

ORGANOARSENVERBINDUNGEN

XXXVIII *. 1,3-BENZOXARSOLE; STABILE SAUERSTOFFHALTIGE ELEMENT-Vb-AROMATEN

J. HEINICKE, B. RAAP und A. TZSCHACH *

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

(Eingegangen den 23. Juli 1979)

Summary

The reactions of *o*-arsinophenoles with some carboxylic acid derivatives were studied. With imidoyl chlorides the aromatic 1,3-benzoxarsoles are obtained. The reaction proceeds via a primary attack of the arsino group. The spectroscopic data of the benzoxarsoles are discussed and compared with those of benzofurane, benzoxazole and corresponding NH-heterocycles.

Zusammenfassung

Die Reaktionen des *o*-Arsinophenols mit verschiedenen Carbonsäurederivaten wurden untersucht. Mit Imidchloriden lassen sich die aromatischen 1,3-Benzoxarsole erhalten. Die Reaktion verläuft über einen Primärangriff an der Arsino-Gruppe. Die spektroskopischen Daten der Benzoxarsole werden diskutiert und mit denen des Benzofurans, Benzoxazols und entsprechender NH-Heterocyclen verglichen.

Einleitung

Nachdem Dimroth und Hoffmann [1] im Jahre 1964 die Synthese der Phosphamethincyazine beschrieben und damit erstmals den Beweis für die Existenzmöglichkeit stabiler (*p-p*) π -Element-Vb-Kohlenstoff-Doppelbindungen erbrachten, konnten in mehreren Arbeitskreisen aromatische Systeme mit zweifach koordiniertem Phosphor oder Arsen dargestellt werden [2—14]. Diese leiten sich von Benzol bzw. dessen Benzoanellaten oder von stickstoff-

* XXXVII. Mitteilung s. Ref. 36.

haltigen Aromaten durch formalen Ersatz einer Methingruppe durch Phosphor oder Arsen ab. Ausnahme ist ein 1,4-Diphoshabenzolderivat, in dem zwei Methingruppen durch Phosphor substituiert sind [15]. Sauerstoff- oder schwefelhaltige Element-Vb-Aromaten sind bisher noch nicht beschrieben worden. Die Frage nach der Existenz derartiger Sauerstoffderivate schien uns auch insofern interessant, als durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs die π -Delokalisierung und damit die Stabilität der sauerstoffhaltigen Aromaten beeinträchtigt wird, wie z.B. ein Vergleich von Furan, Pyrrol und Thiophen oder deren Benzoderivate zeigt [16–19].

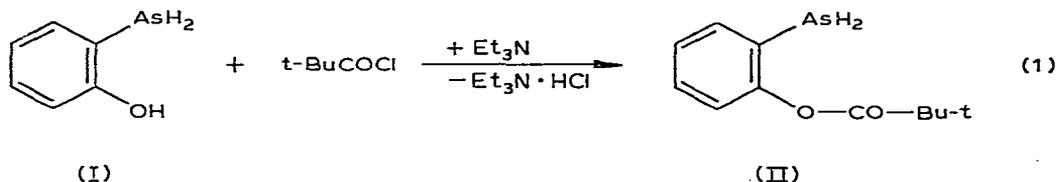
Ergebnisse

(a) Synthese und Eigenschaften des *o*-Arsinophenols

o-Arsinophenol (I) ist, wie bereits beschrieben [20], durch Überführen der *o*-Arsanilsäure in *o*-Hydroxyphenylarsonsäure und dessen elektrochemische Reduktion erhältlich. Für die Darstellung grösserer Mengen setzt man jedoch vorteilhafter *o*-Aminophenol mit Natriumarsenit nach Bart [21] um und reduziert die rohe *o*-Hydroxyphenylarsonsäure ohne Isolierung mit Zink/Salzsäure. I ist eine niedrig schmelzende farblose Substanz von unangenehm, stechendem Geruch. Durch starke Säuren, z.B. HCl oder *p*-Toluolsulfonsäure, wird es insbesondere in nichtwässrigen Lösungsmitteln oder bei erhöhten Temperaturen leicht unter Arsenabspaltung abgebaut. Dies beeinträchtigt auch die Ausbeuten bei der Reduktion.

(b) Untersuchungen zur Synthese der Benzoxarsole und zum Reaktionsmechanismus

Die Darstellung der Benzoxarsole wurde zunächst durch Einwirkung von Acylchloriden auf *o*-Arsinophenol versucht. Die Umsetzung von I mit Acetylchlorid und Triethylamin führt über As-Acylierung zu einem Produktengemisch (Gl. 5), in dem das gesuchte Benzoxarsolderivat nicht enthalten ist. Mit dem sterisch anspruchsvollen Pivaloylchlorid findet unter gleichen Bedingungen eine bevorzugte Reaktion an der OH-Gruppe zum Pivalinsäure-*o*-arsinophenylester (II) statt (Gl. 1). Eventuelle primäre As-Acylierung kann auch im Rohprodukt nicht nachgewiesen werden. Eine dehydratisierende Cyclisierung von (II) lässt



sich durch längeres Erhitzen unter azeotropen Bedingungen (Benzol) nicht erreichen.

Da sich die Acylchloride zur Synthese der Benzoxarsole sichtlich wenig eignen, verwendeten wir für die weiteren Untersuchungen Iminoacylderivate, die sich bereits zur Darstellung anderer ungesättigter Arsenheterocyclen bewährt hatten. Iminoester-hydrochloride, die mit 2-Aminoethylarsinen oder *o*-Arsinoanilin in guten Ausbeuten 1,3-Azarsoline [22] bzw. 1H-1,3-Benzazarsole [14] liefern,

erwiesen sich ebenfalls als unbrauchbar. Sie reagieren bei Raumtemperatur wegen der geringen Reaktivität der phenolischen OH-Gruppe vorwiegend mit dem Lösungsmittel Methanol, unter energischeren Bedingungen (40–50°C) und ohne Lösungsmittel unter (sauer katalysierter) Arsenabspaltung. Auch Versuche zur Umsetzung von I mit Nitrilen und HCl, die über ein Iminocarbonsäurephenylester-hydrochlorid verlaufen sollten, führen zur Arsenabscheidung.

Mit Carbonsäureimidchloriden wird ein differenzierteres Reaktionsverhalten beobachtet. In Gegenwart einer Hilfsbase oder nach vorheriger Lithierung finden mit I in erster Linie Redoxprozesse (vgl. [14,23]) statt. Ohne Hilfsbasen werden dagegen gemäss Gl. 2 die gesuchten 1,3-Benzoxarsolderivate (IIIa–III d) (Tab. 1) erhalten.

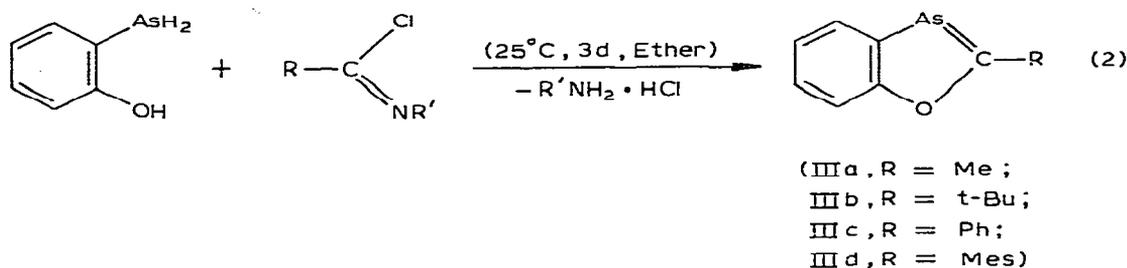
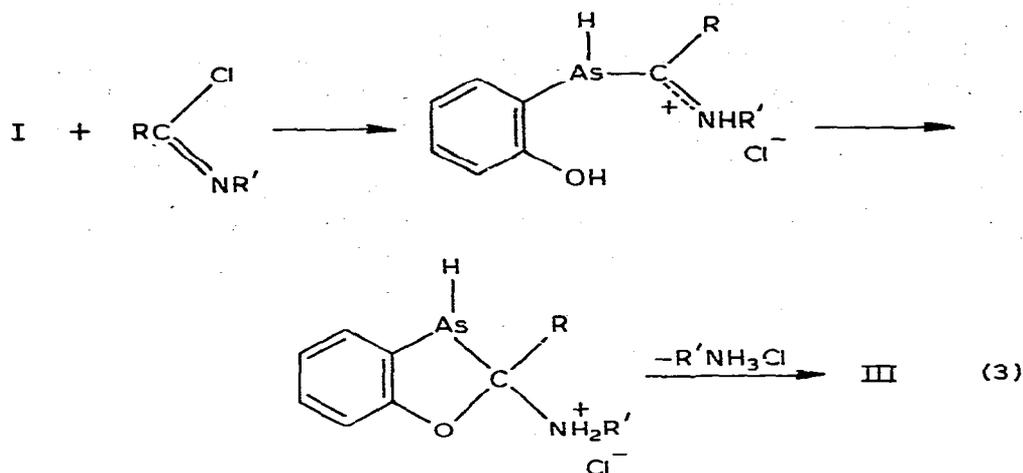


TABELLE 1
EINZELDATEN DER 1,3-BENZOXARSOLE (III)

	RCCI=NR'		Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr)	Smp. (°C)	Summen- formel (Mol. gew.)	As (gef. (ber.) (%))
	R	R'					
IIIa	Me	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	15	37–40/0.01	–8 bis –7	C ₈ H ₇ AsO (194.06)	37.8 (38.61)
IIIb	t-Bu	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	64	70–75/0.8	–	C ₁₁ H ₁₃ AsO (236.15)	31.5 (31.73)
IIIc	Ph	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	23	130–135/0.04	83–85 (Ether)	C ₁₃ H ₁₉ AsO (256.14)	29.5 (29.25)
III d	Mesityl	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	ca. 5	(Nicht isoliert)			

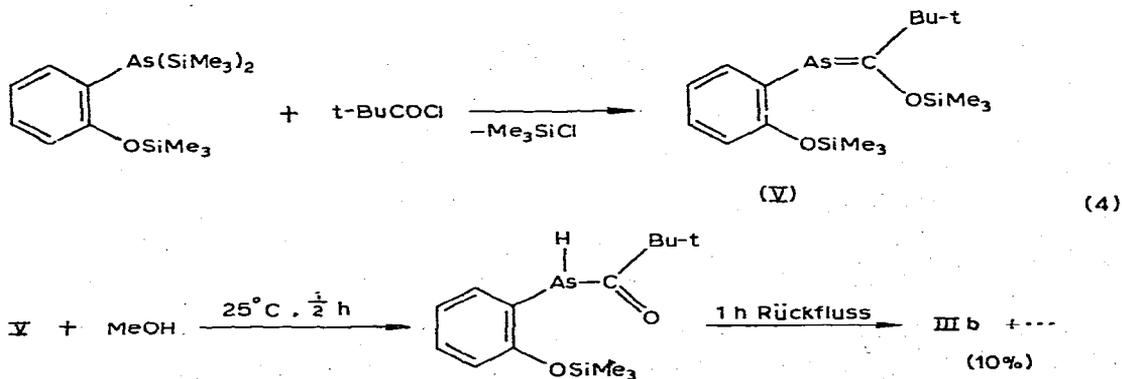
Als HCl-Akzeptor fungiert das abgehende Amin selbst. Die Reaktion verläuft in etherischer Lösung bei Raumtemperatur meist innerhalb von ca. drei Tagen unter quantitativer Abscheidung des Aminhydrochlorids. In einigen Versuchen wurde nach einer Induktionsperiode von 10 bis 30 Minuten ein rascher exothermer Reaktionsablauf beobachtet, der noch weiter abzuklären wäre.

Hinsichtlich des Mechanismus ist eine Primäraddition der Arsinogruppe an die C=N-Doppelbindung zu diskutieren, an die sich die Cyclisierung anschliesst, wie Gl. 3 veranschaulicht. Dies folgt aus vergleichenden Untersuchungen zur Umsetzung von Imidchloriden mit Phenylarsin und Phenol sowie einem äquimolaren Gemisch von Phenylarsin und Phenol. Phenol reagiert, wie die NMR-Spektren zeigen, in etherischer Lösung praktisch nicht mit Imidchloriden. Erst bei höherer Temperatur (destillative Aufarbeitung) tritt eine Umsetzung unter HCl-Entwicklung ein. Dagegen scheidet sich aus einer etherischen Lösung

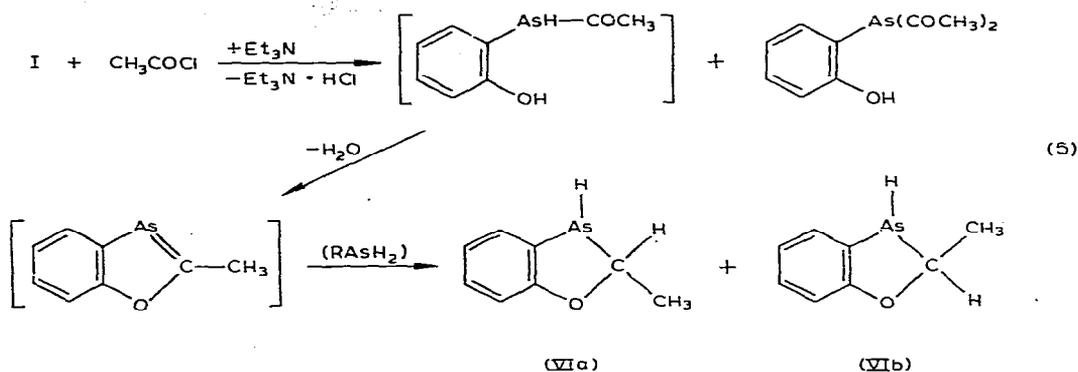


äquimolarer Mengen *N*-Phenylbenzimidchlorid und Phenylarsin unter den bei IIIa–III d angewandten Bedingungen, auch in Gegenwart von Phenol, in 30%iger Ausbeute das kristalline Arsinomethylenimmoniumsalz $[\text{PhAs(H)-C(Ph)=NHPh}]^+\text{Cl}^-$ (IV) aus, das durch den Mesomerieeffekt der (C)Ph-Gruppe offensichtlich stabilisiert ist. Phenylarsin und Pivaloyl-*N-p*-tolylimidchlorid gehen Redoxreaktionen zu den Hydrochloriden von *t*-BuCH=NC₆H₄Me und *t*-BuCH₂-NHC₆H₄Me ein. Dabei ist als Zwischenstufe ein wenig stabiles, sehr reaktives *t*-Butyl(phenylarsino)methylenimmoniumsalz anzunehmen, was auch die hohen Ausbeuten an III b erklärt. Im Falle sterisch gehinderter Imidchloride, wie *N*-*o*-Chlorphenylacetimidchlorid oder *N-p*-Tolylmesitoylimidchlorid, wird die Addition erschwert, und es treten Nebenreaktionen auf, die die Bildung gelb- bis rotbrauner zäher Ammoniumverbindungen und damit erhebliche Ausbeuteminderungen verursachen. Die Gesamtausbeute an 2-Mesityl-1,3-benzoxarsol wurde anhand der Integrale der charakteristischen NMR-Signale bei 7.68 und 7.97 ppm (1/1) (vgl. Tab. 2) des Rohproduktes auf ca. 5% geschätzt. Auf eine Isolierung wurde verzichtet.

Für einen Reaktionsmechanismus über eine As-substituierte Zwischenstufe sprechen schliesslich die Bildung von III b (ca. 10%) bei der Methanolyse des aus Pivaloylchlorid und Tris(trimethylsilyl)-*o*-arsinophenol (Ia) erhältlichen Arsenolsilylethers (V) (Gl. 4) sowie die sicherlich durch Reduktion eines intermediären Benzoxarsols entstandenen 2,3-Dihydro-1,3-benzoearsole (VI) bei der über



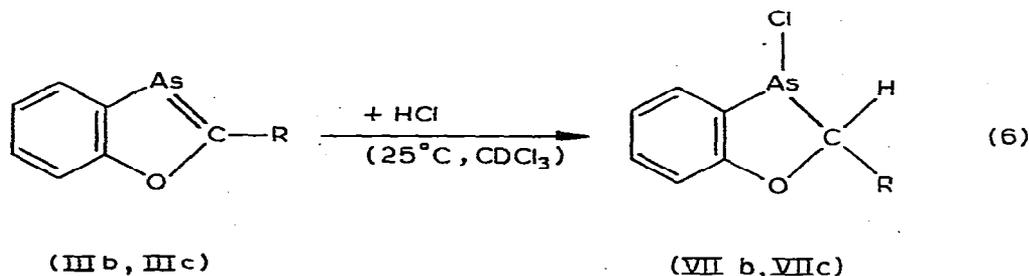
As-Acylierung verlaufenden Umsetzung von I mit Acetylchlorid (Gl. 5). Dagegen cyclisiert das *O*-substituierte II auch bei längerem Erhitzen nicht.



Orientierende Versuche zur Darstellung des unsubstituierten Benzoxarsols aus I und dem aus *p*-Toluolsulfochlorid und Form-*p*-toluidid in Pyridin intermediär erhältlichen Iminosulfonester [24] bzw. aus I und Chloroameisensäuredimethylammoniumchlorid in Gegenwart der äquimolaren Menge Triethylamin verliefen unter As-C-Bindungsspaltung.

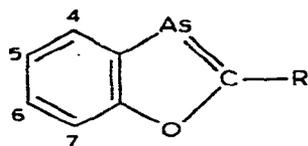
(c) Eigenschaften der 1,3-Benzoxarsole

Die 2-Alkylbenzoxarsole (IIIa und IIIb) sind farblose, sehr luftempfindliche Flüssigkeiten. IIIa erstarrt im Kältebad und schmilzt dann bei -8 bis -7°C . Das 2-Phenylderivat IIIc ist ein dottergelbes kristallines Produkt, das im Feinvakuum destillierbar ist. IIIc löst sich in Ether und Chloroform gut, in Methanol und in Hexan nur wenig. Es lässt sich aus wenig Ether umkristallisieren. Die Benzoxarsole sind thermisch stabiler als die NH-analogen 1-*H*-1,3-Benzazarsole [14], wie ein Vergleich der Siede- bzw. Zersetzungstemperaturen demonstriert. Durch Methanol und Wasser werden die Benzoxarsole bei Raumtemperatur nicht oder nur langsam angegriffen. Auch gegenüber verdünnter Natron- oder Kalilauge sind sie zumindest kurze Zeit beständig. Dagegen wird HCl in (Deutero)-chloroform gemäss Gl. 6 rasch addiert. Entsprechend dem Elektronegativitätsverhältnis beobachten wir dabei eine gegenüber der homologen C=N-Bindung



umgepolte Reaktivität. Nachweis und Strukturbestimmung der Addukte VII erfolgten durch $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren. Die Verbindungen zeigen jeweils einen intensiven Molekülionenpeak bzw. ein infolge Cl-Austausches über die Diastereomeren gemittelt charakteristisches C(2)H-Signal (VIIb: 5.14 ppm; VIIc: 6.28 ppm; vgl. NMR-Daten von VI).

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER 1,3-BENZOXARSOLE (III) (in CDCl₃, δ(HMDS) in ppm, J in Hz)^a

	R	H(4)	H(5)/H(6)	H(7)	J _{4,5}	J _{6,7}
IIIa	2.63	7.82	7.05/7.23	7.56	7.0	8.0
IIIb	1.41	7.86	7.06/7.24	7.61	7.5	7.8
IIIc	7.94 (o)	7.94	(7.05–7.43)	7.73		8.0
IIIId	7.0–7.4 (m, p)	7.97		7.68	7.5	8.0

^a Die hier angegebenen Kopplungskonstanten sind nur angenäherte, den Spektren direkt entnommene Werte.

(d) Diskussion der Spektren und Vergleich mit analogen Heterocyclen

Die Struktur und die "aromatische Natur" der 1,3-Benzoxazole wurden durch spektroskopische Untersuchungen, insbesondere die NMR-Daten (Tab. 2; Fig. 1) bestätigt. Die Signale der 2-Methyl- bzw. 2-t-Butylgruppen von IIIa und IIIb weisen die für entsprechende aromatische Derivate typischen, nach tiefem Feld verschobenen Signallagen auf (Me: 2.2–2.8 ppm, vgl. [13,14,25]; t-Bu: 1.4–1.5 ppm, vgl. [26]).

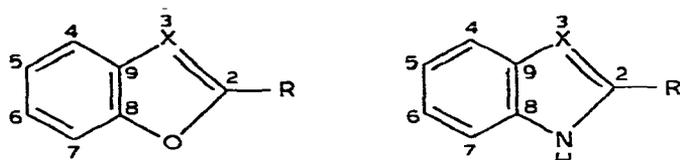
Das zu Vergleichszwecken aus *p*-Arsinoanilin und Pivaloyl-*N-p*-tolylimidchlorid analog zu Gl. 2 dargestellte 2-t-Butyl-1*H*-1,3-benzazarsol (VIII) zeigt die t-Butylgruppe bei 1.45 ppm (CD₃OD, HMDS). Neben dem Ringstromeffekt macht sich in den Spektren auch der grosse Anisotropieeffekt der As=C-Bindung [7] bemerkbar. Dadurch erscheinen die β-ständigen H(4)- und *o*-Phenylprotonen von IIIa–IIIId bzw. IIIc bei sehr tiefem Feld nahe 8 ppm, ähnlich wie die entsprechenden Protonen der aromatischen 1*H*-1,3-Benzazarsole, während die der nicht-aromatischen 3*H*-1,3-Benzazarsole [14] eine signifikant geringere Tieffeldverschiebung aufweisen.

Aussagen zu den elektronischen Verhältnissen in den 1,3-Benzoxazolen liefern die ¹³C-NMR-Daten (Fig. 1). Die Zuordnung erfolgt durch Korrelation mit den chemischen Verschiebungen des 1*H*-1,3-Benzazaphosphols [13], die durch die Werte der ¹³C–³¹P-Kopplungskonstanten [27] als gesichert angesehen werden können. In derselben Weise wird der frühere versuchsweise Zuordnungsvorschlag für die Benzazarsole (vgl. Anmerkung zu Tab. 4 in [14]) präzisiert und zusammen mit den Daten weitere Heteroaromaten für einen Vergleich



Fig. 1. ¹³C-NMR-Daten von IIIb, IIIc und Vorschlag für die Signalzuordnung (δ (TMS) in ppm).

TABELLE 3

 ^{13}C -NMR-VERGLEICH VON IIIb MIT ÄHNLICHEN HETEROCYCLEN, (δ (TMS) in ppm)

(A)

(B)

	X	R	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	Lit.
A	As	t-Bu	231.3 (205) ^a	—	129.9	122.0	125.7	113.7	160.2	140.9	—
A	CH	H	145.1	106.9	121.6	123.5	124.2	111.8	155.2	127.9	28
A	N	Me	164.4 (154) ^a	—	120.2	125.1	125.4	111.2	151.5	142.5	29
B	As	H	172.7	—	130.7	119.9	124.4	115.1	147.3	142.7	14
B	P	H	159.5	—	129.4	120.8	125.3	115.3	144.0	142.1	13
B	CH	H	125.2	102.6	121.3	122.3	120.3	111.8	126.1	128.8	30
B	N	H	150.0	—	116.4	120.1	120.1	116.4	143.9	143.9	31

^a Die in Klammern gesetzten Verschiebungen für unsubstituiertes C(2) wurden näherungsweise durch Abziehen eines Inkrementes für die 2-Methyl- (10.4 ppm) bzw. 2-t-Butylgruppe (26.3 ppm) ermittelt. Die Inkremente wurden von entsprechenden Benzothiazolderivaten [26,32] abgeleitet.

herangezogen (Tab. 3). Die chemischen Verschiebungen der Atome C(5), C(6) und C(7) sind jeweils recht ähnlich und demonstrieren die Verwandtschaft der Elektronensysteme. Die C(4)-Signale der Arsen- und Phosphorheterocyclen werden dagegen durch räumliche Wechselwirkungen mit den grossen Heteroatomen signifikant (um 8–9.5 ppm) nach tiefem Feld verschoben. Bei den zu X α -ständigen Kohlenstoffatomen C(2) und C(9) ist dieser Effekt noch weit

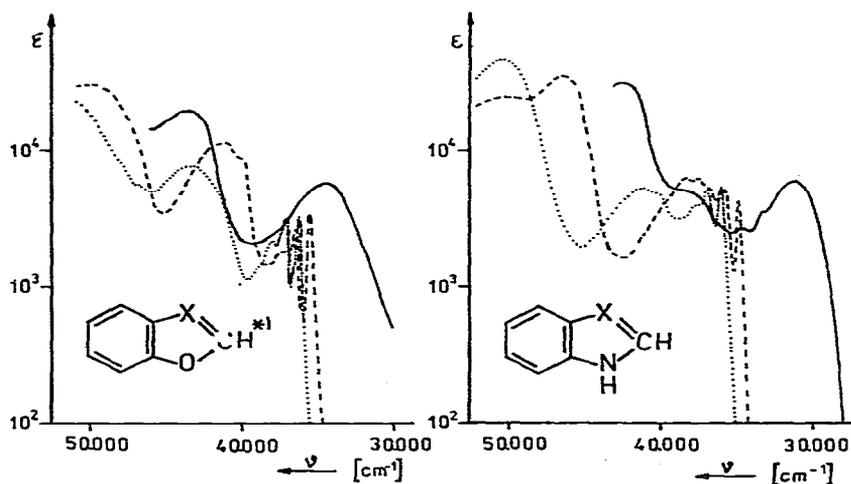


Fig. 2. Vergleich der UV-Spektren von IIIb und (unsubstituierten) Oxa- und Azaaromaten (A) und [14,34] (X = As ———, CH ———, N - - - -), * für X = As, R = 2-t-Bu.

stärker ausgeprägt. Die Zunahme der Differenzen $\Delta(O) \equiv \delta(C(2)) - \delta(C(9))$ für die sauerstoffhaltigen Heterocyclen (A) in der Reihenfolge $X = N < C < As$ spricht, wenn man den Einfluss des Benzorestes auf $\delta(C(9))$ als etwa gleichbleibend annimmt, für eine Erhöhung der Elektronendichte am C(2)-Atom. Dies ist in Übereinstimmung sowohl mit einer steigenden Polarisierung der X—C(2)- σ -Bindung als Folge der zunehmenden Elektronegativitätsdifferenzen zwischen X und O als auch einer Erhöhung der π -Bindungsordnung dieser Bindung, die auf eine Abnahme des aromatischen Charakters in obiger Reihenfolge hinweist. Vergleicht man, um den Einfluss des Benzolringes möglichst zu kompensieren, die Differenzen $\Delta = \Delta(O) - \Delta(N)$ der Aromaten A und B mit jeweils gleichem X, so resultiert eine Zunahme von Δ mit fallender Elektronegativität von X ($\Delta(N/CH/As)$ ca. 5.4/20.8/34 ppm). Dies lässt sich mit einer in der Reihenfolge $N \rightarrow CH \rightarrow As$ zunehmenden Erhöhung der Elektronendichte am C(2) beim Übergang von den Aza- zu den Oxaheterocyclen interpretieren, die, wie schon oben festgestellt, auf Polarisierungseffekte sowie eine Abnahme der "Aromatizität" zurückgeht. Abschliessend sei noch auf den geringen Unterschied der $As=C$ -Verschiebungen von IIIb und dem acyclischen $PhAs=C(Bu-t)OSiMe_3$ (239.0 ppm) [33] hingewiesen.

Für Aussagen zum aromatischen Charakter von Element-Vb-Heterocyclen wurden häufig UV-Spektren herangezogen, wobei eine zunehmende bathochrome Verschiebung der Maxima mit fallender Elektronegativität der Heteroatome X beobachtet wurde. Diesen Trend findet man auch bei den sauerstoffhaltigen Systemen A (Tab. 4; Fig. 2). Die unsubstituierten bzw. 2-Alkylderivate zeigen drei Bandengruppen. Bei der kurzwelligen (a) und der mittleren (b) Bande treten jeweils signifikante bathochrome Verschiebungen beim Ersatz von $-N=$ durch $-CH=$ und (besonders stark) $-As=$ auf. Dagegen wird die strukturierte langwellige Bande (c) hierbei nur schwach bathochrom verschoben und liegt bei den Benzoxarsolen unter der b-Bande. Gegenüber den korrespondierenden Stickstoffheterocyclen (B) zeigen die Sauerstoffringe für einander entsprechende Banden stets eine etwas kürzerwellige Absorption. Für die c-Bande sind die Unterschiede sehr gering. Da die in der Serie der Stickstoffringe mit einem Wechsel von $X = N$ nach CH und As verbundenen bathochromen Verschiebungen der a- und b-Bande ebenfalls stärker als die der c-Bande sind und zugleich die Abstände zwischen b- und c-Bande abnehmen, liegt die c-Bande bei Benzazarsol sogar kürzerwellig als die b-Bande. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ähnlichkeiten der UV-Spektren und die gleichmässigen, durch Austausch der Heteroatome bedingten Verschiebungen auf Verwandtschaft all dieser Elektronensysteme und damit eine (schwache) "Aromatizität" der Benzoxarsole weisen. Abschliessend ist zu den UV-Daten noch zu bemerken, dass bei

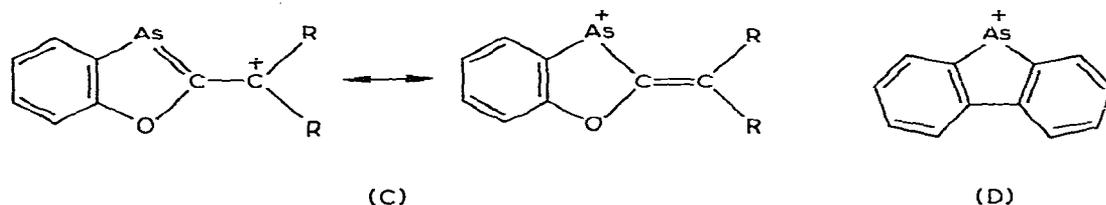
TABELLE 4

UV-DATEN DER BENZOXARSOLE IIIa—IIIc IN METHANOL

	λ_{max} (cm ⁻¹) (ϵ)		
IIIa	42.900 (5700)	34.800 (1700)	
IIIb	43.300 (19100)	34.500 (5800)	
IIIc	43.900 (25700)	36.600 (3500) (Sh)	24.600 (50—200)

2-t-Butylbenzoxarsol ähnlich wie bei 2-t-Butylbenzazarsol eine starke Erhöhung der Extinktion bezüglich anderer 2-Alkylderivate zu verzeichnen ist, und dass die langwellige Bande des in Substanz intensiv gelben 2-Phenylbenzoxarsols in Methanol eine sehr geringe Intensität besitzt und in Chloroform nicht nachweisbar ist. Eine starke Extinktionsabnahme dieser Bande im Vergleich zu den =CH- und =N-Aromaten ist auch bei 2-Phenylbenzazarsol und anderen 2-Phenylarsaromaten festzustellen, allerdings nicht in dem hier beobachteten Ausmass.

Die IR-Spektren der Benzoxarsole weisen eine Reihe intensiver Banden im Bereich $700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ auf, deren Lage aber von Fall zu Fall unterschiedlich und damit wenig charakteristisch ist. Die Massenspektren der Benzoxarsole (Fig. 3) zeigen sehr intensive Peaks für die Molekülionen (IIIa, IIIc 100%). Die Fragmentierung verläuft im Gegensatz zu den Benzazarsolen, bei denen ein einheitlicher Abbau beobachtet wurde, je nach Substituent unterschiedlich. Sie liefert eine grössere Anzahl von Bruchstücken, die auf mehrere konkurrierende Zerfallswegen hinweisen. Hervorzuheben sind die intensiven $(M - 1)^+$ - (31%) bzw. $(M - 15)^+$ -Peaks (100%) von IIIa bzw. IIIb, die eine hohe Bildungstendenz der Arsaallylkationen (C) widerspiegeln. Bei IIIc beobachtet man neben der Fragmentierung des Molekülions in PhAs- und PhCO-Bruchstücke und der Bildung von As und $[\text{Ph}_2\text{CO}]^+$ eine Abspaltung von HCO^+ zu dem stabilen Dibenzarsoliumkation (D) (26%).



Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff oder Argon durchgeführt. Die experimentelle Technik und Analytik sind in früheren Mitteilungen beschrieben.

o-Arsinophenol (I)

Zu einer Lösung von 480 g Ätznatron und 250 g Arsenik in 3 l Wasser wird bei ca. 15°C unter gutem Rühren eine Diazoniumlösung aus 230 g technischem *o*-Aminophenol, 600 ml konz. Salzsäure und 145 g NaNO_2 in 500 ml Wasser gegeben. Nach Stehen über Nacht wird die Lösung auf die Hälfte eingeeengt und neutralisiert. Die rohe *o*-Hydroxyphenylarsonsäure wird unter Schutzgas zu 800 g amalgamiertem Zinkstaub und 1 l Ether gegeben und gut durchgeschüttelt. Unter Eiskühlung und Rühren werden innerhalb von 2 Tagen 2 l konz. Salzsäure zugetropft. Nach zweitägigem Stehen (Eiskühlung) wird die Etherschicht abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal ausgeethert. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 bläst man kurze Zeit einen kräftigen Stickstoffstrom zur Entfernung von HCl-Gas durch die Lösung. Dann wird der Ether abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Es resultieren 80–120 g (18–28% d.Th., bez. auf Arse-

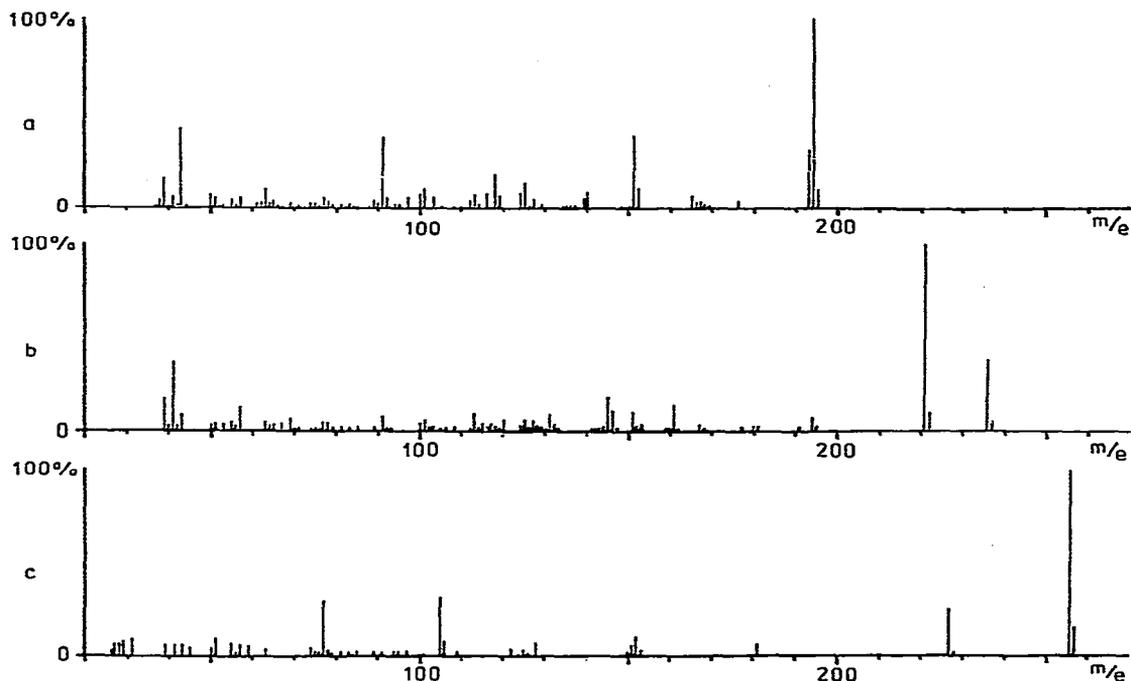


Fig. 3. Massenspektren der Benzoxarsole IIIa—IIIc.

nik) I vom Kp. 67–70°C/1 Torr, das bei Raumtemperatur erstarrt und bei ca. 40°C schmilzt.

Tris(trimethyl)silyl-o-arsinophenol (Ia)

Zu 9.8 g I (0.058 Mol) in 100 ml abs. Ether werden unter Rühren und Kühlen drei Äquivalente einer Lithiumbutyllösung zugetropft. Anschliessend gibt man unter Eiskühlung ebenfalls tropfenweise 18.0 g (0.175 mol) Trimethylchlorosilan zu und rührt dann ohne Kühlung weiter. Nach Stehen über Nacht wird LiCl abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und destilliert. Es resultieren 10.8 g (48.5%) Ia als farblose Flüssigkeit vom Kp. 82°C/0.01 Torr. $C_{15}H_{31}AsOSi_3$ (386.59) As gef.: 19.1, ber.: 19.38%. 1H -NMR (Benzol 7.28 ppm): $OSiMe_3$ 0.25 ppm, $AsSiMe_3$ 0.29 ppm.

Pivalinsäure-o-arsinophenylester (II)

Zu 8.2 g I und 7 ml Triethylamin in 150 ml Ether werden bei 0°C 5.8 g Pivaloylchlorid getropft. Am nächsten Tag wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt und destilliert. Es resultieren 5.2 g (42.4% d.Th.) II als farblose, stark luftempfindliche Flüssigkeit vom Kp. 85°C/0.8 Torr. $C_{11}H_{15}AsO_2$ (254.16); As gef.: 29.7; ber.: 29.48%. IR (cm^{-1}): 1105(sst), 1190(st), 1750(sst) (COO); 2080(m)(AsH_2). 1H -NMR ($CDCl_3$, HMDS): 1.34 (S, 9 H; t-Bu), 3.36 (S, 2 H; AsH_2), 6.9–7.3 (M, 3 H; Ph), 7.46 ppm (D, 1 H; o-H in Ph).

1,3-Benzoxarsole (III)

8.5 g (0.05 mol) I werden in 50 ml Ether gelöst und mit 0.05 mol des Imidchlorids (s. Tab. 1) versetzt. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur wird filtriert, zweimal mit Ether gewaschen und das Filtrat mit eiskalter 2–4%iger Natronlauge behandelt. Die Etherschicht trocknet man mit Na_2SO_4 . IIIa, IIIb werden destillativ aufgearbeitet, IIIc kristallisiert man besser aus wenig Ether in der Kälte und saugt durch ein gekühltes Frittenrohr ab. Einzeldaten s. Tab. 1.

N-Phenyl- α -phenylarsino-benzylidenimmoniumchlorid (IV)

4.7 g Phenylarsin werden mit 6.6 g *N*-Phenylbenzimidchlorid in 30 ml Ether versetzt. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur wird filtriert. Es resultieren 3.4 g (30%) IV in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 184–186°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{AsNCl}$ (369.73); As gef. 20.1; ber.: 20.26%. IR (cm^{-1}): 1715 ($\text{C}=\text{NH}^+$), (AsH –). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , HMDS): 4.82 ppm (AsH), 7.2–8.4 ppm (Ph).

1-(*o*-Trimethylsiloxy)phenylarsylen-neopentyltrimethylsilylether (V)

4.3 g (Ia) werden in 10 ml Ether gelöst und bei -78°C mit 1.5 g Pivaloylchlorid versetzt. Man lässt zwei Wochen bei Raumtemperatur stehen und arbeitet destillativ auf. Es resultieren 2.7 g (61% d.Th.) V als schwach gelbliche Flüssigkeit vom Kp. 92–98°C/0.03 Torr. $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{AsO}_2\text{Si}_2$ (398.53); As gef.: 19.4, ber.: 18.80%. $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\text{As}=\text{COSiMe}_3$ 0.02 ppm, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_3$ 0.32 ppm, *t*-Bu 1.38 ppm.

Methanolyse: (a) 0.1 g V werden in Benzol mit 2 Tropfen MeOH versetzt und nach 0.5 h bei 25°C vermessen. Neben den Signalen von V (ca. 60%) treten drei neue Signale auf: $\delta(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ppm})$: 1.15 (*t*-Bu), 0.38 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_3$, 0.16 MeOSiMe_3 . (b) 1 g (V) wird auf dem Wasserbad 1 h mit 1 ml MeOH erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Substanzen wird vermessen. In dem resultierenden Gemisch ist IIIb zu ca. 10% enthalten (1.43, 7.63, 7.88 ppm; vgl. Tab. 2).

Umsetzung von I mit Acetylchlorid

Zu einer Lösung von 3.6 g I und 3 ml Triethylamin in 20 ml Ether werden bei 0°C 1.7 g Acetylchlorid getropft. Es wird filtriert, gewaschen und destilliert. Bei 40–50°C/0.05 Torr gehen 1.5 g eines Substanzgemisches über. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , HMDS), δ (ppm): $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ 2.90 (Q), 1.10 (T); I 3.28 (AsH_2); *o*-HO- $\text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{COCH}_3)_2$ 2.0; VIa 4.14 (D, *J* ca. 7 Hz; AsH), 5.56 (Pent., *J* ca. 7 Hz; CH), 1.40 (D, *J* 7 Hz; CH_3); VIb 3.71 (D, *J* 14 Hz; AsH), 5.11 (Sext., *J*(HCCH_3) ca. 7 Hz, *J*(HCAH) 14 Hz; CH); 1.79 (D, *J* 7 Hz; CH_3).

2-*t*-Butyl-1*H*-1,3-benzazarsol (VIII)

3.7 g *o*-Arsinoanilin [35] werden in 50 ml Ether gelöst und bei -78°C mit 4.6 g *N-p*-Tolylpivaloylimidchlorid versetzt. Man lässt eine Woche bei Raumtemperatur stehen, filtriert und entfernt den Ether im Vakuum. Der Rückstand wird aus wenig Cyclohexan umkristallisiert. Durch Zusatz von Petrolether zur Mutterlauge wird noch etwas VIII ausgefällt. Man erhält 2.5 g (49%) farblose, lichtempfindliche Kristalle, die bei raschem Erhitzen bei 106–108°C unter Zersetzung schmelzen. (Langsame thermische Zersetzung findet bereits bei mehrmaligem Umkristallisieren statt.) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AsN}$ (235.16); As gef.: 31.7,

ber.: 31.86%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , HMDS), δ (ppm): 1.45 (t-Bu), 7.87 (H-4), 7.60 (H-7), 7.11/6.87 (H-5/6). UV (MeOH), λ_{max} (cm^{-1}), (ϵ): 31100 (7300), Sh 35100 (4400), Sh 37000 (5550), 42300 (50000).

Dank

Für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren und wertvolle Hinweise bei der Interpretation möchten wir Dr. Engelhardt, AdW der DDR Berlin, sowie Doz. Dr. Zschunke und Dr. Pollandt von der hiesigen Einrichtung danken.

Literatur

- 1 K. Dimroth und P. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 433.
- 2 K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 38 (1973) 1.
- 3 P. Jutzi, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 269.
- 4 G. Märki, *Phosph. Sulfur*, 3 (1977) 77.
- 5 C. Jongasma und F. Bickelhaupt in: T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito und I. Murata (Eds.), *Topics in Nonbenzoid Aromatic Chemistry*, Vol. II, Hirokawa Publishing Co., Inc., Tokyo, 1977, S. 139.
- 6 N.I. Svecov-Silovskij, R.G. Bobkova, N.P. Ignatova und N.N. Mel'nikov, *Usp. Khim.*, (1977) 967.
- 7 A.J. Ashe, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 153.
- 8 in: A. Tzschach und J. Heinicke, *Arsenheterocyclen (Monogr.)*, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978.
- 9 F. Mathey, *Tetrahedr. Lett.*, (1976) 4155.
- 10 A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 554.
- 11 A. Schmidpeter, M. Junius, J.H. Weinmaier, J. Barrans und Y. Charbonnel, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 841.
- 12 C. Malavaud, M.T. Boisdon, Y. Carbonnel und J. Barrans, *Tetrahedr. Lett.*, (1979) 447.
- 13 K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, *Tetrahedr. Lett.*, (1978) 441.
- 14 J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 1.
- 15 Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Oshawa und H. Hamana, *Tetrahedr. Lett.*, (1976) 3715; (1977) 867.
- 16 L. Klasinc, E. Pop, N. Trinajtić und J.V. Knop, *Tetrahedron*, 28 (1972) 3465.
- 17 B.A. Hess, L.J. Schaad und C.W. Holyoke, *Tetrahedron*, 28 (1972) 3657.
- 18 M.H. Palmer und S.M.F. Kennedy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1974) 1893.
- 19 N.D. Epiotis, W.R. Cherry, F. Bernardi und W.J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4361.
- 20 A. Tzschach, H. Matschiner und H. Biering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 436 (1977) 60.
- 21 H. Bart, *Liebigs Ann. Chem.*, 429 (1922) 55.
- 22 A. Tzschach und J. Heinicke, *J. Prakt. Chem.*, 318 (1976) 409.
- 23 J. Heinicke und A. Tzschach, *Z. Chem.*, 18 (1978) 452.
- 24 P. Oxley, D.A. Peak und W.F. Short, *J. Chem. Soc.*, (1948) 1618.
- 25 H. Suhr, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
- 26 H.M. Walborsky und P. Ronman, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 731.
- 27 T. Bundgaard, H.J. Jakobser, K. Dimroth und H.H. Pohl, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3179.
- 28 T. Okuyama und T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47 (1974) 1263.
- 29 E. Kleinpeter und R. Borsdorf, *J. Prakt. Chem.*, 315 (1973) 765.
- 30 R.G. Parker und J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 996.
- 31 R.J. Pugmire und D.M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1880.
- 32 R. Faure, J. Elguero, E.J. Vincent und R. Lazaro, *Org. Magn. Res.*, 11 (1979) 617.
- 33 G. Becker und G. Gutekunst, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 477.
- 34 Die Vergleichsspektren wurden entnommen aus: *UV-Atlas organischer Verbindungen*, Butterworth-Verlag Chemie.
- 35 A. Tzschach, D. Drohne und J. Heinicke, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 95.
- 36 J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 175.