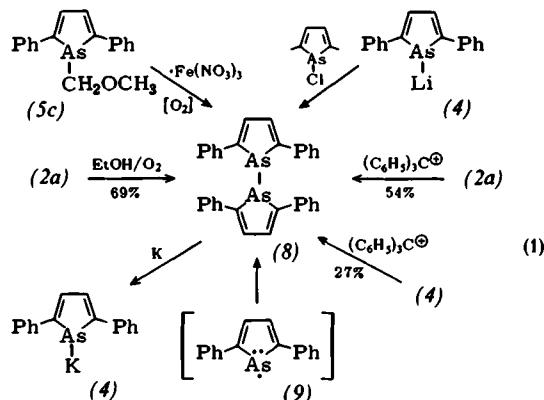
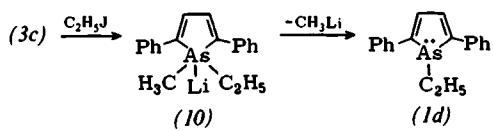


spalten, das z. B. mit CH_3J zum 1-Methylarsol (*1c*) reagiert.

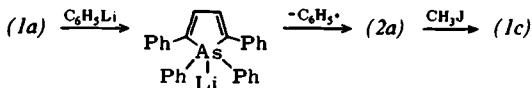
Anders als im Falle des Triphenylarsols (*1a*) ist das bei der Umsetzung von 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (*1c*) mit



zwei Äquivalente 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 hier nach 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.

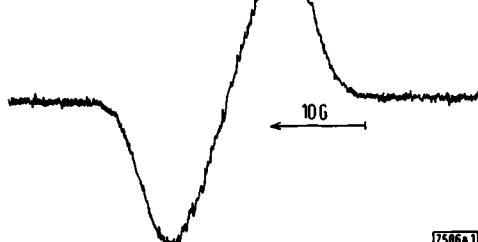


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikal anions (*2a*).

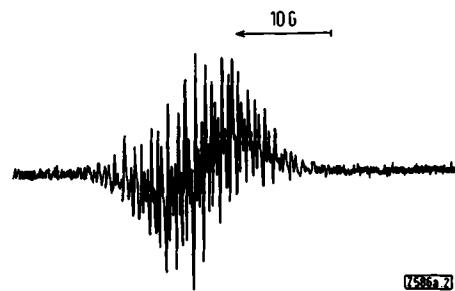


Abb. 2. ESR-Spektrum der bei der Umsetzung von (*1a*) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ entstehenden Radikal spezies.

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).

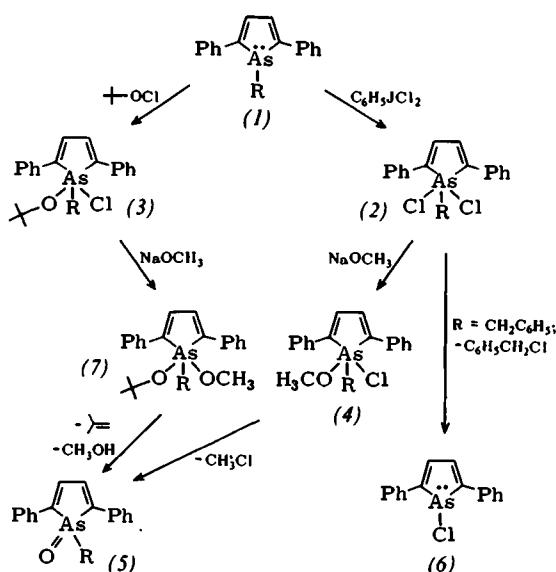
Ungewöhnliche Substitution am Arsol-Ring

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 arsensfreien 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

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

(2), R =	Ausb. [%]	Fp [°C]	UV λ_{\max} [nm] (log ε)	$^1\text{H-NMR}$ [τ] (in CDCl_3) (in Äthanol)
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)	— 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, $\text{Fp} = 136$ –137 °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%; $\text{Fp} = 226$ –227 °C. — $\text{R} = \text{CH}_3$, Ausb. 64%; $\text{Fp} = 199$ °C. — $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Ausb. 35%; $\text{Fp} = 115$ °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):

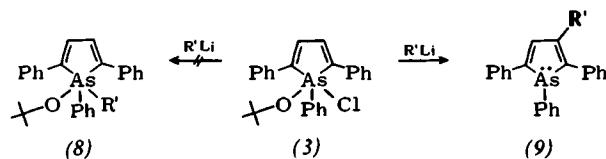


Tabelle 2. 1,2,3,5-tetrasubstituierte Arsole (9).

(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)	— 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).

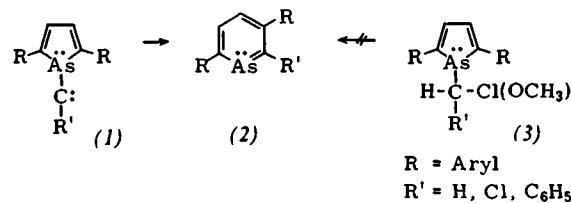
Allgemeine Synthese arylsubstituierter Arsabenzole

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 $-\text{As}=\text{C}\langle$ (4 $\text{p}\pi$ –2 $\text{p}\pi$)-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