

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ADDITIONSREAKTIONEN AN As=C- UND P=C-DOPPELBINDUNGEN DER 1,3-BENZOXARSOLE UND 1,3-BENZOXAPHOSPHOLE

Joachim Heinicke^a; Alfred Tzschach^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle, DDR

To cite this Article Heinicke, Joachim and Tzschach, Alfred(1984) 'ADDITIONSREAKTIONEN AN As=C- UND P=C-DOPPELBINDUNGEN DER 1,3-BENZOXARSOLE UND 1,3-BENZOXAPHOSPHOLE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 20: 3, 347 — 356

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077644

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077644>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ADDITIONSREAKTIONEN AN As=C- UND P=C-DOPPELBINDUNGEN DER 1,3-BENZOXARSOLE UND 1,3-BENZOXAPHOSPHOLE

JOACHIM HEINICKE und ALFRED TZSCHACH

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, 4020 Halle, DDR

(Received December 28, 1983; in final form March 23, 1984)

The title compounds show low reactivity towards electrophiles. Under forced conditions, however, the As=C derivative **1a** is attacked by methyl iodide and CCl_4 to give λ^5 - and (λ^3 -dihydro)benzoxarsoles, respectively. Nucleophilic additions take place with "soft" bases while "hard" bases fail to react, thus indicating some aromaticity of the heterocycles. Me_3SnH is smoothly added by a radical way.

Die Titelverbindungen sind gegenüber Elektrophilen wenig reaktiv. Unter energischen Bedingungen setzt sich das As=C-Derivat **1a** jedoch mit Methyliodid und CCl_4 zu λ^5 - bzw. (λ^3 -Dihydro)benzoxarsolen um. Nukleophile Additionen gelingen mit "weichen" Basen, während "harte" Basen nicht reagieren. Dies verweist auf gewisse aromatische Stabilisierung der Heterocyclen. Me_3SnH wird leicht radikalisch addiert.

EINLEITUNG

Die Kenntnisse über die lange als nicht existenzfähig angesehenen Verbindungen mit zweifach koordiniertem, dreibindigen Arsen und Phosphor¹⁻⁵ haben sich in den letzten Jahren sprunghaft erweitert. Neben der Suche nach neuen Verbindungsklassen mit derartigen Strukturelementen beansprucht die Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens zunehmendes Interesse. Wir berichteten in vorangegangenen Arbeiten über die Synthese von 1,3-Benzoxarsol-⁶ und 1,3-Benzoxaphospholderivaten,⁷ die aufgrund spektroskopischer Befunde (UV, NMR) als "schwach aromatisch" klassifiziert wurden. Gleichzeitig indizieren jedoch die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der E=C-Einheiten, die sich von denen strukturell ähnlicher acyclischer Systeme kaum unterscheiden (Tabelle I), einen hohen Doppelbindungsanteil der E=C(O)-Bindung.

Diese Befunde lassen erwarten, daß sich Benzoxarsole und Benzoxaphosphole hinsichtlich der Delokalisation ihrer π -Elektronen teilweise wie Aromaten, hinsichtlich des C=E=C-Bindungsausgleichs und der Neigung zu Additionsreaktionen ähnlich wie Arsene- bzw. Phosphaalkene verhalten.

ERGEBNISSE

Verhalten gegenüber elektrophilen Reagenzien

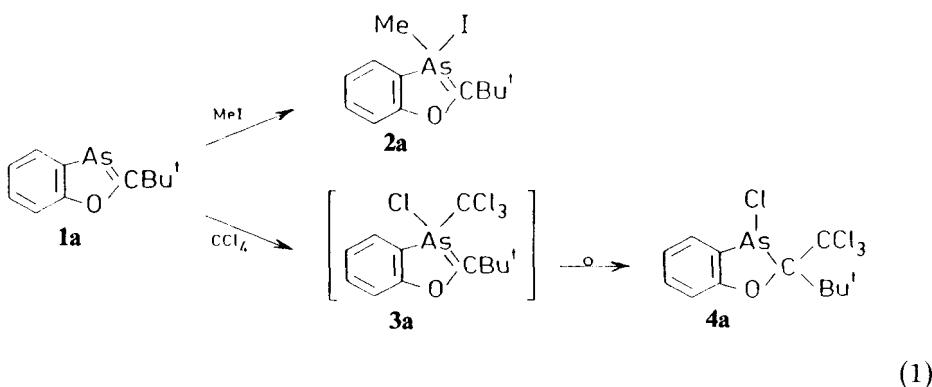
2-*t*-Butyl-1,3-benzoxarsol **1a** (Symbol a steht für As) und 2-*t*-Butyl-1,3-benzoxaphosphol **1b** (Symbol b steht für P), die sich wegen des relativ günstigen

TABELLE I

^{13}C -NMR-Daten der E=C-Gruppe in verwandten cyclischen und acyclischen Ar-E=C-O-Derivaten; δ in ppm (J_{PC} in Hz)

As (a)		231.0 ⁶
P (b)	214.0 (64.5) ⁷	239.0 ⁸ 216.0 (74.0) ⁹

synthetischen Zugangs, hoher thermischer Stabilität bei sonst wenig eingeschränkter Reaktivität und guter Beobachtbarkeit im NMR über die *t*-Butylgruppe als Indikatorgruppe vorzüglich als As=C- bzw. P=C-Modellsysteme eignen (vgl. [4 + 2]-Cycloadditionen¹⁰ und Luftoxidation¹¹), werden durch Methyliodid bei Raumtemperatur nicht angegriffen. Bei längerem Erhitzen von **1a** mit überschüssigem MeI im geschlossenen Gefäß (100 h, 120°C) beobachtet man jedoch Reaktion. Neben dem als Hauptprodukt gebildeten cyclischen Iodarsenyliid **2a** wurde mit zunehmender Reaktionsdauer noch eine geringe Menge eines orangen Arsoniumsalzes ($\delta_1\text{H}$: As⁺Me 2.44 ppm; CMe₃ 1.22 ppm) erhalten, das sich aber nach Isolierung rasch zersetzte. Ein kleinerer Anteil **2a** wird vermutlich durch Feuchtigkeitsspuren hydrolysiert und der freigesetzte Iodwasserstoff an **1a** zu dem NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Dihydrobenzoxarsol **5a** (Tabellen II and III) addiert. Mit Methanol/Triethylamin setzt sich **2a** zu 2-*t*-Butyl-3-methoxy-3-methyl- λ^5 -1,3-benzoxarsol (δ₁H: CMe₃ 1.00 ppm; AsMe 1.48 ppm; OMe 3.45 ppm) um.



Signifikant reaktionsfreudiger als Methyliodid ist Tetrachlorkohlenstoff. Bereits nach ca. 5 h bei 100°C ist die Umsetzung vollständig (NMR). Die analoge Phosphorverbindung **1b** zeigt dagegen nach 17 h/100–110°C erst spurenweise Addition. Die cyclische Zwischenstufe **3a** ist offenbar wegen der Positivierung des Kohlenstoffs durch die drei Chloratome unbeständig und lagert zu **4a** um.

Der Strukturvorschlag für **2a** gründet sich in erster Linie auf das Protonensignal der As-Methylgruppe, das mit 1.94 ppm bei sehr tiefem Feld liegt sowie das Auftreten der Fragmentkationen $[\text{MeAsI}]^+$, $[\text{M}-\text{MeAsI}]^+$ und $[\text{CH}_2-\text{CMe}_2\text{C}-\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{O}]^+$ mit mittleren Intensitäten im Massenspektrum. Die

TABELLE II

¹H-NMR-Daten der 2,3-Dihydro-1,3-benzoarsole **2a–12a** und der 2,3-Dihydro-1,3-benzoxaphosphole **6b–11b^a** sowie ³¹P-NMR-Verschiebungen; δ in ppm (*J* in Hz)

Verb.		R ¹	R ²	R ¹	Bu'	R ²	H ¹	H ³	H ²	H ⁴	³¹ P
Me I											
2a	E/Z	Me/I	—	1.94	1.04	—	—	7.35	7.05	6.6	—
5a	E/Z	I	H	—	0.97	5.69 ^b	—	7.94	7.33	7.07	6.72
4a	E/Z	Cl	CCl ₃	—	—	—	—	7.62	7.32	6.90	7.02
6a	E/Z	Cl	H	—	1.04	5.19 ^b	5.06	7.47 ^b	7.0–7.3	6.7	6.9
7a	E/Z	SPh	H	7.0–7.3	0.95	5.06	4.93 ^b	—	—	—	—
8a	58%	—	H	—	0.85	4.93 ^b	—	—	—	—	—
42%	—	—	—	—	0.87	4.81 ^b	—	—	—	—	—
9a	E 70%	H	H	3.83	0.93	5.29 ^b	—	—	—	—	—
Z 30%	—	—	—	(³ J _{HH} 8.5) 4.11	1.04	(³ J _{HH} 8.5) 4.92	—	—	—	—	—
10a	E	SnMe ₃	H	(³ J _{HH} 14.5) 0.18	1.03	(³ J _{HH} 14.5) 5.42	—	—	—	—	—
11a	E 93%	Bu'	H	(² J _{SnH} 53/50) 0.93	0.95	(³ J _{SnH} 52/49) 4.62 ^b	7.30	7.13	6.80	6.84	—
Z 7%	—	—	—	0.98	1.18	4.39 ^b	—	—	—	—	—
12a	E/Z	OMe	H	3.26	1.01	4.76 ^b	7.59	7.30	6.86	6.99	—
6b	E/Z	Cl	H	—	0.95	4.89 ^b	7.56	7.30	6.85	6.94	—
7b	E/Z	SPh	H	7.0–7.3	0.93	(² J _{PH} 2.5) 4.80	7.49	7.0–7.3	6.84 ^b	6.68	29.43
9b	E 53%	H	H	4.22 ^c	0.90	(² J _{PH} 0) 4.99 ^b	(³ J _{PH} 4) 7.35	7.13	(⁴ J _{PH} 2) 6.65	6.88	–83.67
				(³ J _{HH} 9.5; ¹ J _{PH} 191)		(³ J _{HH} 9.5; ² J _{PH} 3)					

	Z 37%					
10b	E	SnMc ₃ ^d	H	4.25 (³ J _{PH} 15; ¹ J _{PH} 182) 0.14	1.06 (³ J _{HH} 15; ² J _{PH} 28) 0.99	4.63 - 90.44
				(² J _{PH} 2; ² J _{SnH} 54/51) 0.88 (³ J _{PH} 12.5) 0.95	(² J _{PH} 2) 4.45 (² J _{PH} 2) 1.21 (³ J _{PH} 11.5)	- 94.78 ^d
					7.3 4.22 (⁴ J _{PH} 1)	
11b	E 93%	Bu ^c	H		7.1 7.3 (² J _{PH} 19.5)	6.8 - 4.13 - 1.99
	Z 7%					

^a¹H-NMR-Messungen erfolgten in CDCl₃ gegen HMDSS_{int}, bei **10a** und **10b** gegen geeichte H₂SO_{4ext}. Bei R¹ = Cl, SPh und OMe werden durch raschen Substituentenaustausch gemittelte Signale für die E/Z-Isomeren beobachtet. Die H—H-Kopplungskonstanten betragen in den beobachteten Fällen im Arylbereich:
³J_{H1H2} 7–7.5; ³J_{H3H4} ca. 8; ⁴J_{H1H3} ca. 2; ⁴J_{H2H4} bis ca. 1.5 Hz.

^bDie Arylprotonen wurden nicht zugeordnet.

^cKleine Weitbereichs-Kopplung von PH mit Arylprotonen (\approx 1 Hz).

^d $\delta_{119\text{Sn}}$ 12.42 ppm (d ¹J_{PSn} 603.6 Hz, bei ³¹P-NMR zeigen die ^{119/117}Sn-Satelliten Kopplungen von 604.1 bzw. 576.5 Hz).

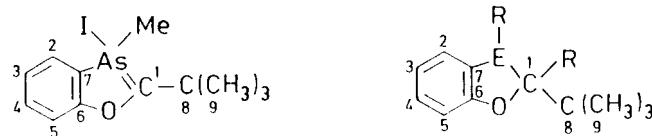
TABELLE III

¹³C-NMR-Daten der Addukte **2a**, **4a**, **5a**, **12a** und **6b**; δ in ppm (*J*_{PC} in Hz)

Verb.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Me/CCl ₃
2a	98.5	131.9	121.3	133.0	112.0	165.3	125.3	39.7	26.7	28.3
4a	154.2	131.8	123.5	133.7	112.1	157.8	131.6	37.9	28.4	117
5a^a	101.7	131.8	121.6	133.2	112.8				26.5	—
12a	102.8	131.9	120.4	132.8	112.2	167.1	^b	35.8	27.0	54.1
6b	103.1	131.2	121.4	134.3	111.8	165.7	^b	36.5	26.4	—
	(46.1)	(27.1)	(6.8)	(br)	(—)	(—)		(21.7)	(9.5)	

^aAls destillativ nicht abtrennbares Nebenprodukt in **2a** enthalten; die wenig intensiven Signale der quartären C-Atome wurden nicht erfaßt.

^bZuordnung durch Signale einer C₆H₄-Verunreinigung unsicher.



Struktur von **4a** ist aus den ¹³C-NMR-Daten abzuleiten. Nach Zuordnung der Parameter in Analogie zu denen der Vergleichsverbindungen in Tabelle III (vgl. auch 10, 11) entsprechen die Signale bei 154.2 und 117 ppm unter Beachtung der dort angegebenen Numerierung den Atomen C(1) und CCl₃. Diese sowohl für C(1) als auch CCl₃ relativ großen Tieffeldverschiebungen (Differenz zu C(1)—H ca. 50, zu CHCl₃ 40 ppm) können weder zu **3a** ($\delta_{13}\text{C}_{\text{Cl}1}$ müßte bei 100–110 ppm liegen) noch zu einem Dihydrobenzoxarsol mit einer As(CCl₃)—C(Cl)- Strukturgruppe gehören. $\delta_{13}\text{C}$ von CCl₃ sollte näherungsweise 90 ppm betragen. Ausgehend von den ¹³C-NMR-Verschiebungen des Cl₃C—CH₃ (96.2/46.3 ppm)¹² und tabellierten Inkrementen für die Nachbaratome¹³ lassen sich dagegen für **4a** Verschiebungen von C(1) und CCl₃ abschätzen, die mit ca. 150 und ca. 110 ppm den experimentellen Werten nahekommen.

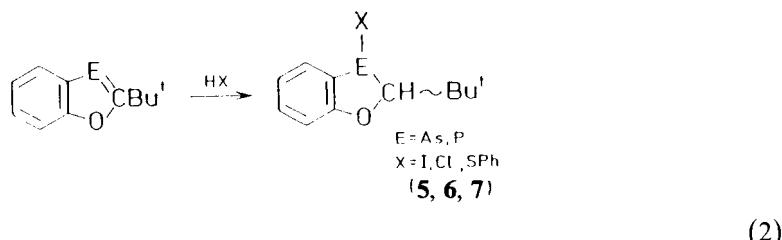
Mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat reagiert **1a** in CH₂Cl₂ nur langsam und uneinheitlich. 2-Phenyl-1,3-benzoxaphosphol ist noch reaktionsträger und gibt nach sehr langer Einwirkungszeit gleichfalls ein Produktengemisch. Säurechloride wie CH₃COCl, Me₃SiCl und PCl₃ setzen sich bei Raumtemperatur mit **1a** bzw. **1b** nicht um.

VERHALTEN GEGENÜBER NUCLEOPHILEN REAGENZIEN

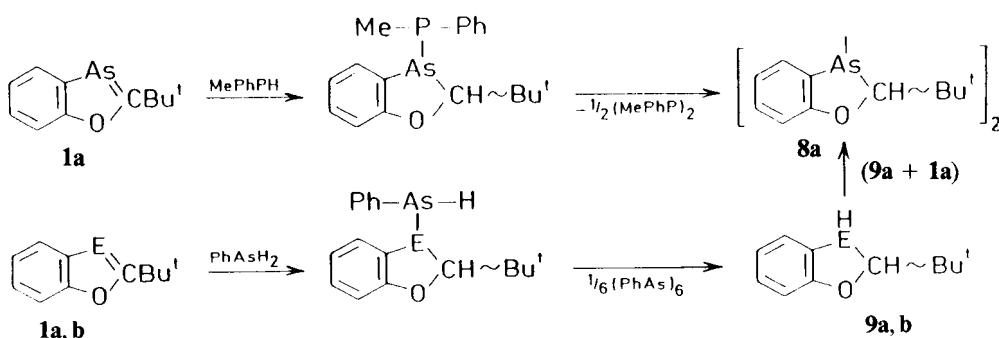
Gegenüber nucleophilen Reagenzien zeigen 1,3-Benzoxarsole und 1,3-Benzoxaphphole ein differenziertes Reaktionsverhalten. "Harte" Basen im Sinne des HSAB-Konzepts sind nicht zur Addition an die E=C-Bindung befähigt. Die Heterocyclen werden durch Wasser sowie 10%ige Natron- oder Kalilauge bei Raumtemperatur nicht, durch 10%ige Schwefelsäure nur langsam angegriffen. Methanolische Lösungen der Substanzen sind auch in Gegenwart von Anilinhydrochlorid- oder Alkalispuren lange Zeit unverändert haltbar. Ebenso läßt sich nach 20stündigem Erhitzen von **1b** auf 90 bis 110°C mit Ethanol in Gegenwart von Natriummethanolat bzw. von **1a** oder **1b** mit Phenol keine Reaktion feststellen.

Schließlich ist noch hinzuzufügen, daß sich auch primäre Alkylamine, Aniline und Anilinhydrochloride—sie entstehen bei der Synthese—nicht an die E=C-Bindung der Benzoarsole bzw. Benzoaphosphole anlagern.

Anders verhalten sich die Heterocyclen gegenüber leicht polarisierbaren “weichen” Basen. Elementwasserstoffverbindungen der schwereren Elemente der 5. und 7. Hauptgruppe werden mehr oder weniger leicht an die E=C-Bindung addiert. Die Additionsrichtung ist durch die Elektronegativitätsverhältnisse festgelegt. Die Additionsbereitschaft ist bei den As=C-Verbindungen wesentlich höher als die der P=C-Analoga.



So lagert **1a** bei Raumtemperatur in CHCl_3 (vgl.⁶) oder Ether stöchiometrische Mengen HCl innerhalb weniger Stunden quantitativ unter Bildung von **6a** (NMR) an, während **1b** mit HCl nach zwei Wochen nur etwa 50%ige Umsetzung zu **6b** zeigt. Ein weiteres Beispiel für die größere Reaktivität der As=C-Bindung stellt die Umsetzung mit Methylphenylphosphin dar. Während **1a** nach 20ständigem Erhitzen mit MePhPH auf 90–110°C vollständig reagiert, setzt sich **1b** kaum um.

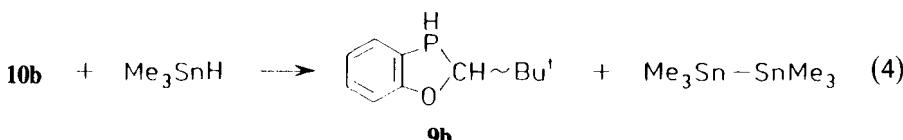
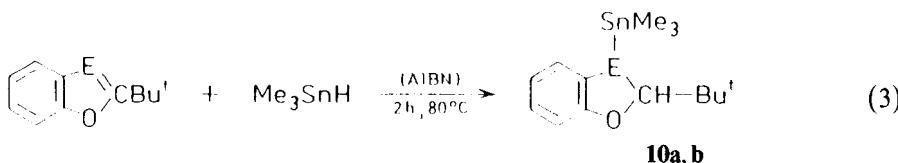


SCHEMA 1

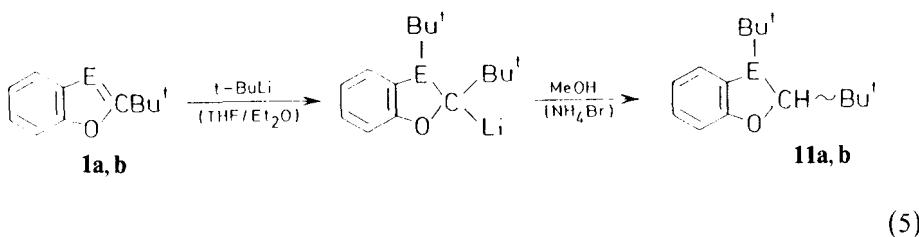
Die aus **1a** bzw. **1b** und Methylphenylphosphin oder Phenylarsin primär entstehenden unsymmetrischen Arsinophosphine bzw. Biarsine (Schema 1) lagern unter den Reaktionsbedingungen zu **8**, **9a** (vgl.⁶) bzw. **9b** und 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-diphosphin sowie Hexaphenyl-cyclohexarsin um. Das sekundäre Arsin **9a** addiert schneller als Phenylarsin, so daß bei Umsetzung des letzteren mit äquimolaren Mengen **1a** neben wenig **9a** vorwiegend das Biarsin **8** als Gemisch zweier Enantiomerenpaare erhalten wird.

Die Reaktivität der Benzoxarsole und der Benzoxaphosphole ist ferner von der Natur der Substituenten in 2-Stellung abhängig. So resultieren aus **1b** und Thiophenol bei 24ständigem Erhitzen auf 90–110°C 79% **7b**, während sich das stärker mesomeriestabilisierte 2-Phenyl-1,3-benzoxaphosphol mit Thiophenol kaum nachweisbar umsetzt.

Wasserstoffverbindungen der Elemente der vierten Hauptgruppe zeigen ein differenziertes Verhalten. Während Dimethylphenylsilan sich nicht an **1a** bzw. **1b** anlagert (20 h, 100–110°C), wird mit Trimethylzinnhydrid in Gegenwart von AIBN bereits unter milden Bedingungen stereospezifische Addition an **1a** und **1b** zu Stannylarsin **10a** und Stannylphosphin **10b** beobachtet. Für **10b** folgt aus der Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PH}} = 2 \text{ Hz}$ trans-Konfiguration, für **10a** ist sie aus sterischen Gründen ebenfalls anzunehmen. Signalmittelung ist wegen der relativ hohen Inversionsbarriere der Stannylphosphine¹⁴ nicht möglich. **10b** reagiert teilweise bereits unter den angewandten Reaktionsbedingungen, vornehmlich jedoch bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Me_3SnH zu E/Z-**9b** und Hexamethyldistannan (vgl.^{15,16}) sowie geringen Anteilen nicht identifizierter Verbindungen weiter.



Die Einführung organischer Reste gelingt mit speziellen Metallorganylen. Während Grignardreagenzien (EtMgBr in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$, –70 bis +20°C) zu wenig reaktiv sind, setzt sich *t*-Butyllithium bereits bei niedrigen Temperaturen rasch und vollständig um. Die dabei entstehenden gelben Lösungen der α -Aroxylithiumalkyle sind in THF als Lösungsmittelzusatz bei –50°C für einige Stunden stabil. Mit H_2O bzw. MeOH werden sie zu **11a** bzw. **11b** hydrolysiert. Aufgrund der sterischen Behinderung der beiden *t*-Butylgruppen bilden sich stark bevorzugt die Enantiomerenpaare mit E-Konfiguration.



Die Herstellung weiterer 3-substituierter 2,3-Dihydro-1,3-benzoxarsole bzw. -phosphole gelingt, ausgehend von den 3-Chlorderivaten, durch nucleophile Sub-

stitution. Beispielsweise reagiert **6a** mit Methanol in Gegenwart von Triethylamin zu E/Z-2-*t*-Butyl-3-methoxy-2,3-dihydro-1,3-benzoxarsol **12a**. **12a** ist wie die HCl-Addukte **6a** und **6b** thermisch stabil und spaltet bei Destillation kein Methanol zu **1a** ab. Auch bei Vakuumpyrolyse (500°C/0.1 Torr, 30 cm Pyrexrohr horizontal; 40% Zersetzung) bildet sich aus **12a** kein Benzoxarsol **1a**. Eine HCl-Eliminierung von **6b** zu **1b** gelingt aber mittels DBU.

DISKUSSION

Das Verhalten der 1,3-Benzoxarsole und -phosphole ist durch das Fehlen basischer Eigenschaften sowie eine geringe Neigung zur Addition elektrophiler Reagenzien und "harter" Basen gekennzeichnet. Leicht polarisierbare, "weiche" Basen werden jedoch teilweise bereits unter milden Bedingungen angelagert. Diese Eigenschaften entsprechen im wesentlichen denen der Arsa- und Phosphabenzole;¹⁻³ die Addition "weicher" Nucleophile an letztere wurde bisher allerdings nur am Beispiel der Lithiumorganyle untersucht.¹⁷⁻²⁰ Arsa- und Phosphaalkene addieren im Gegensatz zu den Arsa- und Phosphaaromaten (ausgenommen sind Systeme mit As—N- bzw. P—N-Bindungen²¹) "harte" Basen wie Alkohole, Phenole, Amine oder auch Wasser,^{4,22} z.T. säure- oder basenkatalysiert. Die im Vergleich zu den strukturell verwandten 1H-1,3-Benzazarsolen²³ und Benzazaphospholen^{24,25} erhöhte Additionsbereitschaft von **1a** und **1b**, nachgewiesen beispielsweise an den Reaktionen mit *t*-Butyllithium, spricht jedoch für einen höheren Doppelbindungsanteil der Element-Kohlenstoff(-O)-Bindung und eine geringere aromatische Stabilisierung der sauerstoffhaltigen Heterocyclen. Analoge Effekte sind aus der Reihe der "klassischen" π -Überschüßaromaten, z.B. Pyrrol-Furan, Indol-Benzofuran, bekannt.

Im Zusammenhang mit der Ausbildung eines Elektronensystems vom Typ der π -Überschüßaromaten sehen wir auch die unter energischen Bedingungen möglichen Alkylierungsreaktionen der Benzoxarsole. Sie verlaufen bei den Stickstoffanalogen infolge der geringeren Elektronegativität des N im Vergleich zu O leichter als bei **1a** und **1b**,^{23,25} wurden an Arsa- und Phosphabenzenderivaten jedoch noch nicht beobachtet.¹⁻³ Die Umsetzung des Phosphaalkens MesP=CPh₂ mit Methyljodid²⁶ erfordert weniger drastische Bedingungen als die des Benzoxarsols **1a**.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter einer trockenen Stickstoff- oder Argonatmosphäre ausgeführt, Pentan, Ether und THF über Natrium getrocknet und vor Verwendung frisch destilliert. Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Kernresonanzspektrometer Varian HA 100, die ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren an einem Bruker WP 200 (Standard CDCl₃) aufgenommen.

2-*t*-Butyl-3-iod-3-methyl- λ^5 -1,3-benzoxarsol **2a und 2-*t*-Butyl-3-iod-2,3-dihydro-1,3-benzoxarsol **5a**.** 0.656 g **1a** und 0.45 ml trockenes Methyljodid werden in einem verschlossenen Schlenkgefäß 100 h auf 120°C erhitzt (nach 26 h/100°C waren ca. 35% **1a** nicht umgesetzt). Die überstehende Flüssigkeit wird abdekantiert und das zurückbleibende rotbraune Öl mit Pentan ausgewaschen. Destillation der abdekantierten Anteile bei 100–105°C/0.1 Torr liefert 0.45 g gelbes Öl, das NMR-spektroskopisch (Tabellen II und III) als Mischung von **2a** (ca. 70 Mol%) und **5a** (ca. 30 Mol%) charakterisiert wurde. Gef.: I 33.9%; As 19.9%. Ber. **2a**: C₁₂H₁₆AsIO (378.09) I 33.56%, As 19.82%; **5a**: C₁₁H₁₄AsIO (364.06) I 34.86%, As 20.58%. Charakteristische Peaks im Massenspektrum, m/e (rel. Int.): 378 (30) M₁⁺ (**2a**); 364 (10) M₂⁺

TABELLE IV
Daten zur Synthese und Charakterisierung der λ^3 -2,3-Dihydro-1,3-benzoxarsole (Symbol a)
sowie der 2,3-Dihydro-1,3-benzoxaphosphole (Symbol b)

Verb.	R ¹	R ²	Reaktionsbedingungen			Ausbeute %	Summenformel (Molmasse)	Analysen	
			Ansatz [mmol]	Temp. [°C]	Zeit			%	gef. (ber.)
4a	Cl	CCl ₃	2.1	110	6h	130–135/0.1	79	C ₁₂ H ₁₃ AsCl ₄ O	As 18.9 (19.21) Cl 35.7 (36.36) As 27.5 (27.48)
6a	Cl	H	4.2	20	14d	70–73/0.01	95	C ₁₁ H ₁₄ AsClO	As 22.1 (21.63)
7a	SPh	H	2.8	20	5w	130–135/0.06	74	C ₁₇ H ₁₉ AsOS	As 31.0 (31.59)
8a	—	H	5.5	20	4d	155–165/0.4	42	C ₂₂ H ₂₈ As ₂ O ₂	
9a ^a	H	H	5.5	20	4d	76–83/0.4 ca. 15 (korrig.)	91	C ₁₁ H ₁₅ AsO	
10a	SnMe ₃	H	5.5	80	2h	81–84/0.04	91	C ₁₄ H ₂₃ AsOSn	C 42.25 (41.94) H 5.91 (5.78) As 24.8 (25.46)
11a	Bu'	H	4.5	–78	3h	65–67/0.03	88	C ₁₅ H ₂₃ AsO	
12a	OMe	H	4.0	20	2d	68/0.01	74	C ₁₂ H ₁₇ AsO ₂	As 27.5 (27.94)
6b ^a	Cl	H	4.4	20	20d	57–59/0.1 70 (korrig.)	79	C ₁₁ H ₁₄ ClOP	
7b	SPh	H	4.4	110	24h	125–128/0.05	79	C ₁₇ H ₁₉ OPS	P 10.37 (10.24)
9b	H	H	2.9	110	24h	55/0.03	54	C ₁₁ H ₁₅ OP	P 15.80 (15.95)
10b ^a	SnMe ₃	H	5.5	80	2h	72–78/0.05 ca. 60 (korrig.)	62	C ₁₄ H ₂₃ OPSn	
11b	Bu'	H	3.9	–78	2h	76–78/0.2	62	C ₁₅ H ₂₃ OP	P 12.46 (12.37)

^a Die Verbindungen wurden destillativ nicht rein erhalten, durch die NMR-Daten jedoch eindeutig charakterisiert.

(5a); 321 (6) $[M_1-Bu]^+$; 294 (10) $[M_1-CH_2CMe_2CO]^+$; 252 (18), 251 (59) $[M_1-I]^+$; 238 (12), 237 (52) $[M_2-I]^+$; 217 (16) $[MeAsI]^+$; 202 (10) $[AsI]^+$; 196 (26), 195 (BP) $[M_1-I,-C_4H_8]^+$; 194 (46), 193 (16); 181 (20) $[M_2-I,-C_4H_8]^+$; 167 (61) $[OC_6H_4As]^+$; 161 (25) $[M_1-MeAsI]^+$; 151 (61) $[C_6H_4As]^+$; 142 (30) $[MeI]^+$; 128 (36) $[HI]^+$; 127 (84) I^+ ; 94 (68); 80 (86). Das bei der Extraktion zurückgebliebene zähe Öl bildet nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum einen Schaum. Einige Zeit nach Auflösung in $CDCl_3/HMDS$ fallen orange Kristalle aus, die sich nach Isolierung zu einem rotbraunen klebrigen Material zersetzen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Addition von CCl_4 und Elementwasserstoffverbindungen (HCl , $PhSH$, $PhMePH$, $PhAsH_2$, $PhMe_2SiH$, Me_3SnH). 2–10 mmol 2-t-Butyl-1,3-benzoxarsol **1a** bzw. -phosphol **1b** werden mit der zu addierenden Verbindung in 10–20%igem (bez. auf ein Molverhältnis von 1:1) Überschuß versetzt und im verschlossenen Gefäß stehengelassen oder erhitzt. Dazu wird nur die Flüssigphase in das Regelheizbad getaucht; Reaktionsbedingungen s. Tabelle IV. HCl wurde als frisch bereitete ca. 2 M etherische Lösung eingesetzt und zur Umsetzung mit **1a** äquimolar, mit **1b** in dreifachem Überschuß angewandt. Die Umsetzung mit Me_3SnH wurde durch Zugabe einiger Kristallchen AIBN katalysiert. Die Aufarbeitung der Verbindungen erfolgte destillativ; Einzeldaten siehe Tabelle IV, NMR-Daten Tabellen II und III.

*Umsetzungen von **1a** und **1b** mit t-Butyllithium.* **1a** bzw. **1b** werden in ca. 20 ml Ether und 2 ml THF gelöst und auf –78°C gekühlt. Unter Röhren wird die äquimolare Menge einer Lösung von t-BuLi in Pentan so zugetropft, daß sie vor Kontakt mit **1a** bzw. **1b** an der Wandung abgekühlt ist. Es entsteht eine gelbe Lösung. Nach 2–3ständigem Röhren bei –78°C wird mit methanolischer NH_4Br -Lösung zersetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Ether/Wasser aufgenommen. Nach Trocknen der etherischen Phase mit $CaCl_2$ und Entfernung des Lösungsmittels wird destilliert. Einzeldaten siehe Tabelle IV, NMR-Daten Tabelle II.

LITERATUR

1. K. Dimroth, *Topics Curr. Chem.*, **38**, 1 (1973).
2. G. Märkl, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 77 (1977).
3. A. J. Ashe, *Topics Curr. Chem.*, **105**, 125 (1982).
4. R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, **93**, 771 (1981).
5. G. Becker, W. Becker und O. Mundt, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 267 (1983).
6. J. Heinicke, B. Raap und A. Tzsachach, *J. Organomet. Chem.*, **186**, 39 (1980).
7. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Z. Chem.*, **20**, 342 (1980); J. Heinicke und A. Tzsachach, Publ. in Vorbereitung
8. G. Becker und G. Gutekunst, *Angew. Chem.*, **89**, 477 (1977).
9. G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **423**, 242 (1976).
10. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5481 (1983).
11. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Z. Chem.*, **23**, 439 (1983).
12. G. Miyazima, Y. Utsumi und K. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1370 (1969), mit δ_{CS_2} 193.7 ppm umgerechnet.
13. E. Kleinpeter und R. Borsdorf, ^{13}C -NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie, Akademie-Verlag, Berlin (1981).
14. C. Couret, J. Escudé, J. Satgé und G. Redoulès, *Angew. Chem.*, **88**, 445 (1976).
15. W. P. Neumann, B. Schneider und R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.*, **692**, 1 (1966).
16. H. M. J. Creemers, F. Verbeek und J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 469 (1967).
17. G. Märkl, F. Liebl und A. Merz, *Angew. Chem.*, **75**, 475 (1967).
18. H. G. DeGraaf und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron*, **31**, 1097 (1975).
19. A. J. Ashe und T. W. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 407 (1977).
20. G. Märkl, C. Martin und W. Weber, *Tetrahedron Lett.*, 1207 (1981).
21. J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, **113**, 2278 (1980) und dort zit. Lit.
22. Th. C. Klebach, H. VanDongen und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, **91**, 423 (1979).
23. J. Heinicke, A. Petrasch und A. Tzsachach, *J. Organomet. Chem.*, **258**, 257 (1983).
24. K. Issleib und R. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **481**, 22 (1981).
25. J. Heinicke und A. Tzsachach, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3643 (1982).
26. Th. A. Van der Knaap und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2037 (1982).