

phisch gereinigt. Dazu wurde an einer Säule (0.6×240 cm), die Bio-Gel P-6 enthielt, in 1% Essigsäure (10proz. an Trifluorethanol) zunächst das Retentionsvolumen für die oxidierte Insulin-B-Kette (MG: 3495) bestimmt und anschließend das synthetische Thymosin α_1 chromatographiert; es trat mit dem seinem Molekulargewicht (3107) entsprechenden Elutionsvolumen aus der Säule aus (Ausbeute 90 % bezogen auf IX). Aminosäuren-Analyse (berechnete Werte in Klammern; 6 N HCl/110°C/24, 48, 96 h): Asp 4.11(4); Thr 2.86(3); Ser 2.70(3); Glu 5.89(6); Lys 3.98(4); Ile 0.97(1); Leu 1.00(1); Ala 3.05(3); Val 2.97(3); Dünnsschicht-Chromatogramm (Kieselgel MERCK 60F-254; 0.25 mm): $R_f = 0.16$ (*n*-Butanol/Pyridin/Eisessig/Wasser 5:5:1:4 (v/v)), einheitlich. $[\alpha]_D^{25} = -96^\circ$ (579 nm), -201.7° (435 nm), -242.5° (408 nm), -338.5° (365 nm), -587.0° (313 nm); $c = 0.083$ in Wasser. Das synthetische Thymosin α_1 ist im Test auf Lymphozytenstimulation, im E-Rosetten-Test und im Mitogen-Test biologisch aktiv; die Daten werden an anderer Stelle vorgelegt^[15].

Eingegangen am 26. Februar 1979 [Z 196]

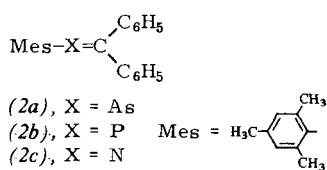
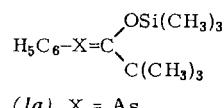
- [1] D. W. van Bekkum: The Biological Activity of Thymic Hormones. Kooyker Scientific Publ., Rotterdam 1975; J.-F. Bach, C. Carnaud, *Prog. Allergy* 21, 342 (1976).
- [2] J. A. Hooper, M. C. McDaniel, G. B. Thurman, G. H. Cohen, R. S. Schulof, A. L. Goldstein, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 249, 125 (1975).
- [3] L. A. Schafer, J. U. Guterman, E. M. Hersh, G. M. Mavligit, A. L. Goldstein, *Prog. Cancer Res. Therapy* 2, 329 (1977).
- [4] a) A. L. Goldstein, T. L. K. Low, M. McAdoo, J. McClure, G. B. Thurman, J. Rossio, C.-Y. Lai, D. Chang, S.-S. Wang, C. Harvey, A. H. Ramel, J. Meienhofer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74, 725 (1977). – b) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde uns die Publikation zugänglich: S. S. Wang, J. D. Kulesha, D. P. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 253 (1979), beschreiben eine Synthese von Thymosin α_1 , bei der das Endprodukt der letzten Schutzgruppenabspaltungsreaktion mit HF in einer Ausbeute von 9.2 % gewonnen wird.
- [5] Ch. Birr, U. Stollenwerk, O. Brodner, H.-G. Manke, 6th Am. Pept. Symp., Washington, Juni 1979.
- [6] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* 103, 788 (1970).
- [7] Ch. Birr, M. Nassal, R. Pipkorn, *Int. J. Pept. Protein Res.* 13, 287 (1979).

Mesityl(diphenylmethylen)arsan^[**]

Von Theo C. Klebach, Hans van Dongen und Friedrich Bickelhaupt^[*]

Professor Egbert Hovinga zum 70. Geburtstag gewidmet

In Einklang mit der empirischen „Doppelbindungsregel“ und theoretischen Argumenten ist in der 5. Hauptgruppe die Neigung zum $\text{p}t\text{-hybridisierten}$ Zustand mit der Koordinationszahl 2 beim Arsen noch schwächer ausgeprägt als beim Phosphor. Nur wenige Verbindungen mit zweibindigem Arsen sind bekannt, und sie sind weniger stabil als die des Phosphors^[1]. Die Stabilisierung ist in den Arsamethincyaninen^[2] sowie im Arsabenzol^[3] und seinen Derivaten^[1] vorwiegend auf Delokalisierung zurückzuführen. Die einzige stabile Verbindung mit offenbar lokalisierte As=C-Bindung ist Phenyl[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan (*1a*)^[4]:

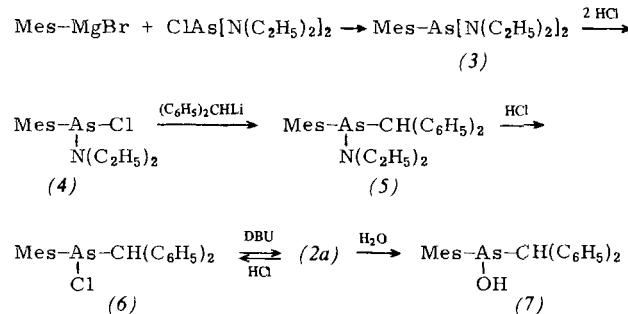


[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. Th. C. Klebach, cand. chem. H. van Dongen Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
De Laarssestraat 174, Amsterdam-Z. (Niederlande)

[**] Wir danken Drs. D. Schipper für die ^{13}C -NMR-Spektren und Dr. R. J. M. Weustink für die Experimente mit Phenyl(diphenylmethylen)arsan.

es bedarf jedoch weiterer Klärung, inwieweit das Sauerstoffatom diese Bildung beeinflusst.

Es erschien daher untersuchenswert, ob eine Verbindung mit einer lokalisierten, nur durch Kohlenstoff substituierten As=C-Bindung thermisch stabil ist. Wir konnten jetzt Mesityl(diphenylmethylen)arsan (*2a*) synthetisieren, nachdem an der Phosphorverbindung (*2b*) gezeigt worden war, daß sich die Mesitylgruppe zur sterischen Abschirmung der reaktiven P=C-Bindung eignet^[5].



Die Reaktion von Mesylmagnesiumbromid mit Chlorbis(diethylamino)arsan in Tetrahydrofuran (THF) lieferte eine Lösung von (*3*), die direkt mit 2 Äquivalenten HCl in THF bei -40°C zu (*4*) umgesetzt wurde [Ausb. 40 % bez. auf Chlorbis(diethylamino)arsan; $K_p = 85-89^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr]. (*4*) in THF ergab mit Diphenylmethyllithium (20 % Überschuß) (*5*), welches beim Einleiten von gasförmigem HCl zu (*6*) [Ausb. ca. 50 % bez. auf (*4*); $F_p = 58-62^\circ\text{C}$ nach chromatographischer Reinigung an Al_2O_3 (Brockmann, Akt. 2-3, Toluol/Chloroform 9:1) und Sublimation ($140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr)] weiterreagierte. Die Abspaltung von HCl aus (*6*) mit Diazabicycloundecen (DBU) in THF (25°C , 3 h) gelang nahezu quantitativ und ergab nach Abfiltrieren von DBU·HCl, Eindampfen der Lösung und Extraktion mit Cyclohexan (*2a*) als hellgelbes, viskoses Öl, das bei Raumtemperatur unter Luftausschluß stabil ist; reines (*2a*) konnte bisher nur im abgeschmolzenen Hochvakuumsystem erhalten werden.

Tabelle 1. Spektrale Daten von (*2a*) und (*2b*).

	$^1\text{H-NMR}$ [a]	$^{13}\text{C-NMR}$ [a]	UV [b]
(<i>2a</i>)	7.80-7.00 (m, 10H, C_6H_5) 6.63 (s, 2H, Mes-H) 2.23 (s, 6H, o-CH_3) 2.19 (s, 3H, p-CH_3)	212.1 (As=C) 140-125 (Aryl-C) 22.8 (o-CH_3) 20.6 (p-CH_3)	346 (3.52)
(<i>2b</i>)	7.60-6.75 (m, 10H, C_6H_5) 6.69 (s, 2H, Mes-H)	193.37 (P=C) 144.9-125.5 (Aryl-C)	254 (3.20)
[5]	2.27 (s, 6H, o-CH_3) 2.19 (s, 3H, p-CH_3)	22.67; 22.06 ($\text{o},\text{o}'\text{-CH}_3$) 20.96 (p-CH_3)	268 (3.01) 324 (2.84)

[a] CDCl_3 , δ -Werte. [b] THF, λ in nm ($\log \epsilon$).

Die spektralen Daten von (*2a*) [Tabelle 1; MS: $m/e = 360.0867$ (M^+ , 15 %), ber. 360.0859] bestätigen die vorgeschlagene Struktur. Charakteristisch ist das ^{13}C -NMR-Signal für den Kohlenstoff der As=C-Bindung, das durch seine Lage bei sehr tiefem Feld die Hybridisierung des Kohlenstoffs ($\text{sp}^2\pi$) und den Effekt des benachbarten Arsens^[6] widerspiegelt. Ähnlich wie beim Paar (*1a*)^[4]/*(1b)*^[7] liegt dieses Signal bei der Arsenverbindung (*2a*) bei tieferem Feld als bei der Phosphorverbindung (*2b*). Das UV-Maximum von (*2a*), das einem $\text{n} \rightarrow \pi^*$ Übergang zuzuordnen ist^[8], ist erwartungsgemäß gegenüber dem von (*2b*) nach längeren Wellenlängen verschoben.

Wie bei (*2b*) ist auch bei (*2a*) die sterische Hinderung der Polymerisation offenbar der wichtigste Faktor für die

Stabilität. Versuche zur Synthese von *Phenyl(diphenylmethylene)arsan* lieferten nur polymeres Material, obwohl in diesem Fall die Coplanarität und damit die Konjugation der aromatischen Ringe günstiger sein dürfte als in (2a). – Die Röntgen-Strukturanalyse^[9] des Stickstoffanalogen (2c)^[5] ergab, daß die Ebenen der Mesitylgruppe und der *syn*-Phenylgruppe ziemlich große Winkel (73° bzw. 60°) mit der Ebene der N≡C-Bindung bilden.

(2a) verhält sich chemisch – soweit bisher untersucht – wie (2b)^[5], ist aber deutlich reaktiver. In THF addiert (2a) HCl zu (6), wobei Arsen erwartungsgemäß als positiver Partner der As=C-Bindung fungiert. Während jedoch die Addition von Methanol an (2b) nicht ohne Basekatalyse gelingt und (2b) unter Stickstoff stabil ist, addiert (2a) sogar unter diesen Bedingungen Spuren Wasser zu (7); diese Reaktion verläuft offensichtlich schneller als die Oxidation durch Luft.

Eingegangen am 25. Januar 1979 [Z 199]

CAS-Registry-Nummern:

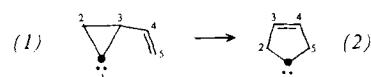
(2a): 69961-41-7 / (3): 69943-40-4 / (4): 69943-41-5 / (5): 69961-42-8 / (6): 69943-42-6 / (7): 69943-43-7 / Mes-Br: 576-83-0 / ClAs[N(C₂H₅)₂]₂: 1734-99-2.

- [1] C. Jongsma, F. Bickelhaupt in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata: Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry. Hirokawa Publishing Co., Tokyo 1977, Vol. II, S. 139.
- [2] G. Märkl, F. Lieb, Tetrahedron Lett. 1967, 3489.
- [3] A. J. Ashe, III, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
- [4] G. Becker, G. Gutekunst, Angew. Chem. 89, 477 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 463 (1977).
- [5] Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 100, 4886 (1978).
- [6] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter, J. Am. Chem. Soc. 98, 4410 (1976).
- [7] G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).
- [8] Hartree-Fock-Slater-Berechnungen nach der diskreten Variationsmethode an einfacheren Modellen; wir danken Prof. Dr. Ir. P. Ros und cand. chem. F. Visser für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.
- [9] Wir danken cand. chem. G. Bokkers, Dr. J. Kroon und Dr. A. L. Spek für die Mitteilung dieser unveröffentlichten Ergebnisse.

Carben-Carben-Umlagerungen von *cis*- und *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden^[**]

Von Udo H. Brinker und Ilona Fleischhauer^[*]

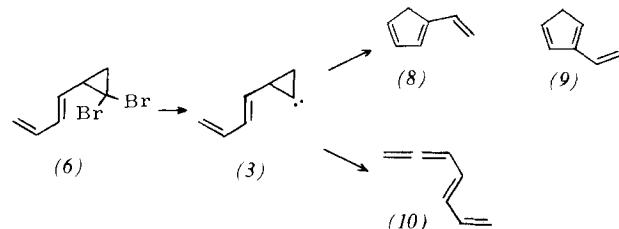
Carben-Carben-Umlagerungen^[1], bei denen der „wandernde“ divalerente Kohlenstoff seine Identität behält (Typ II), sind mit einer Ausnahme^[2] auf die Umwandlungen von Vinylcyclopropylidenen (1) in 3-Cyclopentenylidene (2) beschränkt^[3].



Die Bildung von (2) ist formal das Resultat einer 1,3-Verschiebung der C1—C3-Bindung in (1) nach C5^[1, 2, 4]. Durch anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung stabilisiert sich (2) zu 1,3-Cyclopentadien. Ersatz der Vinylgruppe in (1) durch die 1,3-Butadienylgruppe ergibt die konfigurationsisomeren 2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidene (3) und (4)^[5], die sich als Modellverbindungen zum Studium von Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3- und/oder 1,5-Kohlenstoffverschiebungen eignen sollten. Während die 1,3-Verschiebung in (3) und in (4) stattfinden kann, hat nur das *cis*-Isomer (4) die strukturellen Voraussetzungen für die bisher noch nicht beobachtete 1,5-Verschiebung des divalenten Kohlenstoffs.

Wir berichten über die Erzeugung von (3) und (4) sowie über deren Carben-Carben-Umlagerungen, die bemerkenswert regiospezifisch ablaufen.

Addition von Dibromcarben an *trans*- und *cis*-1,3,5-Hexatrien liefert die beiden Monoaddukte^[6] (6) bzw. (7) in 42 bzw. 37 % Ausbeute. Umsetzung von (6) mit Methylolithium (Molverhältnis 1:1.5, Ether, 0°C) ergibt die isomeren Vinylcyclopentadiene (8) und (9) in 52 % und das noch nicht beschriebene 1,2,4,6-Heptatetraen (10)^[6] (siehe Tabelle 1) in 48 % Ausbeute. Im *trans*-Isomer (3) finden demnach erwar-



tungsgemäß die konkurrierenden Prozesse – Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung und Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung^[11] –, in vergleichbarem Ausmaß statt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (6), (7) und (10). Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz in CCl₄ registriert.

(6), ¹ H-NMR: $\delta = 6.00\text{--}6.70$ (m, 2 Olefin-H), 4.85–5.70 (m, 3 Olefin-H), 1.40–2.55 (m, 3 Cyclopropan-H); UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 229.5$ nm ($\epsilon = 22400$)
(7), ¹ H-NMR: $\delta = 6.00\text{--}7.05$ (m, 2 Olefin-H), 4.95–5.50 (m, 3 Olefin-H), 1.35–2.80 (m, 3 Cyclopropan-H); UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 231$ nm ($\epsilon = 18200$)
(10), ¹ H-NMR: $\delta = 5.50\text{--}6.65$ (m, 4 Olefin-H), 4.80–5.35 (m, 4 Olefin-H); IR (CCl ₄): $\nu = 1940$ cm ⁻¹ (C=C=C); UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm, sh ($\epsilon = 30700$), 257 (39400), 268 (32800)

Überraschenderweise beobachtet man bei der Umsetzung des *cis*-Isomers (7) unter den gleichen Bedingungen keine 1,3-Verschiebung, die auch hier die Isomeren (8) und (9) ergeben sollte. Als ein Hauptprodukt entsteht 1,3,5-Cycloheptatrien (13) (17 %) neben 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (12) (14 %), den Aren-Derivaten Toluol (10 %), Ethylbenzol (14 %) und Benzaldehyd (17 %) sowie den diastereomeren *cis*- und *trans*-1-Brom-1-methyl-2-(1,3-butadienyl)cyclopropanen (21 %) und 1-Brom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropanen (7 %). Die zuletzt genannten Produkte mit noch intakter Butadienylcyclopropanstruktur dürften durch Methylierung bzw. Protonierung der durch Metallierung gebildeten metallorganischen Zwischenstufe entstanden sein.

Die unabhängige Synthese von (12)^[8a] und das Studium seines reaktiven Verhaltens unter den Bedingungen der Umsetzung von (7) stellten sicher, daß die aromatischen Verbindungen (Toluol^[8b], Ethylbenzol, Benzylhydroperoxid → Benzaldehyd^[8c, d]) Folgeprodukte von (12) sind. Die Bildung von (12)

[*] Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. I. Fleischhauer
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Teilweise vorgetragen auf der EUCHEM Conference on Electron Deficient Intermediates, Genf, 9. Oktober 1978. I. F. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Prof. W. Kirmse danken wir für Diskussionsbeiträge.