

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):

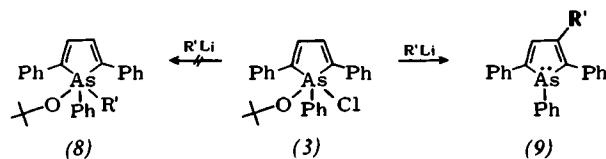


Tabelle 2. 1,2,3,5-tetrasubstituierte Arsole (9).

(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).

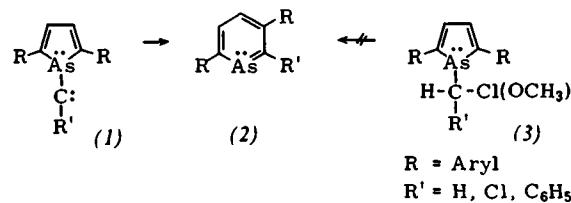
Allgemeine Synthese arylsubstituierter Arsabenzole

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

Phosphabenzolen^[11] – unter solchen Bedingungen Folgereaktionen der erwarteten Arsabenzole zu befürchten.

Um zur Arsolyldichloracetat-Spezies (1) unter Vermeidung von Basenreaktionen zu gelangen, wurde das Prinzip der Dichlorcarbenerzeugung durch Thermolyse von Na-Trichloracetat auf die Arsolkemie übertragen.

Das durch Lithium-Spaltung von 1,2,5-Triphenylarsol in Dimethoxyäthan^[10] leicht zugängliche Lithium-arsenid (4) reagiert mit Na-Trichloracetat wie auch mit Na-Phenyldichloracetat^[12] zu den Monosubstitutionsprodukten (5) bzw. (6) (Tabelle 1) als potentiellen Carben-Vorstufen:

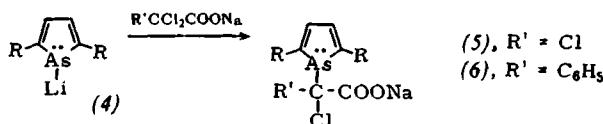
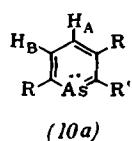
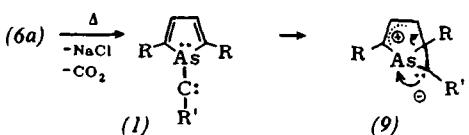


Tabelle 1.

(5), (6)	Ausb. [%]	Fp [°C]	UV λ_{\max} [nm] (ϵ) (in Äthanol)
(5a), R = C ₆ H ₅	32	170 (Zers.)	385 (12 600) 246 (16 000)
(6a), R = C ₆ H ₅	11	140 (Zers.)	222 (15 000) 263 (8 850) 380 (10 500)
(6b), R = Naphthyl	60	125 (Zers.)	223 (61 700) 264 (24 600) Sch 286 (17 000) 303 (14 250) 398 (15 400)
(6c) = 3-Phenyl-(6a)	38	153–155 (Zers.)	223 (25 900) Sch 268 (18 600) 377 (5 950)

Während sich das Na-Arsolyldichloracetat (5a) bei 170°C undefiniert zersetzt, zerfällt sein Phenyl-Derivat (6a) wenig oberhalb des Schmelzpunktes (140°C) in 77-proz. Ausbeute unter Bildung des stabilen, nicht autoxidablen 2,3,6-Triphenylarsabenzols (10a), farblose Kristalle, Fp = 146°C.

Diese Umlagerung ist das Ergebnis einer intramolekularen Carben-Einschiebung, wahrscheinlich über das Arsacyclopropan (9) als bicyclisches Betain (unsymmetrische Arsole lassen – durch die Einschiebung in 2- oder 5-Stellung – zwei isomere Arsabenzole erwarten; siehe Tabelle 2):



Massenspektrum (SM 1; 70 eV): M (C₂₃H₁₇As), m/e 368, 100% rel. Int.; M – C₆H₅, m/e 291, 11.6%; M – (2C₆H₅), m/e 214, 11.9%; M – (AsC – C₆H₅), m/e 204, 6.3%; M – ((C₆H₅)₂C₂), m/e 190, 11.5%. Für die aromatische Stabilität des Arsabenzol-Systems sprechen neben der hohen Moleküldikationspitze (M²⁺ 184) sowie der Dikationen der höhermolekularen Fragmente.

¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1): AB-Spektrum der Arsabenzolringprotonen, H_A 2.29 τ, H_B 1.98 τ; J_{H_AH_B} 9 Hz; aromatische Protonen bei 2.21–2.94 τ.

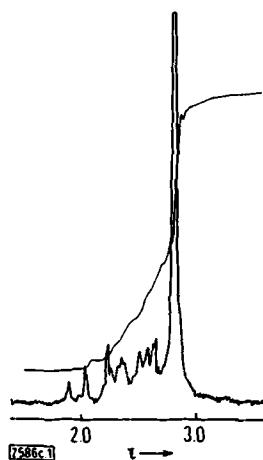


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von (10a).

Die chemischen Verschiebungen der H_A,H_B-Ringprotonen sind nahezu identisch mit denen der Phosphabenzole.

In Abb. 2 ist das UV-Spektrum von (10a) (λ_{\max} 268 (ε = 34 000), 285 (34 600), 360 nm (3390) Sch) dem des aromatischen Kohlenwasserstoffs (λ_{\max} 247 (ε = 32 500), 268 nm (23 400) Sch) sowie des 2,3,6-Triphenylpyridins^[13] (λ_{\max} 243 (ε = 32 000), 286 nm (26 400)) gegenübergestellt.

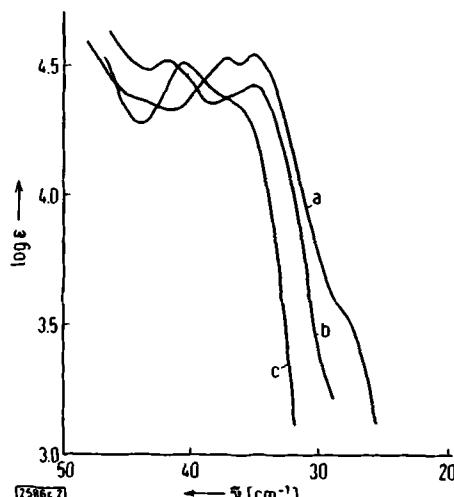
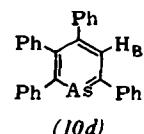


Abb. 2. UV-Spektren von a) 2,3,6-Triphenyl-arsabenzol (10a), b) 2,3,6-Triphenylpyridin und c) 1,2,4-Triphenylbenzol.

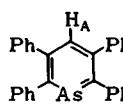
Während beim Arsabenzol (10a) die ¹L_b (α)-Bande bei 287 nm gegenüber der des 2,3,6-Triphenylpyridins lagekonstant ist, ist die ¹L_a (p)-Bande bei 268 nm im Vergleich



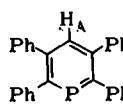
zum Benzol- bzw. Pyridin-Derivat um 21 bzw. 25 nm bathochrom verschoben.

IR-Spektrum: C–H-Valenzschwingungen: 2970, 3020 und 3075 cm⁻¹; die Spektren der Arsabenzole sind mit

Tabelle 2.

	Ausb. [%]	Fp [°C]	MS m/e (rel. Int.)	UV λ_{\max} [nm] (ε) (in Äthanol)	$^1\text{H-NMR}$ [τ] (in CDCl_3)
(10b), R = Naphthyl R' = C_6H_5	40	170–172	468 (100%)	218 (69 600) 272 (42 400) 297 (30 200) Sch 326 (16 400) Sch	AB-Teil von H_AH_B : 1.73, 1.89, 1H; aromat. Protonen: 1.90–2.96, 20H (m)
	80	223–225	444 (100%)	225 (27 800) Sch 283 (37 100) 358 (1 200)	H_A : 2.39, 1H (s); aromat. Protonen: 2.43–3.15, 20H (m)
(10c) [a]					

Zum Vergleich:

	—	239–240	—	225 (29 600) 272 (36 900) 344 (1 200)	H_A : 2.38, 1H (d), $^3J_{\text{P}-\text{H}}$ 3 Hz; aromat. Protonen: 2.60–3.02, 20H (m)
---	---	---------	---	--	--

[a] Das zugleich gebildete – nach der Diskussion des Reaktionsmechanismus erwartete – isomere 2,3,4,6-Tetraphenylarsabenzol (10d) [NMR: H_B : 2.05 τ, 1H (s); aromat. Protonen: 2.43–3.34 τ, 20H (m)] konnte noch nicht rein erhalten werden.

denen der entsprechenden Pyridine und Phosphabenzole weitgehend identisch.

Die aus den Na-Salzen (6b) und (6c) erhaltenen Arsabenzole werden in Tabelle 2 charakterisiert.

Eingegangen am 16. November 1971 [Z 586c]

- [1] H. Wieland u. W. Rheinheimer, Liebigs Ann. Chem. 423, 1 (1921).
- [2] L. Kalb, Liebigs Ann. Chem. 423, 39 (1921).
- [3] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 1007; C. Jongasma u. H. van der Meer, ibid. 1970, 1323.
- [4] H. Vermeer, R. Lourens u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 3255, dort Lit. [10].
- [5] G. Märkl u. F. Lieb, Tetrahedron Lett. 1967, 3489.
- [6] P. Jutzi u. K. Deuchert, Angew. Chem. 81, 1051 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 991 (1969).
- [7] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 81, 1052 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 992 (1969).
- [8] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 3255.
- [9] A. J. Ashe, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3294 (1971).
- [10] G. Märkl u. H. Hauptmann, Angew. Chem. 84, 438 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 5 (1972).
- [11] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967); G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Lett. 1968, 3611.
- [12] J. Advena, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1970.
- [13] C. F. H. Allen u. W. E. Barter, J. Amer. Chem. Soc. 54, 742 (1932).
- [14] F. Lieb, Dissertation, Universität Würzburg 1969.

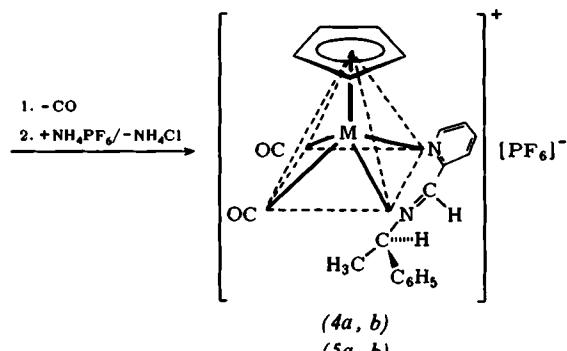
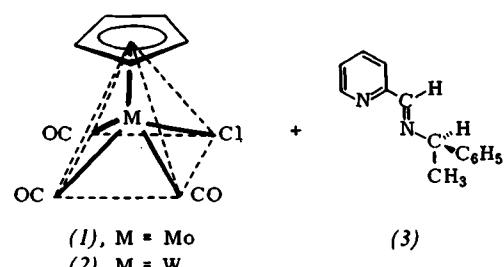
Optisch aktive Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit tetragonal-pyramidaler Konfiguration^[1]

Von Henri Brunner und Wolfgang A. Herrmann^[*]

Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{LX}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) haben quadratisch-pyramidale Strukturen, wobei der C_5H_5 -Ligand die Spitze der Pyramide bildet^[2–4]. Die Umwandlung der *cis-trans*-Isomeren ineinander lässt sich NMR-spektroskopisch verfolgen^[5–7]. Zweizähnige Chelatliganden LL anstelle der beiden Substituenten L und X besetzen zwangsläufig *cis*-Positionen und schließen *cis*-

trans-Isomerisierungen aus. Mit asymmetrischen Chelatliganden LL' sollten Verbindungen der Art $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{LL}'$ in enantiomeren Formen auftreten. Da allgemein Derivate mit der Koordinationszahl 5 jedoch leicht isomerisieren, sind z. B. bisher nur wenige Verbindungen des fünfbindigen Phosphors in optisch aktiver Form erhalten worden^[8, 9]. Während diese in der Regel raschen Pseudorotationen unterliegen, beschreiben wir hier optisch aktive Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit erstaunlich stabiler tetragonal-pyramidaler Konfiguration.

Bei der Umsetzung der π -Cyclopentadienyl-tricarbonylchloro-Komplexe von Molybdän (1) und Wolfram (2)



mit der Schiffsschen Base von 2-Pyridincarbaldehyd und $(-)\alpha$ -Phenyläthylamin (3) wird eine CO-Gruppe substituiert und der Cl-Ligand in die äußere Koordinationsphäre verdrängt. Dabei entstehen die kationischen Komplexe (4a, b) bzw. (5a, b) als Chloride, welche asymmetrische Mo- bzw. W-Atome enthalten.

[*] Prof. Dr. H. Brunner und Dipl.-Chem. W. A. Herrmann
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31