

Chem. Ber. 115, 645–653 (1982)

Neue Reagentien, XVIII¹⁾**(Lithiomethyl)diphenylarsanoxid; Synthese und Anwendung zur indirekten nucleophilen Halomethylierung***Thomas Kauffmann**, *Heinz Fischer* und *Annegret Woltermann*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

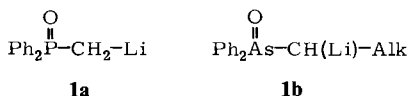
Eingegangen am 1. Juni 1981

(Lithiomethyl)diphenylarsanoxid (**2b**) ist wegen seiner bequemen Zugänglichkeit und hohen Nucleophilie ein günstiges Reagens zur Darstellung zahlreicher Organoarsenverbindungen. In der organischen Synthese ist es als Reagens für indirekte nucleophile Halomethylierungen (Hal = Cl, Br, I) empfehlenswert.

New Reagents, XVIII¹⁾**(Lithiomethyl)diphenylarsane Oxide; Synthesis and Application for the Indirect Nucleophilic Halomethylation**

Due to its ready accessibility and high nucleophilicity (lithiomethyl)diphenylarsane oxide (**2b**) is a favorable reagent for the synthesis of many organoarsenic compounds. In organic synthesis it is recommendable as a reagent for indirect nucleophilic halomethylations (Hal = Cl, Br, I).

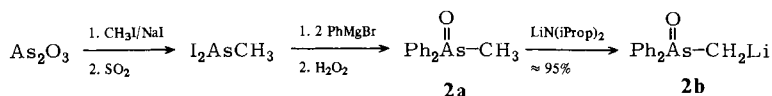
1958 berichteten *Horner et al.*²⁾ über Carbonylolefinierungen mit dem Phosphorreagens **1a**. 1976 wurde von uns die zu **1a** arsenanaloge Verbindung **2b** synthetisiert und mit Carbonylverbindungen sowie anderen Nucleophilen umgesetzt³⁾. **2b** erwies sich als untauglich für Carbonylolefinierungen; wegen ihrer leichten Darstellbarkeit, hohen Nucleophilie und der Eigenschaften daraus erhältlichlicher Produkte zeigte sich diese Verbindung aber in anderer Hinsicht als präparativ interessant. Wir berichten hier ausführlich über unsere Untersuchungen. Auf Mitteilungen über die Chemie der ebenfalls leicht zugänglichen höheren Homologen **1b** sei hingewiesen^{1,4)}.

**A. Synthese von 2b und Umsetzung mit Alkylhalogeniden sowie Carbonylverbindungen**

(Lithiomethyl)diphenylarsanoxid (**2b**) entsteht nahezu quantitativ, wenn man 1.1 Moläquivalente Lithiumdiisopropylamid bei -40°C in Tetrahydrofuran 30 min auf Methylidiphenylarsanoxid (**2a**) einwirken läßt⁵⁾, das nach Schema 1 bequem zugänglich

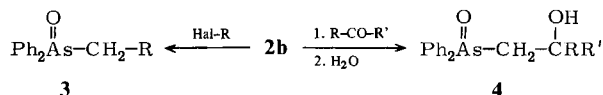
ist⁶⁾. *n*-Butyl- oder Phenyllithium eignen sich dagegen nicht als Lithierungsreagentien, da sie zur Zersetzung von **2a** führen.

Schema 1



2b reagiert nach Schema 2 mit organischen Halogeniden und Carbonylverbindungen unter CC-Verknüpfung zu den in Tab. 1 aufgeführten Arsanoxiden des Typs **3** und **4**.

Schema 2

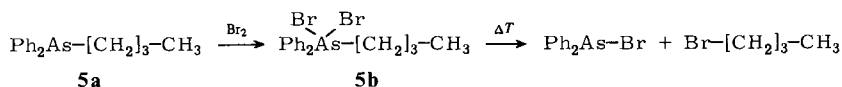
Tab. 1. Umsetzung von **2b** mit Elektrophilen (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran

| eingesetzt | erhaltene Verbindung des Typs 3 bzw. 4 Nr. | | Ausb. (%) |
|--------------------------------------|---|--|--------------|
| Ethylbromid ^{a)} | 3a | R = C ₂ H ₅ | 72 |
| <i>n</i> -Propylbromid ^{a)} | 3b | R = -[CH ₂] ₂ CH ₃ | 69 |
| <i>n</i> -Butylbromid ^{b)} | 3c | R = -[CH ₂] ₃ CH ₃ | 72 |
| Allylbromid ^{b)} | 3d | R = -CH ₂ -CH=CH ₂ | 70 |
| Benzylbromid ^{a)} | 3e | R = CH ₂ C ₆ H ₅ | 61 |
| <i>n</i> -Butyraldehyd ^{b)} | 4a | R = H R' = -[CH ₂] ₂ CH ₃ | 60 |
| Benzaldehyd ^{b)} | 4b | R = H R' = C ₆ H ₅ | 82 |
| Cyclohexanon ^{a)} | 4c | R + R' = -[CH ₂] ₅ - | 53 |
| Benzophenon ^{b)} | 4d | R = R' = C ₆ H ₅ | 81 |

^{a)} Reaktionstemp. - 40 bis + 20 °C; Reaktionszeit 1 - 3 h. - ^{b)} Reaktionstemp. - 40 bis + 65 °C; Reaktionszeit 45 min.

B. Anwendung von **2b** zur nucleophilen Arsano- und Halomethylierung

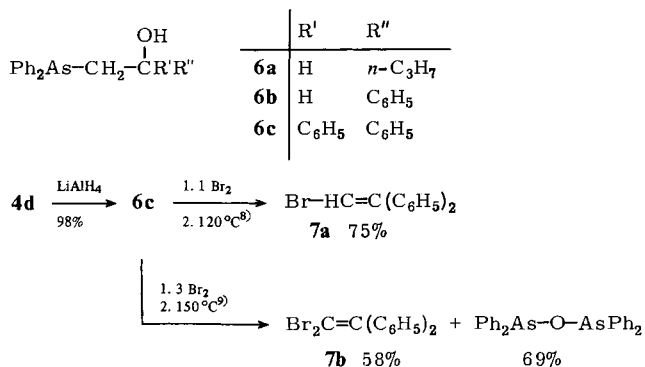
Die erhaltenen Arsanoxide können, wie am Beispiel der Verbindungen **3c**, **4a**, **4b** und **4d** nachgewiesen, mit LiAlH₄ praktisch quantitativ zu den Arsanen, z. B. **5a**, reduziert werden, deren Diphenylarsano-Gruppe in präparativ brauchbarer Ausbeute gegen die Halogene Cl, Br, I austauschbar ist (Tab. 2). Solche Austauschreaktionen, bei denen zunächst ein in apolaren organischen Lösungsmitteln wenig lösliches Arсандihalogenuid (z. B. **5b**⁷⁾) entsteht, das beim Erhitzen in der angegebenen Weise zerfällt, sind schon lange bekannt⁸⁾, wurden aber bisher nicht zur Synthese organischer Halogenide benutzt.



Tab. 2. Diphenylarsano-Halogen-Austausch an erhaltenen Arsanen (Reaktionsbedingungen s. Tab. 4 im exp. Teil)

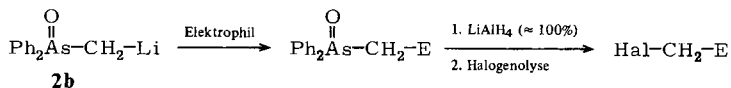
| Arsan | Spaltungsreagens | Produkt | Ausb. (%) |
|-----------|---------------------------------|---|-----------|
| 5a | SO ₂ Cl ₂ | <i>n</i> -Butyl – Cl | 77 |
| 5a | Br ₂ | <i>n</i> -Butyl – Br | 96 |
| 5a | I ₂ | <i>n</i> -Butyl – I | 71 |
| 6a | Br ₂ | BrCH ₂ – CHO – <i>n</i> -C ₃ H ₇ | 77 |
| 6b | Br ₂ | BrCH ₂ – CHO – C ₆ H ₅ | 63 |

Während aus den β -Hydroxyarsanen **6a** und **6b** bei der Umsetzung mit Brom lediglich das erwartete Bromid entstand (Tab. 2), wurde aus dem analogen **6c** in Abhängigkeit von der Brommenge entweder 1-Brom-2,2-diphenylethylen (**7a**) oder 1,1-Dibrom-2,2-diphenylethylen (**7b**) erhalten. Das anomale Verhalten von **6c** ist offensichtlich durch die Tendenz zur Ausbildung einer mit zwei Phenylresten konjugierten Doppelbindung bedingt.



Das Reagens **2b** kann somit nach Schema 3 zur indirekten Halomethylierung von Alkylhalogeniden und in der Regel auch von Carbonylverbindungen verwendet werden, was präparativ interessant sein kann, da Reagentien für die *direkte* Halomethylierung des Typs Hal – CH₂ – M (M = Li, MgX) thermisch sehr instabil sind¹⁰⁾ und das in manchen Fällen für nucleophile Iodomethylierungen anwendbare Simmons-Smith-Reagens I – CH₂ – ZnI¹¹⁾ nur schwach nucleophil ist.

Schema 3

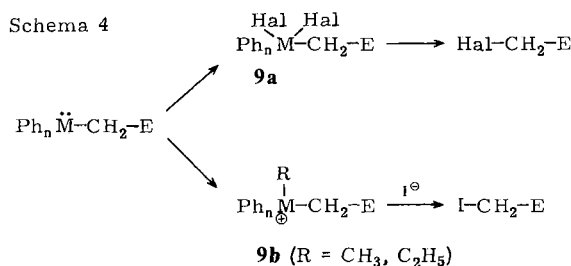


Zu *indirekten* nucleophilen Halomethylierungen können außer **2b** auch die in Tab. 3 aufgeführten Reagentien **8a** – **8e** herangezogen werden, denen gemeinsam ist, daß das Heteroatom jeweils ein freies Elektronenpaar aufweist, was den Organoelement-Halogen-Austausch mit spezifischer Sprengung der Element – (sp³-C)-Bindung gemäß Schema 4 via **9a** oder **9b** ermöglicht.

Tab. 3. Reagentien für die indirekte nucleophile Halomethylierung

| Reagens | Nr. | Halogen, gegen das die Organo- element-Gruppe austauschbar ist (in Klammern jeweilige Reaktions- temp.) |
|---|-----------|--|
| PhS-CH ₂ -Li ¹²⁾ | 8a | I (≈ 80 °C ^{a)}) |
| PhSe-CH ₂ -Li ¹³⁾ | 8b | Br (≈ 80 °C ¹⁴⁾), I (≈ 80 °C ^{a)}) ¹³⁾ |
| Ph ₂ As(O)-CH ₂ -Li ^{b)} | 2b | } Cl (≈ 85 °C), Br, I (85 - 132 °C) |
| Ph ₂ As-CH ₂ -Li ¹⁵⁾ | 8c | |
| Ph ₂ Sb-CH ₂ -Li ¹⁵⁾ | 8d | Br (220 °C ¹⁾), I (20 °C ^{a)}) ¹⁶⁾ |
| Ph ₂ Bi-CH ₂ -Li ¹⁷⁾ | 8e | Cl (0 °C), Br (≈ - 10 °C) |

a) Organoelement-Iod-Austausch mit CH₃I oder [(C₂H₅)₃O]BF₄ + NaOH. Falls das Substrat Hydroxygruppen enthält, werden diese teilweise alkyliert¹⁸⁾. - b) Vor der Hydrolyse muß reduziert werden.



Der Nachteil des erstmals von Corey¹²⁾ benutzten Schwefelreagens **8a** gegenüber **2b** liegt darin, daß nur eine Iodomethylierung möglich ist¹²⁾ und im Substrat vorhandene Hydroxygruppen beim Austauschprozeß teilweise methyliert werden¹⁸⁾; außerdem ist die Reaktionszeit beim Phenylthio-Iod-Austausch sehr lange. Das Arsenreagens **8c**¹⁵⁾ hat gegenüber **2b** den Nachteil, wesentlich schwerer zugänglich zu sein. Bei den Organoschwermetalldreagentien **8d**¹⁵⁾ und **8e**¹⁷⁾ ist ihre relativ geringe Nucleophilie sowie bei **8e** die Luftempfindlichkeit der Diphenylbismutano-Gruppe nachteilig, allerdings sind der Diphenylstibano-Iod- und besonders der Diphenylbismutano-Halogen-Austausch unter bemerkenswert milden Bedingungen möglich. Die beste Alternative zu **2b** als nucleophile Halomethylierungsreagens dürfte – wenn es sich nicht um temperaturempfindliche Elektrophile handelt – gegenwärtig das Selenreagens **8b**¹³⁾ darstellen. Allerdings gelten für den Phenylseleno-Iod-Austausch die gleichen Einschränkungen wie für den Phenylthio-Iod-Austausch, nur daß die Reaktionszeit verkürzt ist. Außerdem wird beim Phenylseleno-Brom-Austausch (Phenylseleno-Gruppe an primärem C-Atom) nur eine Ausbeute von maximal 44% erzielt¹⁴⁾, und ein präparativ brauchbarer Phenylseleno-Chlor-Austausch ist unseres Wissens bisher nicht bekannt.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/32) und den *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N₂ in trockenen N₂-gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Das *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt. – ¹H-NMR: Varian T 60 und HA 100, FT Bruker WH 90 und WM 300 (innerer Standard TMS, δ = 0.00 ppm). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Spe-

zielle Abkürzungen: Ether = Diethylether, THF = Tetrahydrofuran, LDA = Lithiumdiisopropylamid, *n*-BuLi = *n*-Butyllithium; Siedebereiche: Ligroin 80–110 °C, Benzin 60–90 °C, Petrolether 30–60 °C.

1. (*Lithiomethyl*)diphenylarsanoxid (**2b**): Zu 4.16 g (16.0 mmol) Methylidiphenylarsanoxid⁶⁾ in 250 ml THF ließ man bei –40 °C unter Rühren eine frisch bereitete Lösung von 17.6 mmol LDA in 40 ml THF tropfen. Bei –40 °C ausgefallenes Methylidiphenylarsanoxid löste sich dabei auf. Die gelbe klare Lösung wurde noch 30 min bei –40 °C gerührt. Der Lithierungsgrad¹⁹⁾ betrug 95–100%. **2b** wurde für die nachstehend beschriebenen Umsetzungen jeweils frisch hergestellt.

2. Umsetzung von **2b** mit Alkylhalogeniden

2.1. Mit Ethylbromid zu Diphenyl(*n*-propyl)arsanoxid (**3a**): Zu 20.0 mmol **2b** in 100 ml THF wurden unter Rühren bei –40 °C 2.18 g (20.0 mmol) Ethylbromid in 20 ml THF zugetropft. Anschließend wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei sich die gelbe Lösung entfärbte und ein kristalliner Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 15 ml Wasser setzte man 200 ml Chloroform zu und wusch die abgetrennte organische Phase dreimal mit je 50 ml Wasser. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Als Rückstand verblieben 6.3 g zähes Öl, das säulenchromatographiert wurde (100 × 3 cm, Kieselgel; Chloroform/Ethanol 85:15). Erhalten wurden:

1. Fraktion: 1.30 g (25%) Methylidiphenylarsanoxid (**2a**) mit Schmp. 154 °C (aus Benzol; Lit.^{6b)} 153–154 °C).

2. Fraktion: 4.15 g (72%) **3a** mit Schmp. 139 °C (aus Ether/Aceton 95:5).

3a: ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (t; 3H, CH₂CH₃), 1.40–1.58 (m; 2H, As(O)CH₂CH₂), 1.60–1.98 (m; 2H, As(O)CH₂CH₂), 7.42–7.94 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 289 (11%, M⁺ + 1), 288 (3, M⁺), 287 (12), 273 (9), 270 (7), 259 (98), 246 (25), 229 (34), 227 (100), 192 (91), 169 (90), 152 (63), 117 (88), 91 (29), 77 (19).

C₁₅H₁₇AsO (288.0) Ber. C 62.50 H 5.94 Gef. C 61.91 H 5.77

2.2. Mit *n*-Propylbromid zu *n*-Butyldiphenylarsanoxid (**3b**): Analog 2.1. wurden 20.0 mmol **2b** mit 2.46 g (20.0 mmol) Propylbromid in insgesamt 120 ml THF umgesetzt. Isoliert wurden 6.85 g gelbes Öl, das wie bei 2.1. säulenchromatographiert wurde. Erhalten wurden neben 1.05 g (20%) Methylidiphenylarsanoxid 4.16 g (69%) **3b** mit Schmp. 129 °C (aus Ether/Aceton 95:5). – **3b**: ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.66–1.06 (t; 3H, CH₂CH₃), 1.06–2.10 (m; 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.26–2.66 (t; 2H, As(O)CH₂), 7.41–7.89 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 302 (6%, M⁺), 273 (16), 259 (100), 246 (46), 229 (39), 145 (1), 91 (34), 77 (16).

C₁₆H₁₉AsO (302.2) Ber. C 63.59 H 6.32 Gef. C 63.70 H 6.34

2.3. Mit *n*-Butylbromid zu *n*-Pentyldiphenylarsanoxid (**3c**): Analog 2.1. wurden 16.0 mmol **2b** mit 2.19 g (16.0 mmol) *n*-Butylbromid in insgesamt 260 ml THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung analog 2.1. erhielt man durch Säulenchromatographie (100 × 3 cm, Kieselgel, Chloroform/Ethanol 85:15) neben 0.90 g (21%) Methylidiphenylarsanoxid 3.64 g (72%) **3c** mit Schmp. 84 °C (aus Ether). – **3c**: ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t; 3H, CH₃), 1.15–1.50 (m; 4H, CH₂CH₂CH₂), 1.55–1.95 (m; 2H, As(O)CH₂CH₂CH₂), 2.30–2.54 (m; 2H, As(O)CH₂), 7.44–7.90 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 317 (10%), 316 (3, M⁺), 301 (12), 273 (13), 260 (33), 259 (100), 246 (28), 245 (14), 230 (31), 229 (63), 228 (55), 169 (36), 155 (90), 154 (100), 145 (69), 91 (33), 78 (14), 77 (15).

C₁₇H₂₁AsO (316.2) Ber. C 64.56 H 6.69 Gef. C 64.54 H 6.74

2.4. Mit Allylbromid zu (3-Butenyl)diphenylarsanoxid (**3d**): Analog 2.1. wurden 8.0 mmol **2b** bei -40°C mit 1.01 g (8.4 mmol) Allylbromid in THF umgesetzt, wonach noch 30 min zum Sieden erhitzt wurde. Man erhielt 2.5 g teilkristallines Produkt, das wie bei 2.1. säulenchromatographiert wurde, wobei neben 0.30 g (15%) Methylidiphenylarsanoxid 1.69 g (70%) **3d** mit Schmp. $140-141^{\circ}\text{C}$ (aus Benzol/Ether 1:3) anfielen. – **3d**: $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.43-2.58$ (m; 4H, CH_2CH_2), 4.89–5.18 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.61–6.03 (m; 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$), 7.40–7.85 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 300$ (3%, M^+), 299 (12), 284 (4), 270 (12), 259 (6), 246 (9), 245 (7), 229 (100), 228 (24), 227 (56), 209 (36), 169 (17), 155 (30), 154 (54), 153 (20), 152 (32), 151 (16), 117 (24), 91 (17), 77 (9).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{AsO}$ (300.2) Ber. C 64.01 H 5.71 Gef. C 63.95 H 5.73

2.5. Mit Benzylbromid zu Phenethyldiphenylarsanoxid (**3e**): 8.0 mmol **2b** wurden analog 2.1. bei -40°C mit 1.43 g (8.4 mmol) Benzylbromid in THF umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. war laut DC nur noch wenig Ausgangsverbindung vorhanden. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. erhielt man bei der Aufarbeitung 3.64 g teilkristalline Masse. Durch Säulenchromatographie wie bei 2.1. wurden daraus 1.71 g (61%) **3e** mit Schmp. 87°C (aus Toluol) erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.54-3.16$ (m; 4H, CH_2CH_2), 7.06–7.82 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (19%, M^+), 349 (72), 334 (52), 322 (47), 247 (37), 246 (97), 229 (95), 228 (96), 227 (95), 182 (50), 181 (87), 180 (38), 179 (71), 169 (75), 154 (87), 153 (92), 152 (100), 105 (72), 104 (60), 103 (57), 91 (77), 79 (52), 78 (58), 77 (65).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{AsO}$ (350.3) Ber. C 68.58 H 5.47 Gef. C 68.70 H 5.53

3. Umsetzung von **2b** mit Carbonylverbindungen

3.1. Mit *n*-Butyraldehyd zu (2-Hydroxypentyl)diphenylarsanoxid (**4a**): Analog 2.1. ließ man während 15 min zu 10.0 mmol **2b** in 15 ml THF bei -40°C 0.76 g (10.5 mmol) *n*-Butyraldehyd in 10 ml THF tropfen und erwärmte die hellgelbe Lösung anschließend noch 30 min auf 65°C . Nach Aufarbeitung analog 2.1. wurden 3.43 g einer teilkristallinen Masse erhalten, die bei Zugabe von Ether erstarrte. Umkristallisieren aus Toluol ergab 2.00 g (60%) **4a** mit Schmp. $141-142^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82$ (t, $J = 6$ Hz; 3H, CH_2CH_3), 1.16–1.66 (m; 4H, CH_2CH_2), 1.87 (s; 1H, OH), 2.23 (d, $J = 6$ Hz; 2H, $\text{As}(\text{O})\text{CH}_2$), 3.57–3.94 (m; 1H, CHOH), 7.18–7.48 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 333$ (4%), 332 (1.5, M^+), 331 (4), 315 (13), 290 (33), 289 (100), 261 (27), 260 (51), 246 (31), 245 (28), 229 (26), 228 (26), 227 (36), 170 (31), 155 (39), 154 (51), 153 (13), 152 (29), 151 (16), 91 (30), 78 (7), 77 (13).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{AsO}_2$ (332.3) Ber. C 61.45 H 6.37 Gef. C 60.81 H 6.30

3.2. Mit Benzaldehyd zu (2-Hydroxy-2-phenylethyl)diphenylarsanoxid (**4b**): Zu 4.0 mmol **2b** in 10 ml THF wurden bei -40°C 0.45 g (4.2 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd in 10 ml THF getropft, wobei sich die tiefgelbe Lösung entfärbte. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde zur Vervollständigung der Reaktion 30 min auf 65°C erhitzt. Nach Aufarbeitung analog 2.1. erhielt man 1.63 g gelbes Öl, das nach Zugabe von Ether durchkristallisierte. Erhalten wurden 1.20 g (82%) farbloses **4b** mit Schmp. $159-160^{\circ}\text{C}$ (aus Toluol). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 ; Indizierung gemäß $\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})-\text{CH}_A\text{H}_{A'}-\text{CH}_B(\text{OH})\text{Ph}$): $\delta = 2.69$ (dd, $J_{AB} = 3$ Hz, $J_{AA'} = 12$ Hz; 1H, $\text{HCHAs}(\text{O})$), 2.91 (dd, $J_{AA'} = 12$ Hz, $J_{AB} = 10$ Hz; 1H, $\text{HCHAs}(\text{O})$), 5.28 (dd, $J_{AB} = 10$ Hz, $J_{AB} = 3$ Hz; 1H, CHCH_2), 6.86 (s; 1H, OH), 7.14–7.73 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 366$ (5%, M^+), 348 (3), 321 (25), 289 (11), 260 (9), 259 (100), 229 (42), 227 (48), 169 (20), 167 (14), 155 (20), 154 (45), 153 (11), 152 (25), 105 (19), 77 (41).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{AsO}_2$ (366.3) Ber. C 65.58 H 5.23 Gef. C 65.85 H 5.26

3.3. Mit Cyclohexanon zu [(1-Hydroxycyclohexyl)methyl]diphenylarsanoxid (**4c**): 4.0 mmol **2b** wurden analog 2.1. bei -40°C mit 0.41 g (4.2 mmol) Cyclohexanon in THF umgesetzt. Nach Er-

wärmen auf Raumtemp. innerhalb 1 h arbeitete man analog 2.1. auf und erhielt 1.41 g farblose Kristalle. Umkristallisieren aus Ethanol ergab 0.75 g (53%) **4c** mit Schmp. 204–206 °C. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.03–2.00 (m; 10H, C[CH₂]₅), 2.66 (s; 2H, CH₂), 5.80 (s; 1H, OH), 7.38–7.87 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 358 (17%, M⁺), 341 (5), 340 (7), 316 (19), 315 (89), 300 (10), 287 (11), 260 (34), 259 (84), 247 (10), 246 (36), 245 (15), 229 (51), 228 (32), 227 (61), 187 (25), 171 (22), 169 (100), 156 (24), 155 (67), 154 (85), 91 (41), 77 (26).

C₁₉H₂₃AsO₂ (358.3) Ber. C 63.69 H 6.47 Gef. C 63.75 H 6.42

3.4. Mit Benzophenon zu (2-Hydroxy-2,2-diphenylethyl)diphenylarsanoxid (**4d**): 12.0 mmol **2b** in 120 ml THF wurden analog 2.1. bei –40 °C mit 2.16 g (12.0 mmol) Benzophenon in 15 ml THF umgesetzt. Die gelbe Lösung wurde noch 30 min zum Sieden erhitzt und analog 2.1. aufgearbeitet. Man isolierte 4.3 g farblose Kristalle. Umkristallisieren aus ca. 100 ml Ligroin ergab 4.30 g (81%) **4d** mit Schmp. 205 °C. – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 3.43 (s; 2H, Ph₂As(O)CH₂), 7.03–7.57 (m; 20H, Aromaten-H), 8.12 (s; 1H, OH). – MS (70 eV): *m/e* = 443 (2%, M⁺ + 1), 425 (2), 365 (21), 348 (4), 322 (19), 266 (27), 259 (79), 246 (20), 245 (13), 229 (39), 228 (11), 196 (15), 167 (29), 155 (13), 154 (27), 153 (11), 152 (26), 105 (100), 91 (33), 77 (79).

C₂₆H₂₃AsO₂ (442.4) Ber. C 70.59 H 5.24 Gef. C 70.21 H 5.28

4. Reduktion von Arsanoxiden mit Lithiumaluminiumhydrid; allgemeine Arbeitsvorschrift

In dreifachem Überschuß, bezogen auf das Arsanoxid, wurde Lithiumaluminiumhydrid in THF (ca. 10 ml/mmol) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Dann wurde das in THF gelöste Arsanoxid langsam unter Rühren zugetropft, wobei schwache Erwärmung eintrat. Es wurde noch so lange gerührt, bis im DC keine Ausgangsverbindung mehr zu sehen war. Danach wurde unter Eiskühlung mit Wasser (ca. 5 ml/mmol) hydrolysiert, das Gemisch wurde mit jeweils der doppelten Menge Ether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat wurde filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Zurück blieb das Arsan in praktisch reiner Form, Ausb. ≈ 100%. Die in der Literatur nicht beschriebenen Arsane **6a**, **6b** und **6c** wurden so erhalten.

(2-Hydroxypentyl)diphenylarsan (**6a**): Öl mit $n_D^{20} = 1.5978$. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH₃), 1.20–1.60 (m; 4H, CH₂CH₂), 1.79 (s; 1H, OH), 2.23 (d, *J* = 3 Hz; 1H, HCHAs), 2.26 (d, *J* = 2 Hz; 1H, HCHAs), 3.80 (q, *J* = 7 Hz; 1H, CH), 7.25–7.55 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 316 (35%, M⁺), 246 (29), 229 (71), 228 (59), 227 (76), 169 (18), 155 (88), 154 (100), 153 (35), 152 (76), 151 (41), 91 (18), 77 (12).

C₁₇H₂₁AsO (316.2) Ber. C 64.56 H 6.69 Gef. C 64.72 H 6.58

(2-Hydroxy-2-phenylethyl)diphenylarsan (**6b**): Öl mit $n_D^{20} = 1.6360$. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.14 (s; 1H, OH), 2.44 (d, *J* = 6 Hz; 1H, H_B–C–H_A), 2.48 (d, *J* = 8 Hz; 1H, H_B–C–H_A), 4.78 (dd, *J* = 6 Hz, *J* = 8 Hz; 1H, CH), 7.10–7.50 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 350 (35%, M⁺), 246 (14), 229 (14), 227 (24), 184 (42), 169 (8), 167 (9), 165 (10), 154 (22), 152 (24), 149 (10), 107 (27), 105 (100), 91 (7), 77 (33).

C₂₀H₁₉AsO (350.2) Ber. C 68.57 H 5.47 Gef. C 68.49 H 5.40

(2-Hydroxy-2,2-diphenylethyl)diphenylarsan (**6c**): Schmp. 99–100 °C (aus Ether). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.29 (s; 1H, OH), 3.17 (s; 2H, CH₂), 7.10–7.55 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 426 (9%, M⁺), 246 (9), 244 (12), 229 (13), 227 (22), 223 (14), 205 (12), 197 (15), 183 (32), 180 (17), 167 (36), 165 (19), 152 (36), 105 (100), 91 (31).

C₂₆H₂₃AsO (426.3) Ber. C 73.24 H 5.44 Gef. C 73.38 H 5.57

5. Diphenylarsano-Halogen-Austausch an einigen der synthetisierten Arsane; allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung des jeweiligen Arsans in Chlorbenzol oder CCl_4 (ca. 2 ml/mmol) tropfte man langsam bei Raumtemp. eine Lösung des jeweiligen Halogenierungsmittels im gleichen Lösungsmittel (ca. 1 ml/mmol), wobei schwache Erwärmung eintrat. Dann rührte man jeweils noch so lange, bis durch DC die betreffende Ausgangsverbindung nicht mehr nachweisbar war. Der entstandene farblose oder blaßgelbe Niederschlag wurde entweder in dem jeweiligen Lösungsmittel 1.5–2.5 h unter Rückfluß gekocht, wobei er allmählich in Lösung ging, oder er wurde nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. in einem mit Intensivkühler versehenen Reaktionskolben trocken erhitzt (Ölbad). Nach dem Erkalten wurde die entstandene organische Halogenverbindung entweder gaschromatographisch oder (nach Destillation oder säulenchromatographischer Reinigung) gravimetrisch bestimmt. – Bedingungen der einzelnen Spaltungsreaktionen s. Tab. 4; Ausbeuten s. Tab. 2.

Tab. 4. Bedingungen beim Diphenylarsano-Halogen-Austausch (Ergebnisse s. Tab. 2 und Schema 3)

| Arsan | Spaltungsreagens | Herstellung des Addukts in | Erhitzen des Addukts | | | Methode der Ausbeutestimmung |
|-------|--------------------------|----------------------------|----------------------|------------|----------|------------------------------|
| | | | Lösungsmittel | Temp. (°C) | Zeit (h) | |
| 5a | SO_2Cl_2 | CCl_4 | – | 185 | 2.5 | 1a) |
| 5a | Br_2 | PhCl | PhCl | 132 | 2.5 | 1a) |
| 5a | I_2 | PhCl | PhCl | 132 | 2.5 | 1b) |
| 6a | Br_2 | CCl_4 | – | 100 | 2 | 2) |
| 6b | Br_2 | PhCl | PhCl | 132 | 2.5 | 1c) |
| 6c | Br_2 | CCl_4 | – | 120 | 1.5 | 3) |
| 6c | 3 Br_2 | CCl_4 | – | 150 | 1.5 | 3) |

¹⁾ Gaschromatographisch: a) Säule 2.4 m, stationäre Phase 1% SE 30 auf Gaschrom Q, 100/120 mesh; Säulentemp. 40 °C, Detektor 70 °C, Injektor 70 °C, innerer Standard Toluol. b) wie a), innerer Standard *n*-Hexan. c) Säule 2.4 m, stationäre Phase 8% SE 54 auf Chromosorb AW-DMCS 80/100 mesh; Säulentemp. 180 °C, Detektor 210 °C, Injektor 210 °C, innerer Standard Diphenylacetaldehyd.

²⁾ Gravimetrisch nach destillativer Reinigung.

³⁾ Gravimetrisch nach säulenchromatographischer Reinigung.

¹⁾ Als XVII. Mitteil. gilt: Th. Kauffmann, Top. Curr. Chem. **92**, 109 (1980); XVI. Mitteil.: Lit.¹⁷⁾.

²⁾ L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wippel, Chem. Ber. **91**, 61 (1958); L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel und V. G. Toscano, ebenda **95**, 581 (1962).

³⁾ Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann, Angew. Chem. **89**, 52 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 53 (1977).

⁴⁾ Th. Kauffmann, R. Joußen und A. Woltermann, Angew. Chem. **89**, 759 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 709 (1977).

⁵⁾ H. Fischer, Univ. Münster, Versuche 1976.

^{6a)} G. J. Burrows und E. E. Turner, J. Chem. Soc. **117**, 1381 (1920); **119**, 428 (1921). –

^{6b)} A. Merijanin und R. A. Zingaro, Inorg. Chem. **5**, 187 (1966).

⁷⁾ Der niedere Schmelzpunkt der Arsandihalogenide läßt darauf schließen, daß beide Halogenatome homöopolar gebunden sind.

⁸⁾ G. O. Doak und L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth, Wiley, New York 1970.

- ⁹⁾ Trockenes Erhitzen des zunächst gebildeten Arsandibromids.
- ¹⁰⁾ *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 473 (1972).
- ¹¹⁾ *D. Seyferth* und *S. B. Andrews*, *J. Organomet. Chem.* **30**, 151 (1971); *R. D. Taylor* und *J. L. Wardell*, ebenda **77**, 311 (1974).
- ¹²⁾ *E. J. Corey* und *M. Jautelat*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5787.
- ¹³⁾ *M. Sevrin*, *W. Dumont*, *L. Hevesi* und *L. Krief*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2647.
- ¹⁴⁾ *Th. Kauffmann*, *H. Ahlers*, *H.-J. Tilhard* und *A. Woltermann*, *Angew. Chem.* **89**, 760 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 710 (1977); *H. Ahlers*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1977.
- ¹⁵⁾ *Th. Kauffmann*, *K.-J. Echler*, *A. Hamsen*, *R. Kriegesmann*, *F. Steinseifer* und *A. Vahrenhorst*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4391.
- ¹⁶⁾ *A. Vahrenhorst*, Univ. Münster, Versuche 1978.
- ¹⁷⁾ *F. Steinseifer* und *Th. Kauffmann*, *Angew. Chem.* **92**, 746 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 723 (1980).
- ¹⁸⁾ *A. Hamsen*, Univ. Münster, Versuche 1981.
- ¹⁹⁾ Lithiierungsgradbestimmung: Deuterolyse eines Teils der Reaktionslösung mit D₂O, Abdampfen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in CDCl₃ und ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Deuterolysegrades.

[216/81]