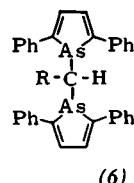


PE-spektroskopisch erfaßten Störungen der Sulfoxide, welche vielfältigen Delokalisierungsmöglichkeiten den Elektronen offenstehen. Die „SO-Bindung“ läßt sich als Teil eines komplexeren Gesamtsystems daher nicht isoliert betrachten.

Eingegangen am 30. Dezember 1971 [Z 591]

sollte neben 1-D-2,5-Diphenylarsol ausschließlich 4-D-N,N-Dimethylanilin ergeben; das gebildete Dimethylanilin enthält jedoch kein Deuterium.

Bei den Umsetzungen von (2a) mit Methylenchlorid und Benzalchlorid entstehen neben den Monochloralkylarsolen (5d) bzw. (5f) durch zweifache nucleophile Substitution die zweikernigen Arsole (6a) bzw. (6b):

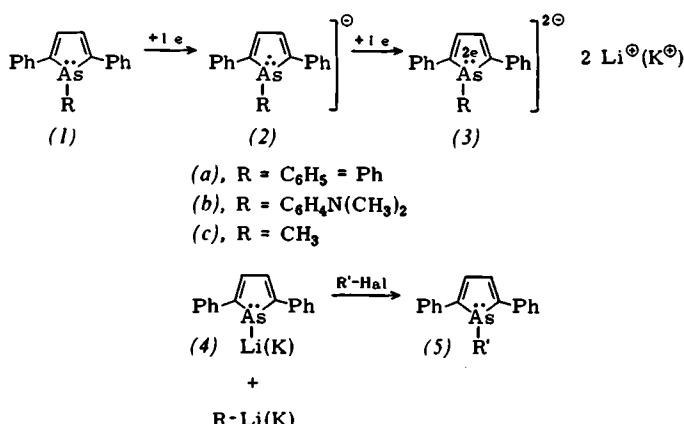


Alkalimetall-Spaltung von 1-Arylarsolen

Von Gottfried Märkl und Hagen Hauptmann^[1]

Die durch basenkatalysierte Cycloaddition von Phenylarsan an 1,3-Butadiene leicht zugänglichen 1-phenylsubstituierten, aromatischen Arsolen^[1] reagieren mit Alkalimetallen in Dimethoxyäthan unter stufenweiser Aufnahme von zwei Elektronen.

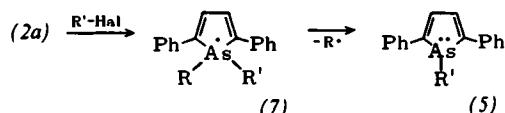
1,2,5-Triphenylarsol (1a) bildet über das blaugrüne Radikal anion (2a) (λ_{\max} 650 nm), dessen ESR-Spektrum (Abb. 1) keine Feinstruktur aufweist, das rotviolette Arsenid (4) (λ_{\max} 610 nm); das dabei entstehende Phenyl-Li (K) reagiert mit dem Lösungsmittel ab:



Das dem stabilen 1,1-Dimethyl-2,5-diphenylsilol-Dianion^[2] isoelektronische Dianion (3a) war nicht nachzuweisen. Die Deuteronolyse des aus 1-(p-Dimethylaminophenyl)-2,5-diphenylarsol (1b) durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Alkalimetall entstehenden Dianions (3b)

(6a), R = H: Ausb. 10%; Fp = 225–227°C; UV-Spektrum: λ_{\max} 382 (log ε 4.42), 342 (4.28), 220 nm (4.52). (6b), R = C₆H₅: Ausb. 6%; Fp = 194–195°C; UV-Spektrum: λ_{\max} 376 (log ε 4.12), 346 (4.08), 230 nm (4.81).

Die Alkylierung des Radikal anions (2a) ist mechanistisch noch nicht völlig geklärt. Wahrscheinlich entsteht zunächst unter Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares das Derivat (7) mit pentavalentem Arsen, welches unter Abgabe eines Phenyl-Radikals zum Arsolkern zerfällt.



Überraschend verläuft die Umsetzung sowohl des Radikal anions (2a) als auch des Anions von (4) mit Tritylperchlorat: Im tiefroten Produkt liegt das Diarsolyl (8) vor, Fp = 209–212°C, Ausbeute 54 bzw. 27%. UV-Spektrum (in Dimethoxyäthan): λ_{\max} 414 (log ε 3.96), 338 (4.38), 262.5 nm (4.23). ¹H-NMR-Spektrum: Arsol-Ring-H: 3.22 τ, 4H (s); Aryl-H: 2.92–2.34 τ, 20H (m). Massenspektrum (SM 1; 40 eV): M (C₃₂H₂₄As₂), m/e 558, rel. Int. 100%; M/2 (C₁₆H₁₂As), m/e 279, 29%.

Die Bildungstendenz sowie die Stabilität des Diarsolyls sind ungewöhnlich. Im Schema (1) sind verschiedene Zugänge zu (8) zusammengestellt.

Tabelle 1. Umsetzung von Halogeniden R'-Hal mit (2a) oder (4) zu Arsolkern-Derivaten (5).

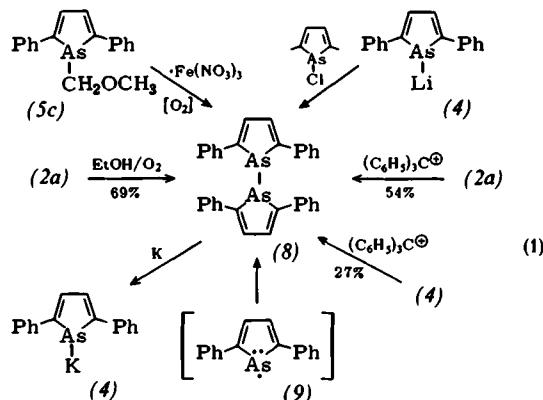
(5), R' =	aus (2) Ausb. (%)	aus (4) Ausb. (%)	Fp [°C]	UV λ_{\max} [nm] (log ε) (in Äthanol)	¹ H-NMR [τ]
(a) CH ₃	63	52	101–102	367.5 (4.27) 218 (4.16)	—CH ₃ : 8.74 (s)
(b) CH ₂ C ₆ H ₅	23	63	90–91	373 (4.23) 225 (4.39)	—CH ₂ —: 6.66 (s)
(c) CH ₂ OCH ₃	—	63	82.5–84.5	368 (4.04) 225 (4.22)	—OCH ₃ : 6.69 (s) —CH ₂ O—: 5.81 (s)
(d) CH ₂ Cl	10	28	80.5–81.5	375 (4.19) 238 (4.15)	—CH ₂ Cl: 6.17 (s)
(e) CHCl ₂	10	—	105–107	380 (4.14) 244 (4.19)	—CHCl ₂ : 4.19 (s)
(f) CHClC ₆ H ₅	26	—	107–109	379 (4.04) 230 (4.31) 213 (4.33)	—CHCl—: 4.94 (s)

[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dr. H. Hauptmann
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

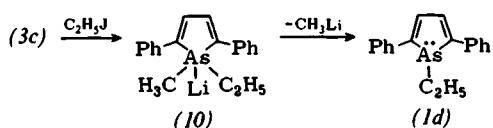
Die oxidative Bildung von (8) verläuft wahrscheinlich über die Dimerisierung des Arsoly-Radikals (9). Durch Alkalimetall, z. B. Kalium, wird (8) glatt zum K-Arsenid (4) ge-

spalten, das z. B. mit CH_3J zum 1-Methylarsol (*1c*) reagiert.

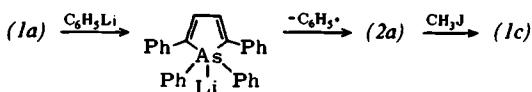
Anders als im Falle des Triphenylarsols (*1a*) ist das bei der Umsetzung von 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (*1c*) mit



zwei Äquivalenten Alkalimetall entstehende Dianion (*3c*) beständig; Äthyljodid reagiert mit (*3c*) wahrscheinlich über die pentakoordinierte Spezies (*10*) zu einem Gemisch von 1-Methyl- und 1-Äthylarsol (*1c*) bzw. (*1d*) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$).



Die hiernach zu erwartende Reaktivität des Arsol-Systems mit Organolithium-Verbindungen ist experimentell gesichert. (*1a*) reagiert mit Phenyl-Li bereits bei Raumtemperatur zu einer radikalischen Spezies (Abb. 2), bei der es sich nach chemischen Befunden um das Radikal anion (*2a*) handelt (z. B. Umsetzung mit Methyljodid zu (*1c*)).



Aufgrund des jetzt gut aufgelösten, linienreichen ESR-Spektrums (Abb. 2) liegen keine Polyaryl-Radikale^[3] vor; Phenyl-Radikale lassen sich in der frisch bereiteten Lösung ESR-spektroskopisch allerdings kurzzeitig nachweisen.

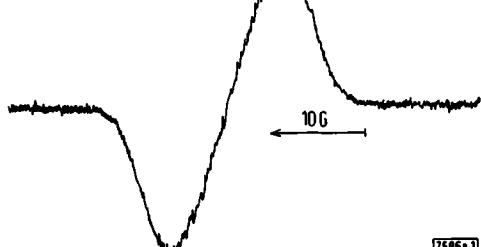


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikal anions (*2a*).

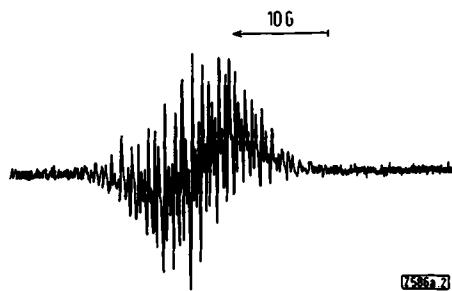


Abb. 2. ESR-Spektrum der bei der Umsetzung von (*1a*) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ entstehenden Radikal spezies.

Eingegangen am 16. November 1971 [Z 586a]

- [1] G. Märkl u. H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. 1968, 3257.
- [2] E. G. Janzen, J. B. Pickett u. W. H. Atwell, J. Organometal. Chem. 10, P6 (1967).
- [3] K. W. Böddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 998 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 954 (1968); P. Wormington u. J. R. Bolton, ibid. 80, 997 (1968) bzw. 7, 954 (1968); C. Thomson u. D. Kilcast, ibid. 82, 325 (1970) bzw. 9, 310 (1970).

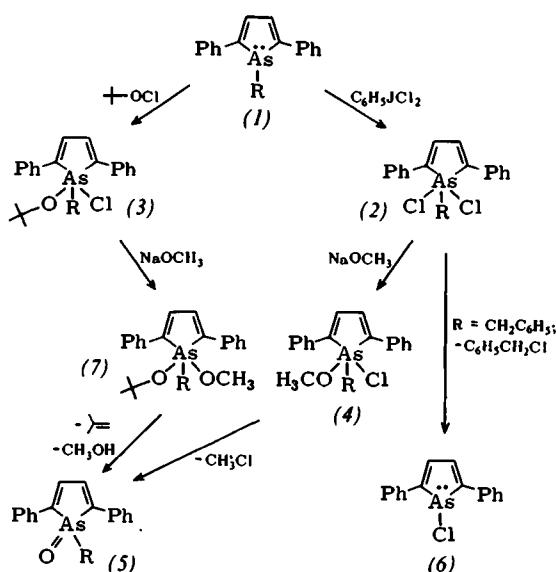
Ungewöhnliche Substitution am Arsol-Ring

Von Gottfried Märkl und Hagen Hauptmann^[*]

Die gegenüber tertiären Phosphanen geringe Nucleophilie entsprechender Arsane^[1, 2] ist im aromatischen Arsol-System (*1*) nochmals herabgesetzt. Im Vergleich zu den Phospholen ist die Chemie der Arsole der des Pyrrols ähnlicher.

1,2,5-Triphenylarsol und 1-Phenyl-2,5-dimethylarsol sind zur Bildung von Quartärsalzen und Sulfiden nicht befähigt, die Arsloxide entstehen bei der Oxidation mit H_2O_2 in nur mäßigen Ausbeuten neben arsenfreien Zersetzungprodukt en.

Diese Arsole reagieren hingegen glatt mit elementarem Chlor (als Phenyljodidchlorid) zu den stabilen 1,1-Dichlor-Derivaten (*2*) (Tabelle 1), mit tert.-Butylhypochlorit zu den 1-Chlor-1-tert.-butoxy-Derivaten (*3*):



[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dr. H. Hauptmann
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31