

Dieter Hellwinkel und Bernd Knabe

## Eliminierungen und Umlagerungen bei Alkyl- und Alkenyl-bis-2.2'-biphenylylen-arsenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 11. Februar 1971)

Organyl-bis-2.2'-biphenylylen-arsene vom Typ **2** sind in Abhängigkeit vom Rest R zu den verschiedensten Folgereaktionen befähigt: dehydrierende Dimerisierungen ( $R = H$ ), Isomerisierungen zu neungliedrigen Heterocyclen ( $R = Me, Ph$ ),  $\beta$ -Eliminierungen ( $R = CH_2CH_2R'$ ) und Umlagerungen unter Wanderung der Gruppe R an eine 2-Biphenyl-Gruppe ( $R = Styryl$ ). Sterisch aufwendige Grignard-Verbindungen vom Neopentyl-Typ reagieren mit dem Spiro-Kation **1** direkt zu Derivaten des dreibindigen Arsens, wobei nicht klar ist, ob eine Stufe mit pentakoordiniertem Arsen durchlaufen wird. Auch mit gewissen sekundären und tertiären Grignard-Verbindungen wird die Bildung der energiereichen Derivate des fünfbindigen Arsens zugunsten von Hydridübertragungs- und/oder Radikalreaktionen umgangen.

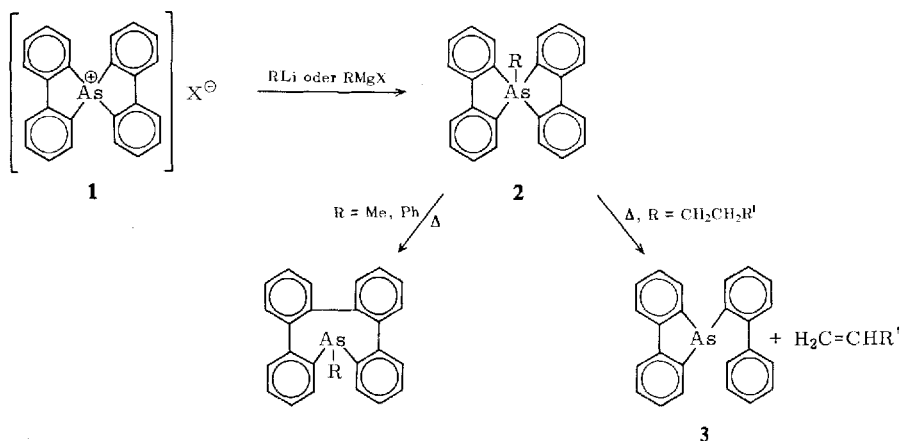
### Elimination and Rearrangement Reactions of Alkyl- and Alkenyl-bis-(2.2'-biphenylene)-arsenic Compounds

Organyl-bis(2.2'-biphenylene)arsenic compounds of type **2** undergo various reactions depending on the nature of the group R: dimerisations ( $R = H$ ), isomerisations to nine-membered heterocycles ( $R = Me, Ph$ ),  $\beta$ -eliminations ( $R = CH_2CH_2R'$ ), and rearrangements in which the group R migrates to a 2-biphenyl group ( $R = styryl$ ). Voluminous Grignard reagents of the neopentyl type react with the spiro-cation **1** to give directly derivatives of trivalent arsenic; it is not clear whether intermediates with pentacoordinated arsenic occur here. In reactions with certain other secondary and tertiary Grignard reagents the formation of the energy-rich derivatives of pentavalent arsenic is similarly avoided in favour of hydride transfer and/or radical reactions.

Bis-2.2'-biphenylylen-aronium-Salze (**1**) reagieren mit den verschiedensten Alkyl- und Aryllithium- und Grignard-Verbindungen glatt zu spirocyclischen Derivaten des pentakoordinierten Arsens<sup>1, 2)</sup> (**2**). Diese sind im allgemeinen beachtlich stabil, zeigen jedoch bei erhöhten Temperaturen in Abhängigkeit vom Substituenten R interessante Umlagerungs- ( $R = Me, Ar$ )<sup>1, 2)</sup> bzw. Eliminierungsreaktionen ( $R = CH_2CH_2R'$ )<sup>2)</sup>. Um detailliertere Aussagen insbesondere über die Eliminierungsprozesse machen zu können, haben wir spezifisch substituierte Lithium- und Grignard-Alkane mit dem Arsoniumkation **1** umgesetzt und hierbei charakteristische Reaktionslenkungen beobachtet.

<sup>1)</sup> G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. 97, 769 (1964).

<sup>2)</sup> D. Hellwinkel und G. Kiltbau, Chem. Ber. 101, 121 (1968).



So reagiert Isopropylmagnesiumchlorid in Äther noch in guten Ausbeuten zu Isopropyl-bis-2.2'-biphenylen-arsen (**2b**), doch schon Cyclopentylmagnesiumbromid ist selbst in siedendem Äther nicht mehr zur Reaktion zu bringen und bedarf des aktivierenden Einflusses von Tetrahydrofuran, um das entsprechende Spiro-arsen **2c** zu bilden. Mit dem sterisch noch anspruchsvolleren tert.-Butylmagnesiumchlorid wurde weder in Äther noch in Tetrahydrofuran tert.-Butyl-bis-2.2'-biphenylen-arsen (**2d**) gewonnen, statt dessen war im letzteren Falle eine Ausweichreaktion zu beobachten. Mit dem reaktiveren tert.-Butyllithium in Äther ließ sich das tert.-Butyl-spiro-arsen **2d** jedoch in sehr guten Ausbeuten präparieren; **2d** hat zwar wie die entsprechende Isopropyl- (**2b**) und Cyclopentyl-Verbindung (**2c**) noch einen definierten Zersetzungspunkt (s. Tab. 1), zerfällt aber im Gegensatz zu diesen schon bei Raumtemperatur im Verlauf von 24 Stunden vollständig in 2-Biphenyl-2.2'-biphenylen-arsin (**3**) und Isobuten. Bei den übrigen in diesem Zusammenhang interessierenden Alkyl-bis-2.2'-biphenylen-arsenen beginnen analoge Eliminierungsprozesse erst bei Aufheizen in die Nähe der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (s. S. 1766). Dem aus Tab. 1 ersichtlichen Absinken der Zersetzungspunkte in Abhängigkeit vom Raumbedarf des Alkylrestes können die massenspektrometrisch ermittelten und gleichsinnig abfallenden Intensitätsquotienten aus Molekülpeak und Molekülpeak minus Olefin (= Arsin **3**, relative Intensität stets 100%) beigelegt werden.

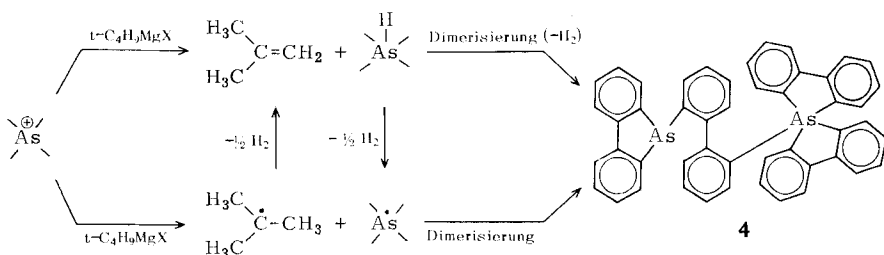
Tab. 1. Zersetzungspunkte und massenspektrometrische (70 eV) Intensitätsquotienten aus Molekülpeak und (Molekül minus Olefin)-Fragment einiger Alkyl-bis-2.2'-biphenylen-arsene

Alkyl	Zers.-P.	$100 \cdot \frac{\text{rel. Int. M}^+}{\text{rel. Int. (M - Olefin)}^+}$
<b>2a</b> Äthyl	173–174°	8
<b>2b</b> Isopropyl	148–149°	2
<b>2c</b> Cyclopentyl	114–115°	0.3
<b>2d</b> tert.-Butyl	102–103°	0.05

Es wurde bereits angedeutet, daß bei der Reaktion von Spiro-arsoniumsalz **1** mit tert.-Butylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran eine Ausweichreaktion stattfindet,

die die Bildung des energiereichen tert.-Butyl-spiro-arsens umgeht. Nach 17stündigem Rühren der genannten Reaktionspartner bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran wurden 53% eines dimeren Produktes isoliert, das von den Umsetzungen des Spiroarsoniumsalses **1** mit Lithiumalanat und anderen reduzierenden Agentien als [2'-(2.2'-Biphenylen-arsino)-2-biphenyl]-bis-2.2'-biphenylen-arsen (**4**) bekannt war<sup>3</sup>. Daneben fielen noch 19% Arsin **3** an. Bei Wiederholung der gleichen Reaktion in siedendem Tetrahydrofuran entstanden sogar 63% **4** und 18% **3**. Gaschromatographisch wurde Wasserstoffbildung nachgewiesen. Ähnliche Umsetzungen mit Cyclohexylmagnesiumbromid führten zu 27% **4** und 15% **3**.

Hier scheinen nun die Grignard-Verbindungen in erster Linie nicht nucleophil substituierend, sondern reduzierend gewirkt zu haben. Das Auftreten des partiell umgelagerten Dimeren **4** kann nach den Ergebnissen der oben zitierten Arbeiten<sup>3</sup> sowohl mit Hydridübertragungs- als auch mit Radikalmechanismen erklärt werden.



Für beide Reaktionsmöglichkeiten der Grignard-Verbindungen gibt es zahlreiche Belege in der Literatur<sup>4-7</sup>. Für das Auftreten radikalischer Zwischenprodukte insbesondere bei den Reaktionen von tert.-Butylmagnesiumhalogeniden mit Alkyl-<sup>6,7</sup> und Allylhalogeniden<sup>7</sup> sind neuerdings überzeugende Beweise vorgelegt worden.

Daß bei unseren Umsetzungen neben dem Dimeren **4** stets das Arsin **3** gebildet wird, könnte für das Vorherrschen des Hydridübertragungsmechanismus sprechen, da auch bei den Umsetzungen des Spiroarsoniumsalses **1** mit Lithiumalanat generell beide Produkte auftreten<sup>3</sup>. Es ist aber durchaus möglich, daß die Reaktionen von tert.-Butyl- und Cyclohexylmagnesiumhalogenid mit **1** auch zu geringen Mengen an *pentakoordinierten Derivaten* führten, die jedoch unter den gegebenen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen instabil waren und in der eingangs angedeuteten Weise in Olefin und Arsin **3** zerfielen. Eindeutigere Aussagen zu der Frage Hydridübertragungs- und/oder Radikalmechanismus hoffen wir aus Elektronenspinresonanz- und Kernpolarisationsexperimenten ableiten zu können.

In diesem Zusammenhang interessierte die Frage, ob das sehr instabile tert.-Butyl-spiro-arsen **2d** mit Säure wie die anderen Spiro-arsene unter Öffnung einer Spirobin-dung reagieren würde<sup>1, 2</sup> — oder ob hier die bisher noch nicht beobachtete Alter-

<sup>3</sup> D. Hellwinkel, B. Knabe und G. Kiltbau, *J. organomet. Chem.* **24**, 165 (1970).

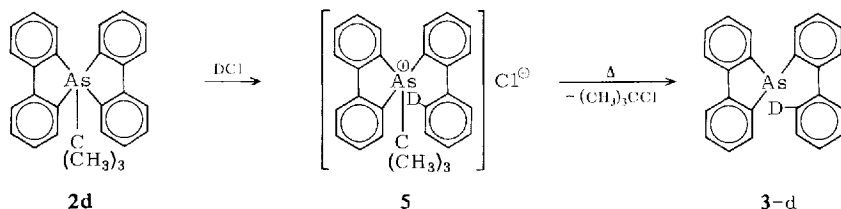
<sup>4</sup> A. N. Nesmeyanov und K. A. Kocheshkov, *Methods of Elemento-Organic Chemistry*, Vol. 2., The Organic Compounds of Mg, Be, Ca, Sr and Ba, S. 480, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967.

<sup>5</sup> I. E. Pollak, A. D. Trifunac und G. F. Grillot, *J. org. Chemistry* **32**, 272 (1967).

<sup>6</sup> H. R. Ward, R. G. Lawler und T. A. Marzilli, *Tetrahedron Letters* [London] **1970**, 521.

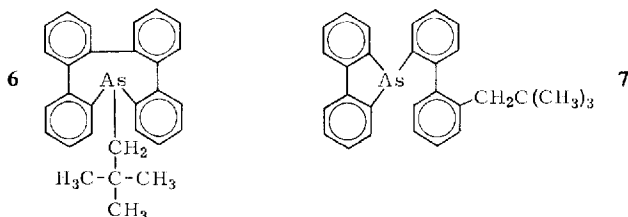
<sup>7</sup> R. G. Gough und J. A. Dixon, *J. org. Chemistry* **33**, 2148 (1968).

native, die Abspaltung des einzelnen Alkylrestes unter Rückbildung von Spiroarsoniums Salz **1**, zum Zuge käme. Hierzu wurde **2d** bei  $-70^\circ$  mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran behandelt, wobei 81% 2-Biphenyl-2.2'-biphenylen-arsin (**3**) entstanden. **1** ließ sich nicht nachweisen. Ein gleicher Ansatz mit Deuteriumchlorid ergab das laut Massenspektrum zu 86.5% monodeuterierte Arsin **3**. Dies spricht für folgenden Reaktionsverlauf:



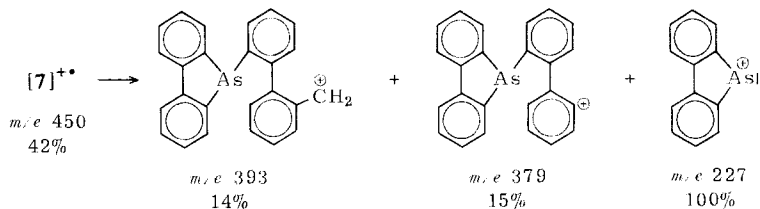
Der glatte Zerfall des intermediären tert.-Butyl-2-biphenyl-2.2'-biphenylen-arsonium-Salzes **5** unter den Aufarbeitungsbedingungen ist plausibel, da bereits das entsprechende Methyl- (Zers.-P.  $139-141^\circ$ ) und Butylsals (Zers.-P.  $107-108^\circ$ ) sehr viel tiefere Zersetzungspunkte zeigen als die zugehörigen Derivate mit pentavalentem Arsen (Zers.-P.  $215-216^\circ$  bzw.  $166-167^\circ$ )<sup>2)</sup>. Daß im übrigen bei der Zersetzung mit DCl auch 13.5% undeuteriertes Arsin **3** entstanden, zeigt, daß bei derartigen Untersuchungen in geringerem Ausmaße immer mit dem rein thermischen Zerfall von **2d** gerechnet werden muß.

Da der Neopentylrest einerseits größere sterische Anforderungen als der tert.-Butylrest stellt<sup>8)</sup>, andererseits aber *keine*  $\beta$ -Wasserstoffatome besitzt, die Ausweichreaktionen im Sinne von  $\beta$ -Hydridübertragungsreaktionen vermitteln könnten, waren hier neuartige Phänomene bei der Konfrontation der entsprechenden Grignard-Verbindung mit dem Spiroarsoniumgerüst zu erwarten. Tatsächlich führte die Umsetzung des Arsoniumsalses **1** mit Neopentylmagnesiumbromid in siedendem Äther oder Tetrahydrofuran in hoher Ausbeute zu einem Produkt, dessen massenspektroskopisch ermitteltes Molekulargewicht zwar mit der Struktur eines Neopentyl-bis-2.2'-biphenylen-arsens (**II**) vereinbar war, das aber alle Eigenschaften eines Arsins zeigte. Insbesondere ließ sich die Substanz unzersetzt aus Alkohol umkristallisieren (vgl. S. 1769), zeigte im Dünnschichtchromatogramm einen ähnlichen  $R_F$ -Wert wie das Arsin **3** (Derivate des pentavalenten Arsens bleiben am Start haften) und ermangelte im IR-Spektrum auch der beiden für Spiroarsene charakteristischen mittelstarken Banden zwischen 643 und 670/cm (vgl. S. 1771).

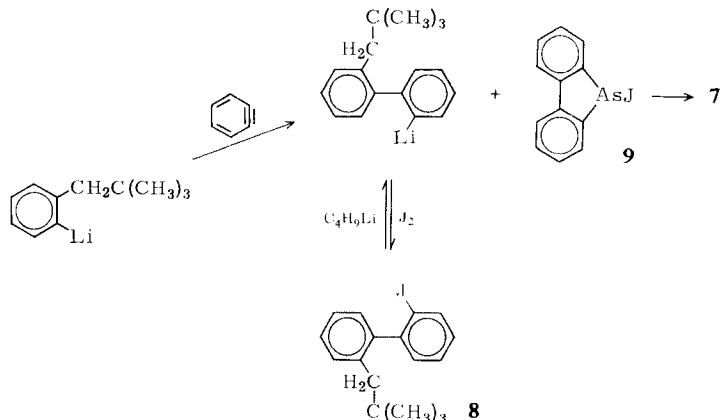


<sup>8)</sup> Vgl. z. B.: M. Montagné, Bull. Soc. chim. France **1970**, 347.

Für dieses Arsin kommen die Strukturen **6** oder **7** in Frage. Das 220-MHz-NMR-Spektrum, das für die Methylenprotonen des Neopentylrestes ein AB-System mit  $\tau_A$  7.36,  $\tau_B$  7.34 und  $J_{AB} = 13$  Hz lieferte, ließ keine Entscheidung zu, da für *beide* Arsin-Typen chirale Konformationen mit diastereotopen Methylenwasserstoffen zu erwarten waren<sup>9)</sup>. Eindeutigere Aussagen gestattete das Massenspektrum; insbesondere das Fragment-Ion mit der Massenzahl *m/e* 393 ist nur aus der Struktur **7** verständlich.



Einen endgültigen Beweis für die Konstitution **7** brachte die Synthese eines Vergleichspräparates. Dazu wurde das analog 4-Brom-1-neopentyl-benzol<sup>10)</sup> aus 2-Brombenzylmagnesiumbromid und tert.-Butylbromid dargestellte 2-Brom-1-neopentylbenzol in die Lithiumverbindung übergeführt und diese mit Dehydrobenzol (aus 2-Chlor-1-jod-benzol) umgesetzt. Jodolyse des Ansatzes und präparative gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte lieferten in sehr schlechter Ausbeute (ca. 2%) 2'-Jod-2-neopentyl-biphenyl (**8**) als viskoses Öl. Dieser Reaktionstyp, schon vielfach zur Darstellung definiert substituierter *o*-Jod-biphenyl-Derivate nutzbar gemacht<sup>11)</sup>, liefert normalerweise sehr viel befriedigendere Ausbeuten; im vorliegenden Falle dürften sterische Reaktionsbehinderungen bei der Kombination des *o*-Neopentyl-phenyllithiums mit Dehydrobenzol auftreten.



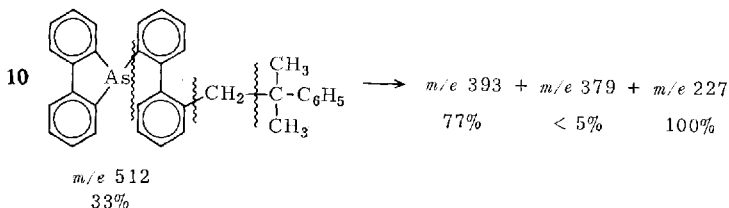
Auch die Weiterreaktion des aus der Jodverbindung **8** mit Butyllithium oder direkt mit Lithium hergestellten 2'-Lithio-2-neopentyl-biphenyls mit 2,2'-Biphenylenjodarsin (**9**)<sup>2)</sup> lieferte wegen der ungünstigen sterischen Verhältnisse nur 13% des Vergleichs-Arsins **7**.

<sup>9)</sup> Vgl. W. Lindner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1971.

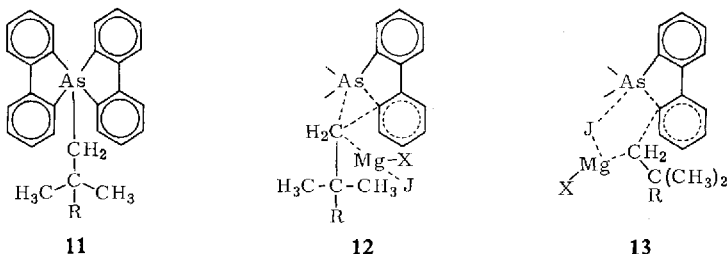
<sup>10)</sup> A. T. Blomquist und J. C. Westfahl, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2304 (1953).

<sup>11)</sup> Z. B. D. Hellwinkel, Chem. Ber. **99**, 3642 (1966); H. Forstmeier, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

Ein analoges Arsin entsteht bei der Umsetzung von **1** mit 2-Methyl-2-phenylpropylmagnesiumchlorid in siedendem Äther oder in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Auch bei diesem beobachtet man im 220-MHz-NMR-Spektrum wieder diastereotop Methylenwasserstoffe mit  $\tau_1$  6.92 und  $\tau_2$  6.81 sowie  $J = 13.4$  Hz. Das IR-Spektrum von **10** ist, abgesehen von der Monosubstitutionsbande der Phenylgruppe bei 699/cm, dem Spektrum des Arsins **7** sehr ähnlich. Beweisend für Struktur **10** ist hier wieder das Massenspektrum, in dem vor allem das Fragment  $m/e$  393 nur aus **10** entstehen kann. Daß dieses Fragment hier eine wesentlich größere relative Intensität aufweist, hängt mit der leichteren Abspaltbarkeit des 1-Methyl-1-phenyl-äthyl-Radikals aus **10** gegenüber dem tert.-Butylradikal aus **7** zusammen.



Für die Bildung der Arsine **7** und **10** sind grundsätzlich zwei Reaktionsfolgen denkbar. In Analogie zu den meisten Umsetzungen von Spirosalzen des Typs **1** mit Metallorganylen könnten primär wieder pentakoordinierte Produkte **11** entstehen, die aber wegen der großen sterischen Belastung instabil sind und schon unter den Bedingungen ihrer Bildung rasch zu den sterisch günstigeren Arsinen **7** bzw. **10** umlagern. Andererseits ist denkbar, daß das umfangreiche Neopentyl-Grignardreagenz sich gar nicht bis auf einen zur Bindungsbildung notwendigen Abstand dem zentralen Arsen nähern kann, sondern von vornherein über einen Übergangszustand der Art **12** oder **13** auf die 2,2'-Biphenylylen-Gruppe gelenkt wird.

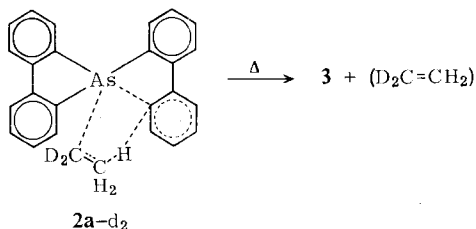


Es bleibt nachzutragen, daß das extrem raumerfüllende 2,2,2-Triphenyl-äthylmagnesiumchlorid überhaupt keine Reaktion mit dem Spirosalz **1** mehr eingeht.

### Thermolysen von Alkyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsenen

Erhitzt man Isopropyl- (**2b**), Cyclopentyl- (**2c**) und tert.-Butyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen (**2d**) 30–50° über den Schmelzpunkt, so erhält man stets hohe Ausbeuten an 2-Biphenyl-2,2'-biphenylylen-arsin (**3**) und den betreffenden Olefinen Propen, Cyclopenten und Isobuten. Dimerisierungs- oder Oligomerisierungsprodukte der Olefine wurden gaschromatographisch nicht nachgewiesen. Um zu beweisen, daß es sich bei diesen Eliminierungsreaktionen, wie schon früher vermutet<sup>2)</sup>, um  $\beta$ -Eliminierungen handelt, die eventuell in einem Synchronprozeß verlaufen, haben wir über das Gri-

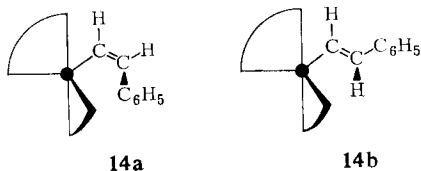
gnard-Reagenz des 1.1-Dideutero-äthyljodids<sup>12)</sup> das [1.1-Dideutero-äthyl]-bis-2.2'-biphenylylen-arsen (**2a-d<sub>2</sub>**) dargestellt und thermolysiert. Hierbei entstand tatsächlich Arsin **3**, das *keine Spur* Deuterium enthielt.



Weitere Aufschlüsse über den Eliminierungsmechanismus versprach die Stereochemie der Reaktion zu bringen. Sie sollte am 1-Methyl-2-phenyl-propyl-System untersucht werden, das schon bei der Aufklärung der Stereochemie, z. B. der Tschugaeff-Reaktion, gute Dienste geleistet hatte<sup>13)</sup>. Beim Versuch, **1** mit dem aus dem Diastereomeren-Gemisch des 1-Methyl-2-phenyl-propylchlorids hergestellten Grignard-Reagenz in Äther umzusetzen, konnte jedoch keinerlei Reaktion beobachtet werden. Beim Vereinigen der Partner in Tetrahydrofuran entstand ebenfalls kein [1-Methyl-2-phenyl-propyl]-bis-2.2'-biphenylylen-arsen, dagegen trat wieder die bereits für die entsprechenden Umsetzungen mit tert.-Butyl- und Cyclohexylmagnesiumhalogenid diskutierte Ausweichreaktion zum Dimeren **4** ein.

### Thermolysen von Alkenyl-bis-2.2'-biphenylylen-arsenen

Günstigere sterische Voraussetzungen zur Prüfung der Stereochemie der  $\beta$ -Eliminierungen sollten Alkenyl-Derivate vom Typ des *cis*- und *trans*-Styryl-bis-2.2'-biphenylylen-arsens (**14a, b**) mit sich bringen. Es war zu erwarten, daß insbesondere die *trans*-Verbindung — mit einem dem Arsen-Zentrum ( $\bullet$ ) zugewandten  $\beta$ -Wasserstoff — einer glatten Eliminierung unterläge, während für die entsprechende *cis*-Verbindung eine *cis*-Eliminierung praktisch unmöglich erscheint.



Die Arsenderivate **14a, b** wurden in hohen Ausbeuten aus **1** und den konfigurationsstabilen *cis*- bzw. *trans*-Styrylmagnesiumbromiden<sup>14)</sup> in Tetrahydrofuran hergestellt. Daß es sich um reine Stereoisomere handelt, folgt aus den IR-Spektren (starke *trans*-Bande bei 968/cm für **14b**, keine Bande in diesem Bereich für **14a**) und den NMR-Daten (**14b** zeigt ein scharfes NMR-Signal bei  $\tau$  3.33 für die Styryl-Protonen).

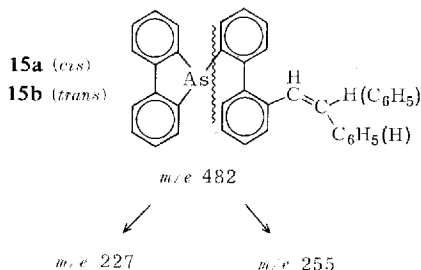
<sup>12)</sup> R. L. Letsinger und D. F. Pollart, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6079 (1956).

<sup>13)</sup> D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3883 (1949).

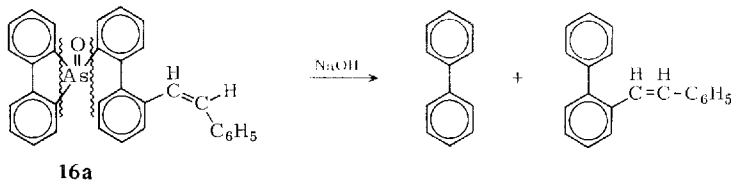
<sup>14)</sup> T. Yoshino, Y. Manabe und Y. Kikuchi, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4670 (1964).

Ein ähnliches extremes AB-Spektrum wurde auch beim *trans*-Styryl-trimethyl-zinn beobachtet<sup>15)</sup>. **14a** zeigt die beiden Dubletts der olefinischen Protonen bei  $\tau$  3.59 bzw. 3.16 mit  $J = 10.5$  Hz.

Beim Erhitzen der bei 126–127° schmelzenden *cis*-Verbindung **14a** auf 150° unter N<sub>2</sub> entstand nahezu quantitativ ein Produkt, das laut Analyse und Massenspektrum mit der Ausgangsverbindung isomer war! Phenylacetylen konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. In ihrem Kristallisationsverhalten und auch im Dünnschichtchromatogramm zeigte die neue Substanz die typischen Eigenschaften eines Arsins **15a**; es war offensichtlich in einer stereospezifischen Umlagerung aus **14a** entstanden, da weder das IR-Spektrum noch das NMR-Spektrum ( $\tau_1$  3.46 und  $\tau_2$  3.70,  $J = 12.5$  Hz) *trans*-Produkt **15b** erkennen ließen. Überraschenderweise bildet sich auch beim Erhitzen von **14b** nicht das erwartete Phenylacetylen und 2-Biphenyl-2,2'-biphenylen-arsin (**3**), sondern wieder ein isomeres Arsin **15b** mit unveränderter *trans*-Konfiguration der Styryl-Einheit (IR: *trans*-Bande bei 966/cm). Die Arsine **15a** und **15b** geben in der Mischprobe eine deutliche Schmelzpunktsdepression und zeigen bei der Dünnschichtchromatographie unterschiedliche  $R_F$ -Werte, welche die Einheitlichkeit der Isomeren eindeutig anzeigen. **15a, b** haben nahezu übereinstimmende Massenspektren, deren Hauptfragmente (Molekülpeak  $m/e$  482 (11% bzw. 8%); 255 und 227 (in beiden Fällen je 100 bzw. 17%) für folgende Strukturen sprechen:



Um diese Konstitutionen endgültig zu beweisen, wurde aus **15a** mit Wasserstoffperoxid in Äthanol das entsprechende Arsinoxid **16a** hergestellt und einer zweistündigen NaOH-Schmelze unterworfen<sup>16)</sup>. Durch Säulenchromatographie erhielt man 32% Biphenyl und 22% 2-Phenylstilben. Insbesondere letzteres kann nur aus der angegebenen Struktur **16a** entstanden sein und wurde an Hand eines aus 2-Lithio-biphenyl und Phenylacetaldehyd hergestellten Vergleichspräparats<sup>17)</sup> identifiziert.



<sup>15)</sup> D. Seyferth, L. C. Vaughan und R. Suzuki, J. organomet. Chem. **1**, 437 (1964).

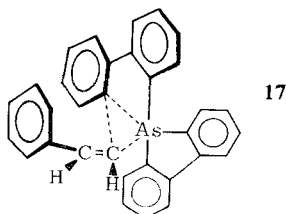
<sup>16)</sup> Vgl. L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wippel, Chem. Ber. **91**, 64 (1958).

<sup>17)</sup> J. R. Rice, T. E. Watkins und H. L. Schumann, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1738 (1950).

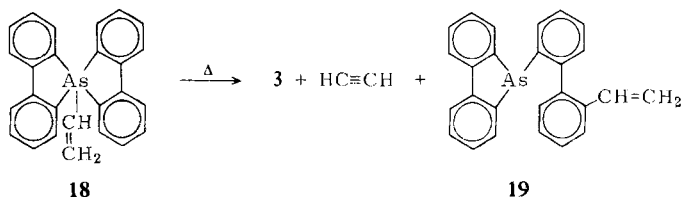


Wie erwartet sind *beide* Phenylstilben-Proben sterisch nicht einheitlich (*trans*-Bande im IR bei 960/cm), da sie ihre Entstehung ja sehr drastischen Reaktionen verdanken. Ihre IR-Spektren stimmen jedoch überein.

Da die Umlagerungen innerhalb der Nachweisgrenzen stereospezifisch verliefen, kann geschlossen werden, daß hierbei sehr kompakte Übergangszustände, etwa wie **17**, auftreten.



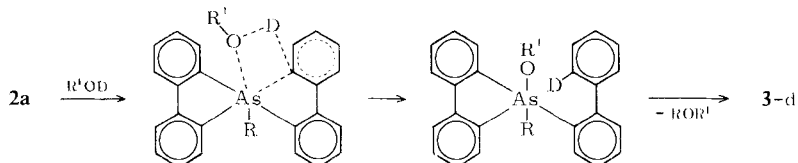
Weniger einheitlich verläuft hingegen die Thermolyse des Vinyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsens (**18**), bei der 19% Acetylen entstehen. Das verbleibende Arsin-Gemisch besteht laut Massenspektrum überwiegend aus einem zur Ausgangsverbindung isomeren Produkt, dem wir in Anlehnung an die Ergebnisse mit den entsprechenden Styryl-Verbindungen die Struktur **19** zuschreiben. Daneben enthält dieses Gemisch noch ca. 25–30% Arsin **3**, das weder dünn-schichtchromatographisch noch säulenchromatographisch abtrennbar war.



Möglicherweise läßt sich mit *alkyl*-substituierten Vinylarsenen dieser Reihe doch noch ein Beitrag zur noch ungeklärten Stereochemie der thermischen  $\beta$ -Eliminierungen liefern.

### Reaktionen von Alkyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsenen mit Äthanol

Im Zusammenhang mit den thermischen Umlagerungen oder Eliminierungen der Alkyl-spiro-arsene vom Typ **2** interessierte auch deren Verhalten gegenüber siedendem Äthanol. Zweistündiges Sieden von Äthyl-, Methyl- und Benzyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen mit Äthanol ergab in hohen Ausbeuten 2-Biphenyl-2,2'-biphenylylen-arsin (**3**). Im Falle der Äthylverbindung (**2a**) ließ sich gaschromatographisch nachweisen, daß der Äthylrest in Form von Diäthyläther gebunden wird. Damit ist folgender Reaktionsverlauf diskutabel:



In der Tat erhält man beim Kochen des Äthyl-spiro-arsens mit Äthanol-d Arsin **3**, das laut Massenspektrum zu 89% monodeuteriert ist. Daß daneben noch ca. 10% undeuteriertes **3** beobachtet wurden, liegt an der unter diesen Bedingungen bereits

eintretenden thermischen Zersetzung von **2a**, die ein Vergleichsansatz mit siedendem Benzol bewies. Analoge Reaktionsfolgen sind für die thermische Zersetzung von Alkyl-triaryl-phosphonium-alkoholaten wahrscheinlich gemacht worden<sup>18)</sup>.

### Schlussfolgerungen

Aus diesen Ergebnissen und vorausgegangenen<sup>1-3)</sup> Untersuchungen lassen sich folgende allgemeine Aussagen zur Reaktivität von Organyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsenen ableiten:

1. Der Grundkörper dieses Verbindungstyps, Bis-2,2'-biphenylylen-arsen(V)-wasserstoff, ist so instabil, daß er bereits unter den Bedingungen seiner Bildung in wahrscheinlich radikalischer Reaktionsfolge rasch weiterreagiert zum Dimeren **4** und Arsin **3**<sup>3)</sup>.

2. Wird der Wasserstoff am Spiro-arsen durch sterisch relativ anspruchslose Gruppen wie Methyl oder Phenyl ersetzt, so erhält man stabile Derivate des pentakoordinierten Arsens, die bei höheren Temperaturen zu Arsinen vom Tetrabenzoarsonin-Typ umlagern<sup>1, 2, 9)</sup>.

3. Enthält der Alkylrest am Arsen  $\beta$ -Wasserstoffatome, so werden  $\beta$ -Eliminierungen zum entsprechenden Olefin und 2-Biphenylyl-2,2'-biphenylylen-arsin (**3**) möglich. Hierbei ist die Zersetzungstemperatur umso niedriger, je umfangreicher der Alkylrest ist.

4. Ungesättigte Reste vom Typ des Styrylrestes veranlassen das Spiro-Gerüst bei höheren Temperaturen zur stereospezifischen Umlagerung in Arsine vom [2'-Alkenyl-2-biphenylyl]-2,2'-biphenylylen-arsin-Typ.

5. Ob größere Alkylreste ohne  $\beta$ -Wasserstoffatome (Neopentyl-Typ) überhaupt an das Spiro-arsen-Gerüst gebunden werden können, ist unklar; jedenfalls entsteht schon beim Versuch, Neopentyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen (**11**, R = Me) auf Grignard-Basis herzustellen, dessen formales Umlagerungsprodukt [2'-Neopentyl-2-biphenylyl]-2,2'-biphenylylen-arsin.

6. Auch die Kombination größerer Reste, die stabilisierte Radikale auszubilden vermögen (Trityl), mit dem Spiro-arsen-Gerüst scheint nicht möglich zu sein, da in diesen Fällen immer radikalische Ausweichreaktionen beobachtet wurden<sup>3)</sup>. In die gleiche Richtung weisen die Untersuchungen mit Grignard-Reagenzien sekundärer und tertiärer Alkylgruppen, die für radikalische und/oder hydridübertragende Ausweichreaktionen sprechen.

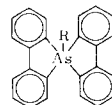
### Anhang

Alle bisher untersuchten Organyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsene vom Typ **2** weisen im IR-Spektrum im Bereich 643–670/cm zwei mittelstarke Banden mit dem ungefähren Intensitätsverhältnis 2:1 auf (Tab. 2)<sup>19a,b)</sup>. Pentaphenylarsen und Triphenyl-2,2'-biphenylylen-arsen zeigen zwei ähnliche aber weniger charakteristische Banden bei 645, 664 bzw. 647, 667/cm. Da derartige Banden insbesondere bei den Spiro-arsenen entsprechenden *isomeren Arsinen nicht auftreten*, sehen wir uns berechtigt, hierin ein sehr charakteristisches empirisches Identifikationsmerkmal für Verbindungen des pentavalenten Arsens vom Typ **2** zu erblicken.

<sup>18)</sup> C. T. Eyles und S. Trippett, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 67; A. M. Hamid und S. Trippett, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 2625.

<sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> D. Hellwinkel, Dissertation, Univ. Heidelberg 1961; <sup>19b)</sup> G. Kilthau, Dissertation, Univ. Heidelberg 1965; <sup>19c)</sup> D. Hellwinkel und G. Kilthau, Liebigs Ann. Chem. **705**, 66 (1967).

Tab. 2. Charakteristische Infrarotbanden von Organyl-spiro-arsenen



R	cm <sup>-1</sup>	R	cm <sup>-1</sup>
Methyl <sup>2)</sup>	652, 667	Benzyl	645, 665
Äthyl <sup>2)</sup> ( <b>2a</b> )	652, 667	Phenyl <sup>2)</sup>	653, 667
Isopropyl ( <b>2b</b> )	643, 665	<i>p</i> -Tolyl <sup>2)</sup>	653, 670
Butyl <sup>2)</sup>	650, 667	<i>p</i> -Chlor-phenyl <sup>2)</sup>	654, 670
tert.-Butyl ( <b>2d</b> )	645, 664	<i>p</i> -Dimethylamino-phenyl <sup>2)</sup>	653, 667
Cyclopentyl ( <b>2c</b> )	643, 665	2-Biphenyl <sup>19c)</sup>	655, 668
Vinyl ( <b>18</b> )	650, 662	2'-[2.2'-Biphenylylen-arsino]-	653, 667
<i>cis</i> -Styryl ( <b>14a</b> )	653, 669	2-biphenyl <sup>19b)</sup> ( <b>4</b> )	
<i>trans</i> -Styryl ( <b>14b</b> )	655, 666		

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danken wir (B. Knabe) für ein Stipendium. Weiterhin wurde diese Arbeit aus Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für Chemikalienspenden und für die Aufnahme der 220-MHz-NMR-Spektren.

### Beschreibung der Versuche

*n*-Butyllithium bezog man als ca. 1.5 *m* Lösung in Petroläther von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main, *tert*-Butyllithium als etwa 1.5 *m* Pentanlösung lieferte die Firma Metallchemie Handelsgesellschaft, Hamburg. Alle Umsetzungen mit metallorganischen Reagenzien erfolgten in einem Schlenkrohr oder Dreihalskolben unter Reinstickstoff. Die dafür verwendeten Lösungsmittel Äther, Tetrahydrofuran und Glykol-dimethyläther wurden durch Kochen mit Natriumdraht oder durch Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid und Molekularsieb der Firma E. Merck AG, Darmstadt (4 Å, Perlform 2 mm) vollständig entwässert. Bei empfindlicheren, insbesondere kleineren Ansätzen wurden die Lösungsmittel nach kurzem Kochen über Lithiumalanat direkt in die Reaktionsgefäße destilliert. Tetrahydrofuran wurde jeweils vor der Verwendung mit Lithiumalanat gekocht. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwendete man Kieselgel G nach Stahl; die Substanzen wurden mit Jod und Chromschwefelsäure angefärbt. Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert und wurden im Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli bestimmt.

Die Infrarotspektren wurden, sofern nicht anders angegeben, nach der KBr-Methode mit den Infrarotspektrometern 21, 221 und 621 der Firma Perkin-Elmer & Co. GmbH, Bodensee-werk Überlingen, aufgenommen, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Gerät A 60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, California, vermessen (TMS als innerer Standard). Die 220-MHz-NMR-Spektren wurden in der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rh., mit einem Gerät der Firma Varian aufgezeichnet. Für die Massenspektren standen die Geräte Atlas-CH4 bzw. CEC 21-110 B der Firma Bell & Howell zur Verfügung.

### Umsetzungen von Bis-2.2'-biphenylylen- arsoniumjodid (**1**) mit metallorganischen Verbindungen

*Isopropyl-bis-2.2'-biphenylylen-arsen* (**2b**): Tropfte man 25 mMol *Isopropylmagnesiumchlorid* zu einer Suspension von 2.53 g (5 mMol) **1** in 20 ccm Äther, so entfärbte sich die Suspension allmählich unter leichtem Aufsieden des Äthers. Nach 15 Stdn. Rühren wurde mit Wasser hydrolysiert: 2.8 g farbloses Produkt, das sich teilweise bei 138–141° zersetzt; aus Aceton

0.5 g **2b**, Schmp. 148–149° (lebhaft Gasentwicklung). Aus der Mutterlauge weitere 0.7 g vom Zers.-P. 135–136°, insgesamt 1.2 g (57%).

$C_{27}H_{23}As$  (422.4) Ber. C 76.77 H 5.49 Gef. C 76.67 H 5.50

$^1H$ -NMR ( $CS_2$ , 28°): Aromaten  $m \tau$  3.13–2.06 (16H);  $\text{>C-H}$   $m$  um 7.11 (1H) ( $J$  7.0 Hz); Me breites Signal 9.43–8.58 (6H).

Über die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums und die dynamische Stereochemie dieser Arsene wird in einer gesonderten Arbeit berichtet.

*Cyclopentyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen (2c)*: Beim Zutropfen von 30 mMol *Cyclopentylmagnesiumbromid* in THF zu 5.06 g (10 mMol) **1** in 40 ccm THF bildete sich allmählich eine klare Lösung, aus der sich nach einigen Min. langsam ein dicker, farbloser Niederschlag abschied. Nach 24 Stdn. Rühren wurde hydrolysiert, wobei sich der Niederschlag fast völlig auflöste. Aus der organischen Schicht wurde eine hellbraune, hochviskose Masse gewonnen, die mit wenig Äthanol kristallisierte: 4.0 g (90%) farbloses **2c**, Schmp. 107–109° (Gasentwicklung); aus Aceton: 1.2 g, Zers.-P. 114–115°; aus der Mutterlauge 1.4 g, Zers.-P. 110–112°. Gesamtausbe. 2.6 g (58%). (Im unreinen Produkt aus der Mutterlauge wurde durch Dünnschichtchromatographie (DC) *Arsin 3*<sup>2</sup> nachgewiesen; Laufmittel Benzol/Petroläther 40/60° (1:1)).

$C_{29}H_{25}As$  (448.4) Ber. C 77.67 H 5.62 Gef. C 77.71 H 5.77

$^1H$ -NMR ( $CS_2$ , 35°): Aromaten  $m \tau$  3.10–2.06 (16H);  $\text{>C-H}$  Buckel 7.50–6.97 (1H);  $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$  breites Signal bei 9.05–8.16 (8H).

#### Umsetzungen von **1** mit *Cyclopentylmagnesiumbromid*

a) In *Tetrahydrofuran* in der Hitze: 12.5 mMol *Cyclopentylmagnesiumbromid* und 1.26 g (2.5 mMol) **1** in 50 ccm THF wurden 20 Stdn. gekocht und wie vorstehend aufgearbeitet: 0.80 g (84%) *Arsin 3*, Schmp. 105–110° (keine Gasentwicklung); aus Äthanol 0.59 g (62%) **3**, Schmp. 130–131° (Mischprobe; DC-Vergleich, Laufmittel Petroläther 60/70°).

b) In Äther in der Hitze: 12.5 mMol *Cyclopentylmagnesiumbromid* und 1.26 g (2.5 mMol) **1** in 50 ccm Äther wurden 16 Stdn. gekocht. Das nach der Hydrolyse erhaltene gelbe Produkt kristallisierte aus Äthanol: 1.12 g (89%) **1**, Zers.-P. 304–306° (Fällung mit Kalignost in Äthanol).

*tert.-Butyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen (2d)*: Zur Suspension von 1.26 g (2.5 mMol) **1** in 10 ccm Äther wurden langsam 4 mMol *tert.-Butyllithium* getropft, wobei sich das Spirosalz unter leichtem Aufsieden löste. Aus der roten Lösung fiel nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag. Nach 15 Min. Rühren hydrolysierte man, wobei der Niederschlag und das Produkt aus der Ätherschicht 1.05 g (96%) **2d**, Schmp. 98–100° (heftige Gasentwicklung) ergaben. Bei mehreren Ansätzen lagen die Rohausbb. zwischen 90 und 96%. Aus Äther Zers.-P. 102–103°; die Schmelze erstarrte wieder, um bei 129–130° (Schmp. von **3**) erneut zu schmelzen. Beim Umkristallisieren aus Aceton war bereits weitgehende Zersetzung zu **3** zu beobachten.

$C_{28}H_{25}As$  (436.4) Ber. C 77.06 H 5.77 Gef. C 76.39 H 6.04

$^1H$ -NMR ( $CS_2$ , 35°): Aromaten  $m \tau$  3.02–2.02 (16H), Me  $s$  8.90 (7.7H). Das etwas zu große Protonenverhältnis beruht auf der leichten Zersetzlichkeit von **2d** zu **3**. Nach Abdunsten des Lösungsmittels ließ man die Substanz 24 Stdn. an der Luft stehen und vermaß sie nach erneutem Lösen in  $CS_2$ . Danach war das Signal bei  $\tau$  8.90 auf einen sehr geringen Bruchteil zusammengeschrumpft.

ließ man einen gleichen Ansatz 14 Stdn. rühren, so erhielt man ein Produkt mit Schmp. 129–130° (*Arsin 3*); aus Aceton: 0.050 g (5%) **2d**, Zers.-P. 102–103° (Mischprobe). Aus der Mutterlauge 0.750 g (79%) **3**, Schmp. 129–130° (Mischprobe).

*Umsetzungen von 1 mit tert.-Butylmagnesiumchlorid*

a) *In siedendem Äther*: 1.26 g (2.5 mMol) **1** wurden mit 12.5 mMol *tert.-Butylmagnesiumchlorid*<sup>20)</sup> in 50 ccm Äther 17 Stdn. gekocht, wobei keine Veränderung eintrat. Nach der Hydrolyse: 1.7 g gelbes Produkt, Schmp. >250° (mit Kalignost in Äthanol farblose Fällung); aus Äthanol: 1.02 g (80%) **1**, Zers.-P. 304–306°.

b) *In Tetrahydrofuran bei Raumtemp.*: Beim Zutropfen von 12.5 mMol *tert.-Butylmagnesiumchlorid* in THF zu 1.26 g (2.5 mMol) **1** in 20 ccm THF erfolgte zunächst keine Veränderung der gelben Suspension. Nach einer Stde. entfärbte sich das Reaktionsgemisch. Nach 17 Stdn. Rühren wurde die farblose Suspension hydrolysiert, die THF-Schicht von dem ausgefallenen schleimigen Niederschlag, der kein organisches Produkt enthielt, abdekantiert und das Lösungsmittel entfernt. Es verblieb eine ölige Masse (die zuweilen auch halbfest wurde), die kein **1** mehr enthielt (mit Kalignost in Äthanol keine Fällung); aus Aceton 0.5 g (53%) *Dimeres 4*<sup>3)</sup>, Schmp. 210–212°; nochmals aus Aceton: Schmp. 227–228° (Mischprobe und IR-Vergleich). Weiteres Einengen der ersten Mutterlauge ergab 0.180 g (19%) **3**, Schmp. 122–126°; aus Äthanol: 0.100 g (10%), Schmp. 128–129° (Mischprobe; DC-Vergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther 40/60° (1:1)).

c) *In siedendem Tetrahydrofuran*: 2.5 g (5 mMol) **1** und 25 mMol *tert.-Butylmagnesiumchlorid* in 50 ccm THF wurden 16 Stdn. gekocht, wobei nach einiger Zeit ein Farbumschlag von Grün nach Rot auftrat. Nach Aufarbeitung analog b) wurde die schmierige Masse aus Aceton umkristallisiert, wonach zunächst 0.80 g *Dimeres 4*, Schmp. 211–215°, anfielen. Nach Abdampfen der Mutterlauge wurde der Rückstand, der teilweise bei 115–120°, vollständig bei 153–155° schmolz, mit 50 ccm Äthanol ausgekocht. Hierbei blieben weitere 0.40 g **4**, Schmp. 198–200°, zurück. Gesamtausb. 1.20 g (63%) **4**; aus Aceton Schmp. 227–228° (Mischprobe, IR-Vergleich). Das Alkoholfiltrat lieferte noch 0.35 g (18%) *Arsin 3*, Schmp. 130–131°.

Ein gleicher Ansatz wurde unter *Argon* ausgeführt. Das dazu benutzte THF wurde vorher 30 Min. unter Argon gekocht. Man tropfte die *Grignard-Lösung* jetzt zu der *erhitzten* Suspension von **1** in THF, wobei eine deutliche *Gasentwicklung* zu beobachten war. Nach 15 Min. Kochen war die Lösung klar. In dem in einer Fortuna-Gasmeßapparatur „Opticolor“ aufgefangenen Gas wurde gaschromatographisch *Wasserstoff* nachgewiesen (Perkin-Elmer Fraktometer 16, Säulenlänge 2 m, Molekularsieb 5 Å, 30°). In einem Blindversuch mit der gleichen Menge THF war gaschromatographisch *kein Wasserstoff* nachzuweisen.

*Säurezersetzung des tert.-Butyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsens (2d)*: Eine auf –70° gekühlte Lösung von 0.700 g (1.6 mMol) **2d** in 30 ccm THF wurde unter Stickstoff mit 15 ccm mit *Salzsäuregas* gesättigtem THF von ebenfalls –70° versetzt, worauf man die gelbe Lösung 1.5 Stdn. bei –70° rührte. Danach ließ man auf 0° kommen und rührte weitere 4.5 Stdn. unter Eiskühlung. Nach Abziehen des Solvens bei Raumtemp. i. Vak. wurde das zurückbleibende viskose Öl durch Reiben mit etwas Aceton kristallisiert: 0.493 g (81%) **3**, Schmp. 122–124° (in Äthanol mit Kalignost kein Niederschlag); aus Äthanol: 0.410 g (69%) **3**, Schmp. 130–131° (Mischprobe; DC-Vergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther 60/70° (2:1)).

In einem *Blindversuch* wurden 0.750 g (1.7 mMol) **2d** bei –70° in 30 ccm THF gelöst und den obigen Reaktionszeiten und -temp. unterworfen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemp. verblieben 0.70 g (94%) **2d**, die sich unter heftiger Gasentwicklung bei 98–100° zersetzten. **2d** enthielt immer **3**, durch Zerfall von **2d** gebildet.

<sup>20)</sup> M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard Reactions of Non-metallic Substances, S. 26, Prentice Hall, Inc., New York 1954.

Zersetzung des *tert.*-Butyl-arsens **2d** mit  $\text{DCI}/\text{Äther}$ : Zu 50 mg (0.11 mMol) **2d** in 10 ccm THF fügte man unter Stickstoff bei  $-70^\circ$  2 ccm einer auf  $-70^\circ$  gekühlten 2.5*n* Lösung von  $\text{DCI}$ -Gas in Äther. Nach 8 Stdn. Rühren bei  $-70^\circ$  ließ man über Nacht langsam aufwärmen, dampfte das Lösungsmittel ab und behandelte den leicht viskosen Rückstand mit etwas Äthanol: 36 mg (87%) **3**, Schmp.  $125-127^\circ$ ; aus Äthanol: 20 mg, Schmp.  $129-130^\circ$ , und 11 mg, Schmp.  $128-129^\circ$ , insgesamt 31 mg (74%) reines **3** (Mischprobe; DC-Vergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther 40/60° (1:1)). Das Produkt war laut Massenspektrum zu 86.5% mono- und zu 13.5% undeutert.

Umsetzung von **1** mit Cyclohexylmagnesiumbromid: 1.26 g (2.5 mMol) **1** und 12.5 mMol Cyclohexylmagnesiumbromid<sup>21)</sup> in 50 ccm THF wurden 20 Stdn. gekocht, wobei eine grüne Lösung entstand. Nach Hydrolyse kristallisierte man die schmierige Masse aus der organischen Phase aus Aceton. 0.105 g (11%) *Dimeres* **4**, Schmp.  $199-202^\circ$ ; nochmals aus Aceton: 0.060 g (6%), Schmp.  $224-225^\circ$  (Mischprobe und IR-Vergleich). Das Rohprodukt enthielt ebenso wie die aus der Mutterlauge gewonnene ölige Masse, die nicht kristallisierte, **3** (DC).

Um bessere Ausbeuten zu erreichen, wurde bei einem Parallelansatz die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende schmierige Masse zur Entfernung von Cyclohexan mit 20 ccm Äthanol gekocht. Nach Einengen auf etwa 5 ccm wurden 0.260 g (27%) **4** (Schmp.  $190-195^\circ$ ) abgesaugt. Aus Aceton: 0.106 g (11%) **4**, Schmp.  $224-226^\circ$  (Mischprobe). Das Äthanol. Filtrat wurde nochmals mit 20 ccm Äthanol aufgeköcht, dann weitestgehend eingengt; über Nacht kristallisierten im Kühlschrank 0.140 g (15%) **3**, Schmp.  $122-124^\circ$ ; aus Äthanol: 0.100 g (11%), Schmp.  $128-129^\circ$  (Mischprobe, DC-Vergleich).

In einem *Blindversuch* wurde 0.100 g *Dimeres* **4** längere Zeit mit Äthanol gekocht; auch bei sehr weitgehendem Einengen wurde nach Absaugen des jeweils ausgefallenen **4** aus den Mutterlauen kein *Arsin* **3** isoliert.

#### Umsetzung von **1** mit Neopentylmagnesiumbromid

a) In Äther: 1.26 g (2.5 mMol) **1** in 20 ccm Äther versetzte man langsam mit einer Lösung von 12.5 mMol Neopentylmagnesiumbromid<sup>22)</sup> in 20 ccm Äther (keine Reaktion) und erhitzte das Gemisch 18 Stdn. zum Sieden. Nach der Hydrolyse wurden aus der Ätherschicht 0.80 g (72%) [*2*-Neopentyl-2-biphenyl]j-2,2'-biphenylen-arsin (**7**), Schmp.  $120-123^\circ$ , erhalten. Aus Petroläther 60/70° (mit wenig Aceton): 0.50 g (44%) **7**, Schmp.  $125-127^\circ$ . Die Substanz war dünnschichtchromatographisch einheitlich und besaß einen  $R_F$ -Wert 0.66 gegenüber  $R_F = 0.61$  für 2-Biphenyl-2,2'-biphenylen-arsin (**3**) (Laufmittel Benzol/Petroläther 40/60° (1:1)). Aus Äthanol: Schmp.  $127-128^\circ$ ; gleicher  $R_F$ -Wert wie das aus Petroläther umkristallisierte Produkt.

$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{As}$  (450.4) Ber. C 77.33 H 6.06 Gef. C 77.37 H 5.72

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz;  $\text{CS}_2$ ,  $35^\circ$ ): Aromaten m  $\tau$  2.14–3.60 (16H);  $-\text{CH}_2-$  s 7.28 (2H);  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  s 9.18 (9H).

$^1\text{H-NMR}$  (220 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ,  $17^\circ$ ):  $-\text{CH}_2-$  2d  $\tau_A$  7.36,  $\tau_B$  7.34 ( $J_{AB} = 13.0$  Hz).

b) In Tetrahydrofuran bei Raumtemp.: Wurden 12.5 mMol Neopentylmagnesiumbromid zu 1.26 g (2.5 mMol) **1** in 30 ccm THF getropft, so entfärbte sich die gelbe Suspension. Nach 18 Stdn. Rühren wurde hydrolysiert, wobei sich der farblose Niederschlag fast völlig auflöste. Aus der organischen Phase erhielt man 1.1 g Substanz vom Schmp.  $104-106^\circ$ . Aus Petroläther 60/70° (und etwas Aceton): 0.25 g (22%) **7**, Schmp.  $125-127^\circ$  (Mischprobe, DC-Vergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther 40/60° (1:1)).

<sup>21)</sup> H. Gilman und G. Zoellner, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1945 (1931).

<sup>22)</sup> Nach Analogievorschrift für Neopentylmagnesiumchlorid: F. C. Whitmore und G. H. Fleming, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4161 (1933).

c) *In siedendem Tetrahydrofuran*: Kochte man einen gleichen Ansatz in THF 17 Stdn., so bildete sich bereits nach kurzer Zeit eine klare grüne Lösung, aus der beim Abkühlen ein farblos kristalliner Niederschlag ausfiel, der sich bei der Hydrolyse wieder völlig auflöste. Nach Aufarbeitung wie oben: 1.0 g (88%) **7**, Schmp. 108–116°. Aus Petroläther 60/70° mit etwas Aceton: 0.5 g (44%), Schmp. 125–127° (Mischprobe, DC-Vergleich, IR-Vergleich).

#### Unabhängige Darstellung von **7**

*2-Brom-1-neopentyl-benzol*: Eine Lösung von 37.1 g (149 mMol) *o*-Brom-benzylbromid in 100 ccm Äther wurde unter Rühren zu 4.3 g (180 mg-Atom) *Magnesiumspänen* in 50 ccm Äther getropft. Nach Starten der Reaktion durch Zugabe von etwas *Jod* stellte man die Zutropfgeschwindigkeit so ein, daß die Reaktion ohne Sieden des Äthers weiterlief<sup>23</sup>). Danach wurde noch zwei Stdn. bei Raumtemp. gerührt und dann die in den Tropftrichter einer zweiten Apparatur überführte Grignard-Lösung unter Rühren langsam zu 20.6 g (150 mMol) *tert.-Butylbromid* in 100 ccm Äther gegeben. Nach Zugabe von 100 ccm absol. Benzol wurde 16 Stdn. gekocht und dann etwa die Hälfte des Äthers abdestilliert, wobei sich die Lösung bräunlich färbte und einen farblosen Niederschlag abschied (bei konz. Ansätzen beobachtete man bereits nach 30 Min. Kochen den Niederschlag und die Braunfärbung; hier wurde auf das Abdestillieren des Äthers verzichtet). Nach weiteren 28 Stdn. Kochen wurde unter Eiskühlung mit 10proz. *Schwefelsäure* hydrolysiert, worauf man die Phasen trennte und die wäßr. Phase noch zweimal ausätherte. Nach üblicher Weiterverarbeitung fraktionierte man das dunkle Öl über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Die bei Sdp.<sub>0.03</sub> 41–50° übergehende unreine Hauptfraktion (7.5 g) wurde nochmals über die Kolonne fraktioniert: 1.1 g Vorlauf, bei Sdp.<sub>0.05</sub> 40–41° dann 5.0 g (15%) reines *2-Brom-1-neopentyl-benzol* (farblose Flüssigkeit,  $n_D^{20}$  1.5299). Auch durch längeres Kochen (bis zu 72 Stdn.) und mit 1.5-fachem Überschuß an *tert.-Butylbromid* wurden keine höheren Ausbeuten erzielt.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Br (227.1) Ber. C 58.16 H 6.66 Br 35.18 Gef. C 58.06 H 6.74 Br 35.60

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>, 35°): Aromaten m τ 2.52–3.14 (4H); –CH<sub>2</sub>– s 7.32 (2H); C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> s 9.06 (9H).

*2'-Jod-2-neopentyl-biphenyl (8)*: 18.0 g (79.5 mMol) *2-Brom-1-neopentyl-benzol* in 100 ccm Äther wurden unter Eiskühlung mit 80 mMol *Butyllithium* versetzt. Nach 3stdg. Rühren wurde auf –70° gekühlt, worauf man 9.5 g (40 mMol) *2-Chlor-1-jod-benzol* in 10 ccm Äther langsam zutropfte. Die leicht getrübbte gelbe Lösung ließ man nach 30 Min. Rühren bei –70° sich langsam erwärmen, wobei ab etwa –25° ein dichter, farblos kristalliner Niederschlag ausfiel. Nachdem das Gemisch während ca. 3 Stdn. auf Raumtemp. gekommen war, rührte man noch 1 Stde., kühlte dann auf –15° und gab 12.7 g (50 mMol) *Jod* zu. Nach dem Auftauen wurde das dunkle Gemisch noch 2 Stdn. gerührt, worauf man nach Zusatz von *Bisulfitlösung* die Schichten trennte. Nach zweimaligem Ausäthern der wäßr. Phase wurden die vereinigten Extrakte mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers verblieben 25 g dunkles Öl, das i. Hochvak. fraktioniert wurde. Die bei Sdp.<sub>0.05</sub> 73–145° übergehenden 4.3 g wurden nochmals destilliert: 3.25 g viskoses Öl (Sdp.<sub>0.05</sub> 115–123°), das laut Gaschromatographie aus zwei Substanzen bestand, die sich nur präparativ-gaschromatographisch trennen ließen („Autoprep“ der Firma Varian, Säule: SE 30, 250°). Erste Fraktion: 0.396 g (1.26 mMol) *2'-Chlor-2-jod-biphenyl*, Schmp. 56–59°; aus Äthanol: 0.248 g (0.79 mMol), Schmp. 61.5–62° (Mischprobe, IR-Vergleich).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ClJ (314.5) Ber. C 45.82 H 2.56 Gef. C 46.01 H 2.49

Zweite Fraktion: 0.320 g (2.3%) *2'-Jod-2-neopentyl-biphenyl (8)*, farblos, viskoses Öl.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>J (350.2) Ber. C 58.30 H 5.47 J 36.24 Gef. C 58.60 H 5.42 J 36.07

IR: Aufgespaltene *o*-Disubstitutionsbande bei 755/cm.

<sup>23</sup> M. H. Beeby und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] 1951, 411.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CS}_2$ ,  $35^\circ$ ): Aromaten  $m$   $\tau$  2.08–3.20 (8H);  $-\text{CH}_2-$   $d$  7.61 (2H) (sehr wahrscheinlich handelt es sich hier um die beiden inneren Linien eines AB-Systems);  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$   $s$  9.28 (9H).

In einem anderen Ansatz wurde *2-Lithio-1-neopentyl-benzol* aus *2-Brom-1-neopentyl-benzol* und *Lithium* in Äther dargestellt. Bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen erhielt man analog aus 81 mMol *2-Lithio-1-neopentyl-benzol* und 40 mMol *2-Chlor-1-jod-benzol* 0.545 g *2'-Chlor-2-jod-biphenyl*, Schmp.  $56-58^\circ$ , aus Äthanol 0.262 g, Schmp.  $61-62^\circ$  (Mischprobe), und 0.354 g (2.5%) **8**.

*[2'-Neopentyl-2-biphenyl]-2,2'-biphenylen-arsin (7)*: Eine Lösung von 0.134 g (0.38 mMol) **8** in 10 ccm Äther wurde mit 0.38 mMol *Butyllithium* in Petroläther versetzt, worauf man nach 3stdg. Rühren 0.135 g (0.38 mMol) *Jod-2,2'-biphenylen-arsin (9)*<sup>2)</sup> zugab, das sich bald völlig auflöste. Nach 20stdg. Kochen war etwas gelblicher Niederschlag entstanden. Nach der Hydrolyse trennte man unter Zusatz von Äther die Phasen und erhielt nach Abdampfen des Lösungsmittels ein gelbliches Produkt vom Schmp.  $95-110^\circ$ , in dem durch DC-Vergleich **7** und *Butyl-2,2'-biphenylen-arsin* nachgewiesen wurden (Laufmittel Benzol/Petroläther 60/70° (1:2)). Durch präparative DC<sup>24)</sup> wurden daraus 0.023 g (13%) DC-einheitliches **7** ( $R_F$ -Wert wie authentisches **7**; Laufmittel Benzol/Petroläther 60/70° (1:2)) als viskose Masse gewonnen. Mit wenig Äthanol wurde davon ein Teil kristallin erhalten, Schmp.  $120-123^\circ$  (Mischprobe, IR-Vergleich mit Produkt von S. 1774).

*[2'-(2-Methyl-2-phenyl-propyl)-2-biphenyl]-2,2'-biphenylen-arsin (10)*

a) *In Äther*: 2.53 g (5 mMol) **1** in 30 ccm Äther wurden mit 15 mMol der aus *2-Chlor-methyl-2-phenyl-propan*<sup>25)</sup> und *Magnesium* in 30 ccm Äther hergestellten *Grignard-Lösung*<sup>26)</sup> versetzt und 18 Stdn. gekocht. Die dann farblose Suspension wurde hydrolysiert, wobei eine schmierige Masse entstand, die durch Filtration abgetrennt wurde. Aus der organischen Schicht erhielt man nach Eindampfen ein ebenfalls viskoses Produkt, das mit der im Filter zurückgebliebenen Masse vereinigt wurde. Nach Trocknen i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  scheiterten zunächst alle Kristallisationsversuche. Erst nach mehrwöchigem Stehenlassen begann die viskose Masse zu kristallisieren. Nach Anreiben mit 10 ccm Äthanol wurden dann 0.85 g (33%) **10**, Schmp.  $90-92^\circ$ , abgesaugt. Aus Äthanol: 0.410 g, Schmp.  $98-99^\circ$ , und 0.110 g, Schmp.  $93-95^\circ$ , insgesamt 0.510 g (20%) **10**.

$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{As}$  (512.5) Ber. C 79.68 H 5.70 Gef. C 79.35 H 5.86

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ,  $35^\circ$ ): Aromaten  $m$   $\tau$  2.11–3.64 (21H);  $-\text{CH}_2-$   $s$  (schwach aufgespalten) 6.86 (2H);  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$   $s$  8.78 (6H).

$^1\text{H-NMR}$  (220 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ,  $17^\circ$ ):  $-\text{CH}_2-$   $2d$   $\tau_1$  6.92,  $\tau_2$  6.81 ( $J_{1,2} = 13.4$  Hz).

b) *In Tetrahydrofuran*: 2.53 g (5 mMol) **1** in 20 ccm THF wurden mit 15 mMol obiger *Grignard-Lösung* (30 ccm THF) 16 Stdn. bei Raumtemp. gerührt (farblose Suspension). Nach Hydrolyse trennte man die Phasen und schüttelte die wäbr. Schicht mit Methylchlorid aus. Aus der organischen Phase blieb eine schmierige Masse zurück, die auch bei der Behandlung mit Äthanol nicht kristallisierte. Nach Abdampfen des Äthanol und Zugabe eines Impfkristalles aus a) kristallisierte nach 10 Tagen im Kühlschrank die Substanz fast völlig. Behandeln mit 15 ccm Äthanol ergab 2.27 g (88%) **10**, Schmp.  $90-93^\circ$ . Aus Äthanol: 0.85 g, Schmp.  $95-97^\circ$ , 0.28 g, Schmp.  $92-94^\circ$ , insgesamt 1.13 g (44%) **10** (Mischprobe).

<sup>24)</sup> Gerät der Firma C. Desaga GmbH, Heidelberg, System TNO Delft; Kieselgel G nach Stahl, Benzol/Petroläther 60/70° (1:2).

<sup>25)</sup> Firma C. Roth oHG, Karlsruhe.

<sup>26)</sup> W. E. Truce, E. T. McBee und C. C. Alfieri, J. Amer. chem. Soc. **71**, 752 (1949).



*Versuch zur Umsetzung von 1 mit 2,2,2-Triphenyl-äthylmagnesiumchlorid*

a) *In Äther*: Eine Suspension von 1.26 g (2.5 mMol) **1** in 20 ccm Äther wurde mit 7.5 mMol 2,2,2-Triphenyl-äthylmagnesiumchlorid<sup>27)</sup> 15 Stdn. gekocht. Es wurden nur 0.90 g (72%) **1**, Zers.-P. 303–306°, zurückgewonnen.

b) *In Tetrahydrofuran*: Auch nach 19stdg. Kochen von 1.12 g (2,2 mMol) **1** und 7 mMol vorstehender *Grignard-Verbindung* in insgesamt 40 ccm THF wurden lediglich 1.03 g (91%) **1** zurückgewonnen. Aus Äthanol 0.88 g (79%) **1**, Zers.-P. 305–308°.

*Benzyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen*: 30 mMol *Benzylmagnesiumchlorid* und 5.06 g (10 mMol) **1** in 30 ccm Äther lieferten nach 17 Stdn. Kochen wie üblich 5.35 g einer Substanz, die teilweise bei 144–148° schmolz. Aus Benzol: 1.6 g schwach gelbes *Benzyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen*, Schmp. 157–158° (keine Gasentwicklung). Aus der Mutterlauge weitere 1.0 g, Schmp. 155–156°. Gesamtausbe. 2.6 g (55%).

$C_{31}H_{23}As$  (470.4) Ber. C 79.15 H 4.93 Gef. C 78.91 H 4.92

Massenspektrum (70 eV): Molekülpeak *m/e* 470 (7%); 380 (100%).

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>, 35°): Aromaten  $\tau$  2.14–3.62 (21 H); –CH<sub>2</sub>–  $\delta$  6.31 (2 H). Die dynamische Stereochemie wird in einer gesonderten Arbeit behandelt.

*Darstellung von Vinyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen (18)*: Beim Zutropfen von 15 mMol *Vinylmagnesiumbromid*<sup>28)</sup>, gelöst in 25 ccm THF, zu 5 mMol **1** in 20 ccm THF bildete sich unter allmählichem Verschwinden der gelben Färbung ein farbloser kristalliner Niederschlag. Nach 18 Stdn. Rühren erhielt man wie üblich 2.04 g farbloses Produkt, das wegen mitgefällener anorganischer Salze nur teilweise bei 176–178° unter Gasentwicklung schmolz; die organische Phase erbrachte noch weitere 0.2 g. Aus Aceton: 1.2 g **18**, Schmp. 178–179° (Gasentwicklung), aus der Mutterlauge weitere 0.2 g, Zers.-P. 176–177°. Gesamtausbe. 1.4 g (69%).

$C_{26}H_{19}As$  (406.3) Ber. C 76.85 H 4.71 Gef. C 76.70 H 4.88

Massenspektrum (70 eV): Schwacher Molekülpeak *m/e* 406, dessen relative Intensität im Verlauf der Messung von 7.3% auf 33.4% ansteigt; 380 (100%).

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>, 35°): Aromaten  $\tau$  3.04–2.10 (16 H); Vinyl-Protonen  $\delta$  4.82–3.36 (3 H).

*cis-Styryl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen (14a)*: Zur Darstellung von *cis-Styrylmagnesiumbromid*<sup>14)</sup> wurden 1.46 g (8 mMol) *cis-Styrylbromid*<sup>29)</sup> in 10 ccm THF während 45 Min. unter starkem Rühren zu 0.48 g (20 mg-Atom) *Magnesium* in 20 ccm THF getropft. Nachdem ungefähr ein Drittel zugegeben war, initiierte man die Reaktion mit etwas *Äthylbromid* (starke Erwärmung und Rotfärbung). Es wurde noch 30 Min. gelinde erwärmt (kein Rückfluß) und die tiefrote Lösung langsam zu 2.53 g (5 mMol) **1** getropft. Nach 14stdg. Rühren (farblose Suspension) wurde mit *Ammoniumchlorid*-Lösung hydrolysiert (fast klare Lösung). Nach Trennung der Phasen schüttelte man die wäßr. Schicht mit 100 ccm Methylenchlorid aus und behandelte das aus den vereinigten organischen Phasen zurückbleibende, etwas viskose, farblose Produkt mit 10 ccm Aceton: 2.01 g (83%) **14a**, Schmp. 122–125°. Aus 150 ccm Aceton (starkes Einengen): 0.82 g, Schmp. 126–127°, und 0.60 g, Schmp. 124–126°, insgesamt 1.42 g (58%) große Flocken von **14a**.

<sup>27)</sup> J. C. Charlton, I. Dostrovsky und E. D. Hughes, *Nature* [London] **167**, 986 (1951). Darstellung des 2,2,2-Triphenyl-äthylchlorids: H. E. Zimmermann und F. J. Smentowski, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5455 (1957).

<sup>28)</sup> D. Seyferth und F. G. A. Stone, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 515 (1957); *Org. Syntheses*, Coll. Vol. 4, S. 258, John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1963.

<sup>29)</sup> J. S. Cristol und W. P. Norris, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2645 (1953).

Die Rohausbb. lagen bei mehreren Ansätzen zwischen 80 und 87%. Direktes Sonnenlicht wurde vermieden.

$C_{32}H_{23}As$  (482.4) Ber. C 79.67 H 4.81 Gef. C 79.57 H 4.71

IR: Keine Absorption zwischen 950 und 1000/cm.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 35°): Aromaten m  $\tau$  2.08–3.20 (21 H); olefinische Protonen 2d  $\tau_1$  3.16 (1H,  $J = 10.5$  Hz),  $\tau_2$  3.59 (1H,  $J = 10.5$  Hz).

*trans-Styryl-bis-2.2'-biphenylylen-arsen* (**14b**): Beim Zugeben der wie oben aus *trans-Styryl-bromid* und *Magnesium* in THF<sup>14)</sup> dargestellten tiefroten Grignard-Lösung (8 mMol) zu 2.53 g (5 mMol) **1** in 20 ccm THF entstand nach 30 Min. ein farbloser Niederschlag. Nach 15stdg. Rühren wurde aufgearbeitet. Die Behandlung des viskosen Rohproduktes mit 10 ccm Aceton ergab 2.16 g (90%) **14b**, Schmp. 115–117°. Aus 250 ccm Aceton (starkes Einengen): 0.97 g **14b**, Schmp. 116–117°, und 0.36 g, Schmp. 115–117°. Gesamtreinausb. 1.33 g (56%).

$C_{32}H_{23}As$  (482.4) Ber. C 79.67 H 4.81 Gef. C 79.44 H 4.91

IR: Starke *trans*-Bande bei 968/cm.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 35°): Aromaten m  $\tau$  1.92–3.00 (21 H); olefinische Protonen s 3.33 (2H).

*Umsetzung von 1 mit 1-Methyl-2-phenyl-propylmagnesiumchlorid*

*3-Phenyl-butanol-(2)*<sup>30)</sup>: 0.3 Mol *Methylmagnesiumjodid* in 150 ccm Äther wurden tropfenweise mit 26.8 g (0.2 Mol) *2-Phenyl-propionaldehyd*<sup>31)</sup> in 25 ccm Äther versetzt, wobei der Äther schwach siedete. Man kochte noch 2 Stdn., hydrolysierte mit Eis und dann mit soviel halbkonz. *Salzsäure*, bis sich der entstandene Niederschlag gerade löste. Nach üblicher Aufarbeitung der organischen Phase ergab die fraktionierte Destillation 23.9 g (80%) *3-Phenyl-butanol-(2)* (Sdp.<sub>20</sub> 103–105°; farblose Flüssigkeit,  $n_D^{25}$  1.5172).

*2-Chlor-3-phenyl-butan*<sup>32)</sup>: Zu 30 ccm (0.51 Mol) frisch gereinigtem *Thionylchlorid* wurden unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß langsam 10.5 g (0.07 Mol) *3-Phenyl-butanol-(2)* getropft, worauf man die gelbe Lösung noch 15 Min. im Eisbad rührte. Nach Erwärmen auf 35–40° wurde unter Rühren ein trockener Stickstoffstrom durch die Lösung geblasen (1.5 Stdn.) und anschließend überschüss. Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach Aufnehmen mit 100 ccm Petroläther 60/70° und üblicher Weiterverarbeitung destillierten i. Vak. 9.1 g (77%) farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>2.4</sub> 67–69°,  $n_D^{25}$  1.5171. Beim Destillieren wurde darauf geachtet, daß die Badtemp. 110° nicht überstieg, um eine Eliminierung, wie sie beim analog dargestellten 1.2-Diphenyl-äthylchlorid<sup>32)</sup> beobachtet wurde, zu vermeiden.

$C_{10}H_{13}Cl$  (168.7) Ber. C 71.21 H 7.77 Cl 21.02 Gef. C 71.28 H 7.53 Cl 21.00

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ , 35°): Aromaten breites s  $\tau$  2.82 (5H);  $>CH$  2 m  $\tau_1$  5.62–6.34 (0.7H);  $\tau_2$  7.44–6.82 (0.7H);  $CH_3$  m 8.75–8.50 (6H). Die beobachtete Vielzahl von Signalen basiert auf dem Vorhandensein zweier Racemate.

*1 und 1-Methyl-2-phenyl-propylmagnesiumchlorid*

a) *In Äther*: 2.53 g (5 mMol) **1** wurden mit 15 mMol *1-Methyl-2-phenyl-propylmagnesiumchlorid* in 80 ccm Äther 16 Stdn. gekocht. Hiernach wurden nur 1.85 g (74%) **1** zurückgewonnen.

<sup>30)</sup> D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3863 (1949).

<sup>31)</sup> A. Vogel, A Textbook of Practical Organic Chemistry, 3<sup>rd</sup> Edit., S. 907, Longmans, Green & Co., London 1956.

<sup>32)</sup> In Analogie zur Darstellung von 1.2-Diphenyl-äthylchlorid nach D. Y. Curtin und D. B. Kellom, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6011 (1953).

b) In *Tetrahydrofuran*: 1.26 g (2.5 mMol) **1** wurden mit 7.5 mMol *1-Methyl-2-phenyl-propylmagnesiumchlorid* in 60 ccm THF 17 Std. gerührt. Nach Hydrolyse und Ausschütten mit Methylenchlorid erhielt man aus der org. Phase einen viskosen Rückstand. Aus Aceton (starkes Einengen): 0.497 g (53 %) *Dimeres 4*, Schmp. 210–213°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Aceton: 0.237 g (25 %) **4**, Schmp. 226–228° (Mischprobe, IR-Vergleich).

**3** wurde nur dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen (Laufmittel Benzol/Petroläther 60/70° (1:1)).

Wurde ein gleicher Ansatz 22 Std. gekocht, so fiel beim Abkühlen der Lösung ein farbloser Niederschlag aus. Analoge Aufarbeitung wie oben lieferte 0.489 g (52 %) **4**, Schmp. 212 bis 215°. Aus Aceton: 0.260 g (27 %) reines **4**, Schmp. 225–227° (Mischprobe, IR-Vergleich). Auch hier wurde **3** nachgewiesen (DC), eine Isolierung war jedoch nicht möglich.

### Thermolyse der Spiro-arsene vom Typ 2 und Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Die Thermolysen wurden in einem Schlenkrohr unter Stickstoff durchgeführt. Entstehende Gase wurden in einer Fortuna-Gasmeßapparatur „Opticolor“ aufgefangen, aus der zur gaschromatographischen Identifizierung (Perkin-Elmer Fraktometer 16; Säulen 2 × 1 m lang, außen 6.35 mm weit) Proben entnommen wurden.

*Thermolyse von 2b*: 0.627 g (1.49 mMol) **2b** wurden auf 180° erhitzt (Gasentwicklung). Nach Herauslösen der glasigen Masse mit Methylenchlorid und Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.560 g (99 %) **3**, Schmp. 127–129°, aus Äthanol 0.449 g (88 %) vom Schmp. 130 bis 131° erhalten (Mischprobe und DC-Vergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther 60/70° (1:1)). Das entstandene Gas wurde durch GC-Vergleich (Kieselgel, Kieselgel + 3 % Bis-[2-äthylhexyl]-sebacinat, 34°) einheitlich als *Propen* bestimmt. Aufgefangen wurden 30 ccm; nach Korrektur der Wärmeausdehnung des in der Apparatur eingeschlossenen Stickstoffs 26.8 ccm (75 %).

*Thermolyse von 2d*: Beim Erwärmen von 0.334 g (0.77 mMol) **2d** wurde bereits bei 90° ein beträchtliches Gasvolumen aufgefangen, obwohl die Substanz keine Anzeichen von Zersetzung erkennen ließ! Da sehr langsam aufgeheizt wurde, war bereits alles **2d** vor Erreichen des Zers.-P. 102–103° zerfallen, so daß erst bei 130° Schmelzen ohne Gasentwicklung beobachtet wurde. Die glasige Masse — 0.286 g (98 %), Schmp. 124–126°; aus Äthanol 0.249 g (84 %), Schmp. 130–131° — war **3**. Das entstandene Gas wurde durch GC-Vergleich einheitlich als *Isobuten* charakterisiert (Kieselgel, Kieselgel + 3 % Bis-[2-äthylhexyl]-sebacinat, 48°). Korr. Gasmenge 17.7 ccm (93 %).

*Thermolyse von 2c*: 0.448 g (1 mMol) **2c** wurden auf 160° erhitzt, wobei die Substanz bei 115° unter Gasentwicklung schmolz. Die glasige Schmelze, die deutlich nach *Cyclopenten* roch, wurde mit 20 ccm Äther behandelt, worauf man filtrierte und im Äther *Cyclopenten* gaschromatographisch nachwies (Perkin-Elmer Fraktometer F 6/4, Säule 2 m, außen 6.35 mm weit, Squalan, 40°). Als Rückstand blieben 0.342 g (90 %) **3**, Schmp. 128–129°.

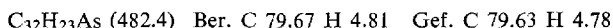
[*1.1-Dideutero-äthyl*]-bis-2,2'-biphenylylen-arsen (**2a-d<sub>2</sub>**): Ein Gemisch von *1.1-Dideutero-äthyljodid* (~10 mMol) und Octan<sup>12)</sup> wurde in 20 ccm Äther aufgenommen und mit 0.24 g (10 mg-Atom) *Magnesium* behandelt. Beim Zutropfen des *Grignard-Reagenzes* zu 2.53 g (10 mMol) **1** in 20 ccm Äther entfärbte sich die gelbe Suspension teilweise. Nach 8 Std. Rühren wurde hydrolysiert und das ungelöste gelbe Produkt (2.9 g) zusammen mit der aus der Ätherschicht gewonnenen Substanz (0.1 g) mit Benzol ausgekocht, wobei unumgesetztes **1** zurückblieb. Beim Einengen des benzolischen Filtrats erhielt man 0.40 g **2a-d<sub>2</sub>**, aus der Mutterlauge noch weitere 0.1 g, Schmp. bei 178–179° bzw. 173–174° unter lebhafter Gasentwicklung (undeutertes **2a** zersetzt sich ebenfalls bei 178–179°). Gesamtausb. 0.50 g (12 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>, 35°): Aromaten m τ 2.08–2.92 (16H); CH<sub>3</sub> s 9.02 (3H).

Die massenspektroskopische Untersuchung ergab, daß das [1.1-Dideutero-äthyl]-arsen (**2a-d<sub>2</sub>**) zu 90.5% dideutert, zu 7.8% monodeutert und zu 1.7% undeutert war.

*Thermolyse von 2a-d<sub>2</sub>*: 0.100 g (0.244 mMol) **2a-d<sub>2</sub>** wurden langsam auf 230° erhitzt, wobei die Substanz bei 180° unter Gasentwicklung schmolz. Die glasige Schmelze — 0.091 g (98%), Schmp. 127–129° — wurde aus Äthanol kristallisiert, dabei die filtrierte Lösung nur wenig eingengt und die erste ausfallende Fraktion (0.02 g **3**, Schmp. 130.5–131°) gesammelt. Laut Massenspektrum war **3** vollständig undeutert.

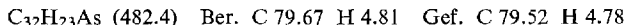
*Thermolyse von 14a*: 0.482 g (1 mMol) **14a** wurden unter Stickstoff auf 150° erhitzt, wonach keine Gewichtsabnahme festzustellen war. Das Rohprodukt vom Schmp. 78–82° wurde mit etwas Äther behandelt und dieser dann gaschromatographisch untersucht, wobei kein Phenylacetylen nachgewiesen wurde (Perkin-Elmer Fraktometer F 6/4, Säule: 2 m lang, außen 6.35 mm weit, Paraffinöl, 100°). Aus Äthanol (100 ccm): 0.301 g [2'-cis-Styryl-2-biphenylyl]-2,2'-biphenylylen-arsin (**15a**), Schmp. 127–128°, und weitere 0.032 g, Schmp. 123–125°. Gesamtausb. 0.333 g (69%).



IR: Keine Absorption zwischen 950 und 1000/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 35°): Aromaten m τ 1.98–3.42 (21H); olefin. Protonen 2d τ<sub>1</sub> 3.46 (1H, J = 12.5 Hz), τ<sub>2</sub> 3.70 (1H, J = 12.5 Hz).

*Thermolyse von 14b*: Beim Erhitzen von 0.400 g (0.83 mMol) **14b** auf 150° unter Stickstoff traten ebenfalls kein Gewichtsverlust und keine Phenylacetylen-Bildung ein. Rückstand aus Äthanol: 0.231 g [2'-trans-Styryl-2-biphenylyl]-2,2'-biphenylylen-arsin (**15b**), Schmp. 128 bis 129° und 0.067 g, Schmp. 123–125°. Gesamtausb. 0.298 g (75%).



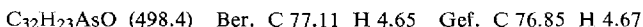
Die R<sub>F</sub>-Werte für die cis-Verbindung **15a** und die trans-Verbindung **15b** betragen 0.27 bzw. 0.19 (Laufmittel Cyclohexan/Petroläther 60/70° (1:1)); beide Substanzen waren dünnschichtchromatographisch einheitlich. Mit Benzol/Petroläther 60/70° (1:1) als Laufmittel betragen die R<sub>F</sub>-Werte 0.63 und 0.60 für **15a** bzw. **15b**.

**15b** gab mit **15a** deutliche Schmelzpunktsdepressionen: Schmp. 117–119° (Gewichtsverhältnis **15a** : **15b** = 1 : 3) und Schmp. 116–119° (**15a** : **15b** = 3 : 1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 35°): Da die Signale der Olefinprotonen in das Aromaten-Multipllett fallen, war eine Auswertung und Zuordnung nicht möglich.

IR: Starke Absorption bei 966/cm.

[2'-cis-Styryl-2-biphenylyl]-2,2'-biphenylylen-arsinoxid (**16a**): 2.0 g (4.2 mMol) **15a** wurden in 150 ccm heißem Äthanol gelöst und tropfenweise mit 5.5 mMol 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Die farblose Lösung wurde noch 2.5 Stdn. gekocht und dann auf 50 ccm eingengt: 1.17 g **16a**, Schmp. 226–235°, nach weiterem Einengen noch 0.56 g, Schmp. 225–234°. Nach Trocknen bei 120° i. Hochvak. 1.50 g (72%) **16a**, Schmp. 234–237°.



IR: Keine Absorption zwischen 950 und 1000/cm.

*Alkalische Spaltung von 16a*: 1.240 g (2.49 mMol) **16a**, mit 11 g feingepulvertem Natriumhydroxid vermischt, wurden unter Stickstoff langsam auf 260° erhitzt. Nach 2 Stdn. löste man den abgekühlten braunen Schmelzkuchen mit viel Wasser, ätherte zweimal aus und trocknete (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) die vereinigten Ätherextrakte. Beim Ansäuern der wäßr. Phase fiel ein schmieriges Produkt aus, das bei längerem Stehenlassen kristallin wurde. Aus den erhaltenen 0.350 g Substanz vom Schmp. 85–135° konnte keine einheitliche Substanz isoliert werden.

Das nach Abziehen des Äthers zurückbleibende bräunliche Öl wurde nach Lösen in Methylenchlorid mit Cyclohexan chromatographiert (Säulendurchmesser 2 cm, Länge der Füllung 23 cm, Verhältnis Aluminiumoxid zu beladenem Aluminiumoxid 3 : 1). Nach 50 ccm Vorlauf fing man jeweils 50-ccm-Fractionen auf. Die einheitlichen Fractionen 2–13 lieferten 0.110 g (29%) *Biphenyl*, Schmp. 68–69° (Mischprobe, DC-Vergleich). Die Fractionen 14–21 enthielten nach DC (Cyclohexan/Petroläther 60/70° (1 : 1)) außer *Biphenyl 2-Phenylstilben*. Die nach Abdunsten des Lösungsmittels gewonnene viskose, weißliche Substanz wurde nach mehrtägigem Stehenlassen einige Stdn. auf 120° erhitzt und damit vom Biphenyl befreit (dünn-schichtchromatographisch war kein Biphenyl mehr nachzuweisen). Gesamt-ausb. an Biphenyl: 0.122 g (32%). An DC-einheitlichem farblosem *2-Phenylstilben* wurden aus der Mischfraktion 0.055 g (9%) gewonnen (nach der massenspektroskopischen Untersuchung enthielt das *2-Phenylstilben* zu 0.8% eine Verbindung der Massenzahl *m/e* 306 (Quaterphenyl?)). Die einheitlichen Fractionen 22–78 lieferten 0.082 g (13%) *2-Phenylstilben*; Gesamt-ausb. 0.137 g (22%). Laut Massenspektrum trat in diesen Fractionen die Massenzahl 306 *nicht* auf. Als Verunreinigung waren hier 1.3% einer unbekanntenen Verbindung der Massenzahl 320 mit 24 Kohlenstoffatomen enthalten.

IR: Starke Absorption bei 960/cm.

*Unabhängige Darstellung von 2-Phenylstilben*<sup>17)</sup>

*2-Phenyl-1-[2-biphenyl]-äthanol-(1)*: In Abweichung von der Literaturvorschrift verwendete man statt der entsprechenden Grignard-Verbindung das aus *2-Jod-biphenyl* und *Lithium* hergestellte *2-Lithio-biphenyl*. Beim Zutropfen von 31 g (0.26 Mol) *Phenylacetaldehyd*<sup>33)</sup>, gelöst in 30 ccm Äther, zur Lösung von 0.27 Mol *2-Lithio-biphenyl* in 400 ccm Äther begann der Äther leicht zu sieden. Nach 2.5 Stdn. Rühren, wonach ein farblosler Niederschlag ausgefallen war, wurde noch 2.5 Stdn. gekocht und dann mit *Ammoniumchlorid*-Lösung hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung destillierte man 25.2 g (35%) gelbes, viskoses *2-Phenyl-1-[2-biphenyl]-äthanol-(1)*, Sdp.<sub>0.01</sub> 175–180°.

*2-Phenylstilben*: 10 g (37 mMol) des obigen Produktes, mit 27 g *Kaliumhydrogensulfat* vermischt, wurden 1.5 Stdn. auf 165–170° erhitzt, wobei deutliches Aufsieden eintrat. Die abgekühlte Mischung behandelte man mehrmals mit insgesamt 300 ccm Wasser und 2 mal mit 200 ccm Benzol. Nach Abziehen des Benzols (nach Trocknen) wurde der Rückstand i. Hochvak. destilliert: 5.3 g (57%) *2-Phenylstilben*, farbloses, viskoses Öl (Sdp.<sub>0.01</sub> 162–166°) (IR- und Massenspektren-Vergleich).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub> (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.67 H 6.41

*Thermolyse von 18*: Beim Erhitzen von 0.406 g (1 mMol) **18** auf 220° wurden 4.5 ccm Gas (19%) aufgefangen, das durch GC-Vergleich einheitlich als *Acetylen* identifiziert wurde (Kieselgel, Kieselgel + 3% Bis-[2-äthyl-hexyl]-sebacinat, 33°). Der glasige Rückstand wurde mit Methylenchlorid herausgelöst und nach Abdampfen des Lösungsmittels aus Äthanol kristallisiert: 0.350 g, Schmp. 103–106°. Obwohl das Produkt einen mit 3 identischen *R<sub>F</sub>*-Wert ergab (Cyclohexan/Petroläther 60/70° (1 : 1) bzw. Benzol/Petroläther (1 : 2)), konnte auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol kein reines **3** erhalten werden, der Schmp. stieg lediglich auf 108–112°. Auch Säulenchromatographie (Säule 23 × 2 cm, Kieselgel 0.2–0.5 mm, Cyclohexan/Petroläther 60/70° (1 : 1)) trennte das offensichtlich vorliegende Gemisch, vermutlich [*2'-Vinyl-2-biphenyl*]-*2,2'-biphenylylen-arsin* (**19**) enthaltend, nicht auf.

<sup>33)</sup> Produkt der Firma Haarmann & Reimer GmbH, Holzminde.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $36^\circ$ ): Aromaten m  $\tau$  2.04–3.66; olefinische Protonen m 4.14–4.96, ein Teil verdeckt durch Aromatenprotonen.

Massenspektrum (70 eV): Molekülpeak bei  $m/e$  406 (100%); 380 (81%). Aus dem 12-eV-Spektrum wird der Anteil von 380 (=  $3^+$ ) zu 25–30% abgeschätzt.

*Reaktion von Spiro-arsenen des Typs 2 mit Äthanol*

*Umsetzung von 2a*: 0.816 g (2 mMol) **2a** wurden mit 10 ccm (170 mMol) *Äthanol* 2 Stdn. gekocht; bereits nach 15 Min. hatte sich eine klare Lösung gebildet. Beim Abkühlen fielen 0.550 g *2-Biphenyl-2.2'-biphenylen-arsin* (**3**), Schmp.  $130-131^\circ$ , aus. Weiteres Einengen ergab 0.150 g **3**, Schmp.  $129-131^\circ$ , völliges Abdampfen des Äthanol 0.050 g, Schmp.  $127$  bis  $128^\circ$ . Gesamtausb. 0.750 g (92%) **3** (Mischprobe; DC-Vergleich, Benzol/Petroläther  $60/70^\circ$  (1:1)).

In einem anderen Versuch wurde 1 mMol **2a** mit 10 ccm *Äthanol*, das gaschromatographisch ätherfrei war, 2 Stdn. gekocht; in der nach Abkühlen filtrierten Lösung wurde gaschromatographisch *Diäthyläther* nachgewiesen (Perkin-Elmer Fraktometer 16, 2m-Säule, außen 6.35 mm weit, Polypropylenglykol (Ucon LB-550 X),  $56^\circ$ ).

**2a** und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ : Die Reaktion wie oben ergab **3**, das laut *Massenspektrum* zu 89.0% monodeuteriert, zu 9.8% undeuteriert und zu 1.2% dideuteriert war.

In einem *Blindversuch* wurde 1 mMol **2a** mit 5 ccm Benzol 2 Stdn. gekocht. Aus der schon nach wenigen Min. gebildeten Lösung fiel beim Abkühlen **2a** vom Zers.-P.  $178-179^\circ$ . Im Filtrat wurde durch DC **3** nachgewiesen (Laufmittel Benzol/Petroläther  $40/60^\circ$  (1:1)).

*Methyl-bis-2.2'-biphenylen-arsen und Äthanol*: 0.200 g (0.51 mMol) des *Methyl-arsens* lösten sich nach 10 Min. Kochen in 5 ccm (85 mMol) *Äthanol*. Nach insgesamt 2stdg. Sieden fielen beim Abkühlen aus der Lösung 0.080 g **3**, Schmp.  $129-130^\circ$ . Die Mutterlauge lieferte noch 0.030 g, Schmp.  $129-130^\circ$ . Nach Abdampfen des restlichen Äthanol verblieben 0.080 g **3**, Schmp.  $125-127^\circ$ . Gesamtausb. 0.190 g (98%) (Mischprobe, DC-Vergleich).

*Benzyl-bis-2.2'-biphenylen-arsen und Äthanol*: 0.200 g (0.42 mMol) des *Benzyl-arsens* wurden mit 10 ccm (170 mMol) *Äthanol* 2 Stdn. gekocht. Die klare Lösung schied beim Abkühlen nach Einengen auf die Hälfte 0.120 g (76%) reines **3**, Schmp.  $129-130^\circ$ , ab (Mischprobe, DC-Vergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther  $60/70^\circ$  (1:1)).

[46/71]