

Journal of Organometallic Chemistry, 154 (1978) 1–12
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ORGANOARSEN-VERBINDUNGEN

XXXIV *. ZUM PROBLEM DER HETEROAROMATIZITÄT: 1*H*- UND 3*H*-1,3-BENZAZARSOLE

J. HEINICKE und A. TZSCHACH *

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (D.D.R.)

(Eingegangen den 16. Januar 1978)

Summary

o-Aminophenylarsine reacts with iminoester hydrochlorides to give 1*H*-1,3-benzazarsoles. The isomeric 3*H*-1,3-benzazarsoles are synthesized from secondary *o*-aminophenylarsines and *N*-phenylimide chlorides. Spectroscopical studies show the 1*H*-1,3-benzazarsoles to be genuine "arsaaromatics".

Zusammenfassung

o-Aminophenylarsin reagiert mit Iminoesterhydrochloriden zu 1*H*-1,3-Benzazarsole. Die isomeren 3*H*-1,3-Benzazarsole entstehen aus sekundären *o*-Aminophenylarsinen und *N*-Phenylimidchloriden. Durch spektroskopische Untersuchungen wurden die 1*H*-1,3-Benzazarsole als echte "arsaaromatische" Systeme ausgewiesen.

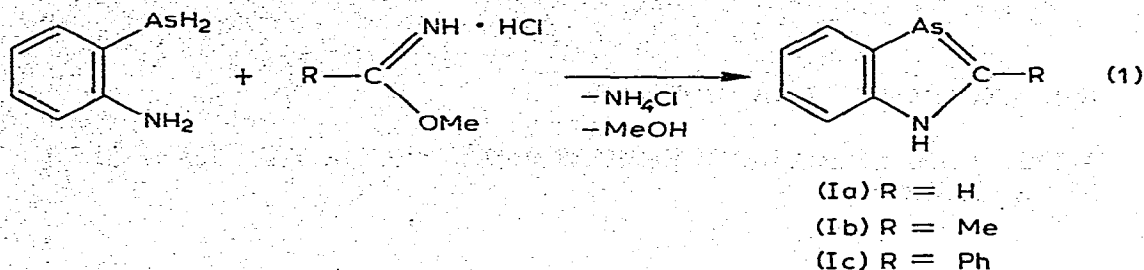
Einleitung

In früheren Mitteilungen wurde über Synthesen funktionell substituierter primärer und sekundärer Arsine des Typs $RAs(H)-X-YH$ ($X = CH_2CH_2$; $CH_2CH_2CH_2$; $o-C_6H_4$; $Y = NR, O, S$) und deren Einsatz als "Building Blocks" für Arsenheterocyclen berichtet [2]. Durch Kondensation dieser Verbindungen mit Aldehyden, Ketonen oder CS_2 entstehen gesättigte Ringsysteme bzw. deren benzokondensierte Analoga. Die Umsetzung von 2-Aminoethylarsinen mit Iminoesterhydrochloriden führt zu den ungesättigten 1,3-Azarsolinen- $\Delta 1$ [3]. Wir berichten jetzt über das Reaktionsverhalten primärer und sekundärer *o*-Aminophenylarsine gegenüber Iminocarbonsäurederivaten.

* XXXIII. Mitteilung s. Ref. 1.

Ergebnisse

o-Aminophenylarsin setzt sich mit Iminoesterhydrochloriden in Methanol gemäss Gl. 1 zu kristallinen 1*H*-1,3-Benzazarsolen Ia–Ic (Tab. 1) um. Die Reak-



tionstemperatur sollte zur Vermeidung einer partiellen Zersetzung besonders bei Ia und Ib nicht über 30°C betragen. Ia und Ib sind thermisch wenig stabile, farblose Kristalle. Bereits beim Umkristallisieren aus Hexan findet partielle Zersetzung unter Gelb- und Braunfärbung statt. Das gelborange Ic ist thermisch stabiler und kann frisch hergestellt aus Octan oder Nonan umkristallisiert werden.

Ia–Ic sind licht- und vor allem in Lösung luftempfindlich. Dies gilt besonders für Ib, das sehr rasch ein gelbes, bisher noch nicht identifiziertes Oxydationsprodukt liefert. Gegenüber Wasser und verdünnten Laugen sind Ia–Ic einige Zeit beständig. Näheres über das Reaktionsverhalten von I wird in einer gesonderten Mitteilung berichtet.

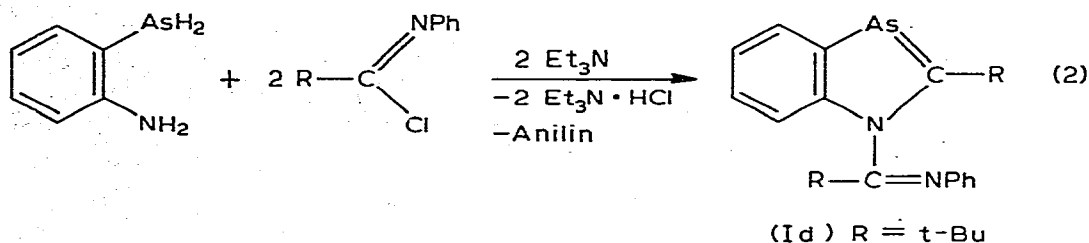
Die Umsetzung von *o*-Aminophenylarsin mit *N*-Phenylimidchloriden in Gegenwart von Triethylamin verläuft gemäss Gl. 2 zu *N*-acylierten Produkten. Eine 1/1-Umsetzung lässt sich auch durch Einsatz von Lithio-*o*-aminophenylarsid nicht erreichen. Dieses reagiert mit *N*-Phenylimidchloriden unter Bildung von Azomethinen und metallischem Arsen.

TABELLE 1

EINZELDATEN DER 1*H*-1,3-BENZAZARSOLE Ia–Id

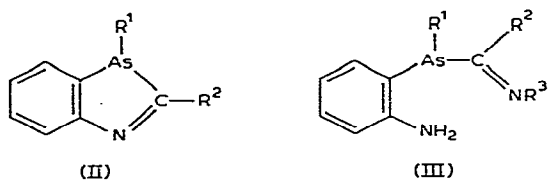
Verb.	R	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Kp. (°C/Torr))	Analyse gef. (ber.) (%)		Bemerkungen
				As	N	
Ia	H	30	117–118 (Hexan) (Zers.) farbl. Krist. 114 (Hexan)	42.3 (41.84)	7.65 (7.82)	MS: M^+ (B.P.); [M – HCNH] ⁺ (43%) [M – As] ⁺ (27%)
Ib	Me	48	farbl. Krist. 166–167 (Nonan)	38.4 (38.80)	7.43 (7.25)	MS: M^+ (B.P.); [M – CH ₃ CNH] ⁺ (36%) [M – As] ⁺ (63%)
Ic	Ph	62	gelborange Krist.	30.4 (29.36)	5.55 (5.49)	MS: M^+ (B.P.); [M – PhCNH] ⁺ (56%) [M – PhCN] ⁺ (54%); [M – As] ⁺ (55%)
Id ^a	<i>t</i> -Bu <i>t</i> -BuCNPh	45 ^b	(120–125/0.8) hellgelbes visk. Öl)	18.3 (19.00)	7.70 (7.10)	IR: ν (C=N) 1635 cm^{-1}

^a Id wurde destillativ nicht anilinfrei erhalten. ^b Bei Umsetzung der Komponenten im Molverhältnis 1/1.



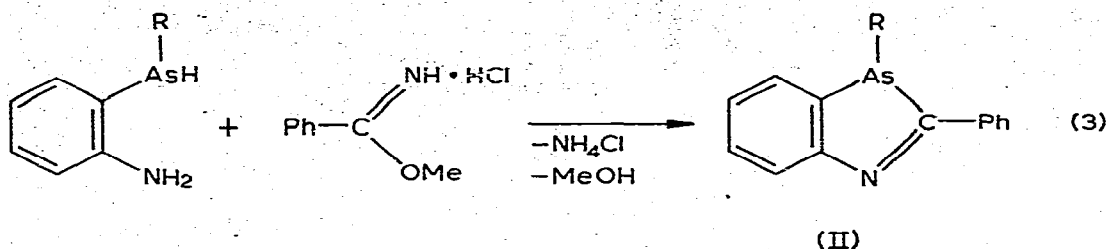
Im Gegensatz zum primären *o*-Aminophenylarsin reagieren sekundäre *o*-Aminophenylarsine bei Umsetzung mit Benziminomethylester-hydrochlorid nach Gl. 3 zu 2-Phenyl-3*H*-1,3-benzazarsole (II) (Methode A), die als gelbe viskose Flüssigkeiten isolierbar sind (Einzeldaten s. Tab. 2). Mit den Iminoesterhydrochloriden der Ameisensäure und der aliphatischen Carbonsäuren werden dagegen undestillierbare zähflüssige Substanzen erhalten, die noch nicht näher untersucht wur-

TABELLE 2

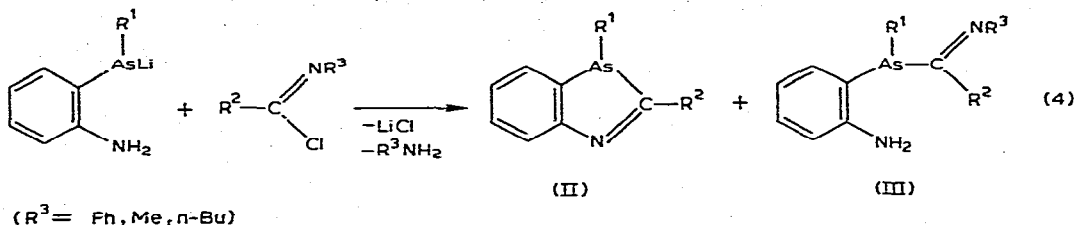
EINZELDATEN DER 3*H*-1,3-BENZAZARSOLE II UND DER ARSINOIMIDE III

Verb.	R ¹	R ²	R ³	Methode	Ausbeute (%)	Kp. (°C/Torr)	Analyse gef. (ber.) (%)		IR (cm ⁻¹) ^b
							As	N	
IIa	Me	t-Bu	Ph	B(C)	59(70)	80–85/0.01	30.0 (30.07)	5.75 (5.62)	1545, 995
IIIa	Me	t-B		B(C)	21(0)	120–30/0.01	21.8 (21.89)	7.90 (8.18)	
IIb	Et	t-Bu	Ph	B	45	85/0.1	28.9 (28.46)	5.77 (5.32)	1540, 1000
IIIb	Et	t-Bu		B	29	150–160/0.1	22.1 (21.02)	7.52 (7.86)	
IIc	Me	Ph	Ph	B	45	125–130/0.1	27.3 (27.83)	5.69 (5.20)	1520, 950
IIIc	Me	Ph		B	20	160–170/0.1	21.3 (20.68)	7.35 (7.73)	
IId ^a	s-Bu	Ph	Ph	B	50	120–130/0.02	23.5 (24.07)	4.83 (4.50)	1520, 950
III d ^a	s-Bu	Ph		B	20	140–160/0.02	19.1 (18.53)	6.70 (6.93)	
IIe	Et	Ph		A	61	145–150/0.1	25.9 (26.45)	4.70 (4.95)	1520, 950
II f	Me	Ph		B,C	Nach beiden Methoden resultiert ein destillativ schwer trennbares Gemisch von II und III (ca. 1/1, NMR)				
III f	Me	Ph	Me	B,C					
III g	Et	Ph	n-Bu	B					

^a Diastereomerenmischung. ^b $\nu(\text{C}=\text{N})$ von III liegen bei ca. 1600 cm⁻¹ und werden von der sehr starken Absorption primärer aromatischer Amine in diesem Bereich überlagert.

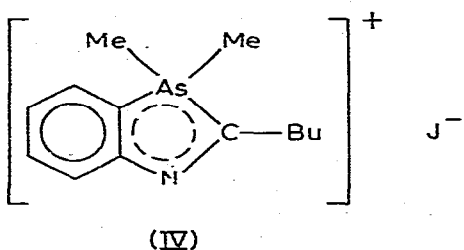


den. Ein etwas breiter anwendbarer Syntheseweg für die 3*H*-Benzazarsole II besteht gemäss Gl. 4 in der Umsetzung von *N*-Phenylimidchloriden mit sekundären Lithio-*o*-aminophenylarsiden (Methode B) oder in der Umsetzung von *N*-Phenylimidchloriden mit sekundären *o*-Aminophenylarsinen in Gegenwart von Triethylamin (Methode C). Diese Synthesemethoden werden durch die geringe Beständigkeit der Imidchloride mit α -ständigen Wasserstoffatomen begrenzt. Ausserdem entstehen beim Arbeiten nach Methode B gemäss Gl. 4 als Nebenprodukte acyclische Arsinamide III. Letztere bilden sich ausschliesslich bzw. vorwiegend, wenn *N*-Alkylimidchloride zur Umsetzung gelangen.



II und III sind destillierbare farblose ($R^2 = t\text{-Bu}$) bzw. gelbe ($R^2 = \text{Ph}$) Öle. Sie werden durch verdünnte Säuren und Basen in der Kälte nur langsam hydrolysiert.

IIa bildet mit HCl ein Hydrochlorid mit Ammoniumstruktur. Mit Methyljodid erfolgt As-Quartärnisierung zu dem orangefarbenen, kristallinen λ^5 -1,3-Benzazarsoleium-Kation IV.



Spektren und Diskussion

In den letzten Jahren wurde ein Reihe dreibindiger, zweifach koordinierter Organophosphor- und -arsen-Verbindungen aufgefunden, die, wie zahlreiche Strukturuntersuchungen belegen, abweichend von der "klassischen Doppelbindungsregel" echte ($2p-np$) π -Bindungen aufweisen [2,4-7]. Daneben beanspruchten auch Diskussionen über Wechselwirkungen zwischen π -System und freiem Elektronenpaar der dreifach koordinierten Vb-Elemente in Phospholen und

Arsolen das Interesse [2,8–10]. Die hier erstmals beschriebenen 1*H*- und 3*H*-1,3-Benzazarsole sind jeweils Vertreter des ersten bzw. zweiten Verbindungstyps.

Die 1*H*-1,3-Benzazarsole I sind, wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, echte "Arसारomaten". Im ¹H-NMR-Spektrum von Ia ist das 2*H*-Signal wie die α-Protonen der Arsabenzole [2,6,7,11] stark tieffeldverschoben (9.75 ppm). Auch die 2-Methylgruppe von Ib erscheint, wie für aromatische Systeme typisch, bei relativ tiefem Feld (2.72 ppm). Da die Tieffeldverschiebung mit sinkender Elektronegativität des Heteroatoms abnehmen sollte, ist bei I ähnlich wie bei den Arseninen ein starker Anisotropieeffekt der As = C-Doppelbindung zu diskutieren. Dieser wirkt sich auch auf den ankondensierten Benzolring aus, in dem alle vier Signale gut getrennt auftreten (Tab. 3).

In den 3*H*-1,3-Benzazarsole II wurde ¹H-NMR-spektroskopisch eine stabile pyramidale Konfiguration des Arsens nachgewiesen. Das 1-*s*-Butylderivat IId zeigt noch bei 150°C die Signalgruppen zweier diastereomerer Formen. Dies bedeutet, dass neben dem asymmetrischen C-Atom der *s*-Butylgruppe ein zweites Asymmetriezentrum, d.h. ein pyramidales Arsenatom vorhanden sein muss. Die Protonen der Benzogruppierung sind ähnlich wie in I stark auseinandergezogen (Tab. 3).

Die ¹³C-NMR-Daten von Ia und Iia (Tab. 4) bestätigen die Aromatizität von I und weisen auf einen Azomethin-Charakter des 2C-Atoms in Iia hin. Ein Vergleich der 2C-Signale aromatischer Benzazole (Benzimidazole, Benzoxazole, Benzothiazole, Benzoselenazole) zeigt eine zunehmende Tieffeldverschiebung mit steigender Grösse und abnehmender Elektronegativität des zweiten Heteroatoms [12]. Das 2C-Signal von Ia erscheint bei geringfügig tieferem Feld als das der Benzothiazole. Demgegenüber ist das 2C-Signal von Iia wie das des cyclischen Azomethins 2,3,3-Trimethylindolenin (189 ppm) [12] durch das Fehlen einer π-Delokalisierung über den gesamten Heteropart und den daraus resultierenden erhöhten C=N-Doppelbindungscharakter signifikant nach tieferem Feld verschoben (Δδ ≈ 30 ppm). Die Zuordnung der Signale (Fig. 1) stützt sich auf Vergleiche mit den ¹³C-NMR-Daten anderer Benzazole [12] sowie auf ¹H-NMR-Daten von Ia und Iia.

In den UV-Spektren von I und II zeigen sich signifikante Unterschiede. Die Absorptionsmaxima von I (Fig. 2, Tab. 5) sind gegenüber denen entsprechender Benzimidazole [13–15] oder Indole [13,14] stark bathochrom verschoben. Die Veränderungen sind denen zwischen korrespondierenden Benzolen, Pyridinen und Arsabenzolen [16] ähnlich. Besonders auffällig sind die Analogien für die 2-Phenylderivate mit den Spektren von 2,5-Diphenyl-1,2,3-diazarsol und 2,4-

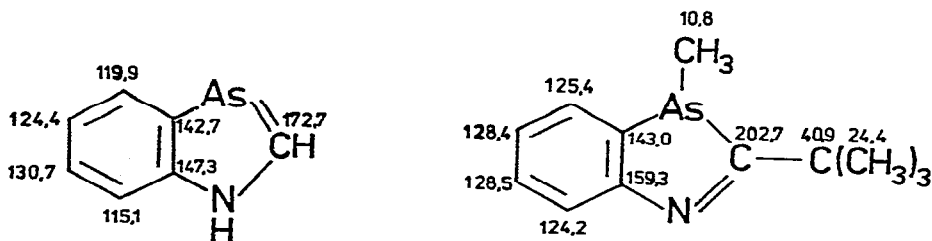
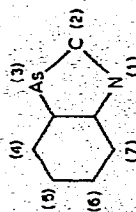


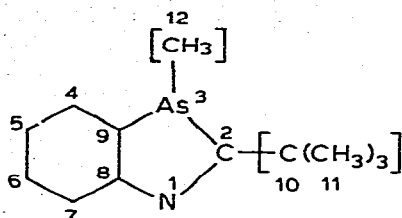
Fig. 1. Vorschlag für ¹³C-Signaluordnung in Ia und Iia (δ, TMS) (ppm).

TABELLE 3
¹H-NMR-DATEN (δ, ppm) DER BENZAZARSOLE I und II



Verb.	1	2	3	4	5	6	7	J (Hz)
Ia	—	9.75	—	8.04	6.90	7.20	7.68	J ₄₅ 7.8; J ₆₇ 8.0; J ₅₆ 7.0 J ₄₆ 1.2; J ₅₄ 1.2; J ₄₇ 0.8
Ib	—	(2.72)	—	7.85	6.87	7.10	7.61	J ₄₅ 7.8; J ₆₇ 8.1; J ₅₆ 7.0 J ₄₆ 1.4; J ₅₇ 1.3; J ₄₇ 0.7
Ic	—	(M)	—	7.95	6.98	7.18	7.70	J ₄₅ 7.8; J ₆₇ 8.3; J ₅₆ 7.0 J ₄₆ 1.2; J ₅₇ 1.5; J ₄₇ 0.7
Id	t-Bu 1.25 Ph (M)	(1.31)	—	7.94	6.91	7.13	7.49	
IIa	—	(1.21)	(1.10)	7.65	6.98	7.14	7.40	OJ ca. 7.8; mJ ca. 1.5
IIb	—	(1.28)	(1.74, 0.80)	7.81	7.19	7.41	7.64	OJ ca. 7.5; mJ ca. 1.5 3J _{Et} 7.5
IIc	—	(M)	(1.14)					
IIId	—	(M)	Me 0.67/0.90(D) 0.81/0.90(T) CH ₂ 1.1–1.6(M) CH 1.8–2.2(M)					

TABELLE 4

 ^{13}C -NMR-DATEN VON Ia UND IIa (δ , TMS) (ppm)

Ia			IIa		
δ (ppm)	off res. ^a	Zuordnung C ^b	δ (ppm)	off res. ^a	Zuordnung C ^b
172.72	D	2	202.72	S	2
147.29	S	8, 9	159.27	S	8, 9
142.72	S		142.96	S	
130.74	D		128.51	D	
124.36	D	4, 5, 6, 7	128.40	D	4, 5, 6, 7
119.86	D		125.41	D	
115.12	D		124.19	D	
			40.86	S	10
			29.45	Q	11
			10.80	Q	12

^a S Singulett, D Dublett, Q Quartett. ^b Für die Atome C(2), C(10), C(11), C(12) dürfte die Zuordnung sicher sein, ebenfalls für die beiden Gruppen C(8/9) und C(4–7). Innerhalb dieser Gruppen ist eine exakte Zuordnung schwierig, der Vorschlag gemäss Fig. 1 jedoch wahrscheinlich.

Diphenyl-1,2,3-triazol [17]. Die geringe Intensität der langwelligen Absorption der 2-Phenylarsaeromaten könnte auf eine durch die Grösse des Arsens bedingte sterische Behinderung der koplanaren Einstellung von Heterocyclus und Phenylring im Grundzustand zurückgehen. Dadurch würde nur noch der Teil der Moleküle angeregt werden, der höhere Torsionsniveaus des Grundzustandes mit ebener Anordnung besetzt. Diese Deutung wird durch Modellbetrachtungen sowie durch die Röntgenstrukturanalyse des 2,3,5-Triphenylarsenins [18] gestützt, bei dem die Phenylringe (allerdings im kristallinen Zustand) um mehr als 30° aus der Arsabenzol-Ebene herausgedreht sind.

Im alkalischen Medium sind in den UV-Spektren von I ähnlich wie bei Indolen oder Benzimidazolen nur geringfügige Veränderungen zu beobachten. Dagegen wird durch Protonierung von I die Aromatizität aufgehoben und das Spektrum völlig verändert.

Die UV-Maxima der 3H-1,3-Benzazarsole II (Fig. 3, Tab. 5) sind gegenüber denen entsprechender 2-substituierter Indole [13,14], Benzimidazole [13–15], Benzothiazole [13,15] oder Indolenine [19] nur schwach bathochrom verschoben. Bezüglich der Bandenstruktur und Intensität ähneln sie besonders den Indoleninen, in denen anstelle des Arsenatoms von II ein quartäres C-Atom als π -Elektronen-Isolator fungiert. Auch die spektralen Änderungen beim Ansäuern von II sind denen der Indolenine am ähnlichsten. Die Unterschiede zu den aromatischen Benzazolen, insbesondere den Benzothiazolen, sind jedoch nicht so gravierend, dass man allein aus den UV-Daten Aussagen über eine π -Isolator-

(Fortsetzung siehe S. 9)

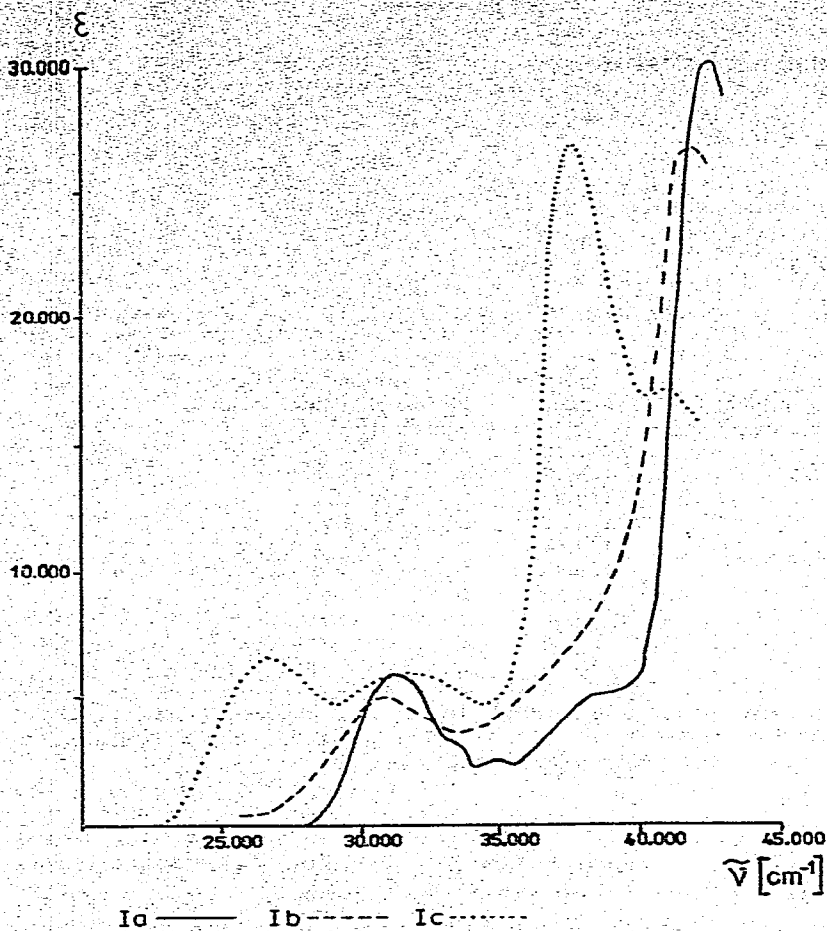


Fig. 2. UV-Spektren von Ia —, Ib - - - - und Ic ····· in MeOH.

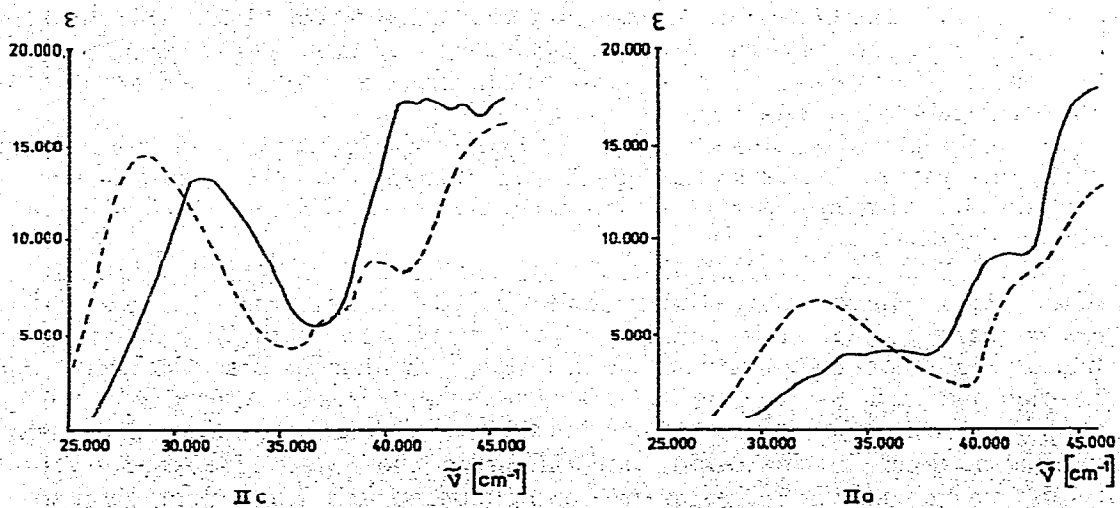


Fig. 3. UV-Spektren von IIa und IIc in (a) MeOH —; (b) MeOH/1% HClO₄ - - - -.

TABELLE 5

UV-DATEN DER BENZAZARSOLE I UND II

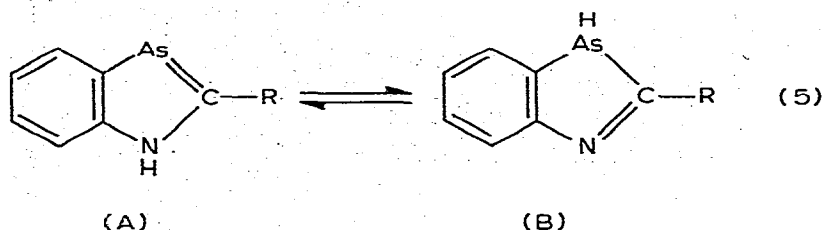
Verb.	Lösungsmittel ^b	λ_{\max} (nm) (c)					
Ia	MeOH		320(6000)	Sh 298(3200)	Sh 260(5200)	235(30300)	
	MeOH/KOH		318(4400)		256(6000)	235(23500)	
Ib	MeOH		325(5100)	Sh 286(4600)	Sh 266(7100)	239(26800)	
	MeOH/KOH		325(6200)	Sh 283(6500)	Sh 256(15300)	238(30000)	
Ic	MeOH	372(6700)	320(6100)	Sh 308(6000)	267(27000)	244(17200)	
	MeOH/KOH	358(4900)		Sh 298(6300)	260(18400)		
Id	MeOH		320(4800)	Sh 282(7400)	Sh 266(10300)	239(32600)	
IIa	MeOH	Sh 312(2700)	295(4000)	277(4100)	241(9100)	219(17900)	
	MeOH/HClO ₄		307(6800)		Sh 235(8100)		
IIb	MeOH		297(3700)	281(3600)	246(8500)		
IIc	MeOH	Sh 355(5100)	318(13200)	245(17500)	239(17500)	228(17100)	
	MeOH/HClO ₄		350(14500)	270(6800)	255(8800)	Sh 219(16000)	
IId	MeOH		318(12000)	248(14600)			
IIc	MeOH		319(14800)	247(16400)			

^a IIa und IIc wurden auf dem Beckman Spektrophotometer DK-2A aufgenommen, die anderen Proben auf dem USP 2 der Akademieversitäten Berlin.

^b MeOH/2% KOH; MeOH/1% HClO₄ (frisch bereitete Lösungen).

wirkung des dreifach koordinierten Arsens ableiten könnte. Hierzu sind die NMR-spektroskopisch bestimmte pyramidale Konfiguration des Arsens und die Ergebnisse des ^{13}C -NMR-Spektrums von IIa zu berücksichtigen. Konjugative bzw. hyperkonjugative Wechselwirkungen, wie sie für Phosphole und Arsole diskutiert werden [9,10], könnten bei II und in ähnlicher Weise bei Indoleninen zu einer energetischen Stabilisierung der Verbindungen beitragen, sollten jedoch nicht als Indiz für eine Aromatizität im Heteroring angesehen werden.

Aus den ^1H -NMR-Spektren (Fehlen des AsH-Signals) sowie den grossen Unterschieden in den UV-Spektren von I und II lässt sich ableiten, dass das tautomere Gleichgewicht A und B von Ia–Ic gemäss Gl. 5 völlig auf Seiten der aromatisch stabilisierten 1H-1,3-Benzazarsole (A) liegt.



Einen noch empfindlicheren Nachweis hierfür liefern die IR-Spektren. Diese zeigen für Ia–Ic weder As–H-Banden, noch die für II typischen intensiven Gerüstschwingungen und $\text{C}=\text{N}_{\text{konj.}}$ -Absorptionen.

Letztere fehlen in Id ebenfalls. In Ia–Id finden sich eine Reihe mässig intensiver und wenig charakteristischer Banden im Bereich von $950\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$. Für die NH-Gruppierung von Ic wird keine scharfe Bande beobachtet.

Die Molekulargewichte von Ia–Ic und Iib wurden massenspektrometrisch, für Ic auch kryoskopisch in Benzol (gef. 270 ; ber. 255.2) ermittelt. Bei Ia–Ic bilden die Molekülionen den Basispeak. Die Fragmentierung verläuft unter primärer Abspaltung der $\text{RC}=\text{NH}$ -Einheit bzw. des Arsens (vgl. Tab. 1) und gibt relativ linienarme Spektren. Für Iib wird ebenfalls ein kräftiger Molekülionenpeak beobachtet (70%), der Zerfall ist jedoch viel komplexer und verursacht zahlreiche Bruchstückpeaks. Davon sind hervorzuheben: m/e 348 (3%) [$M - \text{CH}_3$] $^+$; 235 (10%); 234 (21%) [$M - \text{Et}$] $^+$; 208 (10%), 207 (22%) [$M - \text{Bu}$] $^+$; 192 (22%) 179 (15%); 167 (20%); 151 (78%) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{As}$] $^+$; 132 (B.P.) evtl. Methylindoliumkation durch Umlagerung; 57 (95%) [Bu] $^+$.

Ähnlich wie die 1H-1,3-Benzazarsole, wenn auch mit völlig anderer Bandenstruktur, zeigt das Methiodid von IIa, das 3,3-Dimethyl-2-t-butyl-1,3-benzazarsoleium-iodid (IV), im UV-Spektrum eine langwellige Absorption (Fig. 4). Wir erklären diesen Befund mit der Annahme einer λ^5 -Benzazarsoleium-Struktur, in der unter Beteiligung der d -Orbitale des Arsens ein cyclisch konjugiertes System ausgebildet ist, das die positive Ladung über den Heterocyclus und in geringerem Masse über den Benzolring delokalisiert. (Bei dem elektronisch verwandten 9,9-Dimethyldibenzazarsoleiumiodid wird ebenfalls im Gegensatz zu einfachen Arylarsoniumsalzen eine langwellige UV-Absorption beobachtet [20].) In Übereinstimmung mit obiger Interpretation findet sich in dem IR-Spektrum von IV eine sehr starke Bande bei 920 cm^{-1} , die der $[\equiv\text{As}\dots\text{C}\dots\text{N}]^+$ -Strukturgruppe zugeordnet wird, während eine $\text{C}=\text{N}$ -Bande fehlt.

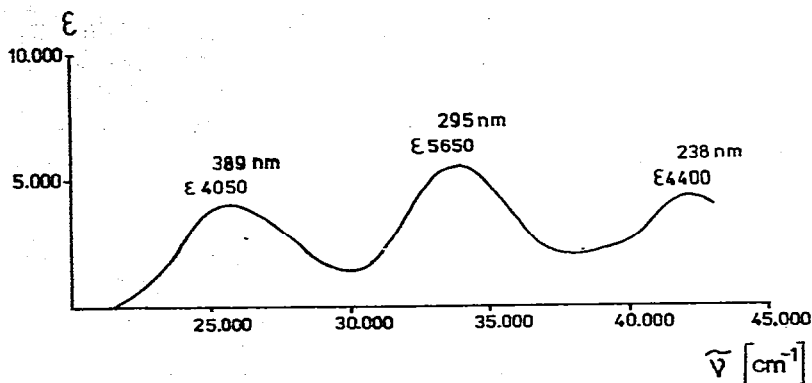


Fig. 4. UV-Spektrum von IV in THF (in Methanol Solvolysegleichgewicht).

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre ausgeführt. Über experimentelle Technik und Analytik wurde in früheren Mitteilungen berichtet.

o-Aminophenylarsin [21] sowie dessen *As*-Methyl- [22] und Ethylderivate [21] werden nach den früher mitgeteilten Methoden gewonnen. Die Darstellung von *As*-*s*-Butyl-*o*-aminophenylarsin erfolgt analog; Ausbeute 75%; Kp. 95°C/0.05 Torr.

1,3-Benzazarsole Ia–Ic und IIe (Methode A)

0.05 Mol *o*-Aminophenylarsin bzw. *As*-Ethyl-*o*-aminophenylarsin werden mit der in ca. 20 ml Methanol gelösten äquimolaren Menge des entsprechenden Carbonsäureiminomethylester-hydrochlorids versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt (bei Ia und Ib auf ca. 10°C kühlen). Nach eintägigem Stehen wird NH_4Cl abfiltriert, das Methanol im Vakuum entfernt und Ether zugegeben. Salzartige Verunreinigungen werden mit Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen der Etherschicht (Na_2SO_4) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Hexan (Ia,b) oder Nonan (Ic) kristallisiert bzw. destilliert (IIe). Einzeldaten s. Tab. 1 und 2.

3H-1,3-Benzazarsole II und Arsinoimide III (Methode B).

0.05 Mol *As*-Alkyl-*o*-aminophenylarsin werden in ca. 30 ml Ether gelöst und bei -30°C mit der äquimolaren Menge Lithiumbutyl metalliert. Bei -70°C wird die äquimolare Menge des Carbonsäureimidchlorids zugetropft. Nach Entfernung des Kältebades rührt man noch 2–3 Stdn. weiter. Nach Stehen über Nacht wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Einzeldaten s. Tab. 2.

1,3-Benzazarsole Id, IIa und IIf (Methode C)

0.05 Mol des *o*-Aminophenylarsins werden in 50 ml Ether und 0.1 Mol Triethylamin gelöst. Dazu gibt man 0.05 Mol des Carbonsäureimidchlorides. Nach 2–3-tägigem Stehen bei Raumtemperatur wird filtriert und der voluminöse

Niederschlag ($\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$) gut mit Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand destilliert. (Das aus dem *N*-Phenylimidchlorid freigesetzte Anilin geht zum grössten Teil mit der Substanz über und erniedrigt dessen Siedepunkt. IIa wurde durch dreimalige Destillation gereinigt, Id wurde nicht anilinfrei erhalten.) Einzeldaten s. Tab. 1 und 2.

3,3-Dimethyl-2-*t*-butyl-1,3-benzazarsolium-iodid (IV)

2.5 g IIa werden in 20 ml Dioxan gelöst und mit 1 ml Methyljodid versetzt. Nach 15-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad hat sich ein dunkles Öl abgeschieden, das nach längerem Stehen fest wird. Es wird aus Methanol/Dioxan (1/10) kristallisiert und mit Methanol/Ether (1/10) gewaschen. Es resultieren 2.0 g (50% Ausb.) feine orangefarbene Nadeln vom Schmp. 180–185°C (Zers.). Gef.: As, 20.1, ber.: 19.1%; löslich in MeOH (nach UV-Spektren in sehr verdünnten Lösungen Solvolyse), in THF und Aceton; unlöslich in Ether.

Dank

Für die Aufnahme der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren und wertvollen Hinweise bei der Spektreninterpretation möchten wir den Herren Dr. Engelhardt, AdW der DDR Berlin und Doz. Dr. Zschunke danken.

Literatur

- 1 K. Kellner, B. Seidel und A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 167.
- 2 Zusammenfassung siehe: A. Tzschach und J. Heinicke, *Arsenheterocyclen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978.
- 3 A. Tzschach und J. Heinicke, *J. Prakt. Chem.*, 318 (1976) 409.
- 4 K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 38 (1973) 1.
- 5 N.I. Shvetsov-Shilovskij, R.G. Bobkova, N.P. Ignatova und N.N. Mel'nikov, *Usp. Khim.*, (1977) 967.
- 6 P. Jutzi, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 269.
- 7 G. Märkl, *Phosph. and Sulfur*, 3 (1977) 77.
- 8 A.N. Hughes und D. Kleemola, *J. Heterocycl. Chem.*, 13 (1976) 1.
- 9 W. Schäfer, A. Schweig und F. Mathey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 407.
- 10 N.D. Epiotis und W. Cherry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4365.
- 11 G. Märkl und R. Lieb, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 670.
- 12 E. Kleinpeter und R. Borsdorf, *J. prakt. Chem.*, 315 (1973) 765.
- 13 *UV-Atlas Organischer Verbindungen*, Butterworth, London; Verlag Chemie, Weinheim, 1966.
- 14 J. Durmis, M. Karvas und Z. Manasek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 224.
- 15 A.I. Kiprianov und V.A. Shrubovich, *Zh. Obshch. Khim.* 29 (1959) 1290.
- 16 z.B.: G. Märkl, H. Hauptmann und J. Advena, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 440.
- 17 G. Märkl und C. Martin, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4503.
- 18 F. Sanz und J.J. Daly, *Angew. Chem. Chem.* 84 (1972) 679.
- 19 E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 16.
- 20 D.M. Heinekey, F.G. Mann und I.T. Millar, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2762.
- 21 A. Tzschach, D. Drohne und J. Heinicke, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 95.
- 22 A. Tzschach und H. Biering, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 293.