

BIS-2,2'-BIPHENYLYLENARSEN(V)-HYDRID UND SEINE FOLGEPRODUKTE

D. HELLWINKEL, B. KNABE UND G. KILTHAU

Organisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Februar 1970)

SUMMARY

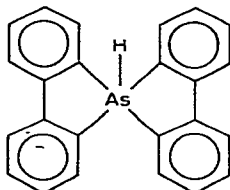
While reacting bis-2,2'-biphenylylene arsonium iodide(II) with lithiumalanat, varying amounts of bis-2,2'-biphenylylene[2'-(2,2'-biphenylylene arsino)-2-biphenylyl]arsenic(IV) and 2-biphenylyl-2,2'-biphenylylene arsine(XII) are formed, depending on the conditions of the reactions. Beginning from primarily formed, unstable bis-2,2'-biphenylylene arsenic hydride(I), complex reaction sequences appear to occur. With regard to comparable reactions of corresponding phosphorus compounds, the arsenic radical(XVII), the red arsenic anion(IX) and the colorless carbanionic arsine [(VIII) = (XX)] are discussed as intermediates.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von Bis-2,2'-biphenylylenarsonium-jodid(II) mit Lithiumalanat entstehen je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Bis-2,2'-biphenylylen[2'-(2,2'-biphenylylene arsino)-2-biphenylyl]arsen(IV) und 2-Biphenylyl-2,2'-biphenylylene arsine(XII). Hierbei scheinen komplexe Reaktionsfolgen abzulaufen, die vom primär gebildeten, instabilen Bis-2,2'-biphenylylene arsen(V)-hydrid(I) ihren Ausgang nehmen. In Anlehnung an vergleichbare Umsetzungen entsprechender Phosphor-Verbindungen werden das Arsen-Radikal(XVII), das rote Arsen-Anion(IX) und das farblose carbanionische Arsin[(VIII) = (XX)] als Zwischenstufen diskutiert.

EINLEITUNG

Aryl⁻¹⁻³ und Alkylbis-2,2'-biphenylylene arsene² sind unter Normalbedingungen stabile Verbindungen, die bei thermischen Einwirkungen sehr verschiedenartige Abwandlungen erleiden^{1,2}. Es war nun interessant zu untersuchen, in wieweit sich die Chemie des Grundkörpers dieser Verbindungsklasse—des Bis-2,2'-biphenylylene arsen(V)-hydrids(I)—an die Chemie der Perorganyl-Derivate anschliessen lässt.



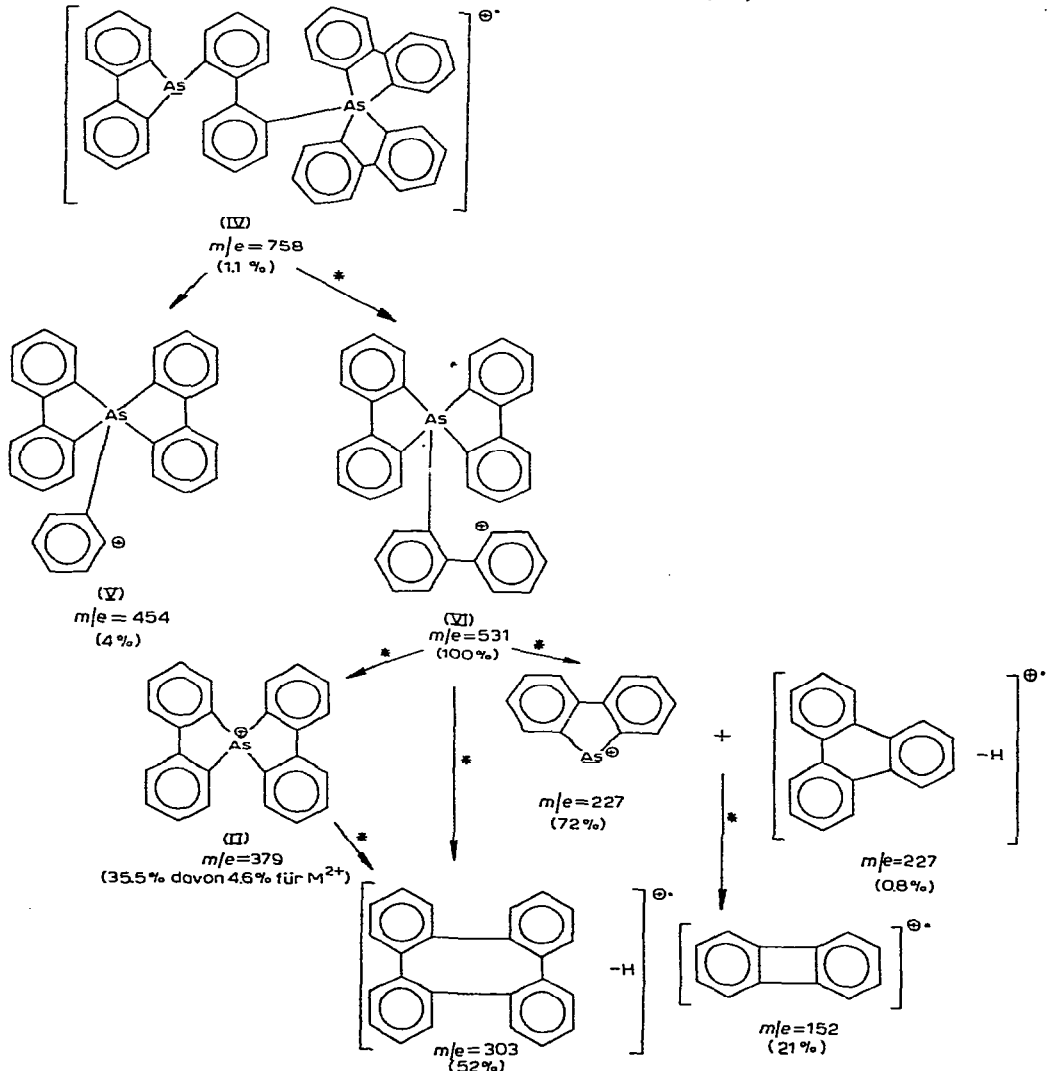
(I)

Hierzu muss vorangeschickt werden, dass die analoge Phosphor-Verbindung, Bis-2,2'-biphenylylenphosphor(V)-hydrid, dargestellt aus Bis-2,2'-biphenylylenphosphonium-jodid und Lithiumalanat^{4,5} oder Natriumboranat⁵, eine durchaus beständige Verbindung ist, die ihren an den Phosphor gebundenen Wasserstoff leicht radikalisch, protonisch oder hydridisch abzugeben vermag^{4,5}.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

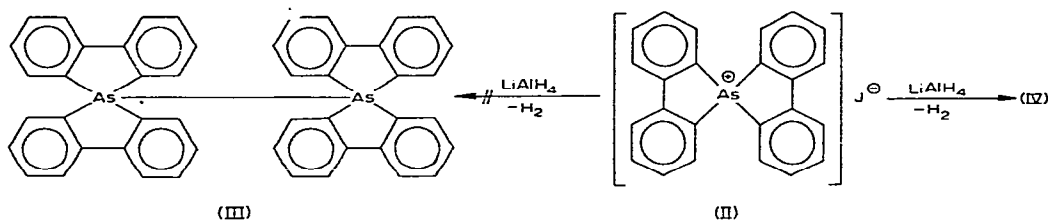
Bei den Versuchen, auf die gleiche Weise Bis-2,2'-biphenylylenarsonium-jodid(II) mit Lithiumalanat in Äther bei Raumtemperatur umzusetzen, war stets

MASSENSPEKTROSKOPISCHES FRAGMENTIERUNGSSCHEMA FÜR (IV)^a



^a Die durch metastabile Peaks belegten Übergänge sind mit einem Stern gekennzeichnet.

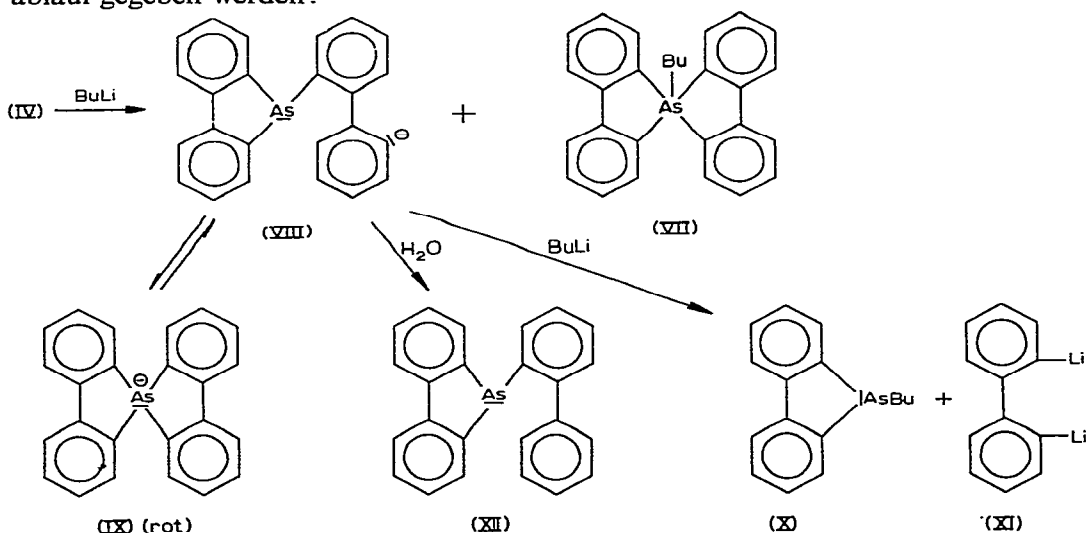
kräftige Wasserstoffentwicklung zu beobachten, wobei sich klare, farblose Lösungen bildeten. Nach einiger Zeit fielen aus diesen Lösungen Kristalle aus, denen laut Molekulargewicht die Masse zweier Bis-2,2'-biphenylylenarsen-Gerüste zukam. Die zunächst vorgeschlagene Struktur^{5,6} eines Tetrakis-2,2'-biphenylylenbiarsens(III)



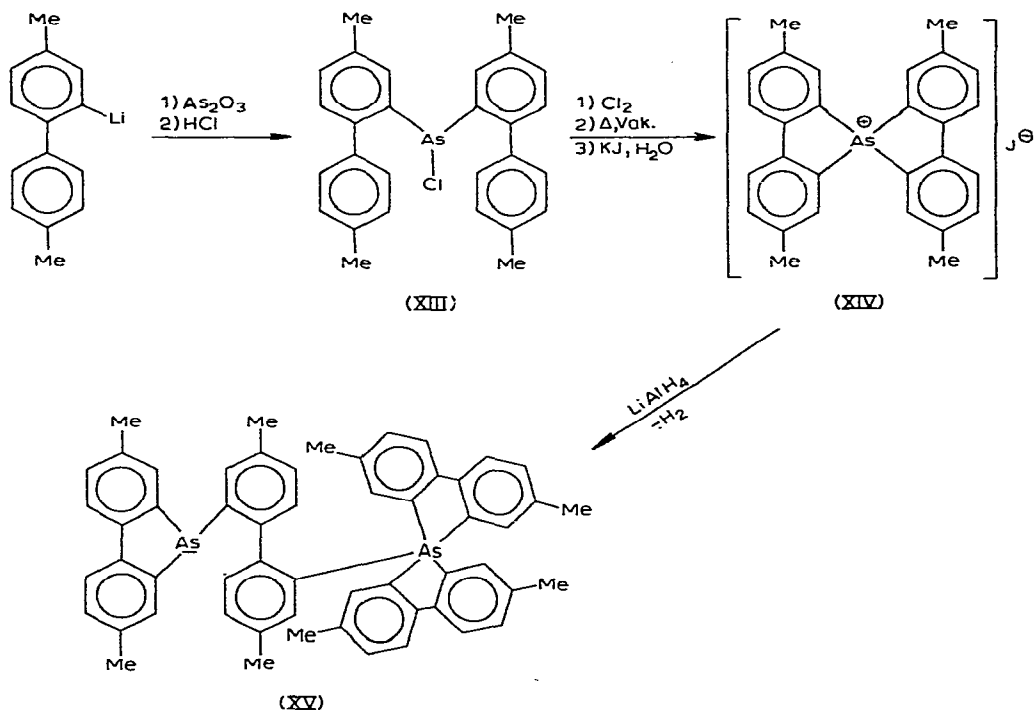
konnte nicht aufrechterhalten werden, da das Massenspektrum mit einer derartigen Konstitution nicht zu vereinbaren ist, dagegen aber eindeutig für die Struktur eines Bis-2,2'-biphenylylen[2'-(2,2'-biphenylylenarsino)-2-biphenyl]arsens(IV) spricht. Aus dem Fragmentierungsschema geht hervor, dass insbesondere die Bruchstücke (V) und (VI) dafür beweisend sind.

Von besonderem Interesse ist, dass der dem doppelt geladenen Molekülion von (IV) entsprechende Peak (m/e 379) mit 4.6% relativer Intensität mehr als viermal so intensiv ist wie der Peak des einfach geladenen Molekülions (m/e 758 der relativen Intensität 1.1%). Eine Deutung für dieses bisher sehr selten beobachtete Phänomen^{7,8} wurde bereits an anderer Stelle gegeben⁹.

In Übereinstimmung mit Struktur(IV) steht auch deren Reaktion mit überschüssigem Butyllithium in Tetrahydrofuran. Hierbei erhält man eine tiefrote Lösung, aus der nach längerem Rühren 50% Butylbis-2,2'-biphenylylenarsen(VII)^{2,10} und 9% 2-Biphenyl-2,2'-biphenylylenarsin(XII)^{1,2} isoliert werden können. Daneben lassen sich dünnschichtchromatographisch noch Butyl-2,2'-biphenylylenarsin(X) und Biphenyl nachweisen. Weiterhin zeigt die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion, dass Arsin(XII) bereits nach 5 Min, Arsin(X) und Biphenyl dagegen erst nach ca. 2 Stdn. auftreten. Damit kann folgendes Bild für den Reaktionsablauf gegeben werden:



Butyllithium verdrängt aus dem Dimeren(IV) das Carbanion(VIII), das wahrscheinlich mit dem Arsen-Anion(IX) im Gleichgewicht steht. Letzteres würde die tiefrote Farbe der Lösung erklären, da das Carbanion(VIII) farblos sein sollte. Vergleichbare nucleophile Austauschreaktionen an spirocyclischen Arsenen sind bereits früher untersucht worden^{2,10}. Anion(VIII) kann nun seinerseits—wenn auch weniger leicht—einem Angriff durch Butyllithium unterliegen, wobei Butylarsin(X)² und 2,2'-Dilithiobiphenyl(XI) gebildet werden. Die Hydrolyse des Reaktionsgemisches liefert dann aus (VIII) und (XI) die bereits geschilderten Produkte(XII) und Biphenyl. Um sicherzustellen, dass (X), (XII) und Biphenyl nicht aus Butylspiroarsen(VII) und Butyllithium entstanden waren, versetzte man eine Lösung von (VII) in Tetrahydrofuran mit überschüssigem Butyllithium und rührte 21 Std. Danach konnten dünn-schichtchromatographisch weder (X), (XII) noch Biphenyl nachgewiesen werden; das Ausgangsprodukt (VII) liess sich mit 71% Ausbeute zurückgewinnen. Um die oben gegebene Struktur(IV) noch weiter abzusichern, stellte man auf die gleiche Weise auch das methylsubstituierte Analogon(XV) her, wofür zunächst das Bis-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)arsonium-jodid(XIV) synthetisiert wurde.



Das Protonenresonanzspektrum von (XV) zeigt insgesamt vier Signale für die Methylprotonen: bei τ 7.55 (3), 7.72 (~ 6), 7.79 (~ 12) und 8.28 (3). Dies ist nur mit der Struktur(XV) vereinbar, die vier Typen von Methylgruppen enthält: diejenigen des 2,2'-Biphenylylenarsino-Systems, die des spirocyclischen Gerüsts und die beiden nicht identischen des zentralen Biphenylylen-Systems. Methylsubstituierte Spirocyclen des pentakoordinierten Arsens, vom Typ(XV) zeigen generell bei Raumtemperatur *ein einziges*—wenn auch verbreitertes—Signal für die Methylgruppen des Spirogerüsts, das allerdings beim Abkühlen in vier Einzelsignale aufspaltet. Hierüber

wird in anderem Zusammenhang berichtet werden¹¹.

Nachdem so die Strukturen der bei den Umsetzungen spirocyclischer Tetraarylarsonium-Salze mit Lithiumalanat erhaltenen dimeren Produkte zweifelsfrei geklärt waren, konnten systematische Studien zur Ermittlung der Bildungsmechanismen unternommen werden.

Bildungsmechanismen

Bei den Umsetzungen von Bis-2,2'-biphenylylenarsonium-jodid(II) mit Lithiumalanat in wechselnden Mengen Äther stellte sich heraus, dass mit zunehmender Verdünnung der Ansätze eine *Abnahme* der Dimeren-Ausbeute und damit einhergehend ein *Anwachsen* der Ausbeuten an 2-Biphenyl-2,2'-biphenylylenarsin(XII) zu verzeichnen war. Gleichzeitig ging mit wachsender Verdünnung auch die entwickelte Wasserstoffmenge zurück.

TABELLE I

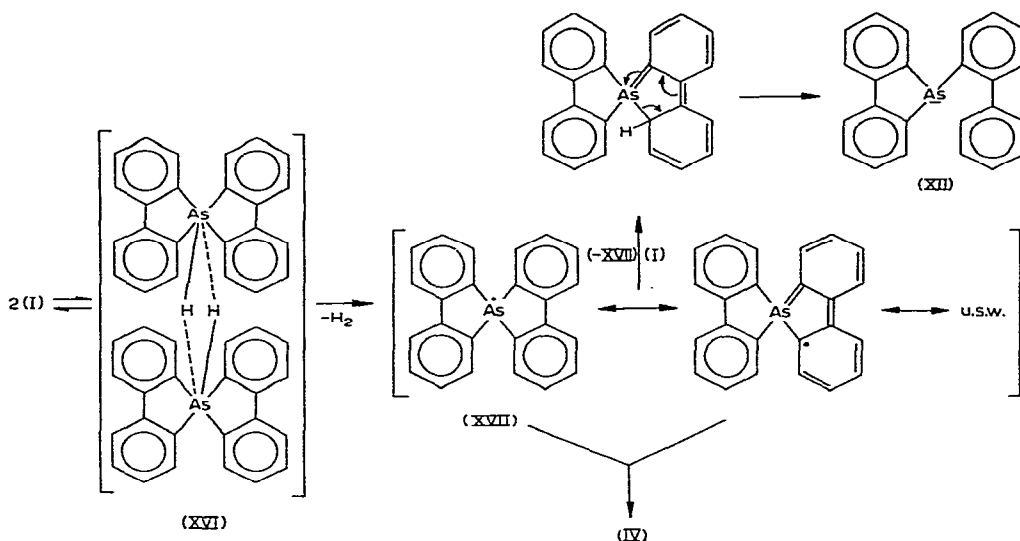
AUSBEUTEVERHÄLTNISSE BEI DER UMSETZUNG VON SPIROARSONIUMSALZ (II) MIT LITHIUMALANAT IN WECHSELNDEN VOLUMINA ÄTHER

Spiro- salz (II) (mMol)	LiAlH ₄ (mMol)	Äther (ml)	Dimeres (IV)		Arsin (XII)		H ₂ (mMol)
			(mMol)	(%)	(mMol)	(%)	
1	1.3	50	0.281	56	0.105	11	0.28
1	2.5	50	0.262	52	0.092	9	0.30
1	1.3	150	0.271	54	0.218	22	0.24
1	1.3	500	0.154	31	0.421	42	0.20

Diese Befunde lassen sich in Anlehnung an die Zersetzungsreaktionen des Bis-2,2'-biphenylylenphosphorans⁵ wie folgt deuten: das im Primärschritt aus (II) und einem Hydrid-Ion gebildete Bis-2,2'-biphenylylenarsen(V)-hydrid(I) zerfällt über einen dimeren Übergangszustand (XVI) in Wasserstoff und Bis-2,2'-biphenylylenarsen-Radikal(XVII). Dieses ist im Gegensatz zum analogen Phosphor-Radikal⁵ offensichtlich instabil und kombiniert mit sich selbst zum Dimeren(IV), wobei nicht auszuschliessen ist, dass vielleicht intermediär doch das früher formulierte^{5,6} As-As-Dimere(III) entsteht, das dann zu (IV) umlagert. Andererseits reagiert (XVII) mit noch unumgesetzter Wasserstoffverbindung(I) unter Rückbildung eines weiteren Radikals(XVII) in der im Schema gezeigten Weise letztlich zum Arsin(XII).

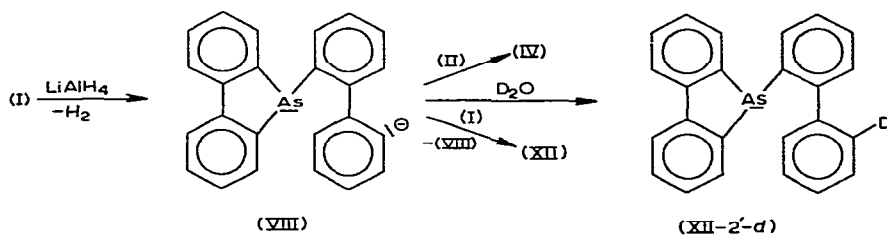
Die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeuten an Dimerem(IV), Arsin(XII) und Wasserstoff kann damit erklärt werden, dass bei hohen Konzentrationen die primär gebildete Wasserstoffverbindung(I) sehr rasch zum Radikal(XVII) reagiert—was in der stürmischen Wasserstoffentwicklung seinen Ausdruck findet—wonach dann dieses, in Ermangelung genügender Mengen an Ausgangsverbindung(I) in erster Linie die Dimerisierungsreaktion eingeht. Bei grosser Verdünnung nimmt die Tendenz zur Ausbildung des dimeren Übergangszustandes(XVI) ab; das Wasserstoffderivat besitzt eine grössere Lebensdauer, derzufolge das nun auch wesentlich langsamer gebildete Radikal(XVII) in vermehrter Masse mit ihm zum Arsin(XII) zu reagieren vermag.

Eine Verlängerung der Lebensdauer des Bis-2,2'-biphenylylenarsen(V)-



hydrids(I) und damit Zurückdrängung der Dimerisierung des Radikals(XVII) sollte auch durch Absenken der Reaktionstemperatur möglich sein. In der Tat erhält man bei der Umsetzung von Spirosalz(II) mit Lithiumalanoat bei ca. -30° 65% Arsin(XII) und *kein* Dimeres(IV). Startet man dagegen einen Ansatz bei -70° , lässt ihn aber anschließend *rasch* auf Raumtemperatur kommen, so erhält man wieder 24% Dimeres(IV) neben 37% Arsin(XII).

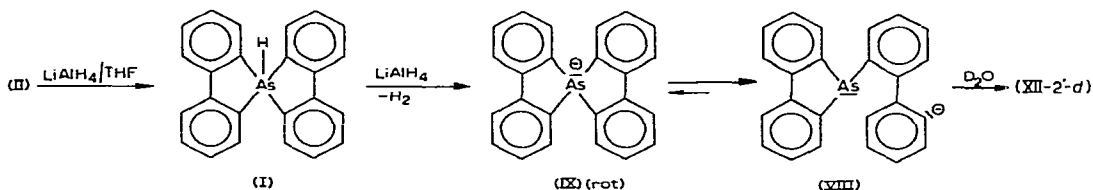
Andererseits können diese Reaktionsfolgen aber auch auf ionischer Basis interpretiert werden. Dazu hat man anzunehmen, dass die primär entstandene Wasserstoffverbindung(I) mit weiterem Lithiumalanoat zum Carbanion(VIII) reagiert (das wohl mit Aluminiumwasserstoff komplexiert ist¹²). (VIII) könnte nun einerseits mit noch vorhandenem Spirokation(II) zum Dimeren(IV) reagieren (s. S. 173), andererseits aber mit Wasserstoff-Derivat(I) unter Neubildung eines Anions(VIII) zu Arsin(XII) reagieren. Einen Anhaltspunkt hierfür liefert die Deuterolyse eines Ansatzes, bei der bis zu 33% monodeutiertes Arsin(XII) entstehen, was eigentlich nur über die Reaktion des Anions(VIII) mit D₂O erklärlich ist.



Diese Vorstellungen lassen sich allerdings weniger zwanglos mit den festgestellten Abhängigkeiten der Ausbeuten der Reaktionsprodukte(IV) und (XII) von den Konzentrationen der Ausgangsprodukte vereinbaren.

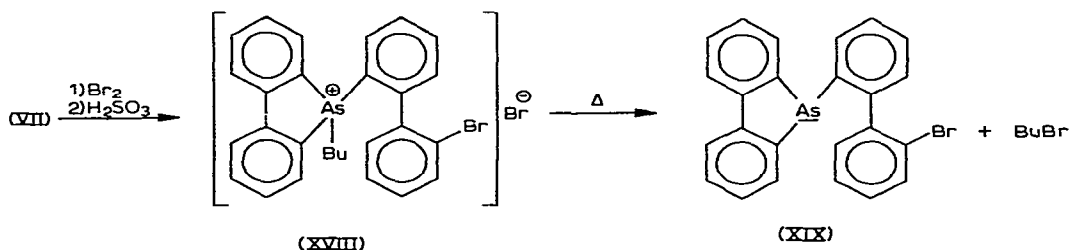
Alles in allem scheinen im Gefolge der Umsetzung von Lithiumalanoat mit Bis-2,2'-biphenylylenarsonium-jodid in Äther recht komplexe und mehrdeutige Sekundärreaktionen abzulaufen, deren Entwirrung gegenwärtig noch nicht möglich ist.

Als eindeutiger erweisen sich die Reaktionen in Tetrahydrofuran. Hierbei erhält man unter heftiger Wasserstoffentwicklung (mehr als ein halbes Äquivalent H_2) zunächst rot-orange gefärbte Lösungen, die bald wieder verblassen. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wird *als einziges* Reaktionsprodukt 2-Biphenyl-2,2'-biphenylylenarsin(XII) mit 67–79 proz. Ausbeuten isoliert. Zersetzt man einen gleichen Ansatz nach ca. 10 Min mit Deuteriumoxid, so erhält man wiederum nur Arsin(XII), das zu 71.2% monodeutert ist. Durchführung der Reaktion bei -70° bringt keine Änderung; es entsteht unter kräftiger H_2 -Entwicklung eine tiefrote Lösung, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder verblasst. Nach Hydrolyse kann man 95% rohes Arsin(XII) isolieren. Diese Befunde sprechen für folgendes Reaktionsschema:



Wie schon weiter oben angedeutet worden war, ist das Arsenanion(IX) für die rote Farbe der Lösung verantwortlich. Die Farbaufhellung bei Raumtemperatur hängt wohl mit der Komplexierung des Carbanions durch Aluminiumwasserstoff¹² zusammen, wodurch das vermutete Gleichgewicht $(IX) \rightleftharpoons (VIII)$ auf die rechte Seite verlagert wird. Ähnliche Aussagen sind auch für das *blaugrüne* Gleichgewichtsgemisch der analogen Phosphorverbindungen abgeleitet worden. Dass bei der oben geschilderten Zersetzung mit D_2O Arsin(XII) entsteht, das zu nur 71.2% monodeutert ist, kann darauf beruhen, dass das Anion(VIII) wenigstens zum Teil mit dem überschüssigen Lithiumalanat um die primär gebildete Wasserstoffverbindung(I) konkurriert, sodass ein Teil des Anions(VIII) schon *während der Reaktion selbst* zu Arsin(XII) abgewandelt wird, welches dann natürlich kein D enthält.

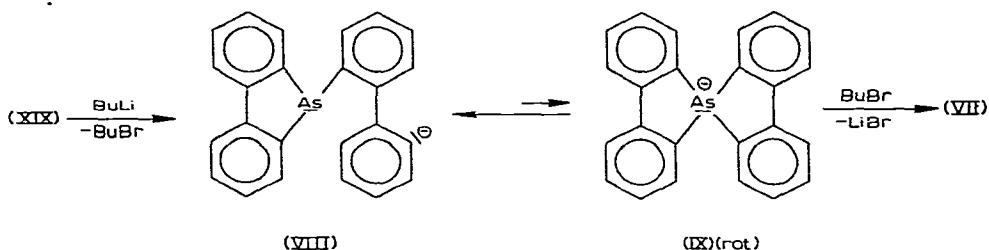
Um das diskutierte Gleichgewicht $(IX) \rightleftharpoons (VIII)$ auch von der rechten Seite her einstellen zu können, wurde (2'-Brom-2-biphenyl)-2,2'-biphenylylenarsin(XIX) auf folgendem Wege, der keiner näheren Erläuterung bedarf, synthetisiert:



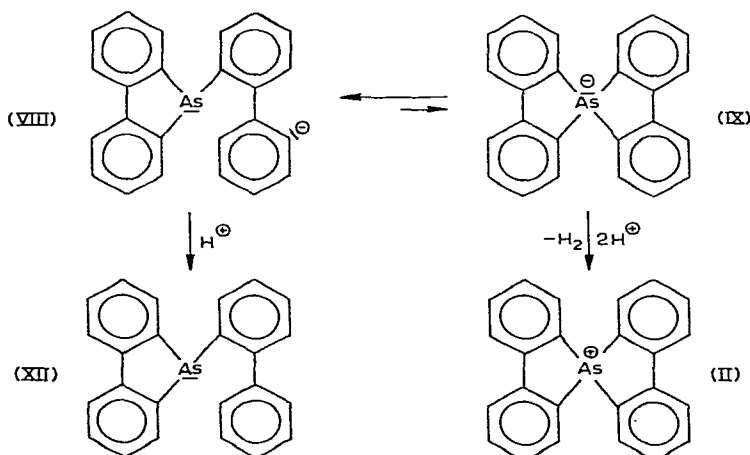
Die Thermolyse des Arsoniumsalszes(XVIII) verläuft sehr glatt bereits bei 130^{o2} und liefert das gewünschte Arsin(XIX) in 81-proz. Ausbeute. Das als weiteres Reaktionsprodukt anfallende Butylbromid wurde gaschromatographisch identifiziert. Es sei darauf hingewiesen, dass entsprechende Phosphorverbindungen nur in geringem Ausmasse in der hier gezeigten Weise reagieren¹³.

Versetzt man nun das Brombiphenylylarsin(XIX) in Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium, so entsteht momentan eine tiefrote Lösung, die sich im Verlauf einer

Minute nach gelblich verfärbt. Aus dieser Lösung lassen sich nach 24 Stdn. 79% Butylbis-2,2'-biphenylenarsen(VII) isolieren! Das beim einleitenden Halogen-Metall-Austausch gebildete Butylbromid reagiert demnach als weiche Säure bevorzugt mit der weichen Base¹⁵ des Gleichgewichtsgemisches (IX) \rightleftharpoons (VIII), wie dies auch in der Phosphorreihe gefunden worden ist⁵. Es kommt dies einer Inversion der üblichen Darstellungsweisen für Organyl-Spiroarsene gleich, bei denen die Organyl-Reste in *anionoider* Form an das *kationische* Spiroarsen-Gerüst herangebracht werden^{1-3,14}.

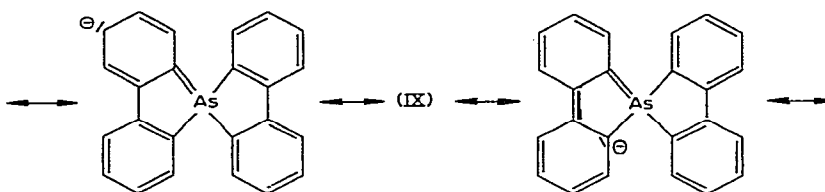


Das oben formulierte Gleichgewicht zwischen Arsenanion (IX) und C-Anion (VIII) ist zwar sehr plausibel, aber durchaus nicht zwingend. Es waren daher noch einige ergänzende Experimente zu dieser Problematik nötig. Dazu setzte man Arsin (XIX) mit tert-Butyllithium in Tetrahydrofuran um. Bei diesem sterisch gehinderten Lithiumalkyl war nämlich nicht zu befürchten, dass das beim einleitenden Halogen-Metall-Austausch gebildete tert-Butylbromid in einer Sekundärreaktion das Gleichgewichtsgemisch (IX) \rightleftharpoons (VIII) wieder zerstörte. Die wie üblich bei -70° erhaltene tiefrote Lösung wurde anschliessend mit ebenfalls auf -70° gekühlter äthanolischer Salzsäure versetzt mit dem Ziel, das Arsen-Anion (IX)—über die intermediäre Wasserstoffverbindung (I)—in Form des Spiroarsoniumkations (II) abzufangen und das Carbanion (VIII) als Arsin (XII) festzulegen. Hierbei konnte jedoch lediglich das Arsin (XII) in 94-proz. Ausbeute gefunden werden. Daraus ist nun leider keine eindeutige Aussage zur Lage des Gleichgewichtes (IX) \rightleftharpoons (VIII) abzuleiten. Einerseits kann man nämlich schliessen, dass der Anteil an rotem Arsen-Anion (IX) verschwindend gering und damit präparativ nicht nachweisbar ist, andererseits ist jedoch klar, dass die harte Säure Proton¹⁵ sehr viel schneller mit der harten Base Carbanion (VIII)



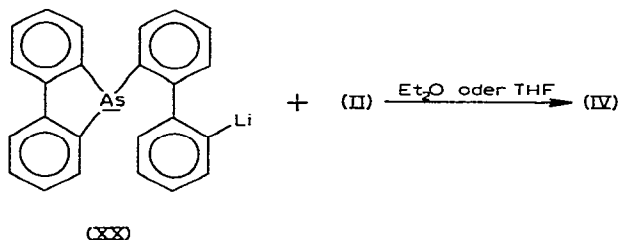
reagiert als mit dem weichen Arsenanion(IX), so dass bei sehr mobilem Gleichgewicht $(IX) \rightleftharpoons (VIII)$ nur das Carbanion(VIII) zum Zuge kommt. Wie in der Phosphorreihe⁵ ist also auch in dem hier vorliegenden Falle auf rein chemischem Wege keine bindende Aussage über das Gleichgewicht $(IX) \rightleftharpoons (VIII)$ zu gewinnen.

Im übrigen muss daraufhingewiesen werden, dass alle beobachteten Reaktionen mit gewissen Hilfsannahmen durchaus auch auf der Grundlage eines mesomeriestabilisierten ambidenten Anions verstanden werden könnten.



Dagegen spricht allerdings, dass man bei der Umsetzung von Arsin(XIX) mit Butyllithium in Äther eine klare gelbliche Lösung erhält, aus der nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag von (2'-Lithio-2-biphenyl)-2,2'-biphenylarsin(XX) ausfällt. Selbst nach 20-stündigem Kochen reagiert dieser Niederschlag *nicht* mit dem vom primären Halogen-Metall-Austausch herrührenden Butylbromid. Dass weiterhin die Deuterolyse eines derartigen Ansatzes nach etwa 10 Sek 98% Arsin(XII) ergibt, das zu 96% monodeutert ist, rechtfertigt die Annahme, dass in Äther wohl ausschliesslich das carbanionoide Produkt $(XX) = (VIII)$ vorliegt, und *keine Spur* Arsenanion(IX), da sonst mit vorhandenem Butylbromid Reaktion zum Spiroarsen(VII) stattfinden müsste, wie dies in der Phosphorreihe auch tatsächlich gefunden wurde⁵. Es sei noch vermerkt, dass die oben beschriebene Suspension von (XX) in Äther nach Zugabe von Tetrahydrofuran *sofort rot wird* und dann rasch mit vorhandenem Butylbromid zu Spiroarsen(VII) abreagiert.

Mit dem in Äther ausschliesslich vorliegenden carbanionoiden Arsin(XX) ist nun eine unabhängige und damit die vorne gegebenen Konstitutionsbeweise ergänzende Synthese des Dimeren(IV) möglich. Hierzu fügt man zu der aus Arsin(XIX) und Butyllithium hergestellten Suspension des Lithiumderivates(XX) in Äther Spirosalz(II) zu und erhält nach längerem Rühren 89% Dimeres(IV). Auch in



Tetrahydrofuran kann dieser Weg beschritten werden, wenn man durch tiefe Temperaturen dafür sorgt, dass die mögliche Reaktion des Arsenanions (IX) mit dem vom Halogenmetallaustausch herrührenden Butylbromid hintangehalten wird.

Abschliessend sind noch zwei weitere Bildungsweisen des Dimeren (IV) anzumerken, die sowohl das Arsenradikal (XVII) als auch das Anion (VIII) als Intermediärstufen einschliessen können. So erhält man (IV) in 82-proz. Ausbeute bei mehrtägigem Schütteln von Spirosalz (II) mit Lithiumamalgam in Äther. Hierbei könnte das in der ersten Reaktionsphase gebildete Radikal (XVII) direkt dimerisieren oder aber das durch die Aufnahme eines weiteren Elektrons gebildete Anion (VIII) bzw. (XX) mit noch unumgesetztem Ausgangsprodukt (II) reagieren. Auch bei der Umsetzung von (II) mit Tritelkalium in Glykoldimethyläther entsteht das Dimere (IV) in guter Ausbeute; in diesem Falle ist sicher einer radikalischen Reaktionsfolge der Vorzug einzuräumen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich dahingehend zusammenfassen, dass im Gegensatz zu den in Substanz fassbaren bzw. spektroskopisch identifizierbaren Spezies Bis-2,2'-biphenylylenphosphoran und Bis-2,2'-biphenylylenphosphoranyl-Radikal^{4,5} entsprechende Arsenverbindungen lediglich mittelbar, auf Grund sehr komplexer, durchaus nicht eindeutiger Reaktionsfolgen postuliert werden können. Dass insbesondere dem Arsen(V)-hydrid-Abkömmling (I) eine sehr viel geringere Haltbarkeit als der analogen Phosphorverbindung zukommen muss, zeigt schon der Vergleich der H-Element-Bindungsenergien, die im allgemeinen für H-P-Derivate um 76 und für H-As-Derivate um 58 kcal/mol betragen¹⁶. Diese Werte sind zwar für Verbindungen der dreiwertigen Elemente bestimmt worden—vergleichbare Werte von Derivaten der fünfbindigen Zentralatome liegen nicht vor—dies sollte jedoch die qualitative Aussage über die Stabilitätsabstufungen nicht beeinträchtigen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines

Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert und wurden im Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. W. Büchi, Flawil, Schweiz bestimmt. Alle Umsetzungen mit metallorganischen Reagentien wurden unter Reinstickstoff vorgenommen. Die ätherischen Solventien trocknete man über Natrium und destillierte sie vor Gebrauch über Lithiumaluminiumhydrid. n-Butyllithium ist in ca. 1.5 molarer Petroläther-Lösung von der Fa. Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main erhältlich. tert-Butyllithium wurde in ca. 1.5 molarer Pentanlösung von der Fa. Metallchemie Handelsgesellschaft, Hamburg geliefert. Die Protonenresonanzspektren wurden mit dem Gerät A60 der Fa. Varian Associates, Palo Alto, California vermessen. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Atlas-CH-4 (normale) und CEC 21-110 B der Fa. Bell & Howell (hochaufgelöste) aufgenommen.

Umsetzung von Bis-2,2'-biphenylylenarsonium-jodid (II)³ mit LiAlH₄ in Äther bei Raumtemperatur

(a). *In 50 ml Äther.* In einem 250-ml-Dreihalskolben versetzte man 50 ml frisch über Lithiumalanat destillierten Äther unter Stickstoff mit 1.3 mMol einer 0.8 molaren ätherischen Lithiumalanat-Lösung und gab dann aus einem im Schriff drehbaren Vorratsgefäss langsam 0.506 g (1 mMol) scharf getrocknetes (II) zu, wobei sich unter heftiger Gasentwicklung eine klare Lösung bildete. Die entstehende Wasserstoffmenge (Knallgasprobe) wurde in einer Gasbürette (Absperrflüssigkeit Quecksilber), die über zwei mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfallen mit dem Reaktions-

gefäß verbunden war, volumenometrisch bestimmt. Da trotz der Kühlung eine geringe Menge Äther in die Gasbürette mitgerissen wurde, bestimmte man den Gang der Kurve auch einige Min vor und nach der Reaktion und damit in der üblichen Weise das tatsächliche Wasserstoffvolumen. Es betrug nach Reduktion auf Normalbedingungen 6.2 ml (0.28 mMol). Aus der klaren Lösung fiel nach ungefähr 15 Min ein farbloser Niederschlag aus. Nach 16 stdg. Rühren wurde hydrolysiert, der Äther abgedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Dabei erhielt man 0.213 g (56%) Dimeres(IV) vom Schmp. 221–224°. Massenspektrum (70 eV) und hochauflösendes Massenspektrum (70 eV) ergaben das Fragmentierungsschema von S. 166. (Gef.: C, 75.87; H, 4.51; Mol.-Gew. osmometr., 760.4, 760.7. $C_{48}H_{32}As_2$ ber.: C, 75.99; H, 4.25%; Mol.-Gew., 758.6.)

Nach Abdunsten des Acetons der Mutterlauge wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 0.040 g (11%) 2,2'-Biphenylylen-2-biphenylylarsin(XII) vom Schmp. 127–128° (Mischprobe, Dünnschichtvergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther 60–70 1/1).

Ein Blindversuch, bei dem (IV) längere Zeit mit Äthanol gekocht wurde und wonach kein (XII) nachweisbar war, zeigte, dass das isolierte (XII) nicht beim Umkristallisieren von (IV) aus Äthanol entstanden sein konnte.

Bei einem analogen Ansatz mit 2.5 mMol $LiAlH_4$ wurden 0.199 g (52%) (IV), Schmp. 213–216° (IR-Vergleich) und 0.035 g (9%) (XII) vom Schmp. 128–129° erhalten (Mischprobe). Das reduzierte Wasserstoffvolumen betrug 6.8 ml (0.30 mMol).

(b). In 150 ml Äther. Wurde die Umsetzung von (II) mit 1.3 mMol $LiAlH_4$ in 150 ml Äther ausgeführt, so beobachtete man eine Verlangsamung der Reaktion. Das jeweils in kleinen Portionen zugesetzte Spirosalz(II) löste sich nicht wie bei (a) sofort, sondern erst nach einigen Sekunden unter Wasserstoffentwicklung auf. Nach analoger Aufarbeitung wurden 0.205 g (54%) (IV), Schmp. 227–228° (Mischprobe, IR-Vergleich) und 0.083 g (22%) (XII), Schmp. 125–127° (Mischprobe, DC-Vergleich) isoliert. Die aufgefangene Wasserstoffmenge betrug, reduziert auf Normalbedingungen, 5.3 ml (0.24 mMol).

(c). In 500 ml Äther. In 500 ml Äther verlief die Reaktion noch langsamer, auch die Gasentwicklung setzte gegenüber (a) und (b) erheblich verzögert ein. Isoliert wurden zunächst 0.094 g (IV) vom Schmp. 227–228° (Mischprobe, IR-Vergleich). Beim Kochen des etwas schmierigen Produktes, das nach Abdunsten des Acetons aus der Mutterlauge verblieben war, mit Äthanol erhielt man als unlöslichen Rückstand weitere 0.023 g (IV) vom Schmp. 213–216°. Die Gesamtausbeute an Dimerem (IV) betrug damit 0.117 g (31%). Aus dem Äthanol kristallisierten 0.160 g (42%) Arsin(XII) vom Schmp. 128–129° (Mischprobe). Das reduzierte Wasserstoffvolumen betrug 4.5 ml (0.20 mMol).

Umsetzungen von (II) mit $LiAlH_4$ in Äther bei -70°

(a). In 50 ml Äther. Die Lösung von 1.7 mMol Lithiumalanat in 50 ml Äther wurde bei -70° mit 0.506 g (1 mMol) (II) versetzt, wobei keine Reaktion zu beobachten war. Auch nach 15 Min war die gelbe Suspension noch unverändert. Beim Ersatz der Kältemischung durch ein 25–30°-warmes Wasserbad setzte jedoch nach kurzer Zeit eine heftige Gasentwicklung ein. Nach analoger Aufarbeitung wie bei den vorigen Ansätzen wurden 0.091 g (24%) (IV), Schmp. 226–228° (IR-Vergleich) und 0.140 g (37%) (XII) vom Schmp. 128–129° (Mischprobe) erhalten.

Liess man den gleichen Ansatz, der auch nach 7-stdg. Rühren bei -70° noch äusserlich unverändert war und keinerlei Gasentwicklung zeigte, langsam auftauen, so beobachtete man zwischen -30 und -40° beginnende Entfärbung der ursprünglich gelben Suspension; bei -25° war der Niederschlag fast völlig farblos geworden. Zwischen -5 und -10° trat nur geringe Gasentwicklung auf. Nach 16-stdg. Rühren bei Raumtemperatur und Aufbereitung wie oben konnte durch Umkristallisation aus Aceton kein Dimeres(IV) isoliert werden. Aus Äthanol erhielt man 0.203 g (XII), Schmp. $130-131^{\circ}$ und aus der Mutterlauge weitere 0.043 g, Schmp. $124-126^{\circ}$, insgesamt also 0.246 g (65%) Arsin(XII).

(b). In 500 ml Äther. Zu einer auf -70° gekühlten Lösung von 2 mMol LiAlH_4 in 500 ml Äther wurden 0.506 g (1 mMol) Spirosalz(II) gegeben, worauf man nach 15 Min die noch unveränderte Suspension langsam auftauen liess. Dabei bildete sich allmählich eine schwach getrübe Lösung, die nach insgesamt 6 Stdn. mit Deuteriumoxid hydrolysiert wurde. Nach Zusatz von Wasser wurde das organische Produkt mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und das organische Lösungsmittel nach Trennung der Phasen abgedunstet. Dabei erhielt man 0.340 g (90%) (XII) vom Schmp. $124-126^{\circ}$. Aus Äthanol: 0.250 g (66%) reines (XII). Schmp. $130-131^{\circ}$, das laut Massenspektrum zu 33% monodeutert war.

Wurde ein analoger Ansatz nach insgesamt 19 Stdn. mit Deuteriumoxid zersetzt, so erhielt man nach gleicher Aufarbeitung 0.329 g (87%) (XII) vom Schmp. $125-127^{\circ}$, das laut Massenspektrum zu 21.7% monodeutert war.

Um zu sichern, dass in der Ätherlösung keine Wasserstoffverbindung(I) mehr vorhanden war, wurde ein analoger Ansatz nach 19 Stdn. mit äthanolischer Salzsäure zersetzt. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man 0.330 g (87%) (XII), Schmp. $124-126^{\circ}$. Eine Probe des organischen Produkts ergab in Äthanol mit Kalignost keine Fällung.

Reaktion von (II) mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran

(a). Bei Raumtemperatur. Beim Versetzen einer Lösung von 1 mMol LiAlH_4 in 26 ml THF mit 0.253 g (0.5 mMol) Spirosalz(II) bildete sich unter heftiger Gasentwicklung eine rot-orange Lösung, die sich nach 16-stdg. Rühren nach blassorange verfärbt hatte. Nach der Hydrolyse dampfte man einen Teil des Lösungsmittels ab, kochte das Gemisch unter Zusatz von 30 ml Methylenchlorid auf und filtrierte vom anorganischen Rückstand ab. Nach Trennung der Phasen wurde das Solvens abgedampft, wonach 0.177 g (93%) Arsin(XII) vom Schmp. $123-125^{\circ}$ zurückblieben. Aus Äthanol erhielt man 0.113 g, Schmp. $130-131^{\circ}$ und 0.014 g, Schmp. $127-128^{\circ}$, insgesamt also 0.127 g (67%) reines (XII) (Mischprobe und Dünnschichtvergleiche, Laufmittel Benzol/Petroläther 60-70 1/2). Unter Berücksichtigung des Gangs der Kurve vor und nach der Reaktion betrug das auf Normalbedingungen reduzierte Wasserstoffvolumen 8.3 ml (0.37 mMol).

Ein gleicher Ansatz wurde nach Zugabe von (II) noch 10 Min gerührt, worauf man die orange Lösung mit Deuteriumoxid hydrolysierte. Analoge Aufarbeitung wie oben ergab nach Umkristallisieren aus Äthanol 0.150 g (79%) (XII) vom Schmp. $129-130^{\circ}$. Das Produkt war laut massenspektroskopischer Untersuchung zu 71.2% mono- und zu 28.8% undeutert.

Ein gleicher Ansatz wurde erst nach 16-stdg. Rühren mit Deuteriumoxid zersetzt. Das aus Äthanol nach analoger Aufarbeitung erhaltene Arsin(XII) [0.127 g

(67%)]] war laut Massenspektrum zu 41.3% mono- und zu 58.7% undeutert.

(b). Bei -70° . Versetzte man die auf -70° gekühlte Lösung von 1 mMol LiAlH_4 in 26 ml THF langsam mit 0.253 g (0.5 mMol) (II), so bildete sich eine tiefrote Lösung, wobei gleichzeitig Gas entwickelt wurde. Die aufgefangene Wasserstoffmenge (Knallgasprobe) betrug auf Normalbedingungen umgerechnet 9.1 ml (0.41 mMol). Nach 10 Min Rühren bei -70° liess man langsam auftauen, wobei eine allmähliche Farbaufhellung der Lösung nach blassorange erfolgte. Nach 16-stdg. Rühren und Aufarbeitung wie unter (a) wurden 0.181 g (95%) (XII) vom Schmp. $127-128^{\circ}$ erhalten. Aus Äthanol: 0.124 g, Schmp. $130-131^{\circ}$ und 0.007 g, Schmp. $129-130^{\circ}$, zusammen also 0.131 g (69%) reines (XII).

Reaktion des Dimeren(IV) mit Butyllithium

Versetzte man eine Lösung von 0.568 g (0.75 mMol) (IV) in 30 ml THF mit 3.85 mMol Butyllithium, so färbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot. Nach 24-stdg. Rühren wurde die noch immer tiefrote Lösung hydrolysiert, worauf man die Phasen trennte und nach Abdampfen des Lösungsmittels 0.61 g einer rötlichen, halbfesten Masse erhielt. Umkristallisieren aus Aceton ergab 0.111 g Butylbis-2,2'-biphenylylenarsen(VII), Zers.p. $166-167^{\circ}$ und aus der Mutterlauge weitere 0.054 g (VII) vom Zers.p. $162-164^{\circ}$, insgesamt also 0.165 g (50%) (VII) (Mischprobe, IR-Vergleich).

Die nach völligem Abdunsten der Mutterlauge erhaltene rötliche hochviskose Masse wurde mit 100 ml Petroläther 60-70 ausgekocht, worauf man filtrierte und aus dem Filtrat den Petroläther abzog. Den Rückstand kristallisierte man aus Äthanol um, wobei 0.025 g (9%) Arsin(XII) vom Schmp. $129-130^{\circ}$ anfielen (Mischprobe, Dünnschichtvergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther 60-70 1/1).

Aus den verbleibenden dunklen, viskosen Rückständen konnten keine kristallinen Bestandteile mehr erhalten werden. Der Reaktionsmischung entnahm man in bestimmten Abständen Proben, die dünnschichtchromatographisch untersucht wurden. Bereits nach 5 Min war (XII) nachzuweisen—(VII) konnte nicht ermittelt werden, da das Butylarsen wie die Ausgangsverbindung(IV) unter diesen Bedingungen (Laufmittel Benzol/Petroläther 60-70) am Start haften bleibt—nach ungefähr 2 Stdn. traten gleichzeitig Butyl-2,2'-biphenylylenarsin(X)² und Biphenyl auf. Weitere Komponenten konnten auch nach Beendigung der Reaktion nicht festgestellt werden.

Umsetzung von Butylbis-2,2'-biphenylylenarsen(VII) mit Butyllithium

Die Lösung von 0.0567 g (0.13 mMol) (VII) in 15 ml THF wurde nach Zugabe von 0.65 mMol Butyllithium 21 Stdn. gerührt, worauf man hydrolysierte und unter Zusatz von 20 ml THF die Phasen trennte. Dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Benzol/Petroläther 60-70 1/1) waren weder Butyl-2,2'-biphenylylenarsin(X) und Biphenyl noch Arsin(XII) nachzuweisen, lediglich der Startpunkt wurde angefärbt. Aus der organischen Phase wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert, wonach man 0.040 g (71%) (VII) vom Zersetzungspunkt $164-166^{\circ}$ zurückerhielt (Mischprobe).

Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen) [2'-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylenarsino-4,4'-dimethyl-2-biphenylyl]arsen(XV)

Darstellung von Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)arsonium-jodid(XIV)

(a). *Bis[bis(4,4'-dimethyl-2-biphenyl)arsin]oxid*. Zu einer Lösung von 2-Lithio-4,4'-dimethylbiphenyl—aus 18 g (58.6 mMol) 2-Jod-4,4'-dimethylbiphenyl¹⁷ und 58.6 mMol Butyllithium in 100 ml Äther und 38 ml Petroläther—wurden unter Eiskühlung in kleinen Portionen 2.8 g (14.1 mMol) Arsen trioxid gegeben. Dabei bildete sich zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag abschied. Nach 48-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde hydrolysiert, worauf man die klaren Phasen trennte. Nach Ausäthern der wässrigen Phase vereinigte man die organischen Lösungen, saugte den Äther ab und wusch das gelbe Produkt mit Wasser und wenig Äther, wonach 9.8 g (76%) farbloses Bis[bis(4,4'-dimethyl-2-biphenyl)arsin]-oxid vom Schmp. 109–112° erhalten wurden.

(b). *Bis(4,4'-dimethyl-2-biphenyl)chlorarsin(XIII)*. Das obige Oxid kochte man 45 Min mit konz. wässr. Salzsäure und wusch das beim Abkühlen erstarrende grüne Produkt nach Abdekantieren der Salzsäure mit Wasser. Nach Behandlung mit etwa 20 ml Äthanol blieb ein nur noch schwach gefärbtes Produkt vom Schmp. 135–137° zurück. Ausbeute: 6.6 g (64%).

(c). *Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)arsonium-jodid(XIV)*. In eine Lösung von 6.6 g (14.0 mMol) des unter (b) dargestellten Chlorids(XIII) in 100 ml absol. CCl₄ wurde bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Chlorierungsproduktes ist ein völlig trockener Chlorstrom erforderlich. Das Lösungsmittel wurde unter Feuchtigkeitsausschluss im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende gelbliche Produkt im Wasserstrahlvakuum (Trockenrohr vorschalten) 1 Std. auf 250° erhitzt. Die entstandene graue Masse wurde in 500 ml heissem Wasser aufgenommen, die trübe Lösung mit Aktivkohle gekocht und filtriert. Aus dem heissem Filtrat fällt man mit einer gesättigten Kaliumjodidlösung das gelbe Spiroarsonium-jodid(XIV) aus. Durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther wurden 5.0 g (64%) Reinsubstanz vom Zers.p. 310–315° erhalten. (Gef.: C, 60.04; H, 4.52; J, 23.61. C₂₈H₂₄AsJ ber.: C, 59.81; H, 4.30; J, 22.57%; Mol.-Gew., 562.3.)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃ bei +28°): Aromatische Protonen: scharfes Dublett (4 H) bei 8.26 ppm (*J* 8.0 Hz), verbreitertes, aufgespaltenes Dublett (4 H) bei 7.77 ppm (*J* 8.0 Hz) und verbreitertes, gering aufgespaltenes Singulett (4 H) bei 7.46 ppm. Scharfes Singulett der Methylprotonen bei 2.45 ppm. Protonenverhältnis der aromatischen zu den aliphatischen Protonen: 12/11.6 (theoretisch: 12/12).

Umsetzung von Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)arsonium-jodid(XIV) mit Lithiumalanat

Eine Lösung von 3 mMol LiAlH₄ in 50 ml Äther wurde mit 1.124 g (2 mMol) Spirosalz(XIV) versetzt, wobei unter heftiger Gasentwicklung eine klare Lösung entstand, aus der sich nach einigen Min ein farbloser Niederschlag abzuscheiden begann. Nach 19-stdg. Rühren wurde hydrolysiert, das Gemisch zweimal mit je 150 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt und nach Trennung der Phasen das Lösungsmittel abgedampft. Durch Anreiben mit Aceton konnte der etwas viskose Rückstand zur Kristallisation gebracht werden, wobei man 0.830 g Dimeres(XV) vom Schmp. 185–188° (Gasentwicklung) erhielt. Umkristallisation aus Aceton lieferte 0.24 g, Zers.p. 203–205° und 0.232 g vom Zers.p. 200–203°, insgesamt also 0.473 g (54%) reines (XV). (Gef.: C, 76.98; H, 5.33. C₅₆H₄₈As₂ ber.: C, 77.24; H, 5.56%; Mol.-Gew., 870.8.)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃ bei +28°): Aromatenmultipllett zwischen

τ 2.10–3.16 und τ 3.80–4.00. Methylprotonen: Singulett bei τ 7.55 (3 H), Singulett bei τ 7.72 (\sim 6 H), Singulett bei τ 7.79 (\sim 12 H), Singulett bei τ 8.28 (3 H). Protonenverhältnis: 24/25 (theoretisch 24/24).

Darstellung von 2,2'-Biphenylylen(2'-brom-2-biphenylyl)arsin(XIX)

Eine Lösung von 3.32 g (7.6 mMol) Butylbis-2,2'-biphenylylenarsen (VII)^{2.10.18} in 50 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren tropfenweise mit 2.5 g (15.6 mMol) Brom in 10 ml Methylenchlorid versetzt, wobei sich die Lösung bis zur Zugabe der Hälfte der Bromlösung sofort wieder entfärbte. Die nach Beendigung des Zutropfens resultierende rote Lösung wurde noch 3.5 Stdn. gerührt und dann mit wässr. schwefeliger Säure behandelt. Nach Trennung der Phasen wusch man die gelbe organische Schicht mit Wasser und trocknete sie über Natriumsulfat. Nach weitgehendem Einengen wurde dann mit Äther eine hochviskose, gelbe Masse ausgefällt, die nicht kristallisierte. Das Arsoniumsalz(XVIII) wurde deshalb nach Abdampfen des Äthers direkt langsam auf 130° (Badtemperatur) erhitzt; im Verlauf von 0.5 Stdn. destillierte n-Butylbromid ab. Die bräunliche, zähe Masse, die beim Abkühlen kristallisierte, wurde mit 10 ml Äthanol behandelt, wonach 2.8 g (81%) farbloses Bromarsin(XIX) vom Schmp. 158–162° zurückblieben. n-Butylbromid wurde gaschromatographisch nachgewiesen [Perkin–Elmer Fraktometer 16, Säulenlänge 2 m, aussen 6.35 mm weit, Polypropylenglykol (Ucon LB-550 X), 73°]. Umkristallisieren aus viel Äthanol (ca. 300 ml) lieferte nach starkem Einengen 2.3 g (XIX) vom Schmp. 166–167° und aus der Mutterlauge weitere 0.1 g (XIX), Schmp. 164–165°. Reinausbeute an (XIX): 2.4 g (69%). (Gef.: C, 62.80; H, 3.52; Br, 17.42. C₂₄H₁₆AsBr ber.: C, 62.77; H, 3.51; Br, 17.40%; Mol.-Gew., 459.2.)

Umsetzung von 2,2'-Biphenylylen(2'-brom-2-biphenylyl)arsin(XIX) mit Butyllithium

(a). *In Tetrahydrofuran.* Beim Zutropfen von 1.3 mMol Butyllithium zu einer Lösung von 0.459 g (1 mMol) (XIX) in 10 ml THF trat eine tiefrote Farbe auf, die sich im Verlauf einiger Sek. langsam aufhellte. Die nach einer Min. gelbliche Lösung wurde nach 24-stdg. Rühren hydrolysiert, worauf man unter Zusatz von Äther die Schichten trennte. Die nach dem Abdampfen der Lösungsmittel zurückbleibende Masse, die sich bei 145–150° unter Gasentwicklung zersetzte, behandelte man kurz mit 5 ml Äthanol, wonach 0.345 g (79%) Butylarsen(VII) verblieben; Zers.p. 162–164°. Umkristallisation aus Aceton lieferte 0.144 g vom Zers.p. 166–167° und 0.054 g vom Zers.p. 162–164°, insgesamt also 0.198 g (45%) reines (VII) (Mischprobe und IR-Vergleich). Dünnschichtchromatographisch konnte man noch Arsin(XII) nachweisen (Laufmittel Benzol/Petroläther 60–70 1/1).

(b). *In Äther.* Eine Suspension von 0.459 g (1 mMol) (XIX) in 20 ml Äther wurde mit 1.3 mMol Butyllithium versetzt, wobei an der Eintropfstelle eine schwache Rotfärbung auftrat, die jedoch sofort wieder verschwand. Gleichzeitig löste sich das Ausgangsprodukt auf. Aus der klaren gelbgrünen Lösung fiel nach 20–30 Sek. ein farbloser Niederschlag aus. Nach 19-stdg. Kochen wurde hydrolysiert, wobei sich der Niederschlag auflöste. Die organische Phase wurde abgetrennt und der Äther abgedampft. Der Rückstand—0.380 g (100%) verunreinigtes, gelbes Arsin(XII) vom Schmp. 110–113°, (bei 160–163° sehr geringe Gasentwicklung)—wurde zunächst aus Aceton umkristallisiert, wobei man jedoch kein Butylarsen(VII) isolieren konnte. Aus Äthanol wurden 0.130 g (XII) vom Schmp. 126–128° und 0.047 g vom Schmp.

123–125° gewonnen. Gesamtreinausbeute an (XII): 0.177 g (47%) (Mischprobe und Dünnschichtvergleich, Laufmittel Benzol/Petroläther 60–70 1/1).

Der gleiche Ansatz wurde, nachdem sich die klare Lösung gebildet hatte, sofort mit Deuteriumoxid zersetzt. Die farblose Masse, die nach Abdunsten der Ätherphase zurückblieb, wurde mit 10 ml Wasser aufgeschwemmt. Nach dem Absaugen wurden 0.373 g (98%) Arsin(XII) vom Schmp. 124–127° (keine Gasentwicklung bis 180°) erhalten. Eine Probe wurde aus Aceton umkristallisiert, wobei ebenfalls kein (VII) isoliert werden konnte. Umkristallisieren aus Äthanol ergab 0.245 g (XII) vom Schmp. 129–130° und 0.023 g vom Schmp. 120–123°, insgesamt also 0.268 g (71%) (XII) (Identifizierung wie beschrieben). Die massenspektroskopische Untersuchung ergab, dass das Produkt zu 96% monodeutert war.

(c). *In Äther/Tetrahydrofuran*. Der gleiche Ansatz wie bei (b) wurde nach Ausfällen des farblosen Niederschlages 14 Std. bei Raumtemperatur gerührt, worauf man das gleiche Volumen THF (20 ml) zutropfte. Dabei ergab jeder Tropfen eine Rotfärbung, wobei sich gleichzeitig der Niederschlag auflöste. Die nach beendeter Zugabe der gesamten Menge THF entstandene rote Lösung verfärbte sich dann aber innerhalb von 15 Min nach gelbgrün. Nach weiterem 7-stdg. Rühren hydrolysierte man, trennte die klaren Phasen und erhielt aus der organischen Phase nach Entfernen des Lösungsmittels eine gelbliche Masse, die mit 5 ml Äthanol angerieben wurde. Die zurückbleibenden 0.477 g Substanz, Schmp. 140–166° (Gasentwicklung), ergaben nach Umkristallisieren aus Aceton 0.128 g Butylarsen(VII), Zers.p. 166–167° und 0.105 g vom Zers.p. 164–166°. Gesamtreinausbeute: 0.233 g (53%) (VII) (Mischprobe, IR-Vergleich). Auch hier konnten wieder dünn-schichtchromatographisch Spuren (XII) nachgewiesen werden (Laufmittel Benzol/Petroläther 60–70 1/1).

Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichts C-Anion (VIII) \rightleftharpoons As-Anion (IX)

Eine Lösung von 0.459 g (1 mMol) (XIX) in 20 ml THF versetzte man bei –70° mit 1.3 mMol tert.-Butyllithium, wobei bereits die ersten Tropfen eine tiefrote Färbung hervorriefen. Die tiefrote Lösung wurde noch 30 Min bei –70° gerührt und dann mit 3 ml mit HCl-Gas gesättigtem Äthylalkohol, der ebenfalls auf –70° gekühlt worden war, entfärbt. Die Lösung, die sich nach 20–30 Sek. gelblich färbte, liess man auftauen, dunstete das Lösungsmittel ab und kochte den gelblichen Rückstand (Schmp. 124–127°) mit 20 ml Wasser aus. Die verbleibenden 0.357 g (94%) (XII), Schmp. 127–129°, wurden aus Äthanol umkristallisiert und lieferten dabei 0.284 g (75%) reines (XII) vom Schmp. 130–131°. (Mischprobe und Dünnschichtvergleich, Laufmittel Petroläther 60–70). Das wässr. Filtrat versetzte man mit heiss gesättigter Kaliumjodid-Lösung, wobei jedoch nur eine leichte Gelbfärbung der Lösung erfolgte, aber kein Niederschlag gebildet wurde.

Auch bei der Wiederholung des Versuchs mit dem fünffachen Ansatz fiel aus dem wässr. Filtrat mit Kaliumjodid kein Niederschlag von Spirosalz(II) aus. Die Rohausbeute an (XII) betrug hier 1.90 g (100%), Schmp. 125–127°.

Eine weitere Darstellungsmethode für das Dimere (IV)

(a). *In Äther*. Zu dem Reaktionsgemisch aus 0.459 g (1 mMol) (XIX) und 1.05 mMol Butyllithium in 20 ml Äther wurden 0.506 g (1 mMol) Spiroarsonium-jodid(II) gegeben. Nach 30 Min hatte sich eine farblose Suspension gebildet, die nach weiterem 18-stdg. Rühren hydrolysiert wurde. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rück-

stand mit 10 ml Äthanol behandelt, wonach man 0.676 g (89%) Dimeres(IV) vom Schmp. 216–218° erhielt. Aus Aceton: 0.357 g, Schmp. 227–228° und 0.119 g, Schmp. 218–220°. Gesamtreinausbeute: 0.476 g (63%) (IV) (Mischprobe, IR-Vergleich).

(b). In *Tetrahydrofuran*. Eine Lösung von 0.459 g (1 mMol) (XIX) in THF wurde bei –70° mit 1.3 mMol Butyllithium versetzt, wobei sich die Lösung tiefrot färbte. Nach 30 Min setzte man 0.506 g (1 mMol) (II) zu, wobei keine Veränderung der Farbe zu beobachten war. Nach weiteren 30 Min liess man sehr langsam auftauen wobei sich bei etwa –50° das Reaktionsgemisch nach gelb verfärbte. Nach 14-stdg. Rühren hatte sich eine farblose Suspension gebildet, die dann hydrolysiert wurde. Nach Abdampfen des THF behandelte man den gelblichen, viskosen Rückstand mit 5 ml Äthanol, wonach 0.983 g gelbliche Substanz zurückblieben. Zur Entfernung von unumgesetzter Ausgangsverbindung(II) wurde das Produkt mit 10 ml Äthanol ausgekocht. Die zurückbleibenden 0.550 g (73%) (IV) vom Schmp. 215–220° lieferten beim Umkristallisieren aus Aceton 0.300 g (IV) vom Schmp. 225–227° und 0.051 g vom Schmp. 215–220°. Gesamtreinausbeute: 0.351 g (47%) Dimeres(IV) (Mischprobe, IR-Vergleich).

Umsetzung des Spiroarsonium-jodids(II) mit Lithiumamalgam in Äther

In einem mit Wasserstoff gefüllten Schlenkrohr wurden 32.5 g (160 mg-Atom) Quecksilber im Ölbad auf 140° erhitzt, wozu man dann portionsweise 105 mg (15 mg-Atom) Lithium (geschnitzelt) eintrug. Unter öfterem Umschütteln wurde auf 210° erhitzt. Nach Verdrängen des Wasserstoffs durch Stickstoff gab man 1.31 g (2.58 mMol) (II) in 30 ml absol. Äther zu der Amalgam-Mischung. Das zugeschmolzene Schlenkrohr wurde 10 Tage auf der Maschine geschüttelt, wobei ein weisses, feinkristallines Produkt entstand. Dieses wurde unter Stickstoff abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Es waren 0.8 g (82%) rohes (IV) mit einem Schmp. von 224–227° entstanden. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther lagen 0.5 g (51%) (IV) mit Schmp. 226–228° vor. (Mischprobe, IR-Vergleich).

Reaktion von Spiroarsonium-jodid(II) mit Tritylkalium

Beim Zutropfen von 6.2 mMol Tritylkalium¹⁹ in Glykoldimethyläther zu einer Suspension von 1.26 g (2.5 mMol) (II) in 25 ml Glykoldimethyläther bei 0° entfärbte sich das tiefrote Reagenz, bis etwa die äquivalente Menge zugegeben war. Das nach Zugabe allen Tritylkaliums tiefrote Reaktionsgemisch wurde nach 20-stdg. Rühren bei Raumtemperatur hydrolysiert, worauf man das Lösungsmittel abdampfte und 1.0 g gelbliches Produkt vom Schmp. 140–145° erhielt, das zur Entfernung von Ausgangsverbindung mit 30 ml Äthanol ausgekocht wurde. Zurück blieben 0.540 g (57%) Dimeres(IV) vom Schmp. 212–214°. Nach Umkristallisieren aus Aceton: 0.400 g (42%) reines (IV), Schmp. 225–227° (Mischprobe, IR-Vergleich).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln (G. Kilthau); der Studienstiftung des Deutschen Volkes möchten wir für ein Stipendium (B. Knabe) unseren Dank abstaten.

LITERATUR

- 1 G. WITTIG UND D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 769.
 - 2 D. HELLWINKEL UND G. KILTHAU, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 121.
 - 3 D. HELLWINKEL UND G. KILTHAU, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 705 (1967) 66.
 - 4 D. HELLWINKEL, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 968.
 - 5 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 528.
 - 6 G. KILTHAU, Dissertation, Universität Heidelberg, 1965.
 - 7 M. SOLOMON UND A. MANDELBAUM, *Chem. Commun.*, (1969) 890.
 - 8 E. S. WAIGHT, *Chem. Commun.*, (1969) 1258.
 - 9 D. HELLWINKEL UND C. WÜNSCHE, *Chem. Commun.*, (1969) 1412.
 - 10 D. HELLWINKEL UND G. KILTHAU, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 969.
 - 11 D. HELLWINKEL UND B. KNABE, in Vorbereitung.
 - 12 H. NÖTH UND E. WIBERG, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 8 (1967) 368.
 - 13 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 548.
 - 14 G. WITTIG UND D. HELLWINKEL, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 598.
 - 15 B. SAVILLE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 928.
 - 16 L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3 Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1968, S. 218.
 - 17 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3660.
 - 18 D. HELLWINKEL, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 382.
 - 19 H. O. HOUSE UND V. KRAMAR, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4146.
- J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 165–182