

Chem. Ber. 119, 2135–2142 (1986)

Neue Reagenzien, XXXVII¹⁾**(α -Lithioalkyl)diphenylarsanoxide: Synthese und Anwendung zur indirekten nucleophilen Haloalkylierung**

Thomas Kauffmann*, Rolf Joußen und Annegret Woltermann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

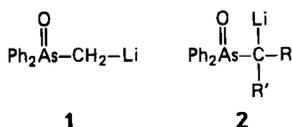
Eingegangen am 23. Dezember 1985

(α -Lithioalkyl)diphenylarsanoxide (**2**) sind wegen ihrer bequemen Zugänglichkeit und hohen Nucleophilie günstige Reagenzien zur Darstellung zahlreicher Organoarsenverbindungen. In der organischen Synthese sind sie als Reagenzien für indirekte nucleophile Haloalkylierungen (Hal = Cl, Br, I) empfehlenswert.

New Reagents, XXXVII¹⁾**(α -Lithioalkyl)diphenylarsane Oxides: Synthesis and Application for the Indirect Nucleophilic Haloalkylation**

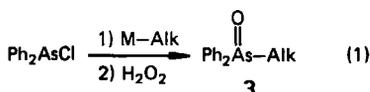
Due to ready accessibility and high nucleophilicity (α -lithioalkyl)diphenylarsane oxides (**2**) are favorable reagents for the synthesis of many organoarsenic compounds. In organic synthesis they are recommendable as reagents for indirect nucleophilic haloalkylation reactions (Hal = Cl, Br, I).

Nach der Synthese von (Lithiomethyl)diphenylarsanoxid (**1**) und dessen Anwendung zur indirekten nucleophilen Halomethylierung elektrophiler organischer Verbindungen²⁾ prüften wir, ob (Lithioalkyl)diphenylarsanoxide des Typs **2** entsprechend zugänglich und präparativ anwendbar sind^{3,4)}. Wir berichten hier und in der nachstehenden Arbeit ausführlich über unsere Untersuchungen.

**A) Synthese von (α -Lithioalkyl)diphenylarsanoxiden und Umsetzung mit Elektrophilen**

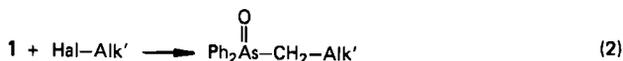
Ausgehend von Chlordiphenylarsan, das gefahrlos in einer geschlossenen Apparatur dargestellt werden kann⁵⁾, wurden nach Schema 1 die Arsanoxide **3a–e** synthetisiert, die bis auf **3c** und **3e** bekannt²⁾, aber nach Gleichung (2) dargestellt waren.

Schema 1



(M = MgBr, Li; siehe Exp. Teil)

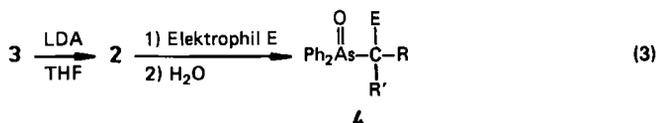
Nr.	Alk	Ausb. (%)
3a	<i>n</i> -C ₃ H ₇	86
b	<i>n</i> -C ₄ H ₉	79
c	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	76
d	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	97
e	C(CH ₃) ₃	72



Die Verbindungen **3a–d** konnten erwartungsgemäß durch Lithium-diisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran in der α -Position lithiiert werden, wobei die Lithiierung bei den primären Diphenylarsanoxiden praktisch quantitativ war, während bei dem sekundären Diphenylarsanoxid **3c** nur ein Lithiierungsgrad von 80% erreicht wurde.

Die erhaltenen (α -Lithioalkyl)diphenylarsanoxide **2** sind in Tetrahydrofuran noch bei 0°C stabil und reagierten mit Elektrophilen in der Regel nach Schema 2 zu den erwarteten Verbindungen des Typs **4**, wobei die in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten erzielt wurden.

Schema 2



Tab. 1. Umsetzungen nach Schema 2 (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran

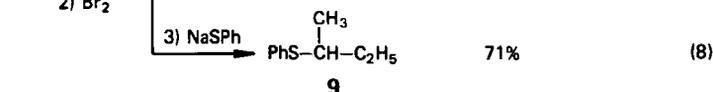
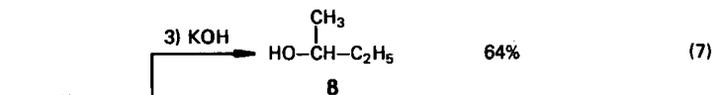
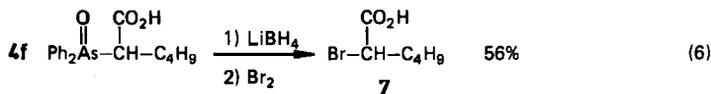
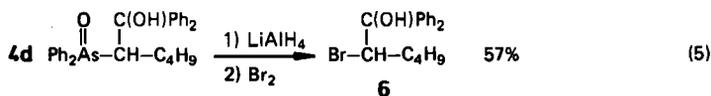
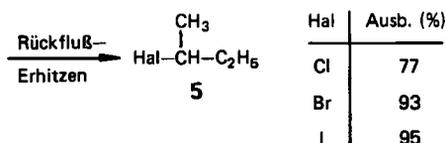
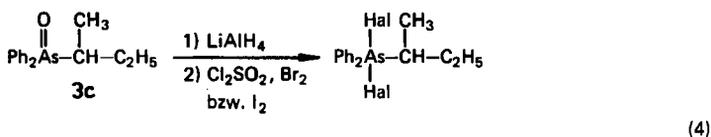
Edukt 3	Lithiierungs- grad (%)	Elektrophil	Nr.	R	Produkt R'	E	Ausb. (%)
3a	93	CH ₃ I	3c	H	C ₂ H ₅	CH ₃	75
3b	93	Ph ₂ C=O	4a	H	C ₃ H ₇	C(OH)Ph ₂	45
3c	80	Ph ₂ C=O	4b	CH ₃	C ₂ H ₅	C(OH)Ph ₂	37
3d	94	C ₄ H ₉ Br	4c	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	51
3d	94	Ph ₂ C=O	4d	H	C ₄ H ₉	C(OH)Ph ₂	82
3d	94	CO ₂	4f	H	C ₄ H ₉	CO ₂ H	63

B) Anwendungen der Lithiumverbindungen **2** zur indirekten α -Arsino-, α -Halo- und α -Hydroxyalkylierung

Da Alkyldiphenylarsanoxide mit Lithiumalanat praktisch quantitativ zu den entsprechenden Arsanen reduziert werden und die Diphenylarsino-Gruppe (Ph₂As-) durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid, Br₂ oder I₂ glatt gegen ein Chlor-,

Brom- und Iod-Atom ausgetauscht werden kann²⁾, haben wir am Beispiel des Alkylderivats **3c** und des Alkohols **4d** diese beiden Reaktionen kombiniert und dabei nach Gleichung (4)–(5) in guter oder mittlerer Ausbeute die erwarteten Halogenide erhalten. Für den entsprechenden Abbau der Carbonsäure **4f** wurde, um die Reduktion der Carbonylgruppe zu vermeiden, nach Gleichung (6) verfahren, also mit Lithiumborhydrid reduziert. Die intermediär auftretenden Arsane wurden nicht in reiner Form isoliert. Als Reagenz zur Einführung eines Chlor-Substituenten erwies sich Sulfurylchlorid (Erhitzen äquimolarer Mengen in Chlorbenzol auf 132°C) deutlich günstiger als das weniger leicht dosierbare elementare Chlor.

Schema 3

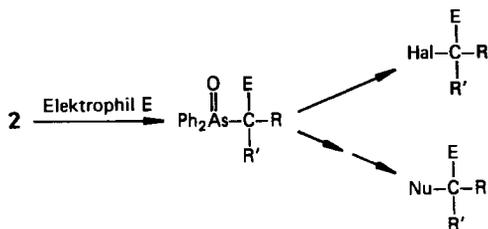


Schließlich wurde an zwei Beispielen nachgewiesen, daß dieser Abbau zu Halogeniden im Eintopfverfahren mit nucleophilen Substitutionsreaktionen kombiniert werden kann (→ **8, 9**).

Die wegen der acidifizierenden Wirkung der Diphenylarsinoyl-Gruppe leicht herstellbaren, thermisch recht stabilen, stark nucleophilen (α -Lithioalkyl)diphe-

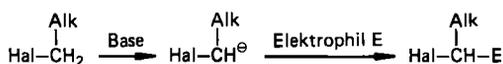
nylarsanoxide **2** können also in der organischen Synthese zu den in Schema 4 formulierten Operationen eingesetzt werden.

Schema 4



Unter den nicht realisierbaren Reaktionen der organischen Chemie wäre die nach Schema 5 sehr nützlich, da sich das Halogen im Endprodukt gegen eine Vielfalt anderer Substituenten austauschen läßt. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Reaktionsfolge **3** → Li-Verbindungen **2** → **4** → Halogen-Verbindungen **5** stellt einen Ersatz für diese Reaktionsfolge dar.

Schema 5



Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. — Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt (*n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung, $\approx 2 \text{ M}$, eingesetzt). — $^1\text{H-NMR}$: Varian HA 100, FT Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (interner Standard TMS, $\delta = 0.00$; CDCl_3 als Lösungsmittel). — MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. — Abkürzung: LDA = Lithium-diisopropylamid. — Benzin: Siedebereich 60–90°C.

1. Synthese von Alkyldiphenylarsanoxiden

1.1. *Diphenylpropylarsanoxid (3a)*: Zu 27 mmol (3.32 g) Propylmagnesiumbromid aus 27 mmol (3.29 g) 1-Brompropan und 28 mmol (0.68 g) Magnesium in 50 ml Ether wurden bei 0°C unter Rühren langsam 25 mmol (6.61 g) Chlordiphenylarsan in 50 ml Ether getropft. Die Lösung erwärmte sich dabei auf Raumtemp., ein weißer Niederschlag fiel aus. Nach 2 h bei gleicher Temp. erfolgte Hydrolyse und Oxidation mit 40 ml 30proz. H_2O_2 . Zur vollständigen Auflösung des anorganischen Niederschlags wurden 50 ml 2 N NH_4Cl zugegeben. Dann wurde die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige zweimal mit je 150 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 7.80 g Öl, das größtenteils kristallisierte. Umkristallisieren aus Ether/Aceton (55:5) ergab 6.41 g (86%) kristallisiertes **3a** mit Schmp. 139°C (Lit.²⁾ 139°C), das durch Misch.-Schmp. mit authentischer Vergleichssubstanz identifiziert wurde.

1.2. *Butyldiphenylarsanoxid (3b)*: Zu 20 mmol (5.28 g) Chlordiphenylarsan in 40 ml Ether wurden unter Rühren bei -20°C langsam 20 mmol BuLi in *n*-Hexan getropft. Die klare gelbe Lösung wurde auf Raumtemp. erwärmt. Im DC war nach 30 min keine Ausgangsverbindung mehr festzustellen. Nach Abkühlung auf 0°C erfolgte Hydrolyse und Oxidation mit 20 ml 30proz. H_2O_2 . Es fiel ein feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt wurde. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether/Ethanol (25:1) ergab 4.72 g (79%) **3b** mit konstantem Schmp. 129°C (Lit.²⁾ 129°C).

1.3. *sec-Butyldiphenylarsanoxid (3c)*: Analog 1.2. wurden 20 mmol (5.28 g) Chlordiphenylarsan in 40 ml Ether mit 20 mmol *sec*-Butyllithium umgesetzt. Es wurde bei 0°C mit 20 ml 30proz. H_2O_2 hydrolysiert und oxidiert. Der auftretende farblose Niederschlag wurde abgesaugt und aus Ether/Ethanol (25:1) bis zum konstanten Schmp. 84°C umkristallisiert. Ausb. 4.50 g (76%), farblose Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0.92-1.08$ (t; 3H, CH_2CH_3), 1.26–1.40 (d; 3H, CH_3), 1.50–2.04 (m; 2H, CH_2CH_3), 2.52–2.80 (m; 1H, CH), 7.42–7.88 (m; 10H, Aromaten-H). — MS: $m/z = 302$ (5%, M^+), 273 (30), 246 (20), 229 (30), 227 (55), 169 (45), 155 (100), 91 (55), 77 (23).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{AsO}$ (302.3) Ber. C 63.58 H 6.34 Gef. C 63.09 H 6.38

1.4. *Pentyldiphenylarsanoxid (3d)*: Analog 1.1. wurden 25 mmol (6.61 g) Chlordiphenylarsan in 80 ml Ether mit 27 mmol Pentylmagnesiumbromid (aus 27 mmol = 4.07 g 1-Brompentan und 28 mmol = 0.68 g Magnesium) umgesetzt. Bei der zu 1.1. analogen Oxidation und Aufarbeitung wurden 7.85 g (97%) **3d** mit Schmp. 86°C (aus Ether; Lit.²⁾ 84°C) erhalten.

1.5. *tert-Butyldiphenylarsanoxid (3e)*: Analog 1.2. wurden 20 mmol (5.28 g) Chlordiphenylarsan in 40 ml Ether mit 20 mmol *tert*-Butyllithium in *n*-Hexan umgesetzt. Der bei der H_2O_2 -Oxidation entstandene kristalline Niederschlag wurde abgesaugt und bis zum konstanten Schmp. 124°C aus Ether/Ethanol (25:1) umkristallisiert. Ausb. 4.30 g (72%). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 1.40$ (s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.44–7.88 (m; 10H, Aromaten-H). — MS: $m/z = 302$ (5%, M^+), 246 (88), 228 (60), 169 (33), 154 (100), 91 (65), 77 (31).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{AsO}$ (302.3) Ber. C 63.58 H 6.34 Gef. C 63.73 H 6.33

2. α -Lithiierung von Alkyldiphenylarsanoxiden und Umsetzung mit Elektrophilen

2.1. Diphenylpropylarsanoxid (3a) als Edukt

2.1.1. *Lithiierung und Bestimmung des Lithiierungsgrades*: Einer Lösung von 4.0 mmol (1.15 g) **3a** in 25 ml THF wurden bei -40°C 4.0 mmol LDA in 10 ml Ether unter Rühren zugetropft. Nach 30 min wurde auf 0°C erwärmt und mit 0.5 ml Deuteriumoxid deuterolytisiert. Bei der Aufarbeitung analog 2.1.2. wurden 1.06 g (92%) **3a** zurückgewonnen. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wurde der Deuterierungs- und damit der Lithiierungsgrad am α -C-Atom zu 93% ermittelt.

2.1.2. *sec-Butyldiphenylarsanoxid (3c)*: 35 mmol (10.08 g) **3a** in 170 ml THF wurden wie oben mit 35 mmol LDA in 30 ml Ether lithiiert. Unter Rühren wurden bei -20°C 35 mmol (4.97 g) Methyljodid in 30 ml THF langsam zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt. Nach 2 h erfolgte Hydrolyse mit 20 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde im Rotationsverdampfer auf 1/3 eingeeengt und in 200 ml Chloroform aufgenommen. Nach zweimaligem Waschen mit je 50 ml Wasser wurde die über Natriumsulfat getrocknete organische Phase vom Lösungsmittel destillativ befreit. Zurück blieben 11.00 g gelber Feststoff, der aus Ether/Ethanol (25:1) bis zum konstanten Schmp. 84°C umkristallisiert wurde. Ausb. 7.51 g (75%) (Identifizierung durch Misch.-Schmp.).

2.2. Butyldiphenylarsanoxid (3b) als Edukt

2.2.1. *Lithiierung und Bestimmung des Lithiierungsgrades*: Zu 2.0 mmol (0.61 g) **3b** in 20 ml THF wurden unter Rühren bei -40°C 2.0 mmol LDA in 5 ml Ether getropft. Die gelb-

braune klare Lösung wurde auf 0°C erwärmt und mit 0.5 ml Deuteriumoxid versetzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man 0.58 g (95%) **3b**. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung ergab einen Deuterierungs- und damit Lithierungsgrad von 93% am α-C-Atom.

2.2.2. 2-(Diphenylarsinoyl)-1,1-diphenyl-1-pentanol (**4a**): 7.0 mmol (2.11 g) **3b** wurden wie oben mit 7.0 mmol LDA metalliert. Anschließend wurde bei -30°C die Lösung von 7.0 mmol (1.27 g) Benzophenon in 40 ml THF unter Rühren langsam zugetropft. Man ließ innerhalb von 4 h auf Raumtemp. kommen und hydrolysierte. Die Aufarbeitung analog 2.1.2. ergab 1.52 g (45%) **4a** mit konstantem Schmp. 215°C (aus Chloroform). Aus der Mutterlauge wurden 0.95 g (45%) Ausgangsverbindung **3b** gewonnen. — ¹H-NMR (100 MHz): δ = 0.20–0.58 (t; 3H, CH₃), 0.80–1.65 (m; 4H, CH₂CH₂), 3.70 (t; 1H, CH), 6.70–7.95 (m; 20H, Aromaten-H). — MS: *m/z* = 485 (2%, M + 1), 407 (23), 322 (30), 302 (32), 273 (100), 259 (28), 229 (28), 182 (32), 169 (26), 155 (36), 133 (16), 131 (29), 91 (24), 77 (48).
C₂₉H₂₉AsO₂ (484.5) Ber. C 71.90 H 6.03 Gef. C 71.74 H 6.02

2.3. *sec*-Butyldiphenylarsanoxid (**3c**) als Edukt

2.3.1. *Lithierung und Bestimmung des Lithierungsgrades*: Bei völlig analoger Arbeitsweise wie bei 2.2.1. wurden nach Lithierung mit LDA und Deuterolyse 97% deuteriertes **3c** isoliert. Der Deuterierungs- und damit Lithierungsgrad betrug 80%.

2.3.2. 2-(Diphenylarsinoyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-1-butanol (**4b**): 5.0 mmol (1.51 g) **3c** wurden in 40 ml THF wie oben mit 5.0 mmol LDA lithiert. Nach 30 min wurden bei -40°C 5.0 mmol (0.91 g) Benzophenon in 25 ml Ether zugetropft. Die Lösung behielt dabei ihre tiefrote Farbe, im DC konnten nur die Ausgangsverbindungen gesehen werden. Danach wurde auf Raumtemp. erwärmt, wobei die rote Färbung langsam verblaßte. Nach 2 h bei gleicher Temp. war die Lösung farblos, im DC konnte eine neue Substanz festgestellt werden. Nach Hydrolyse mit 10 ml Wasser wurde wie bei 2.1.2. aufgearbeitet. Das erhaltene ölige Produkt (2.70 g) wurde säulenchromatographisch (60 × 3 cm; SiO₂; Essigester/Methanol 10:1) getrennt. 1. Fraktion: 0.56 g (61%) Benzophenon. 2. Fraktion: 0.91 g (37%) des bisher nicht beschriebenen **4b** mit konstantem Schmp. 140°C (aus Ethanol). 3. Fraktion: 0.76 g (50%) **3c**. — ¹H-NMR (100 MHz): δ = 0.60–0.85 (t; 3H, CH₂CH₃), 1.80 (s; 3H, CH₃), 2.00–2.48 (m; 2H, CH₂CH₃), 6.95–7.72 (m; 20H, Aromaten-H). — MS: *m/z* = 476 (30%), 466 (70), 302 (37), 287 (35), 263 (23), 246 (39), 229 (84), 227 (100), 205 (60), 183 (62), 169 (36), 154 (90), 91 (70), 77 (50).

C₂₉H₂₉AsO₂ (484.5) Ber. C 71.90 H 6.03 Gef. C 71.34 H 6.10

2.4. *Pentyl*diphenylarsanoxid (**3d**) als Edukt

2.4.1. *Lithierung und Bestimmung des Lithierungsgrades*: Bei völlig analoger Arbeitsweise wie bei 2.2.1. erhielt man 94% deuteriertes **3d**. Der Deuterierungs- und damit Lithierungsgrad betrug 96%.

2.4.2. (*1-Butylpentyl*)diphenylarsanoxid (**4c**): 5.0 mmol (1.58 g) **3d** in 45 ml THF wurden nach 2.2.1. mit 5.0 mmol LDA lithiert. Bei 0°C wurden anschließend 5.0 mmol (0.76 g) Butylbromid in 15 ml Ether zugetropft. Nach 2 h Erwärmen auf 50°C war im DC neben dem Edukt eine neue Substanz zu erkennen. Nach Hydrolyse mit 10 ml Wasser ergab die zu 2.2.1. analoge Aufarbeitung 0.95 g (51%) **4c** als farblose Nadeln mit konstantem Schmp. 181°C (Benzin/Ethanol 15:1). — ¹H-NMR (100 MHz): δ = 0.64–0.88 (t; 6H, 2 CH₃), 1.05–1.90 (m; 12H, CH₂CH₂CH₂), 2.55–2.75 (m; 1H, CH), 7.40–7.84 (m; 10H, Aromaten-H). — MS: *m/z* = 372 (3%, M⁺), 354 (2), 329 (3), 273 (42), 245 (52), 229 (52), 169 (33), 154 (100), 119 (42), 91 (57), 77 (23).

C₂₁H₂₉AsO (372.4) Ber. C 67.73 H 7.85 Gef. C 66.88 H 7.87

2.4.3. 2-(Diphenylarsinoyl)-1,1-diphenyl-1-hexanol (**4d**): Analog 2.1.1. wurden 2.5 mmol (0.79 g) **3d** mit 2.5 mmol LDA lithiiert. Man ließ 2.5 mmol (0.46 g) Benzophenon in 30 ml Ether zutropfen, erwärmte 2 h auf 35°C und hydrolysierte mit 10 ml Wasser. Die Aufarbeitung analog 2.2.1. lieferte 0.99 g (82%) **4d** mit konstantem Schmp. 210°C (aus Aceton). — ¹H-NMR (100 MHz): δ = 0.33–0.52 (t; 3 H, CH₃), 0.70–1.15 (m; 4 H, CH₂CH₂), 1.70–2.01 (m; 2 H, CHCH₂), 3.60–3.74 (t; 1 H, CH), 6.73–7.84 (m; 20 H, Aromaten-H). — MS: m/z = 421 (8%), 322 (14), 316 (29), 273 (47), 246 (33), 229 (73), 227 (40), 169 (31), 91 (57), 77 (100).

C₃₀H₃₁AsO₂ (498.5) Ber. C 72.28 H 6.27 Gef. C 72.16 H 6.29

2.4.4. 2-(Diphenylarsinoyl)hexansäure (**4f**): 10 mmol (3.16 g) **3d** wurden analog 2.1.1. lithiiert. Die auf –40°C abgekühlte Lösung wurde unter Rühren schnell zu einem großen Überschuß getrockneten und anschließend kondensierten Kohlendioxids gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemp. erwärmt, nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser in 100 ml Chloroform aufgenommen, die wäßrige Phase abgetrennt, mit verd. HCl angesäuert und zweimal mit je 30 ml Chloroform extrahiert. Dann wurde analog 2.2.1. weitergearbeitet, wobei 2.25 g (63%) **4f** als farblose Kristalle mit konstantem Schmp. 126°C (aus THF/Ether 1:10) anfielen. — ¹H-NMR (100 MHz): δ = 0.62–0.86 (t; 3 H, CH₃), 0.98–1.60 (m; 4 H, CH₂CH₂), 1.78–2.16 (m; 2 H, CHCH₂), 4.04–4.24 (t; 1 H, CH), 7.18–8.10 (m; 10 H, Aromaten-H), 13.90 (s; 1 H, OH). — MS: m/z = 301 (39%), 273 (78), 259 (70), 246 (59), 229 (76), 227 (15), 169 (58), 152 (100), 91 (30), 77 (22).

C₁₈H₂₁AsO₃ (360.3) Ber. C 60.00 H 5.88 Gef. C 59.79 H 5.82

3. Die Gruppe Ph₂As(O)- als Halogenäquivalent

3.1. Abbau der Alkyldiphenylarsanoxide durch Reduktion und anschließende Halogenolyse; Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Suspension eines dreifachen Überschusses, bezogen auf das Arsanoxid, von Lithiumaluminiumhydrid (bei **4f**: Lithiumborhydrid) in THF (ca. 10 ml/mmol) wurde auf 0°C (Eisbad) gekühlt. Dazu wurde langsam unter Rühren das in THF gelöste Arsanoxid getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch so lange gerührt, bis im DC keine Ausgangsverbindung mehr zu erkennen war. Danach wurde unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde in Ether aufgenommen, die Lösung mit wenig Wasser gewaschen und die organische Phase nach Trocknen über Natriumsulfat im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibenden Arsane wurden in Chlorbenzol aufgenommen und bei Raumtemp. tropfenweise mit einer Chlorbenzol-Lösung von Sulfonylchlorid, Brom oder Iod versetzt, wobei schwache Erwärmung eintrat. Die Brom- und Iod-Lösung entfärbte sich zunächst sofort, gegen Ende des Zugebens langsamer. Es wurde noch so lange gerührt, bis im DC kein Edukt mehr erkennbar war, und dann 2 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Erkalten der Reaktionslösung wurde das entstandene Alkylhalogenid abdestilliert oder gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Schema 3 angegeben. Alle erhaltenen Alkylhalogenide sind literaturbekannt^{6,7}. Die Ausbeute wurde gaschromatographisch ermittelt (Säulenlänge 2.4 m; stationäre Phase: 3% Tris auf Gaschrom Q 100/120 mesh; Ofentemp. 40°C; interner Standard Toluol).

3.2. Kombination des Abbaus zum Alkylhalogenid mit einer nucleophilen Substitution

3.2.1. Abbau zu sek-Butylalkohol (**8**): 5.0 mmol (1.51 g) sec-Butyldiphenylarsanoxid (**3c**) wurden nach 3.1. reduziert. Das erhaltene Arsan wurde in 50 ml Chlorbenzol aufgenommen und langsam mit 5.0 mmol (0.80 g) Brom in 10 ml Chlorbenzol versetzt. Anschließend wurde 2 h unter Rückfluß gekocht und dann wieder auf Raumtemp. gekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde ein dreifacher Überschuß 10proz. wäßriger KOH getropft. Dann wurde nochmals 1 h unter Rückfluß gekocht. Die Ausbeute an **8** wurde gaschromatographisch

(Säulenlänge 2.4 m; stationäre Phase: 10% Silicon OV 17 auf Chromosorb W AW-DMCS 80/100 mesh; Ofentemp. 50°C; interner Standard Toluol) zu 237 mg (64%) bestimmt.

3.2.2. *Abbau zu sec-Butylphenylsulfid (9)*: 50 mmol (15.1 g) **3c** wurden nach 3.1. reduziert. Das entstandene Arsan wurde wie bei 3.2.1. mit 100 mmol (16.0 g) Brom in 250 ml Chlorbenzol zum Bromid abgebaut. Anschließend wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 150 mmol Natriumthiophenolat (aus 16.5 g Thiophenol und 6.0 g NaOH) in 100 ml Wasser zuge tropft. Nach 24 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Chlorbenzol im Rotationsverdampfer abgezogen. Aus dem Rückstand erhielt man durch fraktionierte Destillation 5.80 g (71%) **9** mit Sdp. 90–91 °C/4 Torr (Lit.⁸⁾ 104–105 °C/25 Torr).

CAS-Registry-Nummern

3a: 57831-41-1 / **3b**: 57831-42-2 / **3c**: 100938-88-3 / **3d**: 61025-00-1 / **3e**: 101144-68-7 / **4a**: 63866-94-4 / **4b**: 63866-83-1 / **4c**: 63866-95-5 / **4d**: 63866-96-6 / **4f**: 63866-97-7 / **5** (Cl): 78-86-4 / **5** (Br): 78-76-2 / **5** (I): 513-48-4 / **6**: 52072-27-2 / **7**: 616-05-7 / **8**: 78-92-2 / **9**: 14905-79-4

¹⁾ XXXVI. Mittel.: Th. Kauffmann und K.-R. Gaydoul, *Tetrahedron Lett.* **26**, 4071 (1985).

²⁾ Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann, *Chem. Ber.* **115**, 645 (1982); *Angew. Chem.* **89**, 52 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 53 (1977).

³⁾ Th. Kauffmann, R. Joußen und A. Woltermann, *Angew. Chem.* **89**, 759 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 709 (1977).

⁴⁾ Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **94**, 401 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 410 (1982).

⁵⁾ Th. Kauffmann, B. Altepeter, N. Klas und R. Kriegesmann, *Chem. Ber.* **118**, 2353 (1985).

⁶⁾ P. E. Weston und H. B. Hass, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3337 (1932).

⁷⁾ M. J. Timmermanns und Y. Delcourt, *J. Chim. Phys.* **31**, 85 (1934).

⁸⁾ W. H. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2649 (1936).

[298/85]