

GEORG WITTIG und DIETER HELLWINKEL

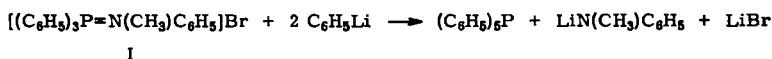
Über Bildungsweisen und Verhalten pentaarylierter Spiroarsene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

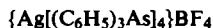
(Eingegangen am 12. Oktober 1963)

Mit Hilfe der Tosylimin-Methodik wurde eine Reihe Pentaarylarsene synthetisiert, von denen III, VI und X eingehender auf ihr Verhalten gegenüber elektrophilen Reagenzien und bei thermischen Abwandlungen untersucht wurden. Da sich das Aniliniumsalz XIX nicht in optische Antipoden zerlegen ließ, stellte man die Spiroarsoniumhalogenide XX, XXIII und XXIV her, von denen XXIV in einer rechts- und linksdrehenden Komponente gewonnen werden konnte. Beide lieferten mit Phenyllithium das racemische Spiroarsen XXV.

Wie vor kurzem mitgeteilt¹⁾, lassen sich Pentaarylphosphorane mit Hilfe der „Iminium-Methode“ in befriedigenden Ausbeuten präparieren, wie am Beispiel des bereits bekannten²⁾ Pentaphenylphosphorans formuliert sei:



Versuche, das Verfahren auf die Herstellung von Derivaten des pentavalenten Arsens, Antimons und Wismuts zu übertragen, scheiterten, da sich z. B. Triphenylarsin im Gegensatz zum Triphenylphosphin selbst unter schärferen Bedingungen nicht mit Phenylazid zum Triphenylarsin-phenylimin umsetzte³⁾. Ebenso verliefen Versuche ergebnislos, mit einer gekoppelten Reaktion gleich zum Endprodukt I (As statt P, J statt Br) vorzustoßen, indem man Phenylazid auf Triphenylarsin bei Anwesenheit von Methyljodid oder Toluolsulfonsäuremethylester einwirken ließ. Ein erneuter Ansatz, dem zur Aktivierung des Methylkations Silberborfluorid hinzugefügt war, lieferte nur den wohldefinierten Komplex⁴⁾



Das unterschiedliche Verhalten von Triphenylphosphin und Triphenylarsin gegenüber Phenylazid hat eine Analogie in der abgestuften Bildungstendenz ihrer Jodmethylate. Die erstgenannte Verbindung reagiert leicht mit Methyljodid, während Triphenylarsin längere Zeit mit Methyljodid gekocht werden muß und Triphenylstibin nur unter anderen Bedingungen⁵⁾ quartärisiert werden kann. Die sich abzeichnende Abnahme des nucleophilen Charakters zum Triphenylbismutin hin gibt die Erklärung für das Versagen der Phenylazid-Reaktion.

A. DARSTELLUNG DER PENTAARYLARSENE

Ein neuer Weg zu Pentaarylarsenen eröffnete sich mit dem nach F. G. MANN und E. J. CHAPLIN⁶⁾ aus Triphenylarsin und Chloramin T erhältlichen Triphenylarsin-

1) G. WITTIG und E. KOCHENDOERFER, Chem. Ber. 97, 741 [1964].

2) G. WITTIG und M. RIEBER, Liebigs Ann. Chem. 562, 190 [1949].

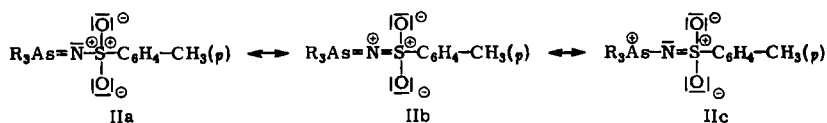
3) Vgl. H. STAUDINGER und J. MEYER, Helv. chim. Acta 2, 635 [1919]; H. STAUDINGER und E. HAUSER, ebenda 4, 861 [1921]; H. STAUDINGER und W. BRAUNHOLTZ, ebenda 4, 897 [1921].

4) Vgl. H. MEERWEIN, V. HEDERICH und K. WUNDERLICH, Arch. Pharmaz. 291, 541 [1958].

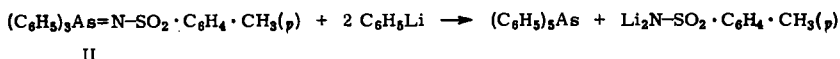
5) G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH, Liebigs Ann. Chem. 650, 4; 17 [1961].

6) J. chem. Soc. [London] 1937, 530; 535.

tosylimin als Ausgangsprodukt. Die treibende Kraft zur Bildung von II ist in der Mesomerie IIa \leftrightarrow IIb \leftrightarrow IIc zu suchen:



Da hiernach das Arsen eine positive Teilladung erhält, stand zu erwarten, daß sich II Phenyllithium gegenüber analog dem Iminiumhalogenid I¹⁾ verhält. In der Tat führte diese Umsetzung⁷⁾ zum *Pentaphenylarsen* vom Zers.-P. 139.5°⁸⁾ (72-proz. Reinausbeute):

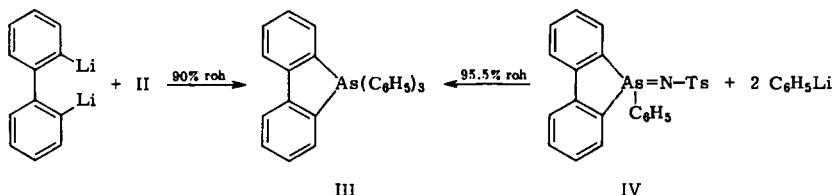


Offenbar verläuft die Reaktion stufenweise über das Intermediärprodukt:



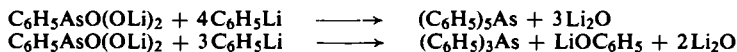
da man bei Vereinigung von II mit Phenyllithium in starker Verdünnung außer II und *Pentaphenylarsen* auch 6% *Tetraphenylarsoniumbromid* isolieren konnte.

Mit dem hier skizzierten Tosylimin-Verfahren ließen sich insbesondere cyclische Derivate des pentavalenten Arsens präparieren. *Triphenyl-biphenylen-arsen* (III) konnte — zum Unterschied des analogen Phosphorans (III, P statt As)¹⁾ — auf zwei Wegen erhalten werden:

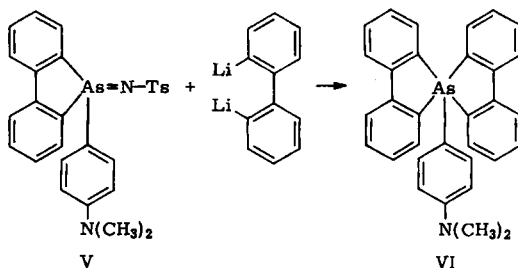


Zur Synthese des *Phenyl-bis-biphenylen-arsens* (X) stellte man im Eintopfverfahren aus *Phenyl-biphenylen-arsin* und *Chloramin T* das Tosylimin IV her, das ohne weitere Aufbereitung mit 2,2'-Dilithium-biphenyl das gewünschte Spiroarsen X vom Schmp. 232–234° in 69-proz. Reinausbeute lieferte. Analog wurde [*p*-*Dimethylamino-phenyl*]-*bis-biphenylen-arsen* (VI) vom Schmp. 235° aus dem leicht zugänglichen Tosylimin V in 78-proz. Ausbeute erhalten:

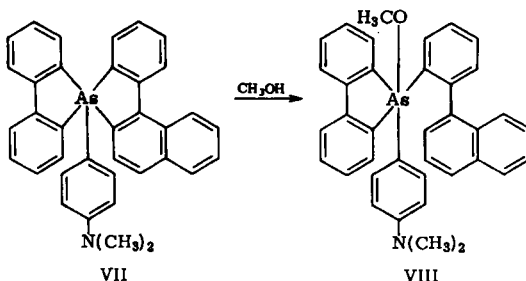
⁷⁾ Auch Triphenylarsinoxyd lieferte mit Phenyllithium *Pentaphenylarsen* (56% d. Th.), ebenso (bis zu 35%) *Phenylarsonsäure* mit Phenyllithium, wobei außerdem um 5% *Triphenylarsin* und 25% *Phenol* nachzuweisen waren. Der Vorgang dürfte folgendermaßen zu formulieren sein:



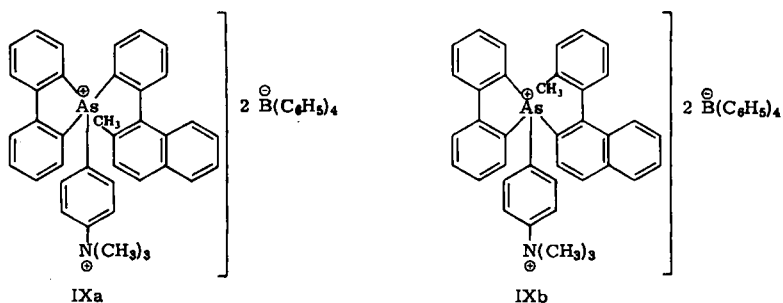
⁸⁾ Identisch mit der von G. WITTIG und K. CLAUSS, *Liebigs Ann. Chem.* 577, 33 [1952] auf anderem Wege erhaltenen Verbindung.



Für eine beabsichtigte Zerlegung in optische Antipoden wurde aus V mit 2-Lithium-1-[2-lithium-phenyl]-naphthalin das [*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-[5.6-benzobiphenylen]-arsen (VII) vom Schmp. 190° hergestellt. Dessen Umkristallisation in der üblichen Weise gelang nicht, da bereits beim Eingießen der Tetrahydrofuran-Lösung in Methanol einer der beiden Ringe zum Methoxyarsen VIII geöffnet wurde:



Die Instabilität von VII gab sich auch bei Einwirkung von Methyljodid zu erkennen, wobei eine Zersetzung schon bei Raumtemperatur eintrat. Dem als Bis-tetraphenylborat isolierten Arsoniumsalz dürfte die Struktur IXa und nicht IXb zukommen; eine Alternative, die auch bei Ringöffnung zum Methoxyarsen VIII stillschweigend



im gleichen Sinne ausgelegt wurde. Die Ursachen für die beobachteten Zersetzungsreaktionen werden in der die Fünfringspannung erhöhenden Sperrigkeit des Phenyl-naphthalin-Liganden zu suchen sein⁹⁾. Diese Anfälligkeit gegenüber milde wirkenden Agenzien setzte weiteren Versuchen mit VII ein Ende.

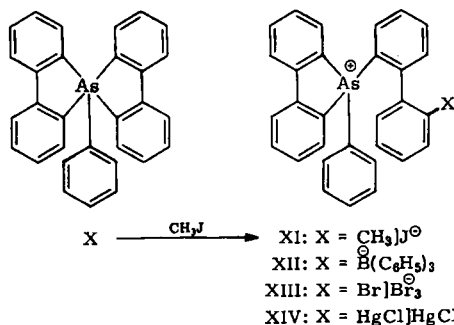
⁹⁾ Vgl. R. A. FRIEDEL, M. ORCHIN und L. REGGEL, J. Amer. chem. Soc. 70, 199 [1948].

B. VERHALTEN DER PENTAARYLARSENE GEGENÜBER ELEKTROPHILEN AGENZIEN

In diesem Zusammenhang interessierte das Verhalten der übrigen cyclischen Pentaarylarsene gegenüber elektrophilen Partnern — in der Erwartung, unter bestimmten Bedingungen zu Spiroarsoniumsalzen zu gelangen.

Am Modell des *Triphenyl-biphenylen-arsens* (III) ließ sich zeigen, daß bei Einwirkung äthanolischer Salzsäure der offenbar gespannte Arsafluoren-Ring zum isolierten *Triphenyl-biphenylyl-(2)-arsoniumchlorid* gesprengt wurde. Analog bildete das Spiroarsen X nicht Bis-biphenylen-arsoniumchlorid und Benzol, sondern in 80-proz. Ausbeute *Phenyl-biphenylyl-(2)-biphenylen-arsoniumchlorid* (XI, X = H)Cl[⊖].

Daß das Arsoniumsalz XI erst nach 14-tägigem Erhitzen von X in Methyljodid in angemessenen Ausbeuten (67%) zu erhalten war, zeigt dessen größere Stabilität im Vergleich zum Spiroarsen VII:



In entsprechenden Ringöffnungsvorgängen ließ sich X bei Einwirkung von Triphenylbor¹⁰⁾ zum Betain XII, mit elementarem Brom zu XIII und schließlich mit Quecksilberchlorid in momentaner Reaktion zu XIV abwandeln.

XIV ging beim Behandeln mit äthanolischer Salzsäure in das Arsoniumtrichloromercurat (XI, X = H) HgCl₃[⊖] über, das sich als identisch mit dem aus Phenyl-biphenylyl-(2)-biphenylen-arsoniumchlorid (XI, X = H) Cl[⊖] mit Quecksilberchlorid erhaltenen Präparat erwies.

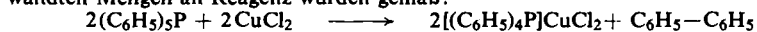
Da auch das Spiroarsen VI mit Quecksilberchlorid die mit einer Mercurierung gekoppelte Ringöffnungsreaktion zum, XIV analogen, Doppelsalz einging, wurden im Anschluß daran Pentaphenylphosphoran, -arsen und -antimon auf das Verhalten gegenüber Quecksilberchlorid in Glykoldimethyläther studiert. Die drei Verbindungen zersetzten sich momentan und nahezu quantitativ zu den Tetraphenyl-onium-trichloromercurat-Salzen:

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Z}]\text{HgCl}_3$; Z = P, Schmp. 216–217°; Z = As, Schmp. 197–199°; Z = Sb, Schmp. 143–145°.

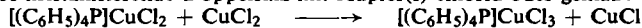
Auch das gleichzeitig zu erwartende Phenylquecksilberchlorid ließ sich in allen Fällen isolieren¹¹⁾.

¹⁰⁾ Nach G. WITTIG und K. CLAUSS, Liebigs Ann. Chem. 577, 31; 39 [1952].

¹¹⁾ Pentaphenylphosphoran wird auch von Kupfer(II)-chlorid zersetzt. Je nach den angewandten Mengen an Reagenz wurden gemäß:



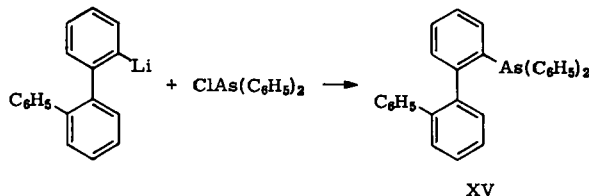
das farblos kristallisierende Doppelsalz mit Kupfer(I)-chlorid oder gemäß:



das entsprechende orangefarbene Doppelsalz mit Kupfer(II)-chlorid isoliert.

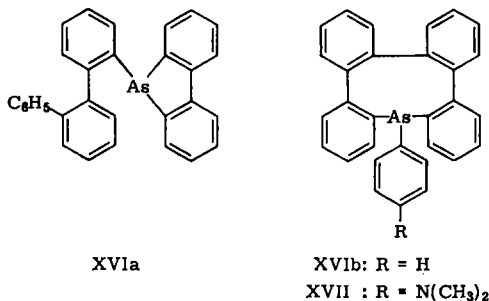
C. THERMISCHE ABWANDLUNGEN DER PENTAARYLARSENE

Triphenyl-biphenylen-arsen (III) isomerisierte sich bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt (190°) zum *Diphenyl-[o-terphenylyl-(2)]-arsin* (XV), dessen Struktur durch Synthese des ebenfalls bei 128° schmelzenden Vergleichspräparates aus Diphenylchlorarsin und 2-Lithium-*o*-terphenyl¹²⁾ gesichert wurde:



Aus dem Zersetzungsverlauf folgt, daß auch bei thermischer Behandlung von III bevorzugt der heterocyclische Fünfring angegriffen wird, wie man das bereits bei Umsetzungen mit elektrophilen Agenzien beobachtet hatte.

Analog erhielt man durch thermische Zersetzung des *Phenyl-bis-biphenylen-arsens* (X) ein zur Ausgangsverbindung isomeres Arsin vom Schmp. $132.5-133.5^\circ$, für das die beiden Strukturmöglichkeiten XVIa und XVIb zu diskutieren sind:



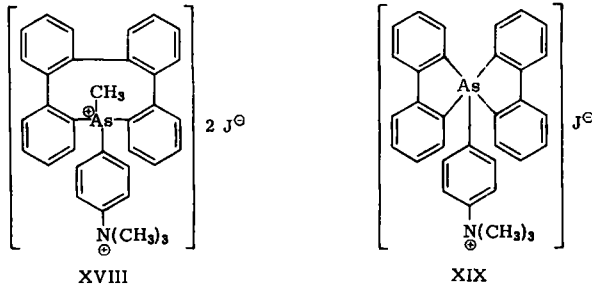
Zur Entscheidung wurden die Vergleichspräparate hergestellt. Das aus Biphenylchlorarsin und 2-Lithium-*o*-terphenyl gewonnene Arsin XVIa mit dem Schmelzpunkt $185-187^\circ$ schied aus, während die Kondensation von Phenylchlorarsin mit 2,2'''-Dilithium-*o*-quaterphenyl zu dem bei $132.5-133.5^\circ$ schmelzenden Isomeren führte, das sich als identisch mit *Phenyl-[o-quaterphenylen-(2.2''')]-arsin* (XVIb) erwies¹³⁾.

Analog führte die Thermolyse des Spiroarsens VI zum Arsin XVII.

Methyljodid liefert mit VI bei Raumtemperatur das Jodmethylat XIX, das bei kurzem Erhitzen auf 160° VI zurückbildete. XVII ging beim Behandeln mit Methyljodid in das Bis-jodmethylat XVIII über, das beim Erhitzen unter Methyljodid-Abspaltung – offenbar am Arsen – das zu erwartende Aniliniumjodid lieferte.

¹²⁾ Das benötigte 2-Jod-*o*-terphenyl erhielt man bei der Jodolyse einer Reaktionsmischung, die bei Umsetzung von Fluorbenzol mit Phenyllithium in Äther entsteht (G. WITTIG, G. PIEPER und G. FUHRMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1193 [1940]) neben anderen Produkten in 13-proz. Ausb.; die nachfolgende Jod-Lithium-Austauschreaktion mit Butyllithium lieferte 2-Lithium-*o*-terphenyl.

¹³⁾ Vgl. G. WITTIG und A. MAERCKER, Chem. Ber. 97, 747 [1964], vorstehend.

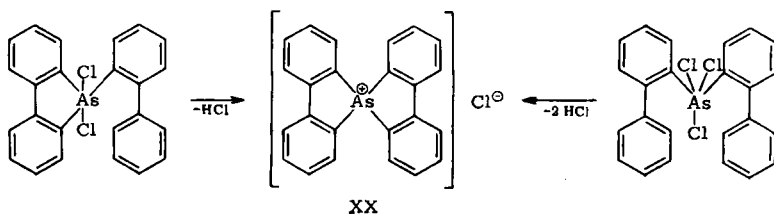


D. VERSUCHE ZUR GEWINNUNG OPTISCH AKTIVER PENTAARYLARSENE

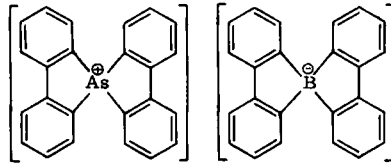
Um Aufschluß über die Raumanordnung der Spiroarsene zu erhalten, wurde versucht, optisch aktive Verbindungen herzustellen¹³⁾. Als besonders geeignet hierfür erschien das *Aniliniumsalz XIX*. Während sein (+)-Campher- β -sulfonat ausschied, da es nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, ließ sich das entsprechende D-(–)-Dibenzoylhydrogentartrat kristallin erhalten. Mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol/Essigester erhöhte aber den scharfen Zersetzungspunkt bei 158° nur geringfügig auf 159°; die spezifische Rotation blieb konstant und streute nur schwach um einen Mittelwert von $[\alpha]_{578}^{25,5}$: 64.5°. Da laut Analyse auf einen Arsen-Rest zwei Hydrogentartrat-Ionen entfielen, wurde das Salz mit Kalignost umgesetzt, wobei im Falle der Struktur-erhaltung von XIX das zugehörige Tetraphenylborat gebildet werden müßte. Man isolierte das optisch inaktive [*p*-Trimethylammonio-phenyl]-biphenyl-(2)-biphenylen-arsonium-bis-tetraphenylborat vom Schmp. 259° (Zers.), während das vergleichsweise aus XIX mit Kalignost präparierte Tetraphenylborat eindeutiger Konstitution bei 229–230° schmolz. Hieraus folgt, daß XIX unter der Einwirkung des Hydrogentartrat-Ions einen seiner Ringe geöffnet hatte, wie das bereits bei der säurekatalysierten Abwandlung von X zu XI (X = H)Cl[⊖] beschrieben wurde. Ein Kontrollversuch, der bei Umsetzung von XIX mit wenigen Tropfen Eisessig in Methanol und anschließend mit Kalignost dasselbe Bis-tetraphenylborat lieferte, bestätigte dieses.

Nachdem alle Versuche, basische Spiroarsene und Spirophosphorane¹³⁾ in optisch aktiver Form zu gewinnen, gescheitert waren, gingen die Bemühungen dahin, geeignete Spiroarsoniumsalze in optische Antipoden zu zerlegen und diese mit Aryllithium in die zugehörigen Spiroarsene überzuführen.

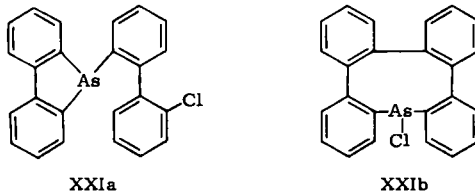
Im Modellversuch synthetisierte man zunächst *Bis-biphenylen-arsoniumchlorid (XX)* auf zwei Wegen:



XX wurde — aus ästhetischen Gründen — durch sein *Bis-biphenylen-borat*¹⁴⁾ charakterisiert:

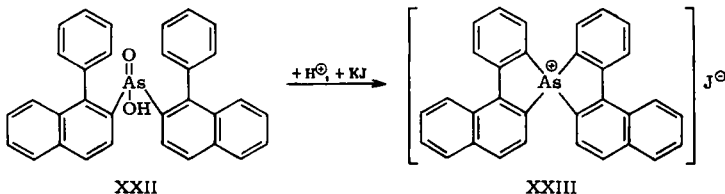


XX lieferte mit Phenyllithium bzw. *p*-Dimethylamino-phenyllithium die bereits bekannten Spiroarsene X bzw. VI. Beim Erhitzen von XX über den Schmelzpunkt erfolgte Isomerisation. Unter den beiden möglichen Strukturen



dürfte XXIa zutreffen, da die fragliche Verbindung nicht mit Phenyllithium reagierte.

Um nun zu einem in optische Antipoden zerlegbaren Spiroarsoniumsalz zu gelangen, wurde das *Bis-[5.6-benzo-biphenylen]-arsoniumjodid* (XXIII) präpariert, da sein Kation strukturell dem analogen Boranatanion entspricht, das K. TORSELL¹⁵⁾ optisch aktiv erhalten konnte. Als Ausgangsverbindung diente 1-Hydroxy-1-phenyl-tetralin¹⁶⁾, das im Eintopfverfahren nach seiner Dehydratisierung in siedendem Eisessig, weiterhin nach Zusatz einer äquimol. Menge Brom und schließlich nach nochmaligem Erwärmen unter HBr-Eliminierung¹⁷⁾ zum 2-Brom-1-phenyl-dialin abgewandelt wurde. Die anschließende Dehydrierung mit Bromsuccinimid lieferte 2-Brom-1-phenyl-naphthalin, dessen Grignard-Verbindung sich mit Arsenitrioxyd glatt zum Bis-[1-phenyl-naphthyl-(2)]-arsinoxyd umsetzte. Dessen Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig ergab die zugehörige Arsonsäure XXII, die sich mit Polyphosphorsäure zum gesuchten Spiroarsoniumsalz XXIII cyclisieren ließ:



Da aber die abschließende Reaktion mit Phenyllithium und anderen lithiumorganischen Partnern eine tiefdunkelrote Lösung lieferte, aus der statt des erwarteten Spiroarsens nur ein undefinierbares Gemisch von Produkten resultierte, wurde diese Versuchsreihe

¹⁴⁾ G. WITTIG und W. HERWIG, Chem. Ber. **88**, 962 [1955].

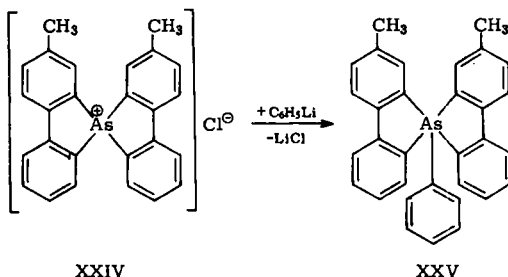
¹⁵⁾ Acta chem. scand. **16**, 87 [1962].

¹⁶⁾ R. WEISS und K. WÖDICH, Mh. Chem. **46**, 453 [1925].

¹⁷⁾ Nach G. WITTIG und R. KETHUR, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2084 [1936].

abgebrochen. Anscheinend hatten die lithiumorganischen Verbindungen auf das durch die beiden sperrigen Phenyl-naphthalin-Gruppen hochgespannte Arsoniumsalz unter Ringsprengung eingewirkt.

Um dieser Schwierigkeit aus dem Weg zu gehen, wurde das *Bis-[4-methyl-biphenyl]-arsoniumchlorid* (XXIV) gewählt. Zu seiner Präparierung wurde die Grignard-Verbindung aus 2-Brom-4-methyl-biphenyl mit Arsentrioxid umgesetzt, das durch Behandlung mit Salzsäure resultierende Bis-[4-methyl-biphenyl]-chlorarsin mit Chlor in das zugehörige Trichlorid umgewandelt und dieses im Vakuum erhitzt, wobei die



Kondensation zum Spiroarsoniumchlorid XXIV erfolgte. Da die Reaktion mit Phenyllithium glatt das zu erwartende *Phenyl-bis-[4-methyl-biphenyl]-arsen* (XXV) lieferte, wurde die optische Auftrennung von XXIV in Angriff genommen.

Nach einigen Vorversuchen gelang diese über das D-(–)-Dibenzoylhydrogentartrat von XXIV. Das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton erhaltene Salz erlangte den Drehwert $[\alpha]_{436}^{26.5}: -135^\circ$ ($c = 2.1$ in Methanol). Das daraus gewonnene Tetraphenylborat zeigte $[\alpha]_{436}^{26.5}: -2.5^\circ$ ($c = 2-5$ in Dimethylformamid). Die Hydrogentartratmutterlaugen lieferten ein Tetraphenylborat mit der spezif. Rotation $+2.5^\circ$. Eine weitere Anreicherung an optisch aktiver Komponente ließ sich bei verlustreichem Umkristallisieren des Dibenzoylhydrogentartrates aus Aceton/Methanol bis zu $[\alpha]_{436}^{26.5}: -150^\circ$ ($c = 2-5$ in Methanol) vortreiben.

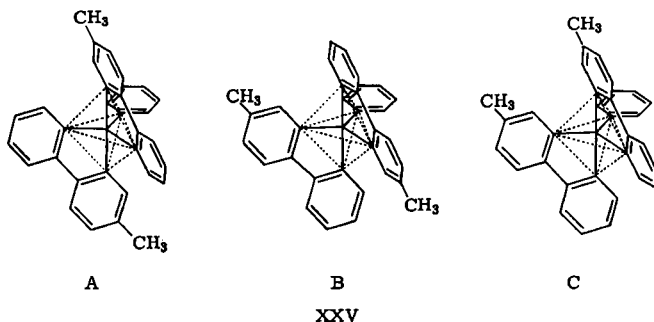
Eine Lösung des Dibenzoylhydrogentartrates in methanol-haltigem Methylencchlorid ließ man durch eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd laufen, wobei quantitativ das Arsoniumchlorid XXIV erhalten wurde, das unter der Einwirkung des Natriumchlorids im Säulenmaterial entstanden war. Sein Jodid zeigte nach Umkristallisation aus Wasser den Drehwert $[\alpha]_{436}^{26.5}: -14.5^\circ$ ($c = 4.1$ in Methanol). – Aus den Mutterlaugen der Dibenzoylhydrogentartrat-Fractionen wurden alle kristallinen Anteile durch Einengen der Lösung entfernt, der viskose Rückstand wurde an der Aluminiumoxyd-Säule in das Arsoniumchlorid XXIV und mit Natriumjodid in das entsprechende Arsoniumjodid übergeführt; $[\alpha]_{436}^{26.5}: +5^\circ$. Dieses Jodid lieferte mit dem *halben Äquivalent* Silber-D-(–)-dibenzoylhydrogentartrat nach Einengen der erhaltenen Salzlösung in Aceton/Methanol, bis keine Kristalle mehr ausfielen, eine Mutterlauge, aus der das Arsoniumjodid vom Drehwert $[\alpha]_{436}^{26.5}: +15^\circ$ ($c = 2.5$ in Methanol) gewonnen wurde¹⁸⁾.

¹⁸⁾ Zur optischen Aktivität anderer Spiroarsoniumsalze s. F. G. HOLLIMAN und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1945, 45; D. R. LYON, F. G. MANN und G. H. COOKSON, J. chem. Soc. [London] 1947, 662.

Die Umsetzungen beider optisch aktiver Arsoniumjodide mit Phenyllithium unter milden Bedingungen ergaben das racemische Pentaarylarsen XXV, wie durch Mischschmp. und Analysen gesichert wurde. Alle Versuche, optisch aktive Pentaarylarsene zu isolieren, sind also negativ ausgefallen.

Inzwischen ergab eine von P. J. WHEATLEY ausgeführte Röntgenstrukturuntersuchung des *Pentaphenylantimons* auf Grund einer Projektionsanalyse die noch nicht endgültig bestätigte Struktur einer *tetragonalen Pyramide*¹⁹⁾. Eine von J. WEISS²⁰⁾ durchgeführte Analyse des *Phenyl-bis-biphenyl-antimons* sicherte — dem widersprechend — eindeutig die Struktur einer *trigonalen Bipyramide*, bei der die beiden Biphenylgruppen je eine Spitzen- und eine Basisposition besetzt halten; der Phenylgruppe bleibt die dritte noch freie Basisvalenz. Die strukturelle Ähnlichkeit der von J. WEISS untersuchten Verbindung mit dem cyclischen Pentaarylarsen XXV läßt es gerechtfertigt erscheinen, auch für dieses eine *trigonalbipyramidale Struktur* in Erwägung zu ziehen.

Für den experimentellen Befund, daß die optische Aktivität beim Übergang des Arsoniumhalogenids XXIV zum Spiroarsen XXV aufgehoben wird, stehen zwei Erklärungsmöglichkeiten zur Diskussion. Die optische Aktivität verschwindet bereits bei der Reaktion mit dem metallorganischen Reagens, wobei ein *inaktiver* Zwischenzustand durchlaufen wird. Die Natur dieser Intermediärstufe verschließt sich noch einer klaren Formulierung, da das Endarsen XXV selbst — unter Zugrundelegung der trigonalen Bipyramide — durch drei verschiedene Strukturformeln A, B und C beschrieben werden kann:



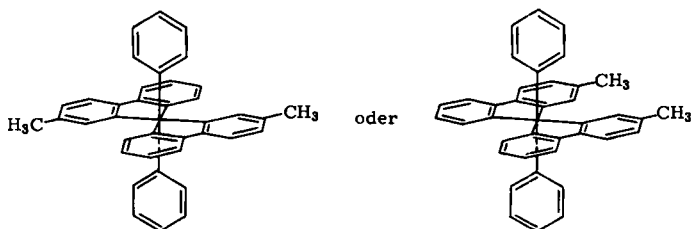
In A sind die Methylgruppen jeweilig an diejenigen Phenylkerne der Biphenylreste gebunden, die die Spitzen der trigonalen Bipyramide besetzt halten, in B sind sie den der Basis zugewendeten Phenylgruppen zugeordnet. In C schließlich ist eine Methylgruppe an eine Basishälfte, die andere an eine Spitzenhälfte einer Biphenylengruppe gebunden. Die Entscheidung, welche Raumanordnung vorliegt, ist mit chemischen Methoden wohl kaum zu treffen.

Mehr für sich hat die zweite Erklärungsmöglichkeit, da sie eine Zwischenverbindung fordert, deren Typus bereits bekannt ist, und die eine experimentelle Prüfung zuläßt. Danach reagiert das bereits gebildete *aktive Pentaarylarsen* mit weiterem Organometall zu einem „*at-Komplex*“ oktaedrischer Struktur, die zwangsläufig die optische Aktivität

¹⁹⁾ P. J. WHEATLEY und G. WITTIG, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 251; Privatmitteil. von P. J. WHEATLEY (Monsanto Research-Zürich) vom 27. 9. 1963.

²⁰⁾ Heidelberg, noch unveröffentlicht.

aufhebt. Diese Annahme stützen noch unveröffentlichte Ergebnisse einiger Austauschreaktionen an *Pentaarylarsenen* mit lithiumorganischen Verbindungen sowie insbeson-



dere bereits von G. WITTIG und K. TORSSELL²¹⁾ beobachtete Abwandlungen bei Antimon-Derivaten, unter denen *Lithium-hexaphenyl-antimonat*¹⁰⁾ als „at-Komplex“ isoliert werden konnte.

Wenn tatsächlich die optische Inaktivierung auf intermediär auftretende „at-Komplexe“ zurückzuführen ist, dann bleibt zur Konfigurationsbestimmung der Pentaarylarsene außer den dringend notwendigen röntgenographischen Untersuchungen nur noch die Möglichkeit, Pentaarylarsene unmittelbar in ihre optischen Antipoden zu zerlegen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellungen und Umsetzungen der Pentaarylarsene

Pentaphenylarsen

1. Zu einer Lösung von 3 mMol *Triphenylarsin* in 15 ccm Äther fügte man 3 mMol *Phenylazid*, 1,2 g Methyljodid und schließlich unter kräftigem Rühren 3,8 mMol *Silbertetrafluorborat*⁴⁾. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Aceton ausgezogen (Rückstand Silberjodid) und das nach Entfernen des Solvens verbleibende Komplexsalz $\{Ag[(C_6H_5)_3As]_4\}BF_4$ aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 290,5–291,5° (Zers.).

$C_{72}H_{60}AgAs_4]BF_4$ (1419,6) Ber. C 60,92 H 4,26 Ag 7,60 Gef. C 61,64 H 4,39 Ag 7,39

Bei Umsetzung von Silbertetrafluorborat mit Triphenylarsin allein in Äther ließ sich derselbe Komplex vom Schmp. 292,5–293,5° (Zers.) (aus Benzol) mit 74-proz. Ausb. isolieren (Misch-Schmp.).

2. 10 mMol *Triphenylarsin* wurden mit 10 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) in wenig Dimethylformamid 30 Min. gekocht; nach Filtration verdünnte man die Mutterlauge mit Äther bis zur Trübung und ließ 2 Stdn. bei 0° stehen. Ausb. an auskristallisiertem *Triphenylarsintosylimin* (II, R = C₆H₅) vom Schmp. 191,5–193° 63% d. Th. (Mischprobe mit dem nach F. G. MANN und E. J. CHAPLIN⁶⁾ hergestellten Vergleichspräparat).

Zu einer Suspension von 2 mMol II in 12 ccm absol. Äther gab man 5 mMol *Phenyllithium* in Äther, rührte 2 Stdn., hydrolysierte, zog den Äther ab und filtrierte. Rohausb. an *Pentaphenylarsen* 94%; Reinausb. (aus Cyclohexan) 72% d. Th., Schmp. 139,5° (Zers.) (Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat⁸⁾). — Das wäbr. Filtrat des Rohproduktes lieferte nach Ansäuern und Ausäthern 59% *p-Toluolsulfamid* vom Schmp. 136–138° (Mischprobe)²²⁾.

²¹⁾ Acta chem. scand. 7, 1293–1301 [1953].

²²⁾ Bei Umsetzung von *Triphenylphosphintosylimin* mit Phenyllithium erhielt man *Pentaphenylphosphoran* vom Schmp. 124° (aus Cyclohexan) in 64-proz. Reinausb. (Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat²⁾).

Zu 2 mMol *Tosylimin II* in 200 ccm Benzol tropfte man langsam 2 mMol (!) *Phenyllithium* in Äther, hydrolysierte mit *KBr*-haltigem Wasser und trennte die Benzol/Äther-Schicht ab. Die mit Bromwasserstoffsäure angesäuerte wäßr. Lösung wurde stark eingengt, wobei 6.5% *Tetraphenylarsoniumbromid* vom Schmp. 272° ausfielen (Mischprobe); das daraus mit *Brom* erhaltene *Tetraphenylarsoniumtribromid* schmolz bei 209.5–211.5°. — Aus der organischen Phase ließen sich durch Verjagen der Solventien und Extrahieren des Rückstandes mit Cyclohexan 41% d. Th. an *Pentaphenylarsen* isolieren. Der ungelöst gebliebene Anteil war *Tosylimin II*, 49% d. Th.

3. Eine Suspension von 5 mMol *Triphenylarsinoxyd* vom Schmp. 192–194° in 50 ccm absol. Äther wurde mit 25 mMol *Phenyllithium* in Äther 2 Tage gerührt. Nach Hydrolyse und Abtrennen der Ätherphase engte man diese ein, wobei 56% *Pentaphenylarsen* ausfielen; aus Cyclohexan Schmp. 138° (Mischprobe).

Triphenyl-biphenylen-arsen (III)

1. 2 mMol *Triphenylarsintosylimin* wurden mit 2.5 mMol *2,2'-Dilithium-biphenyl* in Äther einen Tag gerührt. Das nach Hydrolyse und Abziehen des Äthers ausgefallene *III* wurde abgesaugt; Rohausb. 90%. Aus Benzol Schmp. 188–189°; Reinausb. 30% d. Th.

$C_{30}H_{23}As$ (458.4) Ber. C 78.60 H 5.06 As 16.34 Gef. C 78.99 H 5.30 As 16.33

2. Eine Suspension von 26 mMol *Biphenylenchlorarsin* vom Schmp. 159–161°²³⁾, das über die Zwischenprodukte *o*-Biphenylarsonsäure²⁴⁾ und Biphenylenarsonsäure²⁵⁾ bereitet war, versetzte man langsam mit 30 mMol *Phenyllithium* in Äther, hydrolysierte nach Beendigung der heftigen Reaktion und verjagte aus der Ätherphase das Solvens. Das verbleibende *Phenyl-biphenylen-arsin* schmolz aus Äthanol bei 86°²⁶⁾; Ausb. 69% d. Th.

19 mMol Phenyl-biphenylen-arsin wurden mit 20 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) in wenig Dimethylformamid 30 Min. gekocht. Die Aufbereitung wie oben lieferte 62% *Phenyl-biphenylen-arsintosylimin (IV)* vom Schmp. 189–192°.

$C_{25}H_{20}AsNO_2S$ (473.4) Ber. C 63.43 H 4.26 N 2.96 Gef. C 63.79 H 4.21 N 3.13

Eine Suspension von 2 mMol fein zerriebenem *Tosylimin IV* in 7 ccm absol. Äther wurde mit 3 mMol *Phenyllithium* in Äther 1 Stde. gerührt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 96% rohes *Triphenyl-biphenylen-arsen*, aus Benzol Schmp. 191–192° (Mischprobe); Reinausb. 45%.

Umsetzung von Triphenyl-biphenylen-arsen (III) mit Säure: Eine Probe von *III* wurde in Methanol unter Zusatz von einigen Tropfen konz. *Salzsäure* 15 Min. gekocht, wobei *III* in Lösung ging. Nach Einengen unter Zusatz von Wasser fällte man mit *Kaliumjodid* unter Beigabe von wenig Natriumhydrogensulfit das entstandene *Triphenyl-biphenylyl-(2)-arsoniumjodid* aus, Schmp. 291–293° (Zers.) (aus verd. Methanol).

$C_{30}H_{24}AsJ$ (586.3) Ber. C 61.45 H 4.13 Gef. C 61.47 H 4.32

Phenyl-bis-biphenylen-arsen (X)

1. Eine Suspension von 2 mMol feingepulvertem *Tosylimin IV* in absol. Äther wurde mit 2.5 mMol *2,2'-Dilithium-biphenyl* in Äther 24 Stdn. gerührt. Nach Hydrolyse und Abziehen des Äthers saugte man das gebildete *X* ab (Rohausb. 91% d. Th.), aus Essigester Schmp. 232–234°.

$C_{30}H_{21}As$ (456.4) Ber. C 78.95 H 4.64 Gef. C 79.31 H 4.57

²³⁾ R. J. GARASCIA und I. V. MATTEI, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4589 [1953].

²⁴⁾ I. G. M. CAMPBELL und R. C. POLLER, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1195.

²⁵⁾ B. N. FEITELSON und V. PETROW, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2281.

²⁶⁾ F. F. BLICKE und E. L. CATALINE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 421 [1938].

2. Im abgekürzten Verfahren wurden 10 mMol *Phenylbiphenylenarsin* in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 10 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) 1 Stde. gekocht. Nach Zusatz von 30 ccm Tetrahydrofuran und 30 ccm Äther versetzte man die Mischung bei Raumtemperatur mit 9.5 mMol *2.2'-Dilithium-biphenyl* in 150 ccm Äther, rührte 3 Tage und hydrolysierte. Das ausgefallene rohe *Phenyl-bis-biphenylen-arsen* wurde mit dem bei Eindunsten der Tetrahydrofuran/Äther-Phase erhaltenen X vereinigt, aus Essigester Schmp. 232–234°, Ausb. 69%.

Umsetzungen des Phenyl-bis-biphenylen-arsens (X)

Mit Salzsäure: 9 mMol X gingen in 40 ccm halbkonz. Salzsäure nach 45 Min. Kochen in Lösung, aus der beim Einengen nach Zusatz von wäßr. Kaliumjodid-Lösung in der Wärme 69.5% *Phenyl-biphenyl-(2)-biphenylen-arsoniumjodid* in Nadeln vom Schmp. 267–267.5° (Zers.) ausfielen.

$C_{30}H_{22}AsJ$ (584.3) Ber. C 61.67 H 3.80 J 21.72 Gef. C 61.71 H 3.63 J 21.59

Mit Methyljodid: 0.5 g X wurden in 15 ccm Methyljodid 14 Tage auf 100° erhitzt (bei mehrstdg. Kochen blieb X unverändert). Es kristallisierten 67% d. Th. an *Phenyl-[2'-methylbiphenyl-(2)]-biphenylen-arsoniumjodid (XI)* vom Schmp. 263.5–265.5° aus.

$C_{31}H_{24}AsJ$ (598.4) Ber. C 62.23 H 4.04 J 21.21 Gef. C 62.35 H 4.00 J 21.40

Nach Verjagen des Methyljodids verblieben 30% Ausgangsverbindung X vom Schmp. 228.5–231.5° (Mischprobe).

Mit Triphenylbor: Zu einer Lösung von 0.9 mMol X in je 30 ccm absol. Tetrahydrofuran und Äther fügte man 2.4 mMol *Triphenylbor* in 15 ccm Äther und erhitzte unter Stickstoff 5 Wochen auf 100°. Das abgeschiedene *Betain XII* schmolz aus verd. Äthanol bei 170–172°.

$C_{48}H_{36}AsB$ (698.5) Ber. C 82.53 H 5.19 Gef. C 83.19 H 5.28

Mit Brom: Eine Probe von X in Methylenchlorid wurde mit überschüss. Brom versetzt, das Solvens verjagt und entstandenes *Arsoniumsalz XIII* aus Äthanol umkristallisiert; orange-gelbe Kristalle vom Schmp. 99–102° (Zers.). — Eine Lösung von XIII in siedendem Äthanol vereinigte man mit *Kalignost* in Äthanol. Das ausgefallene *Phenyl-[2'-brom-biphenyl-(2)]-biphenylen-arsoniumtetraphenylborat* schmolz aus verd. Aceton bei 181–183°.

$C_{30}H_{21}AsBr[C_{24}H_{20}B]$ (855.6) Ber. C 75.81 H 4.83 Gef. C 75.75 H 5.12

Mit Quecksilberchlorid: 0.3 g X in Glykoldimethyläther wurden mit überschüss. *Quecksilberchlorid* im gleichen Solvens versetzt, wobei augenblicklich ein käsiger Niederschlag ausfiel, der nach weiterer $HgCl_2$ -Zugabe verschwand. Das anschließend auskristallisierende *Trichloromercurat XIV* (Ausb. 92%) schmolz aus Äthanol bei 210–211° (nach vorhergehendem Sintern ab 160°).

$C_{30}H_{21}AsClHg[HgCl_3]$ (999.5) Ber. C 36.05 H 2.12 Gef. C 36.24 H 2.22

50 mg XIV wurden in 30 ccm warmem Äthanol mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt und die entstandene Lösung eingengt. Das auskristallisierende *Phenyl-biphenyl-(2)-biphenylen-arsoniumtrichloromercurat* schmolz bei 180–181.5°.

$C_{30}H_{22}AsJ[HgCl_3]$ (764.4) Ber. C 47.14 H 2.90 Gef. C 46.97 H 2.81

Zum Vergleich wurde eine Probe *Phenyl-biphenyl-(2)-biphenylen-arsoniumjodid* in HCl-haltigem Methanol mit Perhydrol behandelt, wobei die dunkle Jodfarbe durch Reaktion mit Methanol wieder verschwand. Das jetzt vorliegende *Arsoniumchlorid* wurde nach Einengen der Lösung zur Vertreibung überschüss. Salzsäure mit *Quecksilberchlorid* versetzt, worauf das *Phenyl-biphenyl-(2)-biphenylen-trichloromercurat* vom Schmp. 180–181.5° auskristallisierte (Mischprobe).

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-arsen (VI)

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-arsin: Eine Suspension von 31 mMol *Biphenylenchlorarsin*²³⁾ in 70 ccm absol. Äther wurde mit einer äther. Lösung von 33 mMol *p*-Lithiumdimethylanilin²⁷⁾ bei 0° vereinigt. Nach halbstdg. Rühren hydrolysierte man und erhielt aus der Ätherphase 73% *Dimethylaminophenyl-biphenylen-arsin* vom Schmp. 118.5–120° (aus Äthanol).

C₂₀H₁₈AsN (347.3) Ber. C 69.17 H 5.23 N 4.03 Gef. C 69.05 H 5.38 N 4.02

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-arsin-tosylimin (V): 5 mMol des vorstehenden *Arsins* wurden mit 5 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) in Dioxan 45 Min. gekocht. Das Filtrat wurde eingengt und das ausgefallene *Tosylimin V* aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 243–244.5°.

C₂₇H₂₅AsN₂O₂S (516.5) Ber. C 62.79 H 4.88 N 5.42 Gef. C 62.44 H 4.74 N 5.55

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-arsen (VI): Im Eintopfverfahren wurden 35 mMol [*p*-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-arsin in 350 ccm absol. Dioxan mit 37 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) 2 Stdn. gekocht und bei Raumtemperatur 20 mMol 2,2'-Dilithium-biphenyl in Äther hinzugefügt. Nach 4tägig. Rühren hydrolysierte man, saugte das ausgeschiedene VI ab und vereinigte es mit dem Anteil, der beim Versetzen der Dioxan/Äther-Phase mit dem gleichen Vol. Äthanol ausfiel. Aus Aceton Ausb. 77.5%, Schmp. 235° (Zers.).

C₃₂H₂₆AsN (499.5) Ber. C 76.95 H 5.25 N 2.80 Gef. C 76.85 H 5.38 N 2.81

Umsetzungen des [*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-arsens (VI)

Mit *Methyljodid*: 0.3 g VI in *Methyljodid* bildeten nach 7 Tagen bei Raumtemperatur 97% des *Jodmethylates XIX*.

C₃₃H₂₉AsN₂J (641.4) Ber. C 61.80 H 4.56 J 19.78 N 2.18

Gef. C 59.61 H 4.51 J 19.40 N 2.19

XIX lieferte mit *Kalignost* in Methanol [*p*-Trimethylammonio-phenyl]-bis-biphenylen-arsen-tetraphenylborat, aus verd. Aceton Schmp. 229–230° (Zers.); Ausb. nahezu quantitativ.

C₃₃H₂₉AsN₂JC₂₄H₂₀B (833.8) Ber. C 82.11 H 5.93 N 1.68 Gef. C 81.89 H 6.30 N 1.79

Wurde XIX auf 160° (Badtemperatur) erhitzt, bis das *Methyljodid* entwichen war, so konnte nach Umkristallisation aus Aceton das Ausgangsarsen VI vom Schmp. 234–236° (Mischprobe) zurückgewonnen werden.

Mit *Quecksilberchlorid*: Bei Vereinigung von 0.18 g VI in 40 ccm Glykoldimethyläther mit überschüss. *Quecksilberchlorid* im gleichen Solvens schied sich sofort [*p*-Dimethylamino-phenyl]-[2'-chlormercuri-biphenyl-(2)]-biphenylen-arsoniumtrichloromercurat ab, aus Äthanol Schmp. 239–240° (Zers.).

C₃₂H₂₆AsClHgN₂[HgCl₃] (1042.5) Ber. C 36.87 H 2.51 Gef. C 37.06 H 2.58

Anhang: Bei Zugabe von *Quecksilberchlorid* in Glykoldimethyläther zu 1. *Pentaphenylphosphoran*, 2. *Pentaphenylarsen* und 3. *Pentaphenylantimon* im gleichen Solvens entstanden sofort kristalline Niederschläge von

1. *Tetraphenylphosphoniumtrichloromercurat* vom Schmp. 216–217° (aus Äthanol).

C₂₄H₂₀P₂[HgCl₃] (646.4) Ber. C 44.60 H 3.12 Gef. C 44.82 H 2.93

2. *Tetraphenylarsoniumtrichloromercurat* vom Schmp. 197–199° (aus Äthanol).

C₂₄H₂₀As₂[HgCl₃] (690.3) Ber. C 41.76 H 2.92 Gef. C 41.75 H 2.97

²⁷⁾ H. GILMAN, E. A. ZÖLLNER und W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. 55, 1253 [1933].

3. *Tetraphenylstiboniumtrichloromercurat* vom Schmp. 143.5—145.5° (aus Methanol).

$C_{24}H_{20}Sb]HgCl_3$ (737.2) Ber. C 39.10 H 2.74 Gef. C 39.55 H 2.86

Aus den drei Mutterlaugen wurde jeweilig *Phenylquecksilberchlorid* vom Schmp. 257—259° (Mischprobe) isoliert.

[p-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-[5.6-benzo-biphenylen]-arsen (VII)

Zu 11 mMol *2-Jod-1-[2-jod-phenyl]-naphthalin*¹⁵⁾ in 50 ccm absol. Äther fügte man unter Stickstoff bei 0° 23 mMol *Butyllithium* in 20 ccm Äther und nach 5 Stdn. 10 mMol *Tosylimin V*. Nach 5tägig. Rühren hydrolysierte man und saugte den Niederschlag ab. Nach Extraktion mit 50 ccm warmem Benzol verblieben 0.4 g des Ausgangstosylimins. Die Benzollösung wurde mehrmals unter Zusatz von Aceton eingengt, wobei 60% des *Spiroarsens VII* vom Schmp. 190° auskristallisierten.

$C_{36}H_{28}AsN$ (549.5) Ber. C 78.68 H 5.14 N 2.55 Gef. C 78.48 H 5.47 N 2.73

Umsetzungen des [p-Dimethylamino-phenyl]-biphenylen-[5.6-benzobiphenylen]-arsens (VII)

Mit *Methanol*: Beim Umkristallisieren von VII aus Tetrahydrofuran/Methanol entstand das *Methoxyarsen VIII*, aus Aceton Schmp. 166°.

$C_{37}H_{32}AsNO$ (581.6) Ber. C 76.41 H 5.55 N 2.41 Gef. C 76.31 H 4.82 N 2.55

Mit *Methyljodid*: Nach 2tägig. Stehenlassen von 0.8 g VII in 25 ccm *Methyljodid* zog man das Solvens ab und fällte aus der Lösung des Rückstandes in Methanol mit *Kalignost* das *Bis-tetraphenylborat IXb* (80%), aus Aceton Schmp. 241—243°.

$C_{38}H_{34}AsN]C_{48}H_{40}B_2$ (1218.0) Ber. C 84.80 H 6.12 N 1.15 Gef. C 84.75 H 6.25 N 1.20

B. Thermische Abwandlungen der Pentaarylarzene

Triphenyl-biphenylen-arsen (III): 0.8 g III wurden 5 Min. über den Schmelzpunkt (190°) erhitzt. Das entstandene *Diphenyl-[o-terphenyl-(2)]-arsin (XV)* schmolz aus Äthanol (Aktivkohle) bei 126—128°; Ausb. 30% d. Th.

$C_{30}H_{23}As$ (458.4) Ber. C 78.60 H 5.06 Gef. C 78.39 H 5.31

Mit *Quecksilberchlorid* in Äthanol entstand das Addukt vom Schmp. 226—228° (aus Äthanol).

Vergleichspräparat: 0.2 Mol *Phenyllithium* in 200 ccm absol. Äther und 200 ccm Petroläther (40°) wurden mit 0.1 Mol *Fluorbenzol* bei 0° unter Stickstoff vereinigt. Nach 2 Tagen fügte man bei etwa -10° unter Rühren soviel gepulvertes *Jod* hinzu, bis dessen Lösungsfarbe nicht mehr verschwand (0.13 Mol). Nach der Hydrolyse (unter Zusatz von wenig $NaHSO_3$ zur Entfernung überschüss. Jods) fraktionierte man den Rückstand der Ätherphase; Ausb. 22% (bez. auf *Phenyllithium Jodbenzol* vom Sdp.₁₅ 80°, 26 mMol *Biphenyl* vom Sdp._{1.5} ca. 100° (Mischprobe) und 39 mMol *2-Jod-biphenyl* vom Sdp._{1.5} 120—130°. Der Destillationsrückstand wurde mit Cyclohexan an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert; das Eluierungsprodukt kristallisierte beim Verreiben mit Petroläther und schmolz bei 55—57°; Ausb. 6.7 mMol *2-Jod-o-terphenyl*.

$C_{18}H_{13}J$ (356.2) Ber. C 60.69 H 3.68 J 35.63 Gef. C 60.99 H 3.92 J 35.69

Zu 3.3 mMol des Jodterphenyls in 50 ccm absol. Äther fügte man bei -70° 3.3 mMol *Butyllithium* in 3 ccm Äther und nach 3 Stdn. bei Raumtemperatur unter Eiskühlung portionsweise 3.5 mMol *Diphenylchlorarsin* vom Schmp. 50—52°²⁸⁾. Nach 30 Min. Kochen hydrolysierte man und kristallisierte das aus der Ätherphase resultierende *Diphenyl-[o-terphenyl-(2)]-*

²⁸⁾ F. F. BLICKE und F. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1561 [1929].

arsin (XV) aus Äthanol um; Ausb. 76%, Schmp. 127.5–129°, keine Schmp.-Depression mit dem oben beschriebenen XV.

Phenyl-bis-biphenylen-arsen (X): 0.37 g X wurden 10 Min. auf 250° (Badtemperatur) erhitzt. (BelieB man die Schmelze nur für 2–3 Min. bei 233°, wurde nach Umkristallisation aus Aceton/Äthanol nahezu quantitativ unverändertes X zurückerhalten.) Das entstandene *Phenyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-arsin* (XVIb) schmolz aus Äthanol bei 132.5–133.5°, Reinausb. 46%.

$C_{30}H_{21}As$ (456.4) Ber. C 78.95 H 4.64 Gef. C 78.89 H 4.88

Das *Quecksilberchlorid-Addukt* schmolz bei 311° (aus Äthanol).

Vergleichspräparat: 1 mMol 2.2''-Dijod-o-quaterphenyl vom Schmp. 154°²⁹⁾ in 100 ccm absol. Äther wurde bei 0° mit 2 mMol *Butyllithium* in 2 ccm Äther umgesetzt. Nach 2 Stdn. tropfte man unter Eiskühlung 1 mMol *Phenyldichlorarsin* in 25 ccm absol. Äther zu, zersetzte nach halbstdg. Kochen mit Wasser, nahm den Rückstand der Ätherphase in Äthanol auf und fällte mit *Quecksilberchlorid* das *Phenyl-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-arsin-Addukt*, aus Äthanol Schmp. 310–311° (Misch-Schmp. mit vorstehendem Addukt ohne Depression). — Dessen Lösung in Dimethylformamid/Äthanol wurde mit KOH behandelt, das entstandene *Quecksilberoxyd* abfiltriert und das Filtrat mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt, worauf 26% d. Th. an *Arsin XVIb* auskristallisierten; Schmp. 132–134° (aus Äthanol); Mischprobe.

[o-Terphenyl-(2)]-biphenylen-arsin (XVIa): Eine Lösung von 3.5 mMol 2-Jod-o-terphenyl in 30 ccm absol. Äther wurde bei Raumtemperatur mit 3.5 mMol *Butyllithium* in 3 ccm Äther vereinigt, und nach 2 Stdn. fügte man bei 0° teilweise 3.8 mMol *Biphenylchlorarsin* hinzu. Nach 1stdg. Kochen hydrolysierte man und kristallisierte das aus der Ätherphase resultierende XVIa aus Äthanol um; Nadeln vom Schmp. 185–187°; Ausb. 80% d. Th.

$C_{30}H_{21}As$ (456.4) Ber. C 78.95 H 4.64 Gef. C 78.95 H 4.65

[p-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-arsen (VI): Eine Probe des *Spiroarsens* VI wurde rasch geschmolzen und das entstandene *[p-Dimethylamino-phenyl]-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-arsin* (XVII) aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 223–225°.

Zum identischen *Arsin* XVII gelangte man, als das *Jodmethylat XIX* in einem auf 255° vorgeheizten Bad rasch geschmolzen und anschließend auf 290° erhitzt wurde. Aus Aceton Schmp. 226°, Mischprobe mit der oben erhaltenen Verbindung ohne Depression.

$C_{32}H_{26}AsN$ (499.5) Ber. C 76.95 H 5.25 N 2.80 Gef. C 76.95 H 5.34 N 2.89

Umsetzung von [p-Dimethylamino-phenyl]-[o-quaterphenylen-(2.2'')]-arsin mit Methyljodid: 0.2 g XVII wurden in *Methyljodid* einen Tag stehengelassen. Das abgeschiedene *Bisjodmethylat XVIII* zersetzte sich nach Umkristallisation aus Aceton/Äthanol bei 194–195.5° unter *Methyljodid-Abspaltung*.

$C_{34}H_{32}AsNJ_2$ (783.4) Ber. C 52.13 H 4.12 J 32.40 N 1.79
Gef. C 51.34 H 4.44 J 31.87 N 1.80

Das bei der *Methyljodid-Eliminierung* entstandene *Monojodmethylat* von XVII schmolz nach dem Erstarren scharf bei 246° (Zers.). Das gleiche Produkt konnte aus der *Methyljodid-Mutterlauge* nach Verjagen des Solvens isoliert werden und schmolz aus Aceton bei 245–247° (Zers.).

$C_{33}H_{29}AsNJ$ (641.4) Ber. C 61.80 H 4.56 N 2.18 Gef. C 60.67 H 4.69 N 2.18

²⁹⁾ G. KLAR, Dissertat. Univ. Heidelberg 1963.

Aus einer Lösung des Monojodmethyلات von XVII in Methyljodid bildete sich bei 4stdg. Kochen das *Bis-jodmethylat* XVIII zurück (Mischprobe).

C. Zur Gewinnung optisch aktiver Pentaaryl-arsene

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-arsen-jodmethylat (XIX): Zu einer siedenden Lösung von 1 mMol des *Jodmethylates* XIX in 50 ccm absol. Methanol fügte man 0.62 g von 76-proz. Silber-D-(–)-dibenzoylhydrogentartrat (1 mMol)³⁰⁾, filtrierte vom Silberjodid ab und engte das Filtrat unter tropfenweiser Zugabe von Essigester ein. Das auskristallisierte Hydrogentartrat (0.53 g) schmolz bei 158.5° (Zers.); $[\alpha]_{278}^{25.5}$: –64.5° ($c = 2.3$ in Methanol). Nach 5maligem Umkristallisieren aus Äthanol/Methanol und Essigester/Methanol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 159°. Ausb. 41% d. Th. [*p*-Trimethylammonio-phenyl]-biphenylyl-(2)-biphenylen-arsonium-bis-dibenzoylhydrogentartrat mit 2 Moll. Kristallmethanol.

$C_{33}H_{30}AsN]C_{36}H_{26}O_{16} \cdot 2CH_3OH$ (1294.2) Ber. C 65.89 H 4.99 N 1.08

Gef. C 65.45 H 4.62 N 1.10

Umsetzung mit *Kalignost*: 0.27 g vorstehenden *Hydrogentartrates* wurden in Methanol mit überschüss. *Kalignost* (0.16 g) in Methanol versetzt. Das ausgefallene *Bis-tetraphenylborat* schmolz aus verd. Aceton bei 258–259° (Zers.); Ausb. 98% d. Th.

$C_{33}H_{30}AsN]C_{48}H_{40}B_2$ (1154.0) Ber. C 84.30 H 6.11 N 1.21 Gef. C 84.05 H 6.29 N 1.30

Dasselbe *Bis-tetraphenylborat* wurde erhalten, als man eine Probe des *Jodmethylates* XIX in Methanol unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig 20 Min. kochte und das entstandene Produkt mit *Kalignost* umsetzte; aus verd. Aceton Schmp. 259–260° (Zers.) (Mischprobe).

Synthese und Verhalten der Spiroarsoniumhalogenide XX, XXIII und XXIV

Bis-biphenylen-arsoniumchlorid (XX)

1. Nachdem die lebhaftere Reaktion von 36.5 mMol *o*-Jod-biphenyl in 80 ccm absol. Äther mit überschüss. *Lithium* (geschnitzelt) abgeklungen war, kochte man die Mischung noch 1 Stde., gab zur gekühlten Lösung des *o*-Lithium-biphenyls 35 mMol *Biphenylenchlorarsin*²³⁾ unter Rühren hinzu und kochte nach Beendigung der sehr heftigen Reaktion noch 30 Min. Aus der Ätherphase isolierte man nach der Hydrolyse 69% d. Th. an *Biphenylyl*-(2)-*biphenylen-arsin* vom Schmp. 131–133° (aus Äthanol).

$C_{24}H_{17}As$ (380.3) Ber. C 75.79 H 4.51 Gef. C 75.92 H 4.63

Aus einer Lösung von 2.5 g *Biphenylyl*-(2)-*biphenylen-arsin* in 70 ccm absol. CCl_4 bildete sich nach halbstdg. Einleiten von trockenem *Chlor* eine goldgelbe viskose Fällung, die nach Abziehen des Solvens bei viertelstdg. Erhitzen auf 270° (Badtemperatur) i. Vak. in XX überging. Nach Umlösen aus Acetonitril/Äther schmolz das resultierende Monohydrat von XX bei 318° (Zers.); Ausb. 71% d. Th.

$C_{24}H_{16}As]Cl \cdot H_2O$ (432.8) Ber. C 66.61 H 4.19 Cl 8.19 Gef. C 66.66 H 4.01 Cl 8.24

2. Aus 80 mMol *o*-Jod-biphenyl und 2 g *Magnesium* in 50 ccm absol. Äther bereitete man *Biphenylyl*-(2)-*magnesiumjodid*, das man nach Zugabe von 40 ccm absol. Benzol bei 0° unter Rühren mit 20 mMol *Arsentrioxyd* versetzte. Nach 2tägig. Turbinieren behandelte man die Mischung mit Eiswasser und Essigsäure, kochte den Rückstand der organischen Phase 1 Stde. mit konz. Salzsäure und dekantierte nach Abkühlen von der Salzsäure. Nach Lösen des öligen Rückstandes in Äther, Trocknen und Einengen schieden sich 34% *Bis*-[*biphenylyl*-(2)]-*chlorarsin* vom Schmp. 112–114° ab.

$C_{24}H_{18}AsCl$ (416.8) Ber. C 69.17 H 4.35 Gef. C 69.45 H 4.37

³⁰⁾ C. L. BUTLER und L. H. CRETCHER, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2605 [1933].

4.6 g Bis-[biphenyl-(2)]-chlorarsin in 100 ccm absol. CCl_4 wurden 30 Min. mit trockenem Chlor behandelt, das nach Abziehen des Solvens verbleibende Öl wurde i. Vak. auf 265° (Badtemperatur) erhitzt und das resultierende *XX* aus Acetonitril/Äther umgefällt; Schmp. 317° (Mischprobe).

Umsetzungen des Bis-biphenylen-arsoniumchlorids (XX)

Mit Lithium-bis-biphenylen-borat¹⁴⁾: In Äthanol kristallisierte das gelbliche *Bis-biphenylen-arsonium-bis-biphenylen-borat* vom Zers.-P. $290-291^\circ$ aus.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{As}_2$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{B}$) (694.5) Ber. C 83.01 H 4.64 Gef. C 83.34 H 4.72

Mit Phenyllithium: 2.4 mMol *XX* wurden in 50 ccm absol. Äther mit 4.5 mMol Phenyllithium in Äther umgesetzt, wobei unter vorübergehender Lösung ein Niederschlag ausfiel. Nach mehrstdg. Rühren und nach Hydrolyse saugte man das entstandene *Phenyl-bis-biphenylen-arsen* vom Schmp. $218-222^\circ$ (62% d. Th.) ab; aus Äther Schmp. $228-230^\circ$ (Mischprobe mit X).

Mit *p*-Dimethylamino-phenyllithium: Die Umsetzung wie vorstehend lieferte 63% d. Th. an rohem [*p*-Dimethylamino-phenyl]-bis-biphenylen-arsen, aus Tetrahydrofuran/Methanol Schmp. $231-232^\circ$ (Mischprobe mit VI).

Thermische Isomerisierung: 1.5 g *XX* wurden 5 Min. über den Schmelzpunkt (320°) erhitzt, wobei das Kristallwasser entwich. Das gebildete [*2'*-Chlor-biphenyl-(2)]-biphenylen-arsin (*XXIa*) schmolz aus Äthanol (Aktivkohlezusatz) bei $179-181^\circ$; Rohausb. 64%, Reinausb. 29% d. Th.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{AsCl}$ (414.8) Ber. C 69.50 H 3.83 Gef. C 69.37 H 4.08

Bis-[5.6-benzo-biphenylen]-arsoniumjodid (XXIII)

Zu 0.4 Mol *Tetralon-(1)* in 150 ccm absol. Äther tropfte man bei 0° 0.4 Mol Phenyllithium in Äther und hydrolysierte nach 2 Stdn. Das ölige *1-Hydroxy-1-phenyl-tetralin* der Ätherphase kochte man in 100 ccm Eisessig unter Zusatz von wenig konz. Bromwasserstoffsäure 30 Min., fügte darauf zum entstandenen *1-Phenyl-dialin* 0.4 Mol Brom in Eisessig und erhitzte wiederum zum Sieden. Nach Abziehen des Eisessigs i. Vak. verblieb *2-Brom-1-phenyl-dialin*, aus Methanol Schmp. $58-60^\circ$; Ausb. 65% d. Th. Zur Analyse kristallisierte man eine Probe aus Äthanol um, wobei der Schmp. auf $61-63^\circ$ stieg.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}$ (285.2) Ber. C 67.38 H 4.60 Br 28.02 Gef. C 67.21 H 4.30 Br 28.21

130 mMol *2-Brom-1-phenyl-dialin* wurden in 300 ccm CCl_4 mit 260 mMol *N-Brom-succinimid* 15 Min. gekocht, wobei sich die Lösung vom ausgeschiedenen Brom rotbraun färbte. Nach Filtration vom Succinimid destillierte man das Solvens ab und kristallisierte das *2-Brom-1-phenyl-naphthalin* aus Äthanol um; Schmp. $54-55^\circ$; Ausb. 87% d. Th.

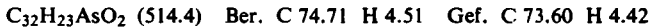
$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Br}$ (283.2) Ber. C 67.86 H 3.92 Br 28.22 Gef. C 68.13 H 3.94 Br 27.89

38.5 mMol *2-Brom-1-phenyl-naphthalin* wurden in 40 ccm absol. Äther mit 1 g *Magnesium* (unter Zusatz von wenig Methyljodid) grignardisiert und 30 Min. gekocht. Nach Verdünnen mit 40 ccm absol. Benzol versetzte man rasch bei 0° mit 1.9 g *Arsentrioxyd* (9.6 mMol) und rührte über Nacht. Nach Zersetzen mit Eiswasser und wenig Essigsäure destillierte man die Solventien der organischen Phase ab und kochte die verbleibende viskose Masse 2 Stdn. mit 200 ccm konz. Salzsäure. Das erstarrende *Bis-[1-phenyl-naphthyl-(2)]-chlorarsin* schmolz aus Äthanol/Aceton (Aktivkohle) bei $193-195^\circ$; Ausb. 95% d. Th.

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{AsCl}$ (516.9) Ber. C 74.36 H 4.29 Gef. C 74.24 H 4.56

Zu einer Lösung von 10 mMol des Chlorarsins in 50 ccm heißem Eisessig fügte man 10 mMol *Perhydrol*, wobei die Lösung zum Sieden kam. Aus der mit 30 ccm Wasser ver-

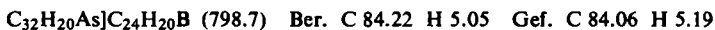
dünnten Lösung kristallisierte die *Arsonsäure XXII* vom Schmp. 276–278° aus; Ausb. 88% d. Th.



9 g der Arsonsäure XXII wurden mit 80 ccm Polyphosphorsäure (aus 60 ccm H_3PO_4 + 90 g P_2O_5) 20 Min. auf 160–200° erhitzt. Das auf Eis gegossene Reaktionsgut ließ man über Nacht stehen, dekantierte vom erstarrten *Bis-[5.6-benzo-biphenylen]-arsoniummetaphosphat* und wusch es mit Wasser. Man kochte es in 1 l Wasser/Methanol (1 : 1) unter Zusatz von wenig Essigsäure und versetzte die Lösung nach Filtration mit *Kaliumjodid*-Lösung. Das ausgeschiedene *Jodid XXIII* wurde aus Wasser umkristallisiert und i. Hochvak. bei 100° getrocknet; Ausb. an der unscharf um 165° schmelzenden Verbindung 46% d. Th.

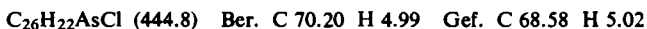


Das mit *Kalignost* erhaltene *Bis-[5.6-benzo-biphenylen]-arsoniumtetraphenylborat* schmolz bei 258–260° (Zers.) (aus Aceton).



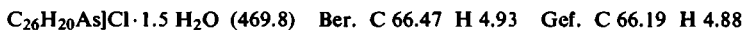
Bis-[4-methyl-biphenylen]-arsoniumchlorid (XXIV)

Aus 33 g *2-Brom-4-methyl-biphenyl*³¹⁾ in 100 ccm absol. Äther wurde mit 3.5 g *Magnesium* (unter Zusatz von 1 ccm Methyljodid) die Grignard-Verbindung bereitet. Nach halbstdg. Kochen gab man 100 ccm Benzol und rasch 7 g *Arsentrioxyd* hinzu. Am andern Morgen wurde die Mischung in 200 ccm konz. Salzsäure gegossen und von den organischen Solventien in der Hitze befreit. Der nach Dekantation der Salzsäure verbliebene viskose Rückstand erstarrte beim Verreiben mit Äthanol. Das entstandene *Bis-[4-methyl-biphenyl-(2)]-chlorarsin* (29%) zeigte den Schmelzpunkt 124–126°, der sich nach Umkristallisieren aus Äthanol auf scharf 126° verbesserte.

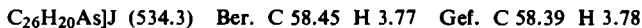


(Der um 1.5% zu tief liegende C-Wert dürfte auf eine Verunreinigung mit dem entsprechenden Bromarsin zurückzuführen sein.)

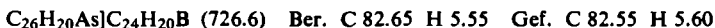
5 g des Chlorarsins wurden in 60 ccm absol. CCl_4 30 Min. mit trockenem *Chlor* behandelt. Nach Abziehen des Solvens erhitzte man den Rückstand auf maximal 230° i. Vak., nahm ihn in Äthanol (unter Zusatz von Aktivkohle) auf und filtrierte dann in 300 ccm Äther unter kräftigem Turbinieren. Ausb. an abgeschiedenem XXIV 67% d. Th., Schmp. 272–273°. Die aus Methanol/Äther umgelösten Nadeln schmolzen bei 275–276° (Zers.).



Jodid zu XXIV: Schmp. 277–278° (Zers.) (aus Wasser).



Tetraphenylborat zu XXIV: Schmp. 283–285° (Zers.) (aus Aceton/Methanol).



Umsetzung von Bis-[4-methyl-biphenylen]-arsoniumjodid mit Phenyllithium: Eine Suspension von 1.9 mMol *racem. Spirojodid* wurde in 20 ccm absol. Äther mit 3.5 mMol *Phenyllithium* in Äther umgesetzt, wobei das Jodid unter Sieden des Solvens verschwand. Nach 1 Stde. hydrolysierte man und zog den Äther der organischen Phase ab. Das beim Verreiben des Rückstandes mit Cyclohexan erstarrende *Phenyl-bis-[4-methyl-biphenylen]-arsen* (XXV)

³¹⁾ M. GOMBERG und J. C. PERNERT, J. Amer. chem. Soc. 48, 1380 [1926].

schmolz bei 115–120° unter Aufblähen; Ausb. 83% d. Th., aus Cyclohexan Schmp. 125 bis 127° (unter Aufblähen).



Eine aus Äther umkristallisierte Probe schmolz lösungsmittelfrei bei 193–194° (Zers.) und ließ sich in Cyclohexan wieder zur solvenshaltigen Form vom Schmp. 125–127° zurückverwandeln (Mischprobe).

Optisch aktives Bis-[4-methyl-biphenylen]-arsonium-Salz

4.3 mMol *Spirochlorid XXIV* wurden in 100 ccm Methanol mit 2.2 g 90-proz. Silber-D-(–)-dibenzoylhydrogentartrat (4.35 mMol) 15 Min. gekocht. Nach Filtration vom Silberchlorid zog man das Solvens ab und kristallisierte das *Bis-[4-methyl-biphenylen]-arsonium-D-(–)-dibenzoylhydrogentartrat* aus Aceton um; Ausb. 81% d. Th.; Schmp. 120–125° (Zers.); $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -125° ($c = 2.2$ in Methanol). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton Schmp. 135° (Zers.); $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -135° ($c = 2.08$ in Methanol). – Das in Methanol mit *Kalignost* gefällte *Tetraphenylborat* zeigte nach 3maligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Methanol den Drehwert $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -2.5 ($c = 5.73$ in Dimethylformamid). – Die acetonischen Mutterlaugen wurden solange eingengt, bis keine kristallinen Anteile mehr ausfielen. Der viskose Rückstand wurde in Methanol mit *Kalignost* gefällt und ergab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Methanol einen Drehwert $[\alpha]_{436}^{26.5}$: $+2.2^\circ$ ($c = 3.2$ in Dimethylformamid).

Weitere Anreicherung an optisch aktivem Bis-[4-methyl-biphenylen]-arsonium-D-(–)-dibenzoylhydrogentartrat

Das wie oben aus 24 mMol *Spirojodid* erhaltene viskose *Arsoniumhydrogentartrat* wurde aus Aceton/Methanol (2:1) fraktioniert umkristallisiert. Die erste Fraktion hatte eine spezif. Rotation von $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -145° ; die nachfolgenden Fraktionen, deren Drehwerte kontinuierlich abfielen, wurden sofort umkristallisiert, bis sie ebenfalls $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -145° zeigten. Die Mutterlaugen wurden soweit eingengt, bis die resultierenden Fraktionen einen Drehwert unter $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -137° hatten (die noch weniger drehenden Fraktionen wurden verworfen).

Schließlich wurden alle Fraktionen mit $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -145° vereinigt und noch 2 mal aus Aceton/Methanol umkristallisiert, wobei der Drehwert $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -150° erreicht wurde. Ausb. 9.3% vom Schmp. 146–147° (Zers.).

Nun löste man dieses Endkristallinat in Methylenchlorid, das 3% Methanol enthielt, und chromatographierte mit diesem Solvens an 100 g neutralem Aluminiumoxyd, wobei 9.2% (–)-*Bis-[4-methyl-biphenylen]-arsoniumchlorid* resultierten. Das in siedendem Wasser gelöste Chlorid wurde nach Filtration mit Natriumjodid in das zugehörige *Spirojodid* übergeführt, das nach Umkristallisation aus Wasser und wenig Methanol den Zers.-P. 277–278° und den Drehwert $[\alpha]_{436}^{26.5}$: -14.5° ($c = 4.1$ in Methanol) zeigte.



Die oben gesammelten Mutterlaugen der kristallinen Hydrogentartrat-Fractionen wurden soweit eingengt, bis sich keine Kristalle mehr abschieden. Der verbleibende viskose Rückstand wurde wie oben in Methylenchlorid unter Zusatz von 2% Methanol an neutralem Aluminiumoxyd (100 g) chromatographiert und das dabei eluierte (+)-*Spiroarsoniumchlorid* mit Natriumjodid in das zugehörige *Jodid* mit dem Drehwert $+5^\circ$ übergeführt; Ausb. 3.7 mMol. Dieses wurde mit dem halben (!) Äquiv. Silber-D-(–)-dibenzoylhydrogentartrat (1.8 mMol) in Methanol umgesetzt, das entstandene Salzgemisch nach Filtration des Silberjodids i. Vak. vom Solvens befreit und in Aceton/Methanol (2:1) aufgenommen. Nach

Eindunsten bei Raumtemperatur, bis keine Kristalle mehr ausfielen, wurde die verbleibende Lösung mit heißem Wasser vereinigt und von geringer Menge an Niederschlag abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrates zeigte das auskristallisierte Arsoniumjodid den Drehwert $[\alpha]_{436}^{26.5}$: $+8^\circ$. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser wurde die spezif. Rotation $[\alpha]_{436}^{26.5}$: $+15^\circ$ ($c = 2.5$ in Methanol) erreicht; Ausb. 3.5% d. Th.

$C_{26}H_{20}AsJ$ (534.3) Ber. C 58.45 H 3.77 Gef. C 57.91 H 3.68

Umsetzung der optisch aktiven Spiroarsoniumjodide mit Phenyllithium: 0.43 mMol (+)-Jodid in 50 ccm absol. Äther wurden unter Stickstoff mit 1 mMol Phenyllithium vereinigt, wonach innerhalb von 15 Min. eine Lösung entstand. Nach 1 Stde. hydrolysierte man die Mischung bei 0° , trocknete die Ätherphase und engte sie bei Raumtemperatur bis auf 20 ccm ein. Im Polarimeter erwies sich die Lösung als optisch inaktiv.

Das aus Cyclohexan umkristallisierte *racemische Pentaarylarsen XXV* schmolz bei 123 bis 125° (Mischprobe). Zur Analyse gelangte das aus Äther umkristallisierte solvensfreie Pentaarylarsen vom Schmp. $191-193^\circ$.

$C_{32}H_{25}As$ (484.5) Ber. C 79.34 H 5.20 Gef. C 79.03 H 5.23

Die analoge Umsetzung von 1.05 mMol (-)-Jodid mit 1.6 mMol Phenyllithium in 40 ccm absol. Äther ergab bei direkter Untersuchung der eingeengten Lösung im Polarimeter ebenfalls keine Drehung. Das *racemische Pentaarylarsen XXV* schmolz aus Äther bei $191-193^\circ$ (Mischprobe).
