

und mit 4 bis 5 Tropfen Wasser versetzt. Man bringt die Benzolschicht in einen kleinen Rundkolben, wäscht den Inhalt der Ampulle mehrmals mit Benzol, dampft die vereinigten Benzollösungen im Vakuum ein und sublimiert den Rückstand im Vakuum. Die Lösung des Sublimats in einigen ml Aceton wird im Stickstoffstrom eingedampft. Der Rückstand (87 mg) besteht aus reinem Benzo[a]pyren mit 94.7 Atom-% Deuterium.

- [5] A. U. Khan, M. Kasha, Trans. Ann. N. Y. Acad. Sci. 171, 24 (1970); N. P. Buu-Hoi, S. S. Sung, Naturwissenschaften 57, 135 (1970); S. S. Sung, N. P. Buu-Hoi, C. R. Acad. Sci. C 270, 2052 (1970); J. B. Birks, Nature 190, 232 (1961); L. C. Cusachs, R. H. Steele, Int. J. Quantum Chem. Symp. I, 175 (1967).
- [6] Übersicht: M. Orchin, D. M. Bollinger, Struct. Bonding 23, 167 (1975).
- [7] M. A. Long, J. L. Garnett, R. F. W. Vining, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1298 (1975).
- [8] K. Biemann: Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications. McGraw-Hill, New York 1962, Kap. 5.

Tabelle 1. Geschwindigkeit der Deuterierung von Benzo[a]pyren (100 mg; 2 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 1 μl Br<sub>2</sub>; 20 mg Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> bei 110°C).

Reaktionszeit [min]	5	15	30	60	90	180	360
D-Gehalt des Produkts [Atom-%]	2.7	11.1	34.8	66.1	73.7	89.8	94.7
Deuterierte Spezies C <sub>20</sub> D <sub>x</sub> H <sub>12-x</sub>							
m/e	x						
252	0	69.3	25.0	6.8	4.2	3.0	
253	1	29.1	36.8	7.1	3.5	2.0	
254	2	1.4	23.3	7.6	1.8	1.1	
255	3	0.2	10.7	12.4	1.6	0.6	
256	4		3.4	17.8	1.7	0.5	
257	5			20.3	2.6	0.7	
258	6			15.0	4.6	2.3	
259	7			8.8	8.9	6.2	0.5
260	8			3.4	16.6	14.1	2.6
261	9				21.5	23.3	8.8
262	10				19.6	25.2	22.4
263	11				10.9	16.7	38.6
264	12				2.5	4.8	34.2
						27.1	52.5

Der Deuterium-Gehalt wurde massenspektrometrisch bestimmt (7 eV, Hitachi Perkin Elmer RMU7, gekoppelt mit einem VG-Datensystem und einem PDPS-Computer). Die Analyse der Meßdaten (Amdahl 470 Computer) unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung<sup>[8]</sup> ergab sowohl den Deuterium-Gehalt in Atom-% als auch die Deuterium-Aufnahme in Mol-%. Die Geschwindigkeitsdaten (Tabelle 1) zeigen, daß bei 110°C 6 Stunden wahrscheinlich die optimale Reaktionszeit sind (Maximum der <sup>2</sup>H-Inkorporation, Minimum der Teerbildung). Die Werte für jedes Zeitintervall wurden mit gesonderten Proben bestimmt. Nach dem gleichen Verfahren haben wir auch perdeuteriertes Benz[a]anthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Carbazol und Triphenylen hergestellt.

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 776]

CAS-Registry-Nummern:  
Perdeuteriobenzo[a]pyren: 63466-71-7 / [D<sub>6</sub>]-Benzol: 1076-43-3 /  
Benzo[a]pyren: 50-32-8.

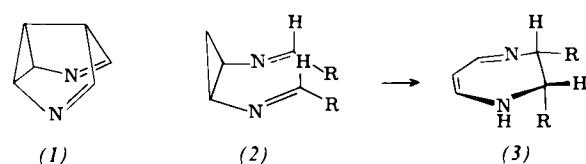
- [1] Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants: Particulate Polycyclic Organic Matter. National Academy of Sciences. Washington 1972.
- [2] H. H. Seliger, J. P. Hamman, J. Phys. Chem. 80, 2296 (1976); J. P. Hamman, H. H. Seliger, Biochem. Biophys. Res. Commun. 70, 675 (1976); E. Cavalieri, M. Calvin, Photochem. Photobiol. 14, 641 (1971); R. H. Steele, L. C. Cusachs, S. P. McGlynn, Int. J. Quantum Chem. Symp. I, 179 (1967); L. Santamaria, G. G. Giordano in F. Urbach: Biological Effects of UV Radiation. Pergamon, New York 1969, S. 569 ff.; L. Santamaria, G. G. Giordano, M. Alfisi, F. Cascione, Nature 210, 824 (1966); S. S. Epstein, M. Small, H. Falk, N. Mantel, Cancer Res. 24, 855 (1964).
- [3] N. P. Buu-Hoi, N. B. Giao, Naturwissenschaften 58, 371 (1971).
- [4] C. H. Hutchison, B. W. Mangum, J. Chem. Phys. 32, 1261 (1960); M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson, ibid. 33, 934 (1960); G. D. Johnson, L. M. Logan, I. G. Ross, J. Mol. Spectrosc. 14, 198 (1964); G. M. Breuer, E. K. C. Lee, J. Chem. Phys. 51, 3615 (1969); R. Benson, N. E. Geactinov, ibid. 60, 3251 (1974); J. B. Birks, T. D. S. Hamilton, J. Najbar, Chem. Phys. Lett. 39, 445 (1976); J. C. Miller, K. U. Breakstone, J. S. Meek, S. J. Strickler, J. Am. Chem. Soc. 99, 1142 (1977); J. L. Charlton, B. R. Henry, J. Mol. Spectrosc. 55, 420 (1975).

## Entartete Cope-Umlagerung des 2,6-Bisazonia-bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-Dikations<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Quast und Josef Stawitz<sup>[\*]</sup>

In memoriam Professor Hans Schmid

Keines der von Hoffmann<sup>[1]</sup> und Dewar<sup>[2]</sup> vorgeschlagenen nicht-klassischen Semibullvalene und Diazasemibullvalene mit delokalisiertem, bishomoaromatischem Grundzustand ist bisher dargestellt worden. Auf der Suche nach realistischen Modellen für eine dieser Verbindungen, das 3,7-Diazasemibullvalen (1)<sup>[2]</sup>, untersuchten wir kürzlich die Cope-Umlagerung der Bisimine (2) zu den Diazepinen (3)<sup>[3]</sup>. Hier berichten wir über die Cope-Umlagerung von 2,6-Bisazonia-bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dikationen (7).



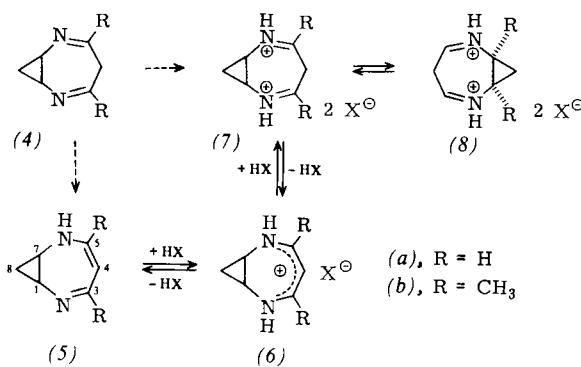
Die dem 3,7-Diazasemibullvalen (1) nahestehenden Diaza-3,4-homotropilidene (4) dürften nicht existenzfähig sein, sondern sollten in ihre stabileren Tautomeren (5)<sup>[4]</sup> übergehen. Deren zweifache Protonierung sollte jedoch die Struktur (4) regenerieren und zu Dikationen (7) mit den strukturellen Voraussetzungen für eine Cope-Umlagerung führen.

Aus dem Dihydrochlorid des *cis*-1,2-Cyclopropandiamins<sup>[5]</sup> und 2,4-Pentandion erhält man in wäßriger, acetat-gepufferter

[\*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. J. Stawitz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von J. Stawitz entnommen.

Lösung nach 45 h bei 75°C, Alkalisieren und Extraktion mit Ether 92% (5b) als blaßgelbliche, bei 100–120°C/10<sup>-5</sup> Torr sublimierbare Kristalle vom Zp=161–164°C. Die Struktur von (5b) und seinem Perchlorat (6b), X=ClO<sub>4</sub>, geht aus IR-, UV-, <sup>1</sup>H-NMR- (Tabelle 1) und Massenspektren hervor.



Weniger leicht als (6b) ist das unsubstituierte Kation (6a) zugänglich, da hier die Bildung eines formalen Dimers mit 14gliedrigem Ring<sup>[6]</sup> mit dem Ringschluß zu (6a) konkurriert. Aus dem zur Synthese von 2,3-Dihydro-1H-1,4-diazepinen wie (3) mit unsubstituierter 5-, 6- und 7-Stellung bewährten Malondialdehyddianil-Perchlorat<sup>[3, 4]</sup> und *cis*-1,2-Cyclopropandiamin erhielt man sogar nur den 14gliedrigen Ring<sup>[6]</sup>. Erst in stark verdünnter (5·10<sup>-3</sup> bis 6·10<sup>-3</sup> M) Lösung in Wasser/Ethanol (1:1) entstand aus dem Na-Salz des Malondialdehyds und dem Dihydrochlorid des *cis*-1,2-Cyclopropandiamins das Kation (6a) frei vom Dimer und von Zersetzungsprodukten. Es wurde am einfachsten als Tetraphenylborat isoliert (Ausbeute 49%), das aus Dioxan in lichtempfindlichen, blaßgelblichen Kristallen vom Zp=226–228°C mit einem mol Dioxan kristallisiert. Seine Struktur wurde durch IR-, UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tabelle 1) gesichert.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Hz) in den 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 2,6-Diazabicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene (5) und der davon abgeleiteten Kationen (6) und (7). Die Daten der ABX<sub>2</sub>-Spektren der Cyclopropan-Protonen wurden mit dem Programm Laocoön III optimiert.

Verb.	Solvans	Cyclopropan-Protonen						Übrige Protonen			
		8-H ( <i>endo</i> )	8'-H ( <i>exo</i> )	1-H, 7-H	J <sub>8,8'</sub> = J <sub>8,7</sub>	J <sub>8,1</sub> = J <sub>8,7</sub>	J <sub>8,1</sub> = J <sub>8,7</sub>	3-R, 5-R	4-H	4'-H	NH
(5a)	CDCl <sub>3</sub> [a]	0.51	1.87	3.04	-4.78	6.35	8.57	R = H	6.84 (d, J = 7.6)	4.61 (t)	—
(6a)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H [b]	1.18	2.20	3.44	-6.23	6.07	7.65		7.36 (t, J = 8.0)	5.23 (t)	—
(7a)	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H [c]	1.89	2.50	4.22	-7.75	6.47	9.10		8.76 [d] (d, J = 5.6)	4.86 [d]	8.34 [d]
R = CH <sub>3</sub>											
(5b)	CDCl <sub>3</sub> [a]	0.39	1.63	2.93 [e]	-4.57	5.92	8.08	1.98 (s)	4.62 (s)	—	5.26
(6b)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H [b]	0.99	1.94	3.39	-6.07	6.00	7.67	2.31 (s)	5.14 (t, J = 1.88)	—	8.29
(7b)	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H [c]	1.71	2.12	3.98	-7.83	5.85	8.66	2.90 (s)	4.26 (AB, J = 15.2)	4.95 [d]	

[a] Interner Standard TMS = 0.

[b] Interner Standard [2,2,3,3-D<sub>4</sub>]-3-Trimethylsilyl-propionsäure = 0.

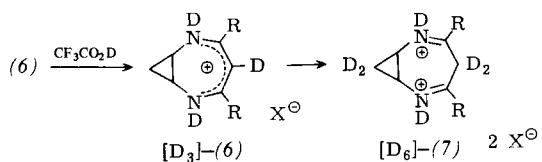
[c] Externer Standard TMS (50proz. in CCl<sub>4</sub>).

[d] Verbreitert.

[e] 7-H koppelt noch mit 6-H.

2,3-Dihydro-1H-1,4-diazepinium-Kationen, z. B. (3)·H<sup>+</sup>, zeigen bereits in [D]-Trifluoressigsäure raschen H/D-Austausch in 1-, 4- und 6-Stellung<sup>[4]</sup>. Wenn durch Cope-Umlagerung die beiden Methylengruppen in (7) äquivalent werden, dann sollten aus (6a) und (6b) in starken, deuterierten Säuren die [D<sub>6</sub>]-Bisazonia-3,4-homotropiliden-Dikationen [D<sub>6</sub>]-(7a) bzw. [D<sub>6</sub>]-(7b) entstehen.

In [D]-Trifluoressigsäure beobachtet man aber <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nur dreifache Deuterierung der Kationen (6) unter Bildung von [D<sub>3</sub>]-(6), wie aus dem intakten ABX<sub>2</sub>-Spektrum der Cyclopropyl-Protonen hervorgeht. Danach kann sich unter diesen Bedingungen zwar D<sup>+</sup> an (6) addieren,



doch kann offenbar die Cope-Umlagerung der nur in minimaler Menge vorliegenden Dikationen noch nicht mit der Rückreaktion konkurrieren. Zusatz des gleichen Volumens [D<sub>2</sub>]-Schwefelsäure zur Lösung von [D<sub>3</sub>]-(6a) in [D]-Trifluoressigsäure lässt dagegen sofort den AB-Teil verschwinden: Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt dann nur noch zwei gleich starke Singulets für 1-H, 7-H und 3-H, 5-H und beweist damit die Bildung von [D<sub>6</sub>]-(7a) als Folge einer raschen, entarteten Cope-Umlagerung.

Wegen der beiden Methylgruppen am Cyclopropanring<sup>[7]</sup> von (8b) dürfte die Cope-Umlagerung von (7b) erschwert sein. Tatsächlich erfordert die Bildung von [D<sub>6</sub>]-(7b) schärfere Bedingungen, nämlich Erwärmen von [D<sub>3</sub>]-(6b) in [D]-Trifluormethansulfosäure.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Dikationen (7a) und (7b) (Tabelle 1) in Trifluormethansulfosäure sind temperaturabhängig. Das AB-Spektrum der Protonen 4-H, 4'-H von (7b) ist bereits bei 30°C verbreitert, besonders deutlich in seinem bei tieferem Feld erscheinenden Teil. Bei 90°C beobachtet man nur noch ein breites Singulett für eines der beiden Protonen, während das Signal des zweiten bei tieferem Feld nicht mehr zu erkennen ist. Ursache dafür ist ein unterschiedlich schneller Austausch der Protonen 4-H und 4'-H mit der Trifluormethansulfosäure, der beim Erhitzen rasch bezüglich der <sup>1</sup>H-NMR-Zeitskala wird. Das ABX<sub>2</sub>-Spektrum der Cyclopropan-Protonen von (7b) bleibt dagegen bis 90°C unverändert. Es tritt sogar eine gewisse Verschärfung des ABX<sub>2</sub>-Spektrums ein. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (7a) in Trifluo-

methansulfosäure ist bereits bei 30°C nur das breite Signal eines der beiden Protonen 4-H, 4'-H zu erkennen. Die Geschwindigkeit ihres Austausches mit der Trifluormethansulfosäure entspricht etwa der von (7b) bei 90°C. Im Gegensatz zu den Veränderungen bei (7b) bewirkt Temperaturerhöhung bei (7a) Verbreiterung aller Signale infolge rascher, entarteter Cope-Umlagerung; zugleich verschwindet die Feinstruktur des ABX<sub>2</sub>-Spektrums. Oberhalb 100°C tritt langsam Zersetzung ein. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (7a) und [D<sub>6</sub>]-(7a) lässt sich eine Koaleszenztemperatur der Signale von 1-H, 7-H und 3-H, 5-H von 110±10°C und daraus eine Aktivierungsbarriere der entarteten Cope-Umlagerung

$\Delta G_c^\ddagger = 73 \pm 2 \text{ kJ/mol}$  ( $\Delta v = 409 \text{ Hz}$ ) abschätzen [unter der Voraussetzung, daß (7a) vollständig als Dikation vorliegt]. Die Aktivierungsbarriere ist damit deutlich größer als die des 3,4-Homotropilidens<sup>[8]</sup>, aber sehr ähnlich der von disubstituierten 3,4-Homotropilidenen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 14. Juni 1977 [Z 759]

CAS-Registry-Nummern:

(5a): 63466-72-8 / (5b): 63466-73-9 / (6a): 63466-74-0 / [D<sub>3</sub>]-**(6a)**: 63466-77-3 / (6b): 63466-78-4 / [D<sub>3</sub>]-**(6b)**: 63466-80-8 / (7a): 63466-82-0 / [D<sub>6</sub>]-**(7a)**: 63466-84-2 / (7b): 63466-88-6 / [D<sub>6</sub>]-**(7b)**: 63466-88-6 / *cis*-1,2-Cyclopropandiamin·2HCl: 63466-89-7 / 2,4-Pentandion: 123-54-6 / Na-Salz des Malondialdehyds: 24382-04-5.

- [1] R. Hoffmann, W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).  
 [2] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 93, 7201 (1971); M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovský, Chem. Commun. 1971, 1377.  
 [3] H. Quast, J. Stawitz, Tetrahedron Lett. 1977, 2709.  
 [4] D. Lloyd, H. P. Cleghorn, D. R. Marshall, Adv. Heterocycl. Chem. 17, 1 (1974).  
 [5] Vgl. H. Quast, J. Stawitz, Tetrahedron Lett. 1976, 3803.  
 [6] H. Quast, J. Stawitz, K. Peters, H. G. von Schnerring, noch unveröffentlicht.  
 [7] M. C. Flowers, H. M. Frey, Proc. Roy. Soc. (London) A 257, 122 (1960); W. D. Good, J. Chem. Thermodyn. 3, 539 (1971).  
 [8] H. Günther, J.-B. Pawliczek, J. Ulmen, W. Grimmel, Chem. Ber. 108, 3141 (1975); R. Bicker, H. Kessler, W. Ott, ibid. 108, 3151 (1975).  
 [9] H. Kessler, W. Ott, J. Am. Chem. Soc. 98, 5014 (1976).

## 1-Aryl-4-methoxy-arsacyclohexadien → 2-Aryl-arsabenzol-Umlagerung – Ein elementorganisches Analogon zur Cyclohexadienol → Benzol-Umlagerung

Von Gotfried Märkl und Rainer Liebl<sup>[\*]</sup>

Die Cyclohexadienol → Benzol-Umlagerung<sup>[1]</sup> ist an zahlreichen Beispielen belegt worden<sup>[2]</sup>. Wir fanden jetzt das erste elementorganische Analogon.

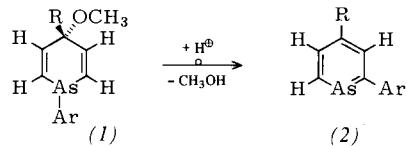


Tabelle 1. Durch Umlagerung aus (1) dargestellte 2-Aryl-arsabenzole (2).

	R	Ar	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]	MS (rel. Int. [%])	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [c]	UV [nm] (ε) (Ethanol)
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94	75–77	[M–·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (21); [M–·As] <sup>+</sup> (32)	H <sup>6</sup> : 9.63 (d); H <sup>5</sup> : 8.00 (d); H <sup>3</sup> : 8.18 (s)	315 (19900); 271 (33400); 233 (17800)
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	47–48	[M–·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (25); [M–·As] <sup>+</sup> (29)	H <sup>6</sup> : 9.71 (d); H <sup>5</sup> : 7.99 (d); H <sup>3</sup> : 8.17 (s); CH <sub>3</sub> : 2.32 (s)	315 (13600); 279 (24200); 235 (12500)
c	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	Öl	[M–·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (44); [M–·As] <sup>+</sup> (28)	H <sup>6</sup> : 9.60 (d); H <sup>5</sup> : 7.66 (d); H <sup>3</sup> : 7.88 (s); CH <sub>3</sub> : 2.33 (s)	298 (7000); 257 (21700)
d	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	Öl	[M–·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (12); [M–·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (31); [M–·As] <sup>+</sup> (16)	H <sup>6</sup> : 9.63 (d); H <sup>5</sup> : Phenyl-H: 7.23–7.80 (m); H <sup>3</sup> : 7.83 (s); CH <sub>2</sub> : 2.66 (q); CH <sub>3</sub> : 1.20 (t), J <sub>HH</sub> = 7 Hz	298 (10900); 257 (25600)
e	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	Öl	[M–·C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> (17)	H <sup>6</sup> : 9.52 (d), H <sup>5</sup> : Phenyl-H: 7.00–7.70 (m); Cyclohexyl-H: 1.60–2.80 (m)	297 (9800); 256 (17900)
f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	51–53	[M–·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (56); [M–·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> (25)	H <sup>6</sup> : 9.65 (d), H <sup>5</sup> : 8.00 (d); H <sup>3</sup> : 8.12 (s); CH <sub>3</sub> : 2.33 (s); (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C: 1.35 (s)	298 (7100); 259 (21900)
g	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93	Öl	[M–·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (76)	H <sup>6</sup> : 9.46 (d), H <sup>5</sup> : 7.74 (d); H <sup>3</sup> : 7.90 (s); (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C: 1.13 (s)	296 (8100); 257 (26000)

[a] Destillation unter Reinststickstoff im rotierenden Kugelrohr (Büchi GKR-50) bei  $10^{-3}$  Torr. Für alle beschriebenen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

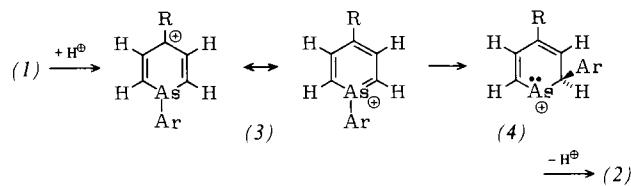
[b] Messung mit Varian MAT CH5; M<sup>+</sup> trat jeweils mit 100 % rel. Intensität auf.

[c] H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>: AB-Spektrum; J<sub>AB</sub> = 12 Hz [Verbindungen (2a), (2b), (2e)] oder 11 Hz.

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, cand. chem. R. Liebl  
Chemisches Institut der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Die ausgeprägte Tendenz von Phospha- und Arsacyclohexadienen zur Umlagerung in Phospha- und Arsabenzole ist bekannt<sup>[3]</sup>. Wir konnten nun zeigen, daß sich die durch Cycloaddition von Arylarsanen an 3-substituierte 3-Methoxy-1,4-pentadiine leicht zugänglichen 4-substituierten 1-Aryl-4-methoxy-arsacyclohexadiene (1)<sup>[4]</sup> bei der Umsetzung mit katalytischen Mengen starker Säure, z. B. *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol, oder mit Bor trifluorid-Ether in Benzol bei Raumtemperatur glatt und in guten Ausbeuten zu den 4-substituierten 2-Aryl-arsabenzolen (2) umlagern. Die Umwandlung (1) → (2) ist zugleich eine neue, präparativ äußerst einfache Arsabenzolsynthese.

Der einleitende Schritt ist die Allyletherspaltung von (1). Diese Etherspaltung wird durch das Heteroatom zusätzlich erleichtert. Wahrscheinlich entstehen dabei die den Pyridinium-Ionen analogen, bislang nicht bekannten 1-Aryl-arsabenzenium-Ionen (3) (1-Aryl-arseninium-Ionen) des vierbindigen Arsens mit der Koordinationszahl 3<sup>[5]</sup>, die dann der 1,2-Arylverschiebung zu (4) und anschließend der Deprotonierung zu den Arsabenzolen (2) unterliegen.



Die Zwischenstufe (4) besitzt die Struktur eines  $\sigma$ -Komplexes der elektrophilen aromatischen Substitution des Arsabenzolrings (in 2-Stellung) und gibt somit einen starken Hinweis auf die Existenzfähigkeit von nichtaromatischen  $\sigma$ -Komplexen, die sich von den Arsabenzolen ableiten. Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen sind bislang weder von den Arsa- noch von den Phoshabenzolen bekannt.

Daß auch die allerdings schwer zugänglichen 4-substituierten 1-Aryl-arsacyclohexadien-4-ole erwartungsgemäß der säurekatalysierten Umlagerung zu den 2-Aryl-arsabenzolen unterliegen, wurde am 1,4-Diphenyl-arsa-2,5-cyclohexadien-4-ol bewiesen, das sich unter analogen Reaktionsbedingungen in 85proz. Ausbeute zu 2,4-Diphenyl-arsabenzol umlagert.