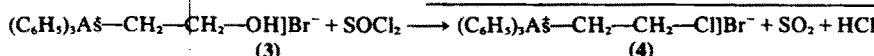
1 ist ein feinkristallines Pulver, welches bei 125/8°C eine trübe Schmelze bildet, die sich etwas zersetzt. Unter stärkerer Zersetzung erhält man bei 150/5°C eine klare Flüssigkeit. Erhitzt man 1 15 h auf 150°C, so zerstetzt es sich bis auf 3–5% zu Triphenylarsin (90%) und einen bislang nicht identifizierten Rest.

Aus neutraler wässriger Lösung konnte 1 nach 4 Wochen unverändert zurückgewonnen werden, selbst in wässriger Natriumcarbonat-Lsg. wird nach 3 Tagen noch kein Wasser addiert. Erst in Natronlauge bildet 1 das β -Hydroxyäthyl-triphenylarsonium-bromid (3).

Danach neigt 1 weniger zu Additionen von Nucleophilen in β -Stellung als das Vinyl-triphenylphosphonium-bromid⁵ oder das Vinyl-dimethylsulfonium-bromid.⁶ Nucleophile lassen sich deshalb an 1 nur in Gegenwart von Triäthylamin bei entsprechend langer Reaktionszeit addieren. Die Reaktivität nimmt hierbei von den Thiolen über die Amine zu den Alkanolen ab.



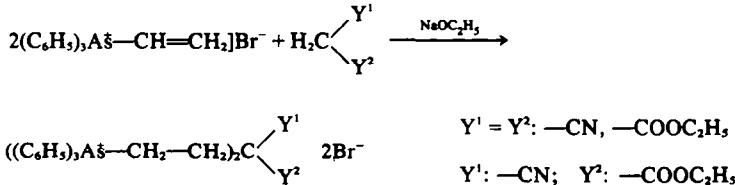
X: O, N, S R: Alkyl, Aryl, Alkyl-aryl



Einsatz von Alkoholaten bzw. Thioalkoholaten führte zu erheblich kürzeren Reaktionszeiten und teilweise zur Ausbeutesteigerung.

CH-acide Verbindungen reagieren mit 1 nur in Form ihrer Natriumsalze, hierbei werden beide acide H-Atome ersetzt.

einem Überschuss von $1 \cdot 3 \text{ g} = 0 \cdot 85 \text{ ml}$ ($1 \cdot 13 \text{ g} = 11 \text{ mMol}$) frisch dest. Triäthylamin 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Triäthylammonium-hydrochlorid wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml verd. HBr-Lösung ausgeschüttelt und anschliessend mit dest. Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Man erhält ein feinkristallines Pulver. Ausbeute: 3-3 g (73% d.Th.).



Die Tabelle gibt die von uns dargestellten neuen Arsonium-verbindungen (Addukte) wieder. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch CH-Analysen, wozu fast alle Addukte in Perchlorate oder Tetraphenylborate überführt wurden. Bei allen aufgeföhrten Reaktionen zeigte sich eine gegenüber dem Phosphonium-Analogen geringere Reaktivität des Vinyl-triphenylarsonium-bromids.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte (Fp.) wurden auf einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli bestimmt. Die Fp. sind unkorrigiert. Die CNH-Analysen wurden auf dem Elementaranalysengerät Modell 1104 der Firma CARLO ERBA ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden auf einem JNM-MH-100 der Firma JEOL aufgenommen. Die δ -Werte (in ppm) beziehen sich auf TMS als inneren Standard.

β -Hydroxyäthyl-triphenylarsonium-bromid (3).

61-25 g (0-2 Mol) Triphenylarsin (MG 306-24) werden mit 50-43 g (0-4 Mol) 2-Bromäthanol (MG 124-97) in einem Autoklaven 3 h bei 110-120°C erhitzt. Das dunkelbraun gefärbte Reaktionsgemisch wird unter Zusatz von Kohle aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Farbloses feinkristallines Pulver (Fp. 195°C). Ausbeute: 65-70% d.Th. (bei grösseren Ansätzen sinkt die Ausbeute). Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol (grosser Substanzverlust) erhält man grobkristalline, farblose Prismen. (Fp. 199°C). Analyse: Ber. C, 55-71; H, 4-67; Gef. C, 55-78; H, 4-61; NMR (CDCl_3): 15 H (m) δ 7-80-7-59; 1H (t) δ 5-47; 5-41; 5-36; (J = 6 Hz); 2H (m) δ 4-20-4-03; 2H (m) δ 3-95-3-83.

β -Hydroxyäthyl-triphenylarsonium-perchlorat. Das Bromid 3 wird in Äthanol gelöst und mit halbkonz. Perchlorsäure versetzt bis sich die Lösung langsam trübt. Nach weiterer Zugabe von wenig dest. Wasser, fallen bei längerem Stehen farblose Nadeln aus. Aus Äthanol/Acetonitril (2:1) (Fp. 188°C). Analyse: Ber. C, 53-29; H, 4-47; Gef. C, 53-27; H, 4-41. NMR (D_3CCN): 15H (m) δ 7-73-7-55; 2H (m) δ 4-08-3-92; 3H (m) δ 3-69-3-57.

β -Chloräthyl-triphenylarsonium-bromid (4)

80 g (0-18 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}\text{]Br}^-$ gelöst in 200 ml trockenem Methylenechlorid werden mit 26-61 g (0-22 Mol) frisch dest. SOCl_2 3-4 h unter Rückfluss erhitzt. Die zunächst gelbe Reaktionslösung färbt sich dabei zusehends dunkler. Dann wird das CH_2Cl_2 abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol/Äther umkristallisiert. (Fp. 156°C). Rohausbeute: 75-80% d.Th. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Äther erhält man ein feinkristallines Pulver. (Fp. 159/160°C). Analyse: Ber. C, 53-44; H, 4-26; Gef. C, 53-64; H, 4-10. NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-94-7-62; 2H (m) δ 4-66-4-55; 2H (m) δ 4-23-4-12.

Das Perchlorat wurde entsprechend der Vorschrift für (ClO_4^-) dargestellt. (Fp. 148°C). Analyse: Ber. C, 51-20; H, 4-08; Gef. C, 50-91; H, 3-95. NMR: (CDCl_3): 15H (m) δ 7-76-7-52; 4H (s) δ 4-00.

Vinyl-triphenylarsonium-bromid (1)

Vorschift A. 5 g (11 mMol) β -Chloräthyl-triphenylarsonium-bromid gelöst in 60 ml trockenem Methylenechlorid werden mit

Vorschift B. 20 g (44-5 mMol) β -Chloräthyl-triphenylarsonium-bromid gelöst in 400 ml dest. H_2O wird mit 5-15 g (44-5 mMol) frisch hergestelltem Ag_2O (pulverisiert) versetzt und bei Raumtemperatur etwa 20-30 min gerührt, das dunkelbraune Ag_2O wandelt sich in graues AgCl um. Nach Absaugen des Silberchlorides wird das Filtrat mit Eisessig auf pH 4-5 eingestellt und anschliessend das Wasser am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum bei 30-35°C und gleichzeitiger Kühlung der Vorlage mit flüssigem Stickstoff entfernt. Zuletzt wird mit der Ölpumpe auf 10^{-2} Torr evakuiert, um letzte Wasserreste zu entfernen. Nun wird der feste, manchmal auch sirupöse Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und durch Zugabe von Äther 1 ausgefällt. Feinkristallines Pulver, welches bei 125/8°C zu schmelzen beginnt, aber erst bei 145/150°C eine klare Flüssigkeit bildet. Ausbeute: 13-71-15-62 g (75-85% d.Th.). Analyse: Ber. C, 58-14; H, 4-39; Gef. C, 58-54; H, 4-83; NMR (CDCl_3): 1H (q) δ 8-31; 8-21; 8-14; 8-03; 1H (m) δ 7-87-7-60; H (d) δ 7-12; 7-01; (J = 11 Hz); 1H (d) δ 6-18; 6-10; (J = 18 Hz).

Vinyl-triphenylarsonium-perchlorat. Das Perchlorat erhält man aus äthanolischer Lösung des Bromides 1 mit halbkonz. Perchlorsäure und anschliessender Verdünnung mit dest. H_2O . Aus Äthanol bilden sich lange, glänzende, farblose Stäbchen. (Fp. 140°C). Analyse: Ber. C, 55-51; H, 4-19; Gef. C, 55-70; H, 4-07. NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-72-7-45; 1H (q) δ 7-45; 7-35; 7-29; 7-18; 1H (d, unscharf) δ 6-92; 6-81; 1H (d) 6-25; 6-07.

Vinyl-triphenylarsonium-tetraphenylborat. Vinyl-triphenylarsonium-tetraphenylborat bildet sich aus 1 bei Zugabe von Natrium-tetraphenylborat in Äthanol. Aus Äthanol kristallisieren lange, glänzende, farblose Nadeln aus. (Fp. 178°C). Analyse: Ber. C, 80-99; H, 5-87; Gef. C, 80-86; H, 5-78.

Vinyl-triphenylarsonium-reinekeat. Das Reinekeat lässt sich analog obiger Vorschrift darstellen und aus Methanol umkristallisieren. (Fp. 154°C). Analyse: Ber. C, 44-23; H, 3-71; N, 12-89; Gef. C, 43-89; H, 3-94; N, 12-67.

Umsetzung von 1 mit Alkanolen

Vorschift A. 2-00-2-50 g (4-84-6-05 mMol) 1 werden in 50-60 ml des entsprechenden Alkohols gelöst und mit 5 Tropfen Triäthylamin 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Der überschüssige Alkohol wird abgezogen, der Rückstand in Äthanol gelöst und mit halbkonz. HClO_4 versetzt. Nach Verdünnen mit dest. H_2O fallen langsam die Alkoxy-triphenylarsonium-perchlorate aus (5-7). Diese werden mit dest. Wasser säurefrei gewaschen. Durch Zusatz von Äther zu der äthanolischen Lösung des Rückstandes können die Bromide isoliert werden, die aber nicht analysenrein sind.

Vorschift B. In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Kolben werden 50-60 ml abs. Alkanol gegeben und darin etwa 0-11-0-15 g (4-84-6-78 mMol) Na aufgelöst. Sobald sich alles Na gelöst hat werden 2-00-2-80 g (4-84-6-78 mMol) 1 hinzugefügt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung erfolgt wie in Vorschift A.

2-Methoxy-äthyl-1-triphenylarsonium-perchlorat (5). Aus Äthanol/Acetonitril erhält man längliche, stark glänzende Prismen (Fp. 176°C). Ansatz A: 3-63 mMol; Ausbeute: 1-2 g (75% d.Th.); Ansatz B: 6-78 mMol; Ausbeute: 2-74 g (86% d.Th.); Analyse: Ber.

Tabelle 1.

Nucleophil	Katalysator	Zeit (h)	Temp. ^a	Lsgmt.	Addukt	Anion	Ausbeute (%)
CH ₃ OH	Et ₃ N NaOCH ₃	72	RF RT	CH ₃ OH	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃	(5) ClO ₄ ^c	75
C ₆ H ₅ OH	Et ₃ N NaOC ₂ H ₅	72	RF RT	C ₂ H ₅ OH	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -O-C ₂ H ₅	(6) ClO ₄ ^c	85
(CH ₃) ₂ CHOH	Et ₃ N NaOCH(CH ₃) ₂	72	RF RT	C ₃ H ₇ OH	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -O-CH(CH ₃) ₂	(7) ClO ₄ ^c	b
(C ₆ H ₅) ₂ NH	Et ₃ N	72	RF	(C ₆ H ₅) ₂ NH	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -N(C ₆ H ₅) ₂	(8) B(C ₆ H ₅) ₄ ^c	81
C ₆ H ₅ NH ₂	Et ₃ N	72	RF	CH ₃ CN	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -NH-C ₆ H ₅	(9) ClO ₄ ^c	75
H-C=N H-C(=N)-H	Et ₃ N	72	RF oder CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂ oder CH ₃ CN	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -N N=C-N C=N H'	(10) B(C ₆ H ₅) ₄ ^c	87
C ₆ H ₅ SH	Et ₃ N NaSC ₂ H ₅	36	RT RT	CH ₂ Cl ₂ C ₂ H ₅ SH Toluol	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -S-C ₂ H ₅	(11) B(C ₆ H ₅) ₄ ^c	71
C ₆ H ₅ SH	Et ₃ N	45	RT	CH ₂ Cl ₂	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -S-C ₆ H ₅	(12) Br	67
C ₆ H ₅ CH ₂ SH	Et ₃ N	36	RT	CH ₂ Cl ₂	(C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -C ₆ H ₅	(13) B(C ₆ H ₅) ₄ ^c	97
H ₂ C(CN) ₂	NaOC ₂ H ₅	20	RT	C ₂ H ₅ OH	((C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂) ₂ C(CN) ₂	(14) ClO ₄ ^c	71
H ₂ C(COOC ₂ H ₅) ₂	NaOC ₂ H ₅	20	RT	C ₂ H ₅ OH	((C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂) ₂ C(COOC ₂ H ₅) ₂	(15) ClO ₄ ^c	73
H ₂ C CN COOC ₂ H ₅	NaOC ₂ H ₅	20	RT	C ₂ H ₅ OH	((C ₆ H ₅) ₃ As-CH ₂ -CH ₂) ₂ C CN COOC ₂ H ₅	(16) ClO ₄ ^c	41

*RF = Rückfluss; RT = Raumtemperatur; ^aNicht reproduzierbar; ^bAls Bromid isolierbar.

C, 54-27; H, 4-77; Gef. C, 54-11; H, 4-69; NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-74-7-53; 4H (m) δ 3-84-3-66; 3H (s) δ 3-02.

2-Äthoxy-äthyl-1-triphenylarsonium-perchlorat (6). Aus Äthanol bilden sich sechskantige, stark glänzende Säulen (Fp. 142°C). Ansatz A: 5-32 mMol; Ausbeute: 2-2 g (85% d.Th.); Ansatz B: 6-78 mMol; Ausbeute: 3-03 g (83% d.Th.); Analyse: C, 55-19; H, 5-05; Gef. C, 55-19; H, 5-00; NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-73-7-48; 4H (m) δ 3-94-3-60; 2H (q) δ 3-24; 3-18; 3-10; 3-03; ($J = 7$ Hz); 3H (t) δ 0-92; 0-86; 0-78; ($J = 7$ Hz).

2-Isopropoxy-äthyl-1-triphenylarsonium-perchlorat (7). Aus Äthanol bekommt man hauchdünne, starkglänzende, farblose Plättchen (Fp. 179°C). Ansatz A: Die Versuche sind nicht reproduzierbar, trotz gleicher Reaktionsbedingungen. Ansatz B: 5-69 mMol; Ausbeute: 2-5 g (90% d.Th.); Analyse: Ber. C, 56-03; H, 5-32; Gef. C, 56-03; H, 5-22; NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-73-7-56; 4H (m) δ 3-96-3-64; 1H (m) δ 3-44-3-03; 6H (d) δ 0-87; 0-81; ($J = 6$ Hz).

Umsetzung mit Aminen

2 g-2-5 g (4-84-6-05 mMol) 1 werden in etwa 50 ml getrocknetem Methylenchlorid, Acetonitril oder 30 ml des entsprechenden Nucleophils gelöst, mit der äquivalenten Menge Amin versetzt und nach Zugabe von 5 Tropfen Triäthylamin 72 h unter Rückfluss erhitzt. Das Methylenchlorid wird abdestilliert, der Rückstand mit Äthanol aufgenommen und durch Zugabe von Kaligost oder halbkonz. Perchlorsäure die entsprechenden Addukte 8-10 isoliert.

2-Diäthylamino-äthyl-1-triphenylarsonium-tetraphenylborat (8). Aus Äthanol/Acetonitril kristallisieren farblose glänzende Rhomben (Fp. 181°C). Ansatz: 4-84 mMol; Ausbeute: 2-9 g (82% d.Th.); Analyse: Ber. C, 79-45; H, 6-81; N, 1-93; Gef. C, 79-50; H, 6-75; N, 2-02; NMR ($D_6\text{CNO}_2$): 15H (m) δ 7-85-7-65; 8H (m) δ 7-50-7-33; 12H (m) δ 7-11-6-86; 2H (m) δ 3-49-3-33; 2H (m) δ 3-02-2-81; 4H (q) δ 2-51; 2-44; 2-37; 2-03; 6H (t) δ 0-80; 0-73; 0-66; ($J = 7$ Hz).

2-Phenylamino-äthyl-1-triphenylarsonium-perchlorat (9). Aus Äthanol erhält man grobe, farblose glänzende Prismen (Fp. 155°C). Ansatz: 4-84 mMol; Ausbeute: 2-0 g (79% d.Th.); Analyse: Ber. C, 59-39; H, 4-79; N, 2-66; Gef. C, 59-75; H, 4-73; N, 2-72; NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-68-7-44; 5H (m) δ 7-10-6-24; 1H (unschw.) δ 4-05-3-95; 4H (m) 3-80-3-44.

2-(1-N-1,2,4-Triazolyl)-äthyl-1-triphenylarsonium-tetraphenylborat (10). Aus Äthanol/Acetonitril (2:1) erhält man feine farblose Nadeln (Fp. 192/4°C) Ansatz: 6-05 mMol; Ausbeute: 3-8 g (87% d.Th.); Analyse: Ber. C, 76-56; H, 5-72; N, 5-82; Gef. C, 76-50; H, 5-52; N, 5-74; NMR ($D_6\text{CNO}_2$): 1H (s) δ 8-33; 16H (m) δ 7-78-7-50; 20H (m) δ 7-31-6-65; 2H (m) δ 4-75-4-60; 2H (m) δ 4-24-4-09.

2-Äthyl-thioäthyl-1-triphenylarsonium-tetraphenylborat (11)

Vorschrift A. 2-0-2-5 g (4-84 mMol) 1 wird in Methylenchlorid oder Acetonitril gelöst und mit einem geringen Überschuss an Äthanthon 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von Äther lässt sich das allerdings nicht analysenreine Bromid isolieren.

Daher wird das Methylenchlorid abdestilliert, mit Äthanol aufgenommen und mit einer äthanolischen Lösung von Natrium-tetraphenyl-borat das Addukt 11 ausgefällt, welches sich aus Äthanol-Acetonitril (2:1) umkristallisieren lässt. Lange, farblose, glänzende Stäbchen. (Fp. 181°C). Ausbeute: 2-45 g (71% d.Th.); Analyse: Ber. C, 77-32; H, 6-20; Gef. C, 77-49; H, 6-20.

Vorschrift B. 0-8 g (1-94 mMol) 1 werden mit 5 ml Äthanthon und 0-05 g Natrium 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird mit 15 ml Toluol gut durchgeschüttelt und vom Ungleichen abdekantiert. Der Rückstand wird mit verd. HBr und Äthanol aufgenommen und mit einer äthanolischen Lösung von Natrium-tetraphenyl-borat das Addukt 11 ausgefällt, welches sich aus Äthanol/Acetonitril (2:1) umkristallisieren lässt. Lange, farblose, glänzende Stäbchen. (Fp. 158/160°C); Ausbeute: 0-7 g (51% d.Th.); Analyse: Ber. C, 77-31; H, 6-20; Gef. C, 77-35; H, 6-11; NMR ($D_6\text{CCN}$) 15H (m) δ 7-76-7-54; 20H (m) δ 7-39-6-72; 2H (m) δ 3-56-3-46; 2H (m) δ 2-92-2-76; 2H (q) δ 2-60; 2-52; 2-45; 2-36 ($J = 8$ Hz); 3H (t) δ 1-17; 1-10; 1-02 ($J = 8$ Hz).

2-Benzyl-thioäthyl-1-triphenylarsonium-bromid (12)

2-0 g (4-84 mMol) 1 wird in CH_2Cl_2 gelöst, 1 ml Benzylthiol hinzugefügt und nach Zusatz von 5 Tropfen Triäthylamin 36 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird nun in Äther gegossen, sodass nach 30 Min. ein festes Produkt auskristallisiert. Farbloses, feinkristallines Pulver. (Fp. 137/8°C). Ausbeute: 2-51 g (97% d.Th.); Analyse: Ber. C, 60-34; H, 4-88; Gef. C, 60-23; H, 5-12; NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-80-7-52; 5H (m) δ 7-32-7-12; 2H (m) δ 4-32-4-12; 2H (s) δ 3-84; 2H (m) δ 2-92-2-96.

2-Phenyl-thioäthyl-1-triphenylarsonium-bromid (13)

2-0 g (3-83 mMol) 1, 0-5 ml (4-84 mMol) Thiophenol und 5 Tropfen Triäthylamin werden in Methylenchlorid als Lösungsmittel 24 h gerührt und zum Abschluss kurz unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das Methylenchlorid abdestilliert und mit Äther versetzt. Es bildet sich ein schmieriges Festprodukt, das erst nach 3 Wochen in groben farblosen Kristallen auskristallisiert. (Fp. 98°C); Ausbeute: 1-7 g (67% d.Th.); Analyse: Ber. C, 59-68; H, 4-62; Gef. C, 60-00; H, 4-67. NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-91-7-62; 5H (m) δ 7-38-7-15; 2H (m) δ 4-37-4-24; 2H (m) δ 3-63-3-49.

Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen. In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Kolben werden ca. 70 ml abs. Äthanol gegeben, welches 0-33-0-41 g (4-48-6-05 mMol) Äthanolat enthielt. Nun werden unter Röhren zuerst 4-48-6-05 mMol CH-acide Verbindung hinzugefügt und anschliessend das Vinyltriphenylarsonium-bromid (1) in äquivalenter Menge (2-0-2-5 g) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort trübt. Nach 12 h ist die Reaktion beendet. Die Reaktionslösung wird abfiltriert und solange mit halbkonz. Perchlorsäure versetzt bis eine Trübung auftritt, dann mit dest. Wasser verdünnt bis das Perchlorat auskristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt, mit dest. Wasser säurefrei gewaschen und anschliessend aus Äthanol umkristallisiert.

3,3-Di-cyano-pentan-1,5-bis-triphenylarsonium-perchlorat (14)

Ansatz: 2-66 mMol; Ausbeute: 1-7 g (71% d.Th.) lange, farblose, glänzende Prismen (Fp₂₆₀ 260°C); Analyse: Ber. C, 55-44; H, 4-11; N, 3-01; Gef. C, 55-59; H, 4-12; N, 3-02; NMR ($D_6\text{CCN}$): 15H (m) δ 7-86-7-56; 4H (m) δ 3-67-3-46; 4H (m) δ 2-65-2-47.

3,3-Di-carbäthoxy-pentan-1,5-bis-triphenylarsonium-perchlorat (15)

Ansatz: 2-42 mMol Ausbeute: 1-8 g (73% d.Th.) unregelmässige glänzende farblose Kristalle (Fp. 216°C); Analyse: Ber. C, 55-04; H, 4-72; Gef. C, 55-19; H, 4-63; NMR ($D_6\text{CCN}$): 15H (m) δ 7-70-7-57; 4H (q) δ 4-26; 4-15; 4-07; 3-54; 4H (m) 3-54-3-34; 4H (m) δ 2-54-2-33; 6H (t) δ 1-20; 1-12; 1-05 ($J = 7$ Hz).

3-Carbäthoxy-3-cyano-pentan-1,5-bis-triphenylarsonium-perchlorat (16)

Ansatz: 3-02 mMol; Ausbeute: 1-2 g (41% d.Th.) feinkristallines farbloses Pulver (Fp. 208°C); Analyse: Ber. C, 55-18; H, 4-53; N, 1-43; Gef. C, 55-22; H, 4-28; N, 1-43; NMR (CDCl_3): 15H (m) δ 7-70-7-50; 2H (q) δ 4-38; 4-26; 4-19; 4-12; ($J = 7$ Hz); 2H (m) δ 3-61-3-12; 4H (m) δ 2-66-2-08; 3H (t) δ 1-17; 1-10; 1-03.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Cassella-Farwerken danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- R. Manske und J. Gosselck, *Tetrahedron Letters* 23, 2097 (1971).
- E. E. Schweizer und R. D. Bach, *J. Org. Chem.* 29, 1746 (1964).
- H. H. Wardell, *Organometallic Chemistry* (2), S. 215, The Chemical Society, Burlington House, London (1973).
- R. Manske, Diplomarbeit, Universität Giessen (1971).
- J. M. Swan und S. H. B. Wright, *Austr. J. Chem.* 24, 770 (1970); E. E. Schweizer und C. M. Kopay, *J. Org. Chem.* 36, 1489 (1971).
- W. von E. Doering und K. C. Schreiber, *J. Am. chem. Soc.* 77, 514 (1955).