

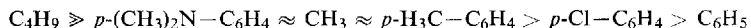
Dieter Hellwinkel und Gerhard Kiltbau

Elektrophile und nucleophile Substitutionsreaktionen an Verbindungen des pentakoordinierten Arsens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 11. Juli 1967)

Bei der Umsetzung von Bis-[2.2'-biphenylen]-arsoniumjodid (1) mit Lithium-alkylen oder Alkyl-magnesiumhalogeniden erhält man stabile Alkyl-bis-[2.2'-biphenylen]-arsene, die, mit Ausnahme der Methyl-Verbindung 3, bei der Thermolyse unter Olefin-Eliminierung in das 2.2'-Biphenylen-[biphenyl-(2)]-arsin (22) zerfallen. Reaktionen der gleichen Alkyl-Derivate mit elektrophilen Agenzien führen stets zur Aufspaltung eines Biphenylen-Ringes unter Bildung von Alkyl-2.2'-biphenylen-biphenyl-(2)-arsonium-Salzen. Bei den Umsetzungen mit lithiumorganischen Reagenzien wird dagegen immer der Alkyl-Rest, oder, im Falle gleichartiger Aryl-Derivate, der Aryl-Rest nucleophil verdrängt. Hierbei läßt sich die folgende Haftfestigkeitsreihe für die verschiedenen Reste R aufstellen:



Das unterschiedliche Verhalten gegenüber elektrophilen und nucleophilen Agenzien wird damit erklärt, daß die elektrophile Attacke irreversibel am gespannten Ringsystem erfolgt, während der nucleophile Angriff reversibel direkt am Zentralatom unter Ausbildung hexakoordinierter Übergangszustände oder Zwischenverbindungen stattfindet, wobei das spirocyclische Gerüst unverändert bleibt.

Organische Derivate des pentakoordinierten Arsens mit nur aromatischen Liganden lassen sich in nahezu beliebigen Beständigkeitsgraden synthetisieren.

So sind Pentaphenyl-arsen¹⁾, Penta-*p*-tolyl-arsen²⁾ und Pentakis-[*p*-chlor-phenyl]-arsen nur bis zu Temperaturen von etwa 140–150° stabil, während die spirocyclischen Verbindungen vom Typ des Phenyl-bis-[2.2'-biphenylen]-arsens (5) in der Regel noch Temperaturen um 230° aushalten, bevor sie sich zu neungliedrigen Cyclo-arsinen umlagern³⁾.

Von den Alkyl-Derivaten des fünffach ligierten Arsens ist bisher lediglich das wenig beständige Pentamethyl-arsen⁴⁾ nachgewiesen worden; Versuche, die formal zur Bildung des Methyl-tetraphenyl-arsens hätten führen können, lieferten stets Arsonium-Ylide^{5–7)}.

1) G. Wittig und K. Clauss, Liebigs Ann. Chem. **577**, 26 (1952).

2) D. Hellwinkel, Angew. Chem. **78**, 749 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 725 (1966).

3) G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. **97**, 769 (1964).

4) G. Wittig und K. Torsell, Acta chem. scand. **7**, 1293 (1953).

5) G. Wittig und M. C. Henry, J. Amer. chem. Soc. **82**, 563 (1960).

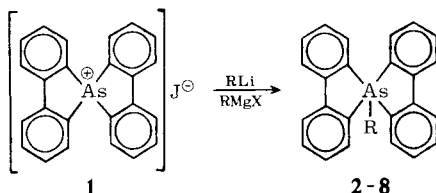
6) S. O. Grim und D. Seyferth, Chem. and Ind. **1959**, 849.

7) D. Seyferth und H. M. Cohen, J. inorg. nuclear Chem. **20**, 73 (1961).

Die Regel, daß alle Verbindungen des höherkoordinierten Arsens^{3,8)}, Phosphors^{9,10)}, Selens¹¹⁾, Tellurs¹²⁾ und Jods¹³⁾ durch Einführung der zweizähligen 2,2'-Biphenylylen-Gruppe¹⁴⁾ an Stelle je zweier monovalenter Phenyl-Gruppen stabilisiert werden, ließ das Bis-[2,2'-biphenylylen]-arsoniumjodid³⁾ zur idealen Ausgangsverbindung werden für Untersuchungen, die auf die Darstellung stabiler Monoalkyl-tetraarylarzene gerichtet waren.

Synthesen von Alkyl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsenen

Setzte man das Spiro-arsoniumsalz **1** mit Äthyl-, Methyl- oder Butyllithium in ätherischer Suspension um, so erhielt man die unbegrenzt haltbaren Äthyl-, Methyl- oder Butyl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsene (**2**, **3** und **4**). Analysen, IR-Spektren, auf unabhängigen Wegen synthetisierte Vergleichspräparate und Abbaureaktionen sicherten die Konstitutionen der neuen Arsen-Verbindungen, die auch mit Alkyl-Grignard-Reagenzien in guten Ausbeuten erhältlich waren.



In Tab. 1 sind neben den Alkyl-Verbindungen auch noch einige neu synthetisierte Aryl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsene aufgeführt, die für die unten zu behandelnden Austauschexperimente benötigt wurden.

Tab. 1. Ausbeuten und Eigenschaften von Alkyl- und Aryl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsenen

Verbindung	R	% Ausb.		umkrist. aus	Zers.-P. *)
		Li-org. Methode	Grignard-Methode		
2	C ₂ H ₅	91	78	Aceton	173—174°
3	CH ₃	89	84	Petroläther	215—216°
4	C ₄ H ₉	94	85	Aceton	166—167°
5	C ₆ H ₅	88	83	Essigester	233—235°
6	<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄	79	—	Cyclohexan	196—197°
7	<i>p</i> -H ₃ C—C ₆ H ₄	83	—	Aceton	211—212°
8	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	82	—	THF/Methanol	234—236°

*) Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte von Pentaorganyl-arsenen sind generell sehr von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig.

8) D. Hellwinkel und G. Kiltbau, Liebigs Ann. Chem. **705**, 66 (1967).

9) G. Wittig und E. Kochendörfer, Chem. Ber. **97**, 741 (1964); G. Wittig und A. Maercker, ebenda **97**, 747 (1964).

10) D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965).

11) D. Hellwinkel und G. Fahrbach, in Vorbereitung.

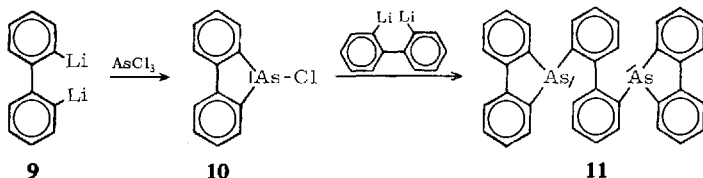
12) D. Hellwinkel und G. Fahrbach, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1823.

13) K. Clauss, Chem. Ber. **88**, 268 (1955).

14) Zur Nomenklatur: vgl. Internat. Union Pure Appl. Chemistry, Nomenclature of Organic Chemistry, Section C, S. 54, Rule C 71.2, Butterworths, London 1965.

Da man Aryl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsene früher nach der Tosylimin-Methode dargestellt hatte³⁾, wurde untersucht, ob dieser Weg auch für die entsprechenden Alkyl-Verbindungen gangbar war. Das als Ausgangsprodukt dazu benötigte *Chlor-2,2'-biphenylylen-arsin* (**10**) war nach den bekannten Verfahren¹⁵⁻¹⁷⁾ nur in schlechten Ausbeuten und unter großem Aufwand zugänglich; so galt es zunächst, eine brauchbarere Synthese hierfür zu entwickeln.

Versuche, das Chlorarsin **10** auf metallorganischer Basis zu präparieren, begannen mit der Umsetzung von Arsenrichlorid und 2,2'-Dilithium-biphenyl (**9**) im Verhältnis $\sim 1:1$. Das gewünschte Arsin **10** entstand zwar mit 12% Ausbeute; zum größten Teil (76%) hatte sich jedoch ein bei 288–290° schmelzendes höheres Kondensationsprodukt, das 2,2'-Bis-[2,2'-biphenylylen-arsino]-biphenyl (**11**), gebildet. Wählte man für die gleiche Umsetzung das Verhältnis Arsenrichlorid zur metallorganischen Verbindung wie 2:3, so resultierte **11** in 86proz. Ausbeute. Ein Vergleichspräparat wurde aus unabhängig gewonnenem **10**¹⁵⁻¹⁷⁾ mit Dilithium-biphenyl erhalten.



Da das lithiumorganische Reagenz offensichtlich zu reaktiv war, um ein quantitatives Abfangen des primär gebildeten Chlorarsins zuzulassen, wurde eine weniger aggressive metallorganische Verbindung eingesetzt.

Die Einwirkung von wasserfreiem *Cadmiumjodid* auf ätherische 2,2'-Dilithiumbiphenyl-Lösung führte zu einem farblosen Niederschlag, der unter Stickstoff abgesaugt und solange mit absolutem Äther gewaschen wurde, bis keine Jodid-Ionen mehr nachzuweisen waren. Nach dem Trocknen lag ein farbloses Pulver vor, das an der Luft *nur langsam* zu Biphenyl hydrolysierte. Das so gewonnene Cadmium-Präparat **12**¹⁸⁾ gab mit Arsenrichlorid in Äther in 82proz. Ausbeute das erwünschte Chlor-2,2'-biphenylylen-arsin (**10**). Aus einem nicht jodidfrei gewaschenen Produkt erhielt man in ähnlich guter Ausbeute Jod-2,2'-biphenylylen-arsin (**10a**).

Beide Halogenide reagierten glatt mit Methyl- und Butyllithium zu den entsprechenden Alkyl-2,2'-biphenylylen-arsinen (**13**, **14**).

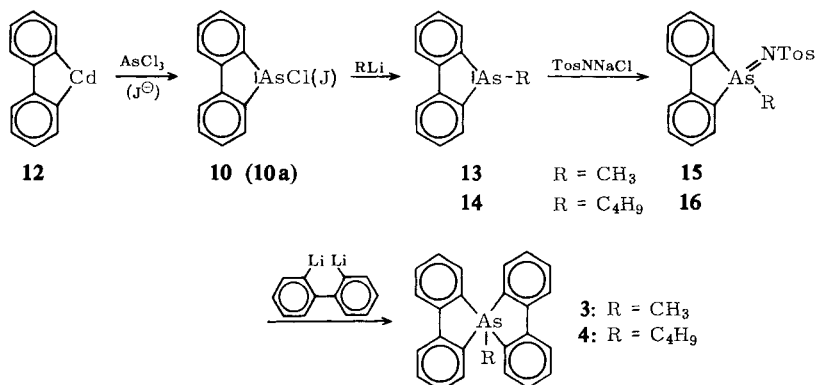
Zur Darstellung der Derivate mit fünfbindigem Arsen kochte man **13** und **14** mit wasserfreiem Chloramin T in Tetrahydrofuran, wobei unter NaCl-Abscheidung die nicht isolierten Tosylimine **15** und **16** entstanden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fügte man eine ätherische Lösung von Dilithium-biphenyl zu, rührte zwei Tage und erhielt dann in guten Ausbeuten die *Alkyl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsene*, die identisch mit den nach der Spirosalz-Methode erhaltenen Substanzen waren.

¹⁵⁾ I. G. M. Campbell und R. C. Poller, J. chem. Soc. [London] 1956, 1195.

¹⁶⁾ B. N. Feitelson und V. Petrow, J. chem. Soc. [London] 1951, 2279.

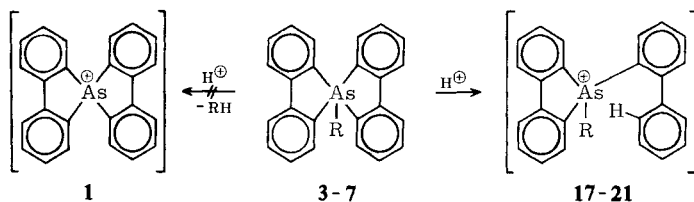
¹⁷⁾ R. J. Garascia und I. V. Mattei, J. Amer. chem. Soc. 75, 4589 (1953).

¹⁸⁾ Über die Struktur der Cadmium-Verbindung können zur Zeit noch keine Aussagen gemacht werden. Der Einfachheit halber wird sie als 2,2'-Biphenylylen-cadmium formuliert. (Vgl. die Untersuchungen über die analoge Quecksilber-Verbindung: G. Wittig und W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 (1954); G. Wittig und G. Lehmann, ebenda 90, 875 (1957).)



Eigenschaften der neuen Pentaorganyl-arsene

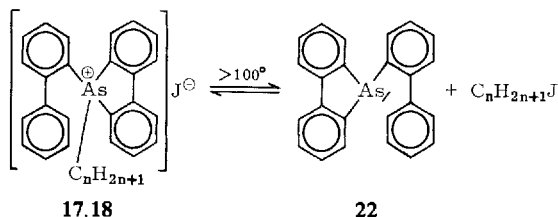
In ihrem Verhalten gegenüber elektrophilen Reagenzien schließen sich die neu synthetisierten Arsen-Verbindungen eng an die schon länger bekannten³⁾ an. So konnte bei der Umsetzung mit wäßriger Salzsäure in keinem Fall die Abspaltung des einzelnen Restes R beobachtet werden. Sowohl die Aryl- als auch die Alkyl-bis-[2.2'-biphenylen]-arsene reagieren stets unter Aufspaltung eines Ringes zu Aryl- bzw. Alkyl-[2.2'-biphenylen]-biphenyl-(2)-arsonium-Salzen **17–21**, wie Tab. 2 zeigt.



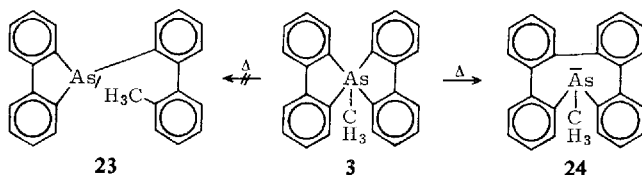
Tab. 2. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Spaltprodukte von Alkyl- bzw. Aryl-bis-[2.2'-biphenylen]-arsenen

Arsoniumsalz	R	% Ausb.	Schmp.
17	CH ₃	80	139–141°
18	C ₄ H ₉	72	107–108°
19	C ₆ H ₅	71	264–267°
20	<i>p</i> -Cl–C ₆ H ₄	63	207–208° ³⁾
21	<i>p</i> -H ₃ C–C ₆ H ₄	64	210–212°

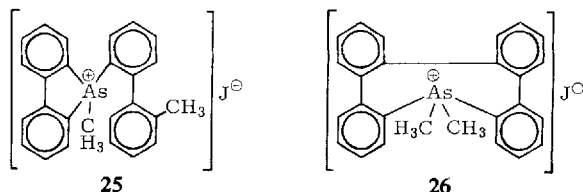
Die Alkyl-arsonium-Salze (**17, 18**) verlieren bereits bei der Temperatur des siedenden Wassers, leichter am Schmelzpunkt, ein Molekül Alkyljodid und gehen in das 2.2'-Biphenylen-biphenyl-(2)-arsin (**22**) über, das beim Behandeln mit überschüssigem Alkyljodid wieder die Salze **17, 18** zurückbildet.



Wie alle Pentaaryl-arsene erleiden auch die Alkyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsene (2, 3, 4) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt charakteristische Veränderungen^{1,3)}. Beim Erwärmen von Methyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (3) unter Stickstoff auf etwa 250° bildete sich eine geringe Menge 2.2'-Biphenylylen-biphenylyl-(2)-arsin (22) als farbloses Sublimat. Das aus Äther umkristallisierte Hauptprodukt (94%) vom Schmp. 145–146° zeigte zwar die Analysenwerte der Ausgangssubstanz, sonst aber alle Eigenschaften eines Arsins. Von den zwei Konstitutionsmöglichkeiten 23 und 24



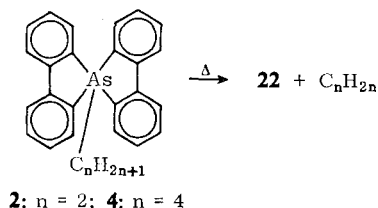
entschied das NMR-Spektrum für den Vorschlag 24¹⁹⁾: Das aus 24 mit Methyljodid erhaltliche Arsoniumjodid 26¹⁹⁾ liefert ein einziges Signal im Aliphatenbereich, womit das dem Arsin 23 zugeordnete Arsoniumsalz 25 ausgeschlossen ist, da hier zwei konstitutionell verschiedene Methyl-Gruppen zwei sehr unterschiedliche Resonanzsignale bedingen müssten.



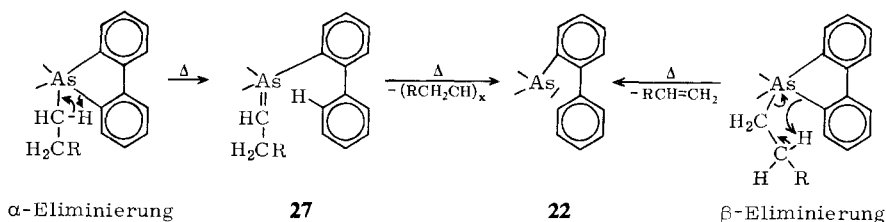
Allerdings sollten auf Grund der unsymmetrischen Struktur dieses Arsoniumsalzes auch die beiden am Arsen befindlichen Methyl-Gruppen etwas verschiedenen Abschirmungen unterliegen. Es scheint aber so, als ob die Resonanzsignale der As-Methyl-Gruppen hier zufällig zusammenfielen.

Einen anderen Verlauf nahmen die Thermolysen des Äthyl- und des Butyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsens (2, 4). Beide Verbindungen zersetzten sich nämlich unter Gasentwicklung zu 22. In den Gasen war gaschromatographisch Äthylen bzw. ein Buten-Gemisch nachweisbar.

¹⁹⁾ Die hier gezeigten Projektionsformeln 24 und 26 beinhalten eine sehr große Vereinfachung, da die betreffenden Moleküle in Wirklichkeit eine stark unsymmetrische räumliche Struktur aufweisen, wie man mit Kalottenmodellen zeigen kann.



Ob hier α - oder β -Eliminierung stattfindet, wird gegenwärtig untersucht. Die Tatsache, daß das nur α -Wasserstoffe enthaltende Methyl-bis-[2.2'-biphenylen]-arsen (**3**) nur zu 1% der Eliminierungsreaktion unterliegt, spricht allerdings sehr für eine β -Eliminierung. Ferner



sollten bei einer α -Eliminierung, die formal über Arsen-Ylide **27** verlaufen müßte, dimere oder polymere Folgeprodukte des Alkylidenfragments unter den Reaktionsprodukten auftreten, was nicht beobachtet wurde. Auch die Massenspektren der Alkyl-Derivate **2**, **3**, die mit gewissen Einschränkungen den Thermolysen zur Seite gestellt werden können, lassen, unter anderen, die gleichen Spaltprozesse erkennen. Außer den Molekülpeaks bei m/e 394 für die Methyl- und bei m/e 408 für die Äthyl-Verbindung, tritt in beiden Spektren mit großer Intensität die dem 2.2'-Biphenylylen-biphenyl-(2)-arsin (**22**) entsprechende Massenzahl bei m/e 380 auf²⁰⁾.

Austauschversuche^{21, 21 a)}

Kürzlich wurde gezeigt⁸⁾, daß wie der Phosphor¹⁰⁾ und das Antimon²²⁾ auch das Arsen sechs Kohlenwasserstoffreste um sich gruppieren kann, wenn gewisse strukturelle Vorbedingungen gewährleistet sind. Hinweise hierfür lagen schon früher vor. So wurde das Verschwinden der optischen Aktivität bei der Umsetzung eines optisch aktiven Spiro-arsoniumsalzes mit Phenyllithium auf das Mitwirken einer at-komplexartigen Zwischenstufe zurückgeführt³⁾. Auch *Horner* hat für die Racemisierung eines optisch aktiven Arsoniumsalzes das Auftreten eines hexakoordinierten Intermediärproduktes diskutiert²³⁾.

Wie würden sich die hier behandelten Aryl- bzw. Alkyl-bis-[2.2'-biphenylen]-arsene unter den Bedingungen einer Höherkoordinierung verhalten?

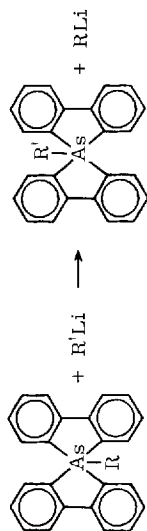
²⁰⁾ Einzelheiten der sehr komplexen Massenspektren werden im Verein mit den Daten entsprechender Phosphor-, Antimon- und Wismut-Derivate in einer gesonderten Arbeit behandelt.

²¹⁾ Kurzmittel.: *D. Hellwinkel* und *G. Kiltbau*, *Angew. Chem.* **78**, 1018 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 969 (1966).

^{21a)} Vgl. dazu auch: *M. Schlosser*, *T. Kadibelban* und *G. Steinhoff*, *Angew. Chem.* **78**, 1018 (1966); *T. Kadibelban*, Diplomarb., Univ. Heidelberg 1965.

²²⁾ *G. Wittig* und *K. Clauss*, *Liebigs Ann. Chem.* **577**, 36 (1952).

²³⁾ *L. Horner* und *W. Hofer*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 4091.



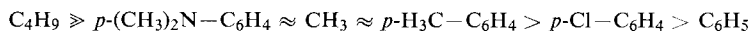
Tab. 3. Ergebnisse der Austauschexperimente

R'	R = C ₆ H ₅ (4)		R = CH ₃ (3)		R = p-H ₃ C-C ₆ H ₄ (7)		R = p-Cl-C ₆ H ₄ (6)		R = p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ (8)		R = C ₆ H ₅ (5)	
	Aus- %	Aus- gangs- %	Aus- %	Aus- gangs- %	Aus- %	Aus- gangs- %	Aus- %	Aus- gangs- %	Aus- %	Aus- gangs- %	Aus- %	Aus- gangs- %
	R' : R		R' : R		R' : R		R' : R		R' : R		R' : R	
	tausch- gangs- prod.		tausch- gangs- prod.		tausch- gangs- prod.		tausch- gangs- prod.		tausch- gangs- prod.		tausch- gangs- prod.	
C ₆ H ₅	10:1	89	1:1	96	1:1	52	38	1:1	51	40	1:1	97
	10:1	---	1:1	---	2:1	96	---	2:1	96	---	5:1	42
CH ₃	10:1	---	10:1	---	1:1	~5	~86	1:1	10	82	1:1	95
	10:1	---	10:1	---	5:1	95	---	5:1	95	---	5:1	76
p-H ₃ C-C ₆ H ₄	10:1	---	1:1	---	10:1	---	90	5:1	13	80	5:1	77
	10:1	---	4:1	92	10:1	---	90	10:1	96	---	10:1	85
p-Cl-C ₆ H ₄	10:1	---	10:1	---	8:1	---	90	10:1	---	90	5:1	22
	10:1	---	10:1	97	10:1	90	6	10:1	30	67	10:1	80
p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	10:1	---	10:1	---	10:1	---	92	4:1	90	7	1:1	unreines Gemisch
	10:1	---	10:1	---	10:1	---	93	10:1	90	7	3:1	95

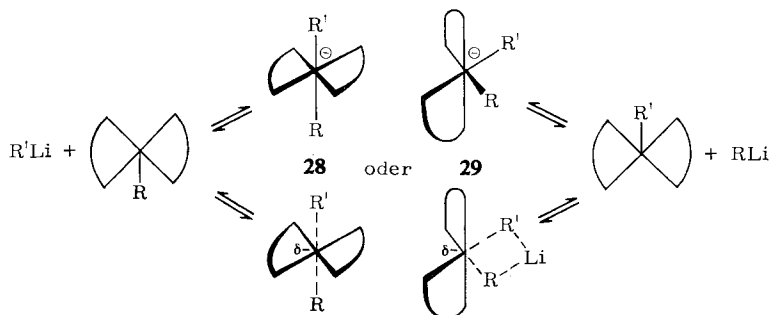
Bei der Einwirkung von Butyllithium auf eine ätherische Suspension von Methylbis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (3) erhielt man zunächst eine völlig klare Lösung, aus der sich alsbald ein farbloser Niederschlag abzuscheiden begann. Nach ca. 15 stdg. Rühren isolierte man 96% Butyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (4), identifiziert durch Mischprobe und IR-Spektrenvergleich. Um den Anwendungsbereich dieser Austauschreaktion kennen zu lernen, führte man eine Vielzahl gleichartiger Umsetzungen mit mannigfaltigen Kombinationen von pentakoordinierten Spiro-arsenen und metallorganischen Reagenzien durch (Tab. 3). Hierbei wurde das Verhältnis von metallorganischem Reagenz zu Arsen-Verbindung solange erhöht, bis vollständiger Austausch zu beobachten war. Unter diesen Bedingungen trat stets innerhalb kurzer Zeit völlige Lösung des Ausgangsproduktes ein, wonach dann das Endprodukt allmählich auskristallisierte.

Hydrolysierte man die primär entstandenen klaren Lösungen direkt, so erhielt man, wie beispielsweise bei der Reaktion von Phenyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (5) mit Butyllithium oder *p*-Tolylolithium, in bis zu 95proz. Ausbeuten Gemische, in denen die *Austauschprodukte* bereits bei weitem überwogen. Die Austauschprozesse müssen demnach sehr rasch, mit Halbwertszeiten von *wenigen Minuten*, ablaufen. Irgendwelche Zwischenprodukte konnten bisher nicht gefaßt werden.

Aus Tab. 3 ergibt sich eine Haftfestigkeitsreihe für die verschiedenen Reste R bzw. R' am Bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen-Gerüst, worin der *Butyl-Rest* — der sich überhaupt nicht verdrängen läßt — und der *Phenyl-Rest* — der sehr leicht ausgetauscht wird — die Extrempositionen einnehmen.



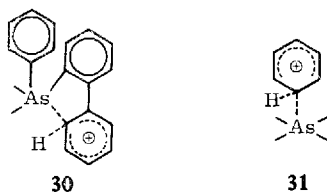
Die Austauschprozesse, die in den meisten Fällen umkehrbar sind, lassen sich mit dem Auftreten hexakoordinierter Intermediärstadien **28** oder **29** vereinbaren. Ob es sich hierbei um *echte Zwischenverbindungen* — at-Komplexe (obere Reihe) — oder um *Übergangszustände* vom S_N2-Typ handelt (untere Reihe), kann an Hand des vorliegenden Materials nicht entschieden werden, wenn auch die Tatsache der Existenz stabiler Hexaaryl-at-Komplexe des Arsens⁸⁾ mehr für die erstere Anschauung spricht.



Mittels nucleophiler Attacken sind also bei Spiro-arsenen der Koordinationszahl 5 mit Ausnahme der Butyl-Gruppe die einwertigen Reste R durch beliebige Kohlenwasserstoffreste R' ersetzbar. Elektrophile Angriffe führen dagegen immer zur Aufspaltung einer 2.2'-Biphenylylen-Gruppe (s. S. 124). Nimmt man an, daß die ausschließliche

Spaltung des heterocyclischen Systems im sauren Medium durch Ringspannung⁸⁾ bedingt ist, so bleibt zu erklären, warum bei den Reaktionen mit nucleophilen Reagenzien keine Folgeprodukte auftreten, die auf Ringspaltung zurückzuführen sind.

Ein grundlegender Unterschied zwischen den beiden Reaktionsmöglichkeiten liegt darin, daß der *nucleophile* Angriff am Zentralatom — unter Ausbildung höherer Koordinationsstufen — stattfindet, während die *elektrophile* Attacke auf eine der Arsen-Kohlenstoff-Bindungen gerichtet ist und wahrscheinlich von den Phenyl-Gruppen her eingeleitet wird²⁴⁾. Die *irreversible* Spaltung durch ein Elektrophil wird *kinetisch* gesteuert sein, so daß die Richtung, in der die Reaktion abläuft, durch kleine Energieunterschiede in den entsprechenden Übergangszuständen bestimmt wird. Da nun ein Übergangszustand vom Typ **30** wegen der Ringspannung⁸⁾ im Arsa-fluoren-System sicherlich energetisch tiefer liegt als ein Übergangszustand **31**, ist zu verstehen, daß alle elektrophilen Reaktionen an diesen Systemen unter Ringspaltung ablaufen müssen²⁵⁾.

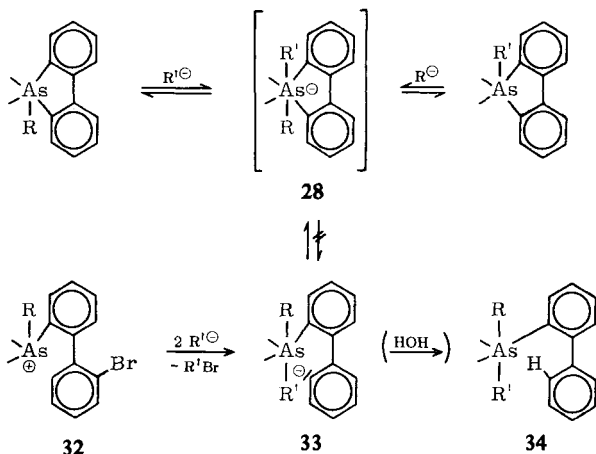


Bei den *nucleophilen Austauschprozessen* sollten unabhängig davon, ob S_N2 -Übergangszustände oder at-Komplexe vorliegen, auch Dissoziationen in das Pentaaryl-arsen **33** möglich sein, bei dem eine der *Ringvalenzen* anionisch gelöst ist. Nach der Hydrolyse müßten dann aber zusätzlich Produkte vom Typ **34** aufzufinden sein, was bei keiner der bisher durchgeführten Austauschreaktionen der Fall war. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß die anionisierte Biphenyl-Gruppe in **33** über ihren zweiten Phenyl-Rest stets direkt an das Zentralatom gebunden bleibt, so daß ihre effektive Konzentration in unmittelbarer Nähe des Zentralatoms zwangsläufig um Größenordnungen höher liegt^{21a)} als die der Anionen R^\ominus und R'^\ominus , oder anders ausgedrückt: das anionische Kohlenstoffatom der Biphenyl-Gruppe kann unter diesen Bedingungen niemals aus dem Überlappungsbereich des zentralen Oktaederorbitals entweichen. Dann muß aber das Gleichgewicht $28 \rightleftharpoons 33$ als praktisch nichtexistent angesehen werden, so daß in der Gesamtbilanz der Austauschreaktionen nur Auswirkungen der beiden oberen Gleichgewichte in Erscheinung treten können²⁶⁾.

²⁴⁾ Vgl. dazu die Spaltungen von anderen metallorganischen Verbindungen mit Elektrophilen, R. O. C. Norman und R. Taylor: Electrophilic Substitution in benzenoid Compounds, S. 225ff., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1965.

²⁵⁾ Da noch keine kinetischen Untersuchungen hierzu vorliegen, wurde der im allgemeinen als zweistufig²⁴⁾ angesehene Spaltvorgang vereinfachend als Synchronprozeß formuliert.

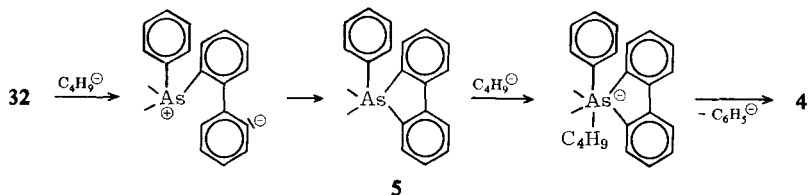
²⁶⁾ In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß Phenyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-antimon bei der Reaktion mit überschüssigem Butyllithium seiner gesamten Aryl-Reste in Form von Phenyllithium bzw. Dilithium-biphenyl verlustig geht. Hier sind die Ringspannungen offensichtlich bereits so bedeutend, daß jeder Angriff auf das Zentralatom sofort zum Aufplatzen der Ringsysteme und damit letztlich zu deren vollständiger Verdrängung führt (D. Hellwinkel und M. Bach, unveröffentlicht).



Zur Bekräftigung dieser Annahme wurde durch Reaktion von *Phenyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen* (5) mit Brom in Methylchlorid das *Phenyl-2.2'-biphenylylen-[2'-brom-biphenylyl-(2)]-arsoniumbromid* (entspr. 32) dargestellt³⁾ und mit zwei Äquivalenten Butyllithium in Äther umgesetzt ($R = C_6H_5$; $R' = C_4H_9$). Hierbei entstand innerhalb weniger Sekunden eine klare Lösung, aus der nach ca. zwei Minuten ein dicker, flockiger Niederschlag auszukristallisieren begann. Nach Rühren über Nacht isolierte man 84% Butyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (4), das durch Mischprobe und IR-Spektrenvergleich mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde.

Damit ist gezeigt, daß selbst unter Bedingungen, bei denen das Carbanion 33 primär entsteht, dieses unverzüglich den Ring zum Heterocyclus schließt.

Daß die Teilschritte dieser Ringschlußreaktion eventuell auch in umgekehrter Reihenfolge ablaufen könnten, erst Halogenmetallaustausch sowie Ringschluß und dann Austausch der Gruppe R, ändert nichts an den prinzipiellen Aussagen über die Ringschlußtendenzen.



Herrn Prof. Dr. G. Wittig sind wir für die Förderung der vorliegenden Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für ein Stipendium sowie für die großzügige Unterstützung mit Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. (Die Zersetzungspunkte von Verbindungen des pentavalenten Arsens sind generell sehr von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig.) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in dem Gerät A 60 (60 MHz) der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif., gemessen. Butyllithium wurde in 1.5*n* Petroläther-Lösung von der Firma Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main, bezogen.

Penta-p-tolyl-arsen

a) *Tri-p-tolyl-arsin*: Zu der aus 30.0 g (0.137 Mol) *p-Jod-toluol* und überschüss. *Lithium* in 100 ccm Äther hergestellten *p-Tolyl-lithium-Lösung*²⁷⁾ tropfte man bei -70° 7.95 g (0.044 Mol) *Arsenrichlorid* in 100 ccm Äther. Man ließ über Nacht auftauen und kochte dann noch 1 Stde. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde die ätherische Schicht abgetrennt und vom Solvens befreit. Aus Äthanol 13.1 g (86%) *Tri-p-tolyl-arsin* vom Schmp. $149--150^\circ$.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CCl_4): Singulett bei $\delta = 2.29$ ppm; A_2B_2 -System zentriert um $\delta = 7.08$ ppm, Verhältnis der aliphatischen zu den aromatischen Protonen: $\sim 3 : 4$

b) *Umsetzung des Arsins mit Chloramin T*: 5.0 g (14.4 mMol) des *Arsins* wurden mit 3.28 g (14.4 mMol) *Chloramin T* in 50 ccm THF 3 Stdn. gekocht. Dann wurde noch heiß vom gebildeten NaCl abfiltriert und die klare Lösung eingeeengt. Nach dem Abkühlen kristallisierten 4.5 g (60%) *Tri-p-tolyl-arsin-p-toluolsulfonylimin* vom Schmp. $184--186^\circ$ aus. Zur Analyse wurde nochmals aus Aceton umkristallisiert.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{AsNO}_2\text{S}$ (517.4) Ber. C 64.99 H 5.45 Gef. C 65.28 H 5.72

c) *Reaktion des Tri-p-tolyl-arsin-tosylimins mit p-Tolyllithium*: Zu der aus 5.0 g (23 mMol) *p-Jod-toluol* und *Lithium* hergestellten lithium-organischen Lösung gab man 3.45 g (6.66 mMol) des *Tosylimins* (fein gepulvert) und erhielt nach 24 stdg. Rühren und anschließender Hydrolyse 2.33 g Rückstand vom Zers.-P. $135--137^\circ$. Aus der Ätherlösung kristallisierten nach dem Einengen noch 0.92 g weniger reines Produkt vom Zers.-P. 127° . Gesamtausbe. 3.25 g (92%). Das Rohprodukt wurde mit 30 ccm Glykoldimethyläther unter Stickstoff bei 50° etwa 20 Min. gerührt. Danach filtrierte man im N_2 -Strom und gewann aus dem gekühlten Filtrat 0.87 g (25%) schön kristallisiertes *Penta-p-tolyl-arsen*, das sich bei $139--140^\circ$ plötzlich zersetzte.

$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{As}$ (530.5) Ber. C 79.23 H 6.65 Gef. C 78.83 H 6.63

Die Mutterlauge wurde mit HCl zersetzt und ergab nach dem Fällern mit *Jodid*-Ionen und Umkristallisieren aus Wasser *Tetra-p-tolyl-arsoniumjodid* vom Zers.-P. $254--256^\circ$.

Das in CCl_4 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *Penta-p-tolyl-arsens* zeigte nur einen einzigen Aliphaten-Peak bei $\delta = 2.27$ ppm sowie ein A_2B_2 -System zentriert um $\delta = 7.02$ ppm, Verhältnis der aliphatischen zu den aromatischen Protonen: $\sim 3 : 4$.

Pentakis-[p-chlor-phenyl]-arsen

a) *Tris-[p-chlor-phenyl]-arsin*: Zu der aus 20.0 g (105 mMol) *p-Chlor-brombenzol* und *Butyllithium* bereiteten metallorganischen Lösung²⁸⁾ tropfte man bei -70° 6.2 g (34.4 mMol) AsCl_3 in 80 ccm Äther. Nach dem Auftauen hydrolysierte man den Ansatz, entfernte das Solvens und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol um. Ausb. 8.9 g (63%). Schmp. $104--107^\circ$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{AsCl}_3$ (409.6) Ber. C 52.78 H 2.95 Cl 25.97 Gef. C 52.79 H 3.01 Cl 25.75

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Scharfes, unaufgelöstes Aromatensignal bei $\delta = 7.19$ ppm.

²⁷⁾ H. Gilman, E. A. Zoellner und W. M. Selby, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

²⁸⁾ H. Gilman, W. Langham und F. W. Moore, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2327 (1940).

b) *Reaktion des Arsins mit Chloramin T*: 3.00 g (7.33 mMol) des *Arsins* wurden mit 1.67 g (7.33 mMol) *Chloramin T* in 40 ccm THF 4 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen filtrierte man die trübe Suspension durch Celite und engte das Filtrat ein. Hierbei erhielt man mehrere Fraktionen an *Tosylimin* von unterschiedlicher Reinheit. Rohausb. 2.62 g (62%). Aus Äthanol kam ein reines Produkt vom Schmp. 238–240°.

$C_{25}H_{19}AsCl_3NO_2S$ (578.7) Ber. C 51.88 H 3.31 N 2.42 Gef. C 51.86 H 3.14 N 2.25

c) *Umsetzung des Tosylimins mit p-Chlor-phenyllithium*: 3.0 g (5.2 mMol) des fein gepulverten *Tosylimins* wurden mit 15 mMol *p-Chlor-phenyllithium*²⁸⁾ in 60 ccm Äther 24 Stdn. gerührt. Nach der Hydrolyse der dunkelbraunen Suspension entstand ein bräunliches Rohprodukt vom Zers.-P. 146–147°. Ausb. 1.6 g (49%). Das aus Äther kristallisierte Produkt zeigt scharfe Zers. bei 149°.

$C_{30}H_{20}AsCl_5$ (632.7) Ber. C 56.95 H 3.19 Cl 28.02 Gef. C 56.98 H 2.92 Cl 27.68

¹H-NMR-Spektrum (in CS₂): scharfes, unaufgelöstes Aromatensignal bei $\delta = 7.09$ ppm.

Darstellung von Alkyl- bzw. Aryl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsenen

I. Spirosalz-Methode³⁾

Phenyl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsen (5): Das bereits früher mittels lithium-organischer Reaktionen³⁾ erhaltene **5** wurde hier durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen. 5.06 g (10 mMol) *Spirosalz 1* wurden mit 15 mMol *Phenylmagnesiumbromid* in 25 ccm Äther 12 Stdn. gerührt. Nach Hydrolyse erhielt man insgesamt 3.8 g (83%) Rohprodukt. Aus Essigester Schmp. 233–235° (Mischprobe, IR-Spektrenvergleich).

$C_{30}H_{21}As$ (456.4) Ber. C 78.95 H 4.64 Gef. C 78.92 H 4.69

p-Tolyl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsen (7): Zu einer Lösung von 12 mMol *p-Tolylithium* in 40 ccm Äther gab man 5.06 g (10 mMol) *Spirosalz 1* und rührte 12 Stdn. Nach der Hydrolyse lagen 3.9 g (83%) rohes pentavalentes *Arsen 7* vor. Aus Aceton Schmp. 211–212°.

$C_{31}H_{23}As$ (470.4) Ber. C 79.15 H 4.93 Gef. C 78.95 H 4.76

[p-Chlor-phenyl]-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsen (6): 5.06 g (10 mMol) *Spirosalz 1* wurden wie oben mit 12 mMol *p-Chlor-phenyllithium* umgesetzt. Die hydrolytische Aufarbeitung erbrachte 3.9 g (79%) Rohprodukt, das aus Cyclohexan bei 196–197° schmolz.

$C_{30}H_{20}AsCl$ (490.8) Ber. C 73.41 H 4.11 Cl 7.23 Gef. C 73.46 H 4.42 Cl 7.53

[p-Dimethylamino-phenyl]-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsen (8): Aus 10 mMol *Spirosalz 1* und 12 mMol *p-Lithium-dimethylanilin-Lösung*²⁷⁾ in 40 ccm Äther erhielt man auf dem üblichen Wege 4.1 g (82%) **8**. Aus THF/Methanol Schmp. 234–236° (Mischprobe).

Methyl-bis-[2,2'-biphenylylen]-arsen (3)

a) *Aus 1 mit Methylithium*: Eine Suspension von 5.06 g (10 mMol) **1** versetzte man mit 12 mMol *Methylithium* in insgesamt 40 ccm Äther. Aus der zunächst entstandenen klaren Lösung fiel alsbald ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Nach 10stdg. Rühren wurde mit Eis hydrolysiert, wobei 3.5 g (89%) **3** anfielen. Aus Petroläther Schmp. 215–215.5°.

$C_{25}H_{19}As$ (394.3) Ber. C 76.15 H 4.87 Gef. C 76.05 H 5.05

b) *Aus 1 mit Methylmagnesiumjodid*: 5.06 g (10 mMol) *Spirosalz 1* wurden mit 15 mMol *Methylmagnesiumjodid* in 55 ccm Äther 10 Stdn. gerührt. (Zu Beginn lag eine klare Lösung vor, aus der sich allmählich ein Niederschlag abschied.) Nach der Hydrolyse erhielt man 2.9 g rohes **3**, aus der Ätherphase noch weitere 0.4 g, Gesamtausb. 3.3 g (84%). Aus Petroläther Schmp. 215° (Mischprobe).

Äthyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (2)

a) *Aus 1 mit Äthyllithium*²⁹⁾: 10 mMol **1** wurden wie oben mit 12 mMol benzol. *Äthyl-lithium*-Lösung umgesetzt. Rohausb. 3.7 g (91%) **2**. Aus Aceton Schmp. 173–174° (Zers.).

$C_{26}H_{21}As$ (408.3) Ber. C 76.46 H 5.18 Gef. C 76.41 H 5.21

b) *Aus 1 mit Äthylmagnesiumbromid*: 10 mMol **1** wurden wie oben mit 15 mMol *Äthylmagnesiumbromid* behandelt. Nach 12stdg. Rühren erbrachte die Hydrolyse 3.2 g (78%) rohes **2**, das sich nach dem Umkristallisieren aus Aceton mit dem lithium-organisch dargestellten Produkt ohne Depression bei 173–174° zersetzte.

Butyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (4) wurde analog mit *Butyllithium* (94% Ausb.) und mit *Butylmagnesiumbromid* (85% Ausb.) hergestellt. Aus Aceton Schmp. 166–166.5° (Zers.).

$C_{28}H_{25}As$ (436.4) Ber. C 77.06 H 5.77 Gef. C 76.96 H 5.77

II. *Tosylimin-Methode**Reaktion von $AsCl_3$ mit 2.2'-Dilithium-biphenyl*

a) *Molverhältnis* $\sim 1 : 1$: Eine Lösung von 8.3 mMol *2.2'-Dilithium-biphenyl* (aus *2.2'*-Dijod-biphenyl und Butyllithium) in 65 ccm Äther tropfte man zu einer auf -70° gekühlten Lösung von 6.8 mMol $AsCl_3$ in 100 ccm Äther. Jeder Tropfen löste eine heftige Reaktion aus. Nach 10stdg. Rühren goß man auf Eis, wobei ein gelbliches Produkt anfiel. Nach dem Trocknen kochte man es mit Chloroform aus, wobei eine bei $284-287^\circ$ schmelzende Substanz ungelöst zurückblieb. Aus DMF/Methanol 1.28 g (76%) reines *2.2'-Bis-[2.2'-biphenylylen-arsino]-biphenyl (11)* vom Schmp. 289–290°.

$C_{36}H_{24}As_2$ (606.4) Ber. C 71.30 H 3.99 Gef. C 71.14 H 4.38

Aus der Chloroform-Lösung wurden nach Einengen und Kühlen 0.26 g (12%) *Chlor-2.2'-biphenylylen-arsin (10)* vom Schmp. 159–160° (Mischprobe) gewonnen.

b) *Molverhältnis* $2 : 3$: 16.8 mMol $AsCl_3$ und 25.2 mMol *2.2'-Dilithium-biphenyl* wurden in 300 ccm Äther wie oben vereinigt und 2 Tage gerührt. Nach der Hydrolyse erhielt man 4.4 g (86%) **11**. Aus Methylenchlorid Schmp. 288–290° (Mischprobe).

Reaktion von 10 mit 2.2'-Dilithium-biphenyl: 2.50 g (9.53 mMol) **10** wurden in 50ccm Äther suspendiert und mit 5 mMol *Dilithium-biphenyl* in 50 ccm Äther 2 Tage gerührt. Nach der Hydrolyse erhielt man 1.96 g (68%) **11**. Aus Methylenchlorid Schmp. 287–289° (Mischprobe).

Reaktion von $AsCl_3$ mit 2.2'-Biphenylylen-cadmium (12)

a) *In Gegenwart von Butyljodid*: 8.12 g (20 mMol) *2.2'-Dijod-biphenyl* wurden in 100 ccm Äther mit 40 mMol *Butyllithium* in 40 ccm Äther versetzt. 3 Stdn. später fügte man 3.65 g (20 mMol) *Cadmiumchlorid* zu und rührte 24 Stdn. Diese Mischung gab man zu einer auf -70° gekühlten Lösung von 3.63 g (20 mMol) $AsCl_3$ in 50 ccm Äther und kochte nach dem Auftauen 4 Stdn. Bei der anschließenden Hydrolyse fielen 5.1 g (72%) rohes *Jod-2.2'-biphenylylen-arsin (10a)* an. Aus Chloroform Schmp. 168–169°.

$C_{12}H_8AsJ$ (354.0) Ber. C 40.71 H 2.28 J 35.85 Gef. C 40.62 H 2.51 J 35.97

b) *Mit reinem 2.2'-Biphenylylen-cadmium*: Die wie oben dargestellte Suspension von *2.2'-Biphenylylen-cadmium* wurde unter Stickstoff abgesaugt und sorgfältig mit absol. Äther ausgewaschen. Die anschließend durchgeführte Reaktion mit 20 mMol $AsCl_3$ in 100 ccm Äther (Zugabe bei -70° , dann Auftauen und Kochen) führte zu 4.3 g (82%) *Chlor-2.2'-biphenylylen-arsin (10)*. Schmp. 159–160°.

²⁹⁾ K. Ziegler und H. G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. **567**, 179 (1950).

Reaktion von 10 mit Butyllithium: Eine Suspension von 2.0 g (7.64 mMol) **10** in 15 ccm Äther wurde mit 8 mMol *Butyllithium* 3 Stdn. gerührt. Nach der Hydrolyse waren aus der ätherischen Phase 1.7 g (78%) *Butyl-2.2'-biphenylylen-arsin* (**14**) isolierbar. Aus Aceton Schmp. 51–52°.

$C_{16}H_{17}As$ (284.2) Ber. C 67.61 H 6.03 Gef. C 67.72 H 6.22

Butyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (4): Zu einer Lösung von 1.7 g (6 mMol) **14** in 25 ccm THF gab man 1.39 g (6.1 mMol) festes *Chloramin T*. Die Reaktion setzte unmittelbar ein; danach kochte man noch 3 Stdn. Nach dem Verdünnen mit weiteren 30 ccm THF fügte man 6.1 mMol *2.2'-Dilithium-biphenyl* in 100 ccm Äther zu und rührte 2 Tage. Nach der Hydrolyse erhielt man aus der organischen Phase **4**, das aus Petroläther bei 164–166° schmolz (Mischprobe). Ausb. 1.49 g (57%).

Methyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen (3): **3** wurde wie die Butyl-Verbindung hergestellt. 1.9 g (7.25 mMol) **10** reagierten mit 8 mMol *Methylithium* in 15 ccm Äther zu 1.2 g (68%) rohem *Methyl-2.2'-biphenylylen-arsin* (**13**).

0.97 g (4 mMol) des rohen *Arsins* ergaben, wie oben mit *Chloramin T* und dann mit *2.2'-Dilithium-biphenyl* behandelt, 0.3 g (19%) **3**, das (aus Petroläther) mit dem nach der Spirosalz-Methode gewonnenen Produkt ohne Depression schmolz.

Säurespaltung der Spiro-arsene

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die *Spiro-arsene* wurden mit überschüss. wäbr. *n HCl* gekocht, bis alles gelöst war (30 Min.). Danach fällte man in der Siedehitze mit *KJ*-Lösung die Arsoniumjodide aus.

Methyl-[2.2'-biphenylylen]-biphenyl-(2)-arsoniumjodid (17): Die Zersetzung von 1.97 g (5 mMol) **3** führte zu 2.1 g (80%) **17**. Aus Aceton/Äther Schmp. 139–141° (Gasentwicklung).

$C_{25}H_{20}AsJ$ (522.2) Ber. C 57.50 H 3.86 J 24.30 Gef. C 57.84 H 4.06 J 24.16

Erhitzte man 2.1 g (4 mMol) des *Arsoniumsalzes* langsam auf 180°, so entwich Methyljodid und es bildeten sich 1.37 g (90%) *2.2'-Biphenylylen-biphenyl-(2)-arsin* (**22**)³ (Mischprobe). Kochte man **22** 3 Stdn. mit überschüss. *Methyljodid* unter Rückfluß, so erhielt man 77% *Arsoniumsalz* **17** zurück.

Butyl-[2.2'-biphenylylen]-biphenyl-(2)-arsoniumjodid (18): 4.36 g (10 mMol) **4** ergaben 4.05 g (72%) **18**, das, aus Aceton/Äther oder Wasser kristallisiert, bei 107–108° unter Gasentwicklung schmilzt.

$C_{28}H_{26}AsJ$ (564.3) Ber. C 59.59 H 4.64 Gef. C 59.31 H 4.59

Beim Erwärmen auf 150° ergaben 2.82 g (0.5 mMol) *Arsoniumsalz* **18** unter Butyljodid-Freisetzung 1.7 g (90%) *Arsin* **22** (Mischprobe). Beim Kochen von 4.5 mMol **22** mit überschüss. *Butyljodid* erhielt man 1.9 g (75%) des *Arsoniumsalzes* **18** zurück.

[p-Chlor-phenyl]-[2.2'-biphenylylen]-biphenyl-(2)-arsoniumjodid (20): Aus 2.45 g (5 mMol) **6** entstanden 1.95 g (63%) **20**, das, aus Aceton/Äther umkristallisiert, bei 207–208° (Zers.) schmolz.

$C_{30}H_{21}AsClIJ$ (618.7) Ber. C 58.23 H 3.42 J + Cl 26.24 Gef. C 58.08 H 3.54 J + Cl 25.75

p-Tolyl-[2.2'-biphenylylen]-biphenyl-(2)-arsoniumjodid (21): Aus 2.45 g (5.2 mMol) **7** entstanden 2.06 g (64%) **21**. Aus Wasser Schmp. 210–212°.

$C_{31}H_{24}AsJ \cdot H_2O$ (616.3) Ber. C 60.41 H 4.25 J 20.60 Gef. C 60.68 H 4.44 J 21.40

Thermolysen der Alkyl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsene

Thermolyse von 3: 3.94 g (10 mMol) **3** wurden unter Stickstoff auf 250° erhitzt. Hierbei sublimierte ein farbloses Produkt hoch. Nach 10 Min. kühlte man die Mischung, trennte das Sublimat vorsichtig ab und kristallisierte es aus Äthanol um: 34 mg (1%) 2.2'-Biphenylylen-biphenylyl-(2)-arsin (**22**). Schmp. 130–131° (Mischprobe).

Das am Boden des Gefäßes befindliche glasartige Thermolyseprodukt wurde zu gelblichen Nadeln vom Schmp. 145–146° aus Äther umkristallisiert. Ausb. an Methyl-[2.2''-o-quaterphenylylen]-arsin (**24**) 3.7 g (94%).

¹H-NMR-Spektrum (CS₂): 1 sehr scharfes Methylsignal bei δ = 1.06 ppm. Protonenverhältnis arom.:aliph.: = 16 : 2.98.

C₂₅H₁₉As (394.3) Ber. C 76.15 H 4.86 Gef. C 75.70 H 5.08

Reaktion von 24 mit Methyljodid: 1.97 g (5 mMol) **24** wurden in 5 ccm Methyljodid 2 Stdn. im Kühlschrank stehengelassen. Dabei entstanden 2.3 g (86%) farblose Kristalle von **26**, die aus Aceton bei 260–264° unter Zers. schmolzen.

C₂₆H₂₂AsJ (536.2) Ber. C 58.23 H 4.14 J 23.66 Gef. C 58.54 H 4.36 J 23.72

¹H-NMR-Spektrum (CF₃CO₂H): 1 sehr scharfes Methylsignal bei δ = 1.99 ppm. Protonenverhältnis arom.: aliph.: = 16 : 5.78.

Thermolyse von 4: 4.36 g (10 mMol) **4** wurden unter Stickstoff langsam auf 200° erhitzt. Ab 170° war Gasentwicklung zu beobachten. Nach dem Erkalten blieb eine glasartige Masse zurück, die aus Äthanol bei 130–131° schmolz. Mischprobe mit **22** ohne Depression. Roh-Ausb. 3.5 g (92%).

Das bei der Thermolyse entstandene Gas wurde gaschromatographisch als *Buten-Gemisch* erkannt (Vergleich mit einem kommerziellen Buten-Gemisch).

Thermolyse von 2: 4.08 g (10 mMol) **2** erhitzte man wie oben auf 200°. Das ab 180° entstehende Gas wurde gaschromatographisch als *Äthylen* identifiziert. Die aus Äthanol umkristallisierte Schmelze erwies sich durch Mischprobe als **22**. Ausb. 3.15 g (83%).

Austauschexperimente

Die Vielzahl der Austauschexperimente wurde nach folgenden allgemein verbindlichen Richtlinien durchgeführt:

I. *Vollständiger Austausch:* 1 mMol Alkyl- oder Aryl-bis-[2.2'-biphenylylen]-arsen suspendierte man in 30 ccm Äther und versetzte bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren mit der aus Tab. 3 hervorgehenden Menge an ätherischem Alkyl- bzw. Aryllithium. Hierbei trat innerhalb weniger Minuten *völlige Lösung* des Ausgangsproduktes ein. Bei weiterem Rühren bildete sich dann entweder nach einigen Min. oder erst im Verlauf einiger Stdn. ein farbloser Niederschlag des Reaktionsendproduktes, das nach ca. 15stdg. Rühren entweder direkt oder erst nach Hydrolyse abgesaugt wurde. Die so erhaltenen Produkte waren meist schon weitgehend rein (Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich). Aus den Mutterlaugen waren nach Verjagen der Solventien meist noch geringe Anteile weniger reiner Produkte isolierbar, die durch Umkristallisieren mit den aus Tab. 1 folgenden Lösungsmitteln gereinigt wurden.

II. *Erfolgreiche Austauschversuche:* Bei diesen, wie unter I. durchgeführten Experimenten beobachtete man nach Vereinigung der Agentien in Molverhältnissen, die aus Tab. 3 hervorgehen, keine Veränderung der ursprünglichen Suspensionen. Nach Rühren über Nacht erhielt man durch Absaugen direkt den größten Teil der unveränderten Ausgangsprodukte zurück. Aus den Filtraten konnten dann noch weitere Anteile an Ausgangsprodukt isoliert werden.

III. *Partieller Austausch*: Diese Ansätze führte man wie unter I. durch, arbeitete aber gemäß den folgenden Richtlinien auf. Die zur Umkristallisation der Reaktionsprodukte verwandten Lösungsmittel gehen aus Tab. 1 des allgemeinen Teils hervor.

a) Der Ansatz wurde ohne Hydrolyse abgesaugt, wobei man direkt den größten Teil des ausgetauschten Produktes erhielt. Das Filtrat dunstete man zur Trockne und digerierte oder kristallisierte fraktionierend mit Aceton, wodurch weiteres Austauschprodukt von unumgesetztem Ausgangsprodukt abgetrennt werden konnte.

b) Der Ansatz wurde ohne Hydrolyse abgesaugt, wobei unumgesetztes Ausgangsprodukt auf der Nutsche blieb. Das Filtrat wurde vom Solvens befreit und mit Petroläther digeriert, wobei das Austauschprodukt in Lösung ging. Der ungelöste Rückstand bestand hier aus weiterem unumgesetztem Ausgangsprodukt.

c) Der Ansatz wurde ohne Hydrolyse abgesaugt und das hierbei erhaltene Gemisch mit Petroläther digeriert, wobei Austauschprodukt herausgelöst wurde. Das ursprüngliche Filtrat wurde wie unter b) weiterverarbeitet.

Tab. 4. Unvollständig verlaufene Austauschreaktionen

Reaktion	Aufarbeitung	% Ausgangsprod.	% Austauschprod.	
$C_4H_9Li:7$	= 1:1	a)	38	52
$C_4H_9Li:6$	= 1:1	a)	40	51
$CH_3Li:6$	= 1:1	b)	82	10
$CH_3Li:8$	= 5:1	b)	76	11
$CH_3Li:8$	= 10:1	c)	20	70
$p-H_3C-C_6H_4Li:5$	= 1:1	c)	75	17
$p-H_3C-C_6H_4Li:8$	= 5:1	c)	77	13
$p-H_3C-C_6H_4Li:8$	= 10:1	a) ^{*)}	11	85
$p-H_3C-C_6H_4Li:6$	= 5:1	c)	80	13
$p-Cl-C_6H_4Li:5$	= 5:1	c)**)	70	22
$p-(CH_3)_2N-C_6H_4Li:6$	= 4:1	a)	7	90
$p-(CH_3)_2N-C_6H_4Li:7$	= 10:1	a)	6	90

^{*)} Eingedunstetes Filtrat mit Petroläther digeriert.

^{**)} Cyclohexan an Stelle von Petroläther.

Die folgenden Ansätze ließen sich nicht in obige Tabelle einordnen:

Butyllithium und [p-Dimethylamino-phenyl]-arsen 8, *Molverhältnis 5:1*: 1 mMol **8** wurde mit 5 mMol *Butyllithium* behandelt, wobei sich das Ausgangsprodukt teilweise löste. Nach 15 Stdn. wurde hydrolysiert, die klare organische Schicht abgetrennt, vom Solvens befreit und mit 30 ccm Aceton digeriert. Nach Dekantieren und Einengen erhielt man 183 mg (42%) *Butyl-arsen 4* vom Schmp. 166–167°. Der Rückstand wurde aus THF/Methanol kristallisiert: 245 mg (49%) Ausgangsprodukt vom Schmp. 230–234°.

Methylithium und Phenyl-arsen 5, *Molverhältnis 1:1*: 1 mMol **5** versetzte man mit 1 mMol *Methylithium*, wobei teilweise Lösung erfolgte. Nach 15 Stdn. wurde hydrolysiert, die klare organische Schicht zur Trockne gebracht und mit 40 ccm Petroläther (40–60°) ausgekocht. Nach Filtrieren und Einengen erhielt man 177 mg (45%) *Methyl-arsen 3* vom Schmp. 213 bis 215°. Der Rückstand wurde zweimal aus Essigester umkristallisiert: 187 mg (41%) Ausgangsprodukt vom Schmp. 232–234°.

p-Lithium-dimethylanilin und [p-Chlor-phenyl]-arsen 6, *Molverhältnis 1:1*: Bei der Reaktion von 1 mMol **6** und 1 mMol *Lithium-dimethylanilin* beobachtete man teilweise Auflösung des Ausgangsproduktes. Nach dem Absaugen wurde mehrmals mit Cyclohexan digeriert, wobei 258 mg (52%) Ausgangsprodukt herausgelöst wurden. Schmp. 196–198° (aus Cyclohexan). Die organische Schicht des Filtrats wurde zur Trockne gebracht und mit Cyclohexan behan-

delt, wobei weitere 73 mg (15%) **6** erhalten wurden. Schmp. 197–199°. Der Rückstand lieferte aus THF/Methanol 148 mg (30%) [*p*-Dimethylamino-phenyl]-arsen **8** vom Schmp. 232–234°.

Versuche zur Isolierung von Zwischenstufen

Butyllithium und Methyl-arsen 3 bei -70° : Setzte man 1 mMol **3** mit 1 mMol *Butyllithium* bei -70° um, so beobachtete man auch in diesem Falle völlige Lösung des Ausgangsproduktes und nachfolgende Bildung eines Niederschlages. Dieser wurde bei -70° abgesaugt und erwies sich als reines *Butyl-arsen 4* (380 mg = 87%, Schmp. 166–168°). Aus dem Filtrat waren weitere 30 mg (7%) **4** isolierbar.

Butyllithium und Phenyl-arsen 5: Versetzte man eine Suspension von 0.51 mMol **5** in 20 ccm Äther mit 2 Äquiv. *Butyllithium* in Petroläther, so bildete sich innerhalb von 40 Sek. eine klare Lösung, die direkt hydrolysiert wurde. Die dabei entstandenen zwei klaren Schichten trennte man, dunstete die organische Schicht zur Trockne und rieb mit Äthanol an: das bei 167–169° unter Gasentwicklung schmelzende Produkt ergab mit authent. *Butyl-arsen 4* keine Schmp.-Depression (206 mg = 93%). Laut IR-Spektrenvergleich enthielt es aber noch geringe Mengen an Phenyl-arsen **5**.

p-Tollyllithium und Phenyl-arsen 5: Die Reaktion von 228 mg (0.5 mMol) **5** (in 20 ccm Äther suspendiert) mit 1.5 mMol *p-Tollyllithium* (aus *p*-Jod-toluol und *Butyllithium* in Petroläther/Äther) führte binnen 2 Min. zu einer klaren Lösung, die sofort hydrolysiert wurde. Die abgetrennte klare, organische Schicht wurde zur Trockne gedunstet und mit Äthanol angerieben: 220 mg (96%) eines bei 192–196° schmelzenden Produktes, laut IR-Spektrum ein Gemisch von **7** und sehr wenig **5**.

Umwandlung von Arsoniumsalz **32** zum *Butyl-arsen 4*

a) *Darstellung des Arsoniumsalzes 32*: 734 mg (1.61 mMol) *Phenyl-arsen 5* wurden in etwa 20 ccm Methylenchlorid gelöst und mit einer ebensolchen Lösung von *Brom* tropfenweise bis zum Auftreten einer leichten Gelbfärbung titriert. Nach dem Einengen versetzte man tropfenweise mit Äther, wobei eine ölige Substanz ausfiel. Mit einem Glasstab wurde bis zur Kristallisation gerieben, mit weiterem Äther die Abscheidung schließlich vervollständigt. Das Produkt (925 mg = 93%) vom Schmp. 219–221° war bereits rein.

$C_{30}H_{21}AsBr_2$ (616.2) Ber. C 58.47 H 3.44 Br 25.94 Gef. C 58.78 H 3.28 Br 26.52

b) *Reaktion von 32 mit Butyllithium*: 308 mg (0.5 mMol) **32** suspendierte man in 10 ccm Äther und versetzte mit 1.03 mMol *Butyllithium* in 0.7 ccm Petroläther. Aus der binnen 30 Sek. entstandenen klaren Lösung begann nach etwa 1 Min. ein flockiger Niederschlag auszukristallisieren. Nach Rühren über Nacht wurde mit wenig Äthanol versetzt und abgesaugt: 182 mg (84%) *Butyl-arsen 4* vom Schmp. 168–170° (Mischprobe und IR-Spektrenvergleich).

Umsetzung des Butyl-arsens 4 mit großem Überschuß Butyllithium: Ließ man 150 mg (0.344 mMol) **4** in 25 ccm Äther/Petroläther mit 10 Äquiv. *Butyllithium* über Nacht rühren, so war keine Veränderung der ursprünglichen Suspension zu beobachten. Nach Hydrolyse und Trennung der beiden Schichten erhielt man aus der organischen Phase nach Abdunsten des Solvens und Anreiben mit Äthanol 89% Ausgangsprodukt zurück (Mischprobe, IR-Spektrenvergleich). Mittels Dünnschichtchromatographie (Adsorbens Kieselgel, Laufmittel Petroläther 40–60°) war keine Spur *Biphenyl* nachweisbar. [310/67]