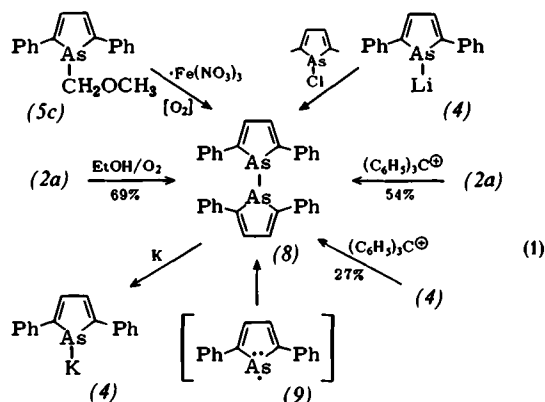
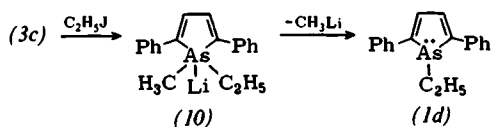


spalten, das z. B. mit CH_3J zum 1-Methylarsol (1c) reagiert.

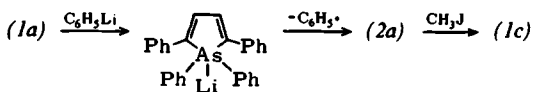
Anders als im Falle des Triphenylarsols (1a) ist das bei der Umsetzung von 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (1c) mit



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 Radikalanion (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.

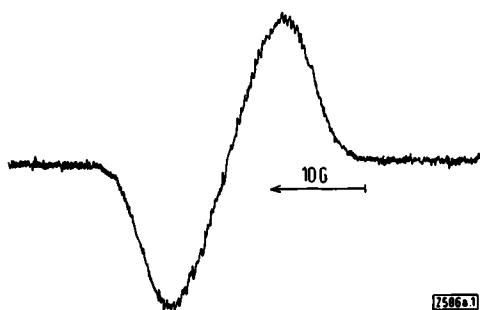


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikalanions (2a).

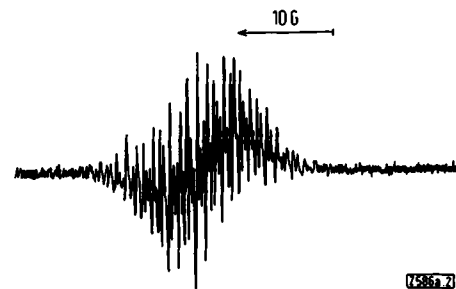


Abb. 2. ESR-Spektrum der bei der Umsetzung von (1a) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ entstehenden Radikalspezies.

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).

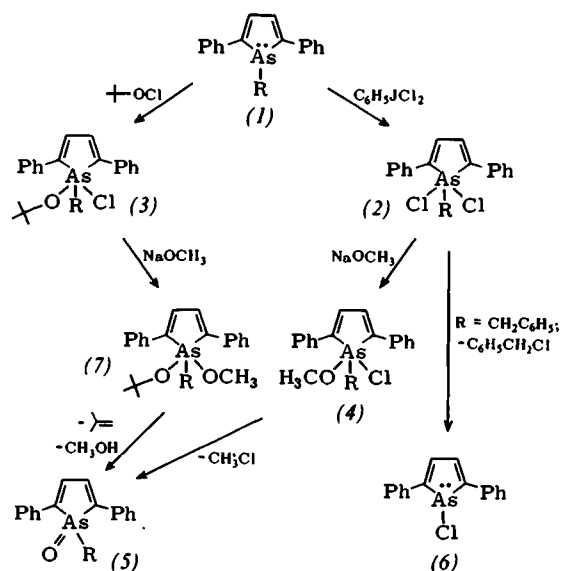
Ungewöhnliche Substitution am Arsol-Ring

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 Arsoloxide entstehen bei der Oxidation mit H_2O_2 in nur mäßigen Ausbeuten neben arsenfreien Zersetzungsprodukten.

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

Tabelle 1. 1,1-Dichlor-Derivate (2) 1,2,5-substituierter Arsole.

(2), R =	Ausb. [%]	Fp [°C]	UV λ_{\max} [nm] (log ϵ) (in Äthanol)	$^1\text{H-NMR}$ [τ] (in CDCl_3)
C_6H_5	96	168–169	395 (4.19) 239 (4.14) 220 (4.32)	
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	88	85 (Zers.)		
CH_3	83	170	400 (4.18) 237 (4.25)	$-\text{CH}_3$: 7.05 (s) Aryl-H: 2.06–3.06 (m)

Die Dichloride sind thermolabil [1,1-Dichlor-1-benzylarsol (2), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$, zerfällt bereits bei Raumtemperatur zum 1-Chlor-2,5-diphenylarsol (6), feine rote Nadeln, $\text{Fp} = 136\text{--}137^\circ\text{C}$; Ausb. 85%; UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): λ_{\max} (log ϵ): 402 (4.07), 246 nm (4.23)], jedoch gegenüber Wasser und Alkoholen überraschend stabil (Umkrist. aus Äthanol). Bei der Umsetzung von (2) mit einem Äquivalent Na-Methanolat entstehen die instabilen 1-Chlor-1-methoxyarsole (4), die spontan Methylchlorid abspalten und so in guter Ausbeute die Arsoloxide (5) ergeben ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, Ausb. 80%; $\text{Fp} = 226\text{--}227^\circ\text{C}$. – $\text{R} = \text{CH}_3$, Ausb. 64%; $\text{Fp} = 199^\circ\text{C}$. – $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Ausb. 35%; $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$ (Zers.)).

Die zu (4) strukturgleichen, gelb-orangen, voluminösen tert.-Butylhypochlorit-Addukte (3) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) zerfallen nicht zu den Arsoloxiden, disproportionieren aber in Lösung bereits bei Raumtemperatur zu (2); für $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ läuft die Reaktion über (2) hinaus direkt zum 1-Chlorarsol (6) in 41-proz. Ausbeute.

Die Umsetzung von (3), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit NaOCH_3 führt über das 1-Methoxy-1-tert.-butoxy-Derivat (7) direkt zum Arsoloxid (5), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Nach diesen Ergebnissen war zu erwarten, daß die Umsetzung der tert.-Butylhypochlorit-Addukte (3) mit Organolithium-Verbindungen die pentakoordinierten Arsole (8) oder Folgeprodukte davon ergeben sollte. Bei den hellgelben, kristallinen Reaktionsprodukten handelt es sich indes überraschenderweise um die in 3-Stellung substituierten Arsole (9) (Tabelle 2):

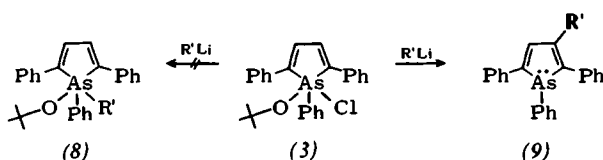


Tabelle 2. 1,2,3,5-tetrasubstituierte Arsole (9).

(9), R =	Ausb. [%]	Fp [°C]	UV λ_{\max} [nm] (log ϵ) (in Äthanol)	$^1\text{H-NMR}$ [τ] (in CDCl_3)
CH_3	36	122–124	353 (4.17) 234 (4.35)	$-\text{CH}_3$: 7.80 (s)
C_6H_5	40	151–152.5	370 (4.11) 265 (4.25) 240 (4.41)	Aryl-H: 2.26–3.30 (m)
$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	16	154–155	385 (4.00) Sch 330 (4.30) 265 (4.32) 230 (4.39) Sch	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 7.08 (s) 6 H; Aryl-H: 2.24–3.46 (m)

Die Bildung von (9) ist mechanistisch als $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitution und nachfolgende Aromatisierung durch Eliminierung von tert.-Butanol zu erklären.

Ohne Zweifel wird der $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus durch die Abschirmung des Heteroatoms durch die raumerfüllende tert.-Butoxygruppe erzwungen.

Eingegangen am 16. November 1971 [Z 586b]

[1] W. C. Davis u. W. P. G. Lewis, J. Chem. Soc. 1934, 1599; L. Maier, Progr. Inorg. Chem. 5, 126 (1963).

[2] E. Bergmann u. W. Schütz, Z. Phys. Chem. B 19, 401 (1932).

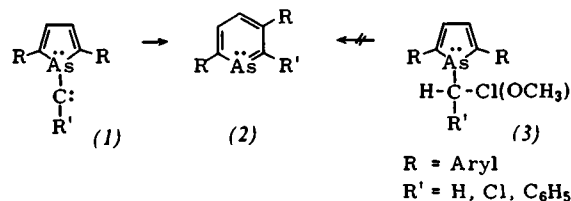
Allgemeine Synthese arylsubstituierter Arsabenzole

Von Gottfried Märkl, Hagen Hauptmann und Jürgen Advena^[*]

Sowohl das von Wieland^[1] 1921 beschriebene „Phenarsazin“ als auch das „Arsanthren“ von Kalb^[2] sind nach Untersuchungen von Bickelhaupt et al.^[3,4] dimer und somit keine Arsaaromaten mit $-\text{As}=\text{C}<(4p\pi-2p\pi)$ -Doppelbindung.

Ein Beweis der Existenzfähigkeit dieses Bindungssystems wurde erstmals durch die Darstellung der Arsamethincyanine^[5] erbracht. Nach dem spektroskopischen Nachweis des instabilen 9-Arsaanthracens^[6,7] gelang Vermeer und Bickelhaupt^[8] mit dem 10-Phenyl-9-arsaanthracen die Isolierung eines Dibenzo-arsabenzols; Ashe^[9] beschrieb schließlich das unsubstituierte Arsabenzol selbst.

Wir berichten über eine allgemeine Synthese drei- und mehrfach arylsubstituierter Arsabenzole (2) durch eine intramolekulare Carben-Einschiebungsreaktion bei Arsolen (1).



Von den halogen-(methoxy-)alkylsubstituierten Arsolen (3)^[10] ausgehende Versuche, durch eine Ringerweiterung über Carbonium-, Carbenoid- oder Carben-Zwischenstufen zu sechsgliedrigen Arsen-Heterocyclen zu gelangen, waren bisher nicht erfolgreich.

Die zur Deprotonierung oder α -Eliminierung in diesen Arsolen erforderlichen Organometall-Basen greifen zugleich den Arsolring an, überdies sind – in Analogie zu den

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