

SYNTHESE VON 1-PHENYL-2,5-DIARYL(DIALKYL)-ARSOLEN; UMSETZUNG DER ARSOLE MIT ALKALIMETALLEN UND LITHIUMORGANYLEN

G. MÄRKL*, H. HAUPTMANN * und A. MERZ

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Dezember 1982)

Summary

The synthesis of 2,5-diaryl- and 2,5-dialkyl-1-phenylarsoles by base-catalyzed addition of phenylarsane to 1,3-diyne under ring formation is described.

1,2,5-Triphenylarsole reacts with 1 equivalent of metallic lithium or potassium under formation of the 1,2,5-triphenylarsolyl radical anion (II). With alkyl halides II reacts, probably via the 2,5-diphenylarsenide anion III, to give the 1-alkyl-2,5-diphenylarsoles IV, and with polyhalomethanes the corresponding 1-haloalkyl-2,5-diphenylarsoles are formed besides diarsolymethanes (VIII). With trimethylchlorosilane the radical anion II reacts as an electron-transfer reagent.

1,2,5-Triphenylarsole gives with 2 equivalents lithium or potassium, probably via the dianion VI and cleavage of the arsenic-phenyl bond the 2,5-diphenylarsolyl anion III, which similarly as the anion II reacts with alkyl halides as well as with polyhaloalkanes to give the 1-alkyl-2,5-diphenylarsoles, but also diarsolymethanes are formed in some cases.

1-Methyl-2,5-diphenylarsole forms also with 1 equivalent lithium or potassium the radical anion XII, which in comparison to II is much less stable; with excess alkalimetal cleavage occurs via the intermediate dianion XIII, to give the 2,5-diphenylarsolyl anion III.

The radical anion XII reacts with alkyl halides partly via the arsenide ion III to give the 1-alkyl-2,5-diphenylarsoles and partly via an electron-transfer mechanism, by which the 1-methyl-2,5-diphenylarsole is reformed. The reaction product of 1-methyl-2,5-diphenylarsole and 2 equivalents alkali metal, the dianion XIII, reacts with alkyl halides partly via the arsenide anion III and partly via the 1-alkyl-1-methyl- λ^5 -arsolyl anion XIV, derived from the dianion XIII.

The 1-alkyl- and 1-aryl-2,5-diphenylarsoles react with organolithium compounds (PhLi, *t*-BuLi) under formation of the 1-alkyl- and 1-aryl-2,5-diphenylarsol radical anions, respectively, which with alkyl halides give the corresponding 1-alkyl-2,5-

* Auszug aus der Dissertation von H. Hauptmann.

diphenylarsoles. The electrochemical behaviour of 1-phenyl- and 1-methyl-2,5-diphenylarsole has been studied.

Zusammenfassung

Die Synthese von 2,5-Diaryl- und 2,5-Dialkyl-1-phenylarsolen durch basenkatalysierte cyclisierende Addition von Phenylarsan an 1,3-Diine wird beschrieben.

1,2,5-Triphenylarsol reagiert mit 1 Moläquivalent metallischem Lithium oder Kalium zum 1,2,5-Triphenylarsolyradikalanion (II). Mit Alkylhalogeniden reagiert II – wahrscheinlich über das 2,5-Diphenylarsolyanion (III) – zu den 1-Alkyl-2,5-diphenylarsolen (IV), mit Polyhalogenalkanen entstehen neben den 1-Halogenalkyl-2,5-diphenylarsolen (IV) die Diarsolylmethane VIII. Gegenüber Trimethylchlorsilan reagiert das Radikalanion II als Elektronenüberträger.

Mit 2 Moläquivalenten Lithium bzw. Kalium reagiert 1,2,5-Triphenylarsol – wahrscheinlich über das Dianion VI – unter Spaltung der Arsen-Phenylbindung zum 2,5-Diphenylarsolyanion (III). Bei der Umsetzung des Arsenidions III mit Alkylhalogeniden wie mit Polyhalogenalkanen werden – analog II – die 1-Alkyl-2,5-diphenylarsole gebildet, daneben entstehen in einigen Fällen ebenfalls die Diarsolylmethane.

1-Methyl-2,5-diphenylarsol bildet mit 1 Moläquivalent Lithium oder Kalium ebenfalls das – allerdings wesentlich instabilere – Radikalanion (XII), mit überschüssigem Alkalimetall tritt über die Zwischenstufe des Dianions (XIII) ebenfalls Spaltung zum 2,5-Diphenylarsolyanion III ein. Das Radikalanion XII reagiert mit Alkylhalogeniden z.T. über das Arsenidion III zu 1-Alkyl-2,5-diphenylarsolen und z.T. nach einem Elektronenübertragungsmechanismus unter Rückbildung von 1-Methyl-2,5-diphenylarsol. Das aus 1-Methyl-2,5-diphenylarsol mit zwei Moläquivalenten Alkalimetall entstehende Dianion XIII reagiert mit Alkylhalogeniden z.T. ebenfalls über das Arsenidion III und z.T. über das aus dem Dianion XIII gebildete 1-Alkyl-1-methyl- λ^5 -arsolyanion XIV.

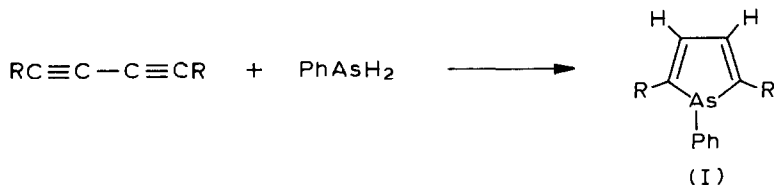
Die 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-2,5-diphenylarsole setzen sich mit Lithiumorganen (PhLi, t-BuLi) unter Bildung der 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-2,5-diphenyl-Radikalanionen um, die mit Alkylhalogeniden zu den 1-Alkyl-2,5-diphenylarsolen abreagieren. Das elektrochemische Verhalten von 1-Phenyl- und 1-Methyl-2,5-diphenylarsol wird untersucht.

1-Phenyl-2,5-diaryl(dialkyl)-arsole (I)

Während in der Literatur zahlreiche Beispiele für die radikalische und die basenkatalysierte Addition von Phosphorwasserstoff, primären und sekundären Phosphanen an nicht aktivierte und aktivierte Alkene, Alkine, 1,3-Diene und 1,3-Diine beschrieben wurden [1], sind nur wenige Additionen von primären und sekundären Arsanen an Mehrfachbindungssysteme bekannt geworden [2].

Wir konnten zeigen, dass sich die Synthese von Phospholen durch cyclisierende Addition von Phenylphosphan an 1,3-Butadiene [3] auch auf die Darstellung von 1-Phenyl-2,5-diaryl(dialkyl)arsolen I übertragen lässt [4].

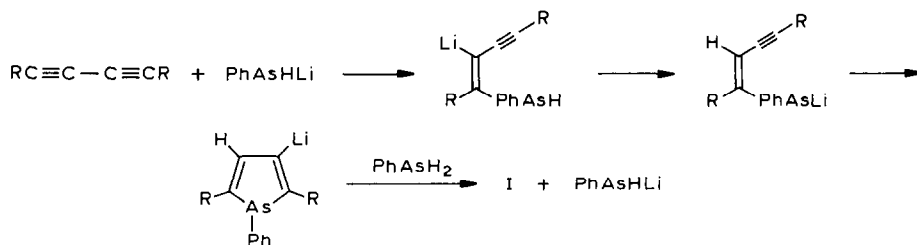
Wenn man eine Lösung von Diphenyl-1,3-butadiin und Phenylarsan [5] in abs. Benzol mit katalytischen Mengen n-BuLi versetzt, scheidet sich augenblicklich das



(Ia, R = Ph; Ib, R = *p*-CH₃C₆H₄; Ic, R = *p*-ClC₆H₄;
Id, R = *β*-Naphthyl; Ie, R = CH₃; If, R = C₂H₅)

Monolithiumsalz des Phenylarsans [6] als gelbbrauner Niederschlag ab. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf 50–60°C beobachtet man nach einiger Zeit das Auftreten einer intensiv blauen Fluoreszenz. Nach 24-stdg. Reaktionszeit liefert die chromatographische Aufarbeitung 1,2,5-Triphenylarsol (Ia) als zitronengelbe Nadeln (aus CHCl₃/Methanol), Schmp. 191–192°C, Ausb. 61%.

Die basenkatalysierte Bildung von I muss über die *trans*-Addition des Monolithiumarsenids an die Dreifachbindung, Ummetallierung und erneute *trans*-Addition an die zweite Dreifachbindung ablaufen:



Die radikalische Addition von Phenylarsan an Diphenyl-1,3-butadiin in siedendem Benzol in Gegenwart von Azo-bis(isobutyronitril) als Radikalstarter ist ebenfalls möglich, allerdings wird Ia auch nach 72-stdg. Reaktionszeit in nur 35-proz. Ausb. erhalten.

Die rein thermische Umsetzung der Edukte liefert Ia nach 96 h in 28-proz. Ausb..

Die Basenkatalyse ist also die beste Methode zur Darstellung der Arsole; neben den Diaryl-1,3-butadiinen sind auch die Dialkyl-1,3-butadiine, z.B. 2,4-Hexadiin und 3,5-Octadiin, einsetzbar, die 1-Phenyl-2,5-dialkyl-arsole werden in Ausb. von 20–40% als farblose Flüssigkeiten erhalten. In Tab. 1 sind die physikalischen und spektroskopischen Daten der dargestellten Arsole I zusammengestellt.

Die UV-, ¹H-NMR- und IR-Spektren der Arsole sind weitgehend identisch mit denen der entsprechenden Phosphole. Zum Vergleich wurden die Werte von 2,5-Dimethyl-1-phenyl-phosphol in Tab. 1 mitaufgenommen.

Umsetzung von Arsolen mit Alkalimetallen

Über die Umsetzung von tertiären Arylphosphanen und Arylarsanen mit Lithium, Natrium oder Kalium liegen mehrere Untersuchungen vor [7–9].

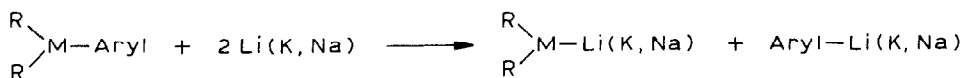
In den meisten Fällen wird bei der Umsetzung mit 2 Moläquivalenten Alkalimetall letztlich eine Aryl-phosphor- bzw. Aryl-arsen-Bindung gespalten unter Bildung

TABELLE 1

1-PHENYL-2,5-DI-R-ARSOLE (I) DURCH UMSETZUNG VON 1,3-BUTADIINEN MIT PHENYL-ARSIN

Verbindung	Schmp. (°C) (Ausbeute (%))	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃); δ-Werte/ (ppm)	UV-Spektrum (in Cyclohexan) λ _{max} (nm), (log ε)
R = C ₆ H ₅	(Ia) 191–192 (61)	7.05–7.60 (m)	368 (4.18); 220, sh (4.26) 233 (4.23); 208 (4.41)
R = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	(Ib) 179.5–180.5 (52)	7.01–7.57 (m) CH ₃ , 2.27 (s)	377 (4.29), 338 (4.34), 210 (4.51)
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	(Ic) 160–161 (53)	7.00–7.50 (m)	392 (4.18), 242, sh (4.01) 221 (4.26), 200 (4.57)
R = β-Naphthyl	(Id) 204–205 (66)	–	398 (4.18), 303 (3.54), 293 (3.61), 283 (3.59) 240 (4.24), 217 (4.34)
R = CH ₃	(Ie) Sdp. 81°C/ 0.5 Torr (37)	CH ₃ , 1.99 (s) Arsol-H, 6.51 (s) C ₆ H ₅ , 7.00–7.40 (m)	263 (4.56), 207 (4.52)
R = C ₂ H ₅	(If) Sdp. 95–100°C/ 0.2 Torr (18)	CH ₃ , 0.76 (t); CH ₂ , 2.17 (q), J(H/H) 7 Hz; Arsol-H, 6.27 (s), C ₆ H ₅ , 6.95–7.50(m)	
2,5-Dimethyl- 1-phenyl-phosphol	Sdp. 66–69°C/ 0.2 Torr (47)	CH ₃ , 1.98 (d), J(P/H) 10 Hz; Phosphol-H, 6.39 (d), J(P/H) 12.5 Hz; C ₆ H ₅ , 7.08–7.41 (m)	

der Alkalimetall-phosphide bzw. Alkalimetall-arsenide und der Arylalkaliverbindungen; letztere können – in Abhängigkeit von Lösungsmittel und vom Alkalimetall – Folgereaktionen mit dem Solvens eingehen:



So wurde die Umsetzung von Triphenylphosphan mit Alkalimetallen mehrfach untersucht. Mit Lithium in Tetrahydrofuran entstehen Lithiumdiphenylphosphid und Phenyllithium [10], das bei der Reaktion mit Kalium in Tetrahydrofuran neben Kaliumdiphenylphosphid entstehende Phenylkalium reagiert mit dem Solvens ab [11]. Ethyldiphenylarsan wird durch Kalium in siedendem Dioxan zum Kaliumethylphenylarsenid und Phenylkalium gespalten, letzteres reagiert mit dem Solvens unter Etherspaltung [12].

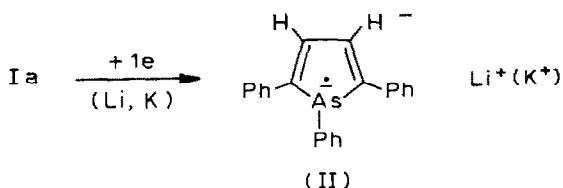
Reaktionsmechanistische Untersuchungen der Alkalimetallspaltungen der Phosphane und Arsane wurden unseres Wissens bislang nicht durchgeführt. Die hier beschriebenen Umsetzungen der Arsole mit Alkalimetallen (Lithium, Kalium) wurden unter reaktionsmechanistischen wie unter präparativen Aspekten durchgeführt [13].

Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsol (Ia) mit 1 Moläquivalent Lithium bzw. Kalium zum 1,2,5-Triphenylarsolyradikalanion II

1,2,5-Triphenylarsol (Ia) reagiert in Dimethoxyethan bei 60°C mit einem Moläquivalent Lithium oder Kalium innerhalb von 30 min quantitativ unter Bildung einer tiefblaugrünen Lösung.

Die Bildung eines Radikals wird durch das Auftreten eines breiten Signals ohne Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum bewiesen (die Messproben wurden im Hochvakuum in abs. Dimethoxyethan hergestellt). Die Signalintensität nimmt auch nach mehrtägigem Stehen der Messprobe bei Raumtemperatur nicht ab, das Radikal muss also eine hohe Stabilität besitzen.

Wir nehmen an, dass Ia unter den Reaktionsbedingungen ein Elektron zum stabilen 1,2,5-Triphenylarsolyradikalanion II aufgenommen hat:



Das UV-Spektrum von II in Dimethoxyethan, das in einem scharf getrockneten, geschlossenen Küvettenystem unter Reinststickstoff aufgenommen wurde, zeigt eine breite Absorptionsbande bei 650 nm (Fig. 2), das Spektrum ist auch nach längerem Erhitzen der Reaktionslösung voll reproduzierbar.

Elektrochemische Untersuchungen (Pt-Elektrode, Solvens: Acetonitril, Leitsalz: 0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{ClO}_4^-$) zeigen (Fig. 3), dass die Aufnahme von 1 Elektron bei $E_0 - 1.77$ V (gegen SCE) auf der Zeitskala der cyclischen Voltammetrie reversibel ist.

Die spektroskopischen und elektrochemischen Daten unterstreichen die Stabilität von II, ein Zerfall in das Arsenidanion III und kurzlebige Phenylradikale kann demnach ausgeschlossen werden.

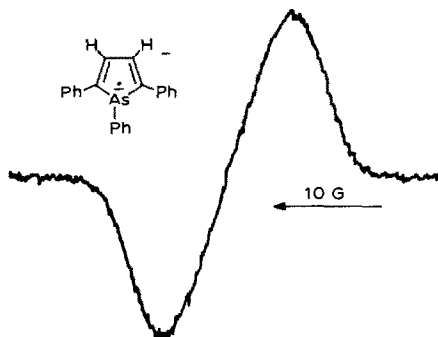
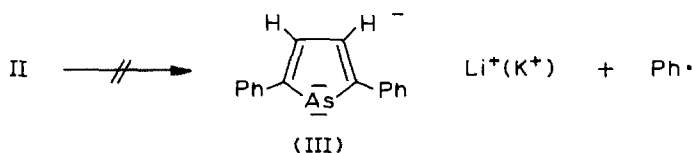


Fig. 1. ESR-Spektrum von II in Dimethoxyethan.

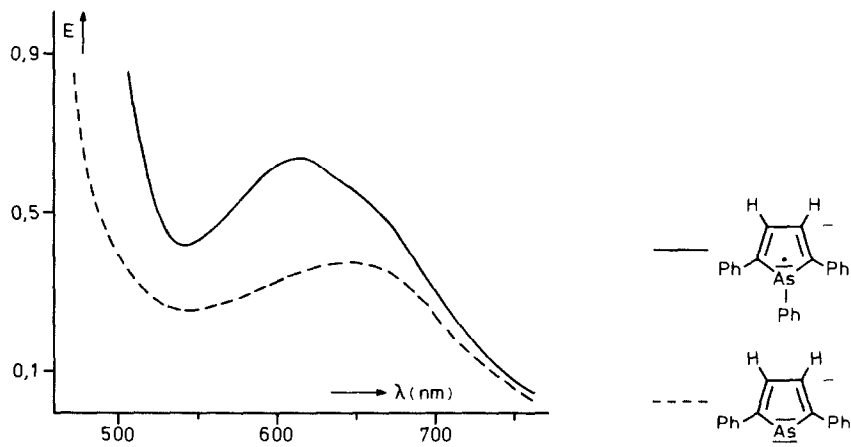


Fig. 2. Qualitative UV-Spektren von 1,2,5-Triphenylarsolyradikalanion II und 2,5-Diphenylarsolylithium III.

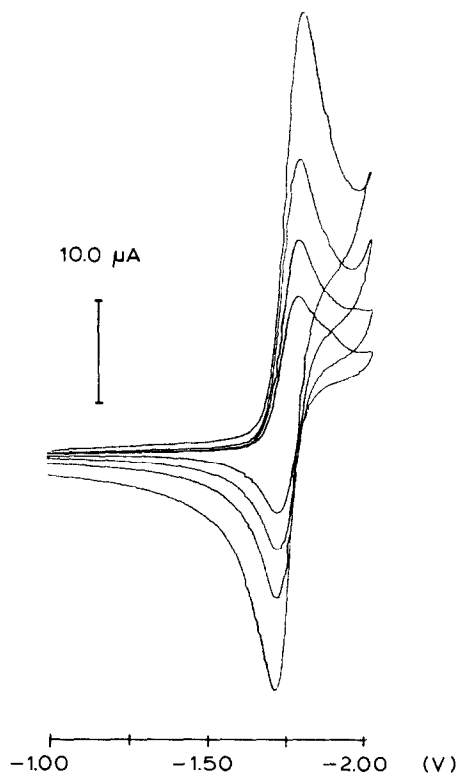


Fig. 3. Cyclisches Voltammogramm von Ia (0.13 mMol in CH₃CN/0.1 M Bu₄N⁺ ClO₄⁻, Platin-Elektroden). Durchfahrgeschwindigkeiten: 50, 100, 200, 500 mV s⁻¹.

Gegen einen solchen Zerfall sprechen auch Untersuchungen von Thomson [16] über die Reaktion von 1,2,5-Triphenylphosphol mit Kalium, bei der abspaltende Phenylreste zu Radikalpolymeren mit charakteristischen, komplizierten ESR-Spektren abreagieren. Für diese radikalische Spezies ist die 1-Phenylsubstitution verantwortlich, 1-Alkylphosphole werden durch Lithium bzw. Natrium nicht gespalten, ihre Umsetzung mit Kalium ist für die Registrierung von Radikalen zu langsam. In unserem Fall werden diese Radikalpolymeren nicht beobachtet. Wie später gezeigt wird, besitzt das Arsenidion III im UV/VIS-Spektrum überdies ein bei deutlich kürzeren Wellenlängen liegendes Absorptionsmaximum (610 nm).

Umsetzung des Arsolyradikalanions II mit Alkylhalogeniden

Das Arsolyradikalanion II (in Dimethoxyethan) reagiert bei Raumtemperatur glatt mit Methyl- bzw. Ethyliodid in 63 bzw. 56% Ausbeute zum 1-Methyl- bzw. 1-Ethyl-2,5-diphenylarsol IVa bzw. IVb.



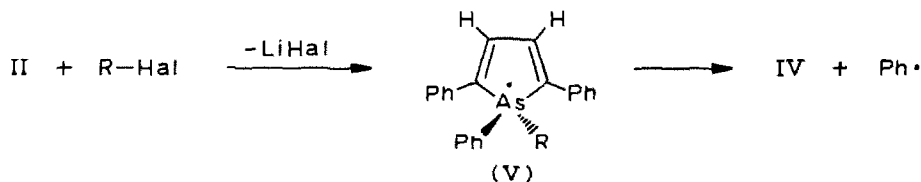
(IVa, R = CH₃; IVb, R = C₂H₅; IVc, R = PhCH₂)

Mit Benzylchlorid bildet sich das Arsol IVc (R = PhCH₂) in nur 23% Ausbeute. Das Ausgangsarsol Ia (R = Ph) kann in keinem Fall mehr nachgewiesen werden.

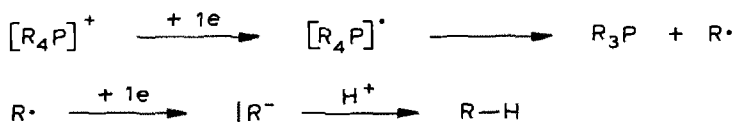
Die Arsole IV sind gelbe, kristalline, an der Luft relativ stabile Verbindungen, die in Lösung blau fluoreszieren.

Wie verläuft die Umsetzung von II mit Alkylhalogeniden zu IV? Das Arsolyradikal kann formal als Nucleophil wie als Radikal reagieren.

Ein nucleophiler Angriff des Radikalanions II auf das Alkylhalogenid unter Bildung von IV müsste über das λ^5 -Arsolyradikal V erfolgen, das unter anschließendem Austritt eines Phenylradikals zu IV zerfällt:



Gegen diesen Mechanismus lassen sich die Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von Phosphoniumsalzen anführen [14]. Die Elektrolyse quartärer Phosphoniumsalze an Blei- oder Quecksilberelektroden verläuft über Phosphoniumradikale:

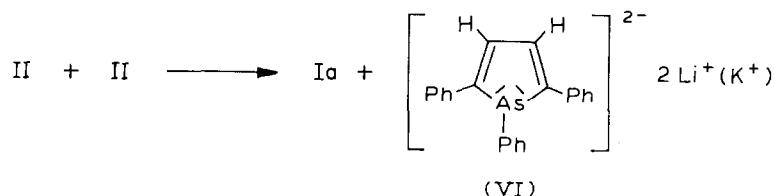


Die austretenden Reste R' besitzen hierbei folgende Abgangsgruppenqualität:

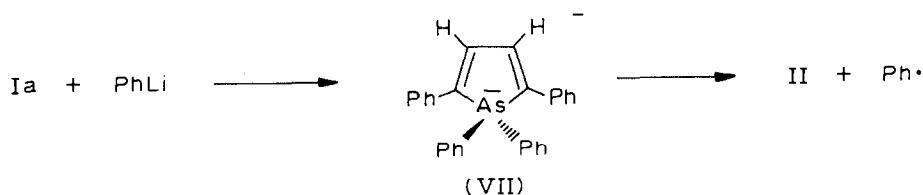


Dieser Befund spricht gegen die intermediäre Bildung des λ^5 -Arsolylradikals V, da V (R = PhCH₂) wegen der weitaus besseren Abgangsgruppenqualität von PhCH₂· gegenüber Ph·, ausschliesslich zum 1,2,5-Triphenylarsol Ia und nicht zum 1-Benzyl-2,5-diphenylarsol IVc zerfallen dürfte.

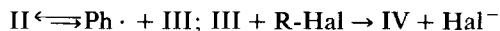
Bei einer Disproportionierung von II entsteht neben Ia das 1,2,5-Triphenylarsoldianion VI, das unter Abgabe von Phenyl-Li (K) zu dem zur Umsetzung mit den Alkylhalogeniden befähigten nucleophilen Arsenidion III zerfallen müsste:



Gegen diesen Mechanismus spricht zunächst, dass bei der Umsetzung von II mit Alkylhalogeniden kein Triphenylarsol Ia zurückerhalten wird. Da, wie weiter unten gezeigt wird, Phenyllithium aber mit Ia – möglicherweise über das λ^5 -Arsolylanion VII – zu II und Phenylradikalen abreagiert, ist dieser Weg nicht eindeutig auszuschliessen:



Nachdem hier II – über die Zwischenstufen VI und VII – letztlich in das Arsenidion III und Phenylradikale zerfällt, bietet sich als einfachste mechanistische Lösung an, dass das Arsolylradikal II in einem – praktisch völlig auf der Seite von II liegendem – Gleichgewicht mit dem Arsenidion III und Phenylradikalen steht und über dieses Gleichgewicht mit den Alkylhalogeniden zu IV abreagiert:



Für die Bildung des Arsenidians III als der eigentlich reaktiven Spezies gegenüber Alkylhalogeniden spricht auch die Tatsache, dass – im Gegensatz zu den Arsolen – die Arsolylanionen III analog den entsprechenden Phospholanionen [16] und dem Cyclopentadienylianion aromatisch stabilisiert sind. Über das Schicksal des Phenylradikals wurden keine Untersuchungen angestellt.

Umsetzung des Arsolylradikalanions II mit Polyhalogenalkanen

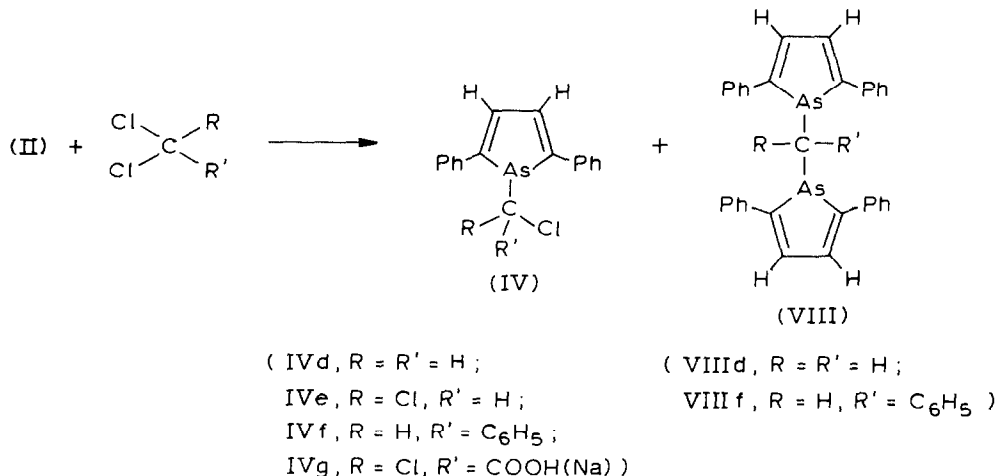
Bei der Umsetzung des Arsolylradikalanions II mit den Polyhalogenalkanen CH₂Cl₂, CHCl₃, PhCHCl₂ und CCl₃COONa entstehen in mässigen Ausbeuten die

TABELLE 2

DURCH UMSETZUNG VON 1,2,5-TRIPHENYLRADIKALANION (II) (METHODE A) BZW. 2,5-DIPHENYLARSOLYLANION (III) (METHODE B) MIT ALKYLHALOGENIDEN DARGESTELLTE ARSOLE IV BZW. DIARSOLYLMETHANE VIII

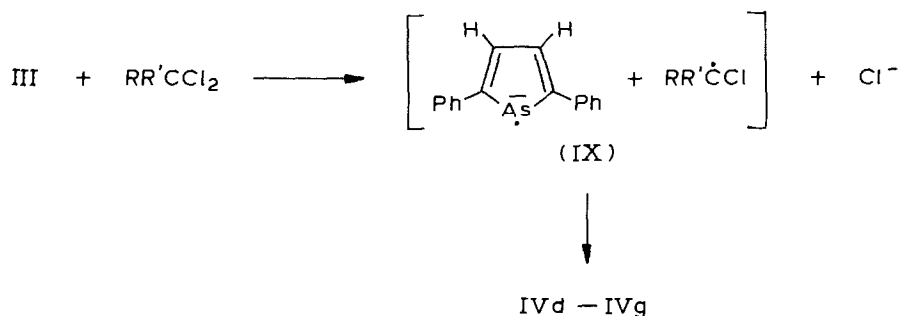
Arsole IV	Ausbeute (%) (Methode)	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (60 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)	UV (in Cyclohexan) λ _{max} (log ε)
R = CH ₃	63 (A) 52 (B)	101-102	CH ₃ 1.26 (s); Aryl-H, Arsole-H 7.08-7.61 (m)	367 (4.27); 218 (4.16)
R = C ₂ H ₅	56 (A) 46 (B)	78-79	CH ₂ 0.88 (t), CH ₃ 1.86 (q), J(H/H) 7.2 Hz; Aryl-H, Arsole-H 7.10-7.65 (m)	367 (4.27); 228 (4.22)
R = C ₆ H ₅ CH ₂	23 (A) 63 (B)	90-91	CH ₂ 3.34 (s); Aryl-H, Arsole-H 6.54-7.67 (m)	373 (4.23), 225 (4.39)
R = CH ₂ Cl	10 (A) 28 (B)	80.5-81.5	CH ₂ 3.83 (s); Aryl-H; Arsole-H 7.19-7.83 (m)	375 (4.19); 238 (4.15) (IVd und VIIId entstehen nebeneinander)
R = R' = H	10 (A) 12 (B)	225-227	CH ₂ 2.22 (s), Aryl-H, Arsole-H 7.04-7.65 (m)	382 (4.42); 342 (4.28) 220 (4.52)
R = CHCl ₂	9.6 (A)	105-107	CHCl ₂ 5.81 (s); Aryl-H, Arsole-H 7.18-7.76 (m)	380 (4.14); 244 (4.19); 213 (4.23)
R = CHCl(C ₆ H ₅)	26 (A)	107-109	CHCl(C ₆ H ₅) 5.06 (s); Aryl-H, Arsole-H 6.70-7.65 (m)	379 (4.04); 230 (4.31); 213 (4.33)
R = H, R' = C ₆ H ₅	3.6 (A)	194-195		376 (4.12); 346 sh (4.08); 230 (4.51)
R = CCl ₂ COOH	11 (A) 32 (B)	170 (Zers.)	Aryl-H, Arsole-H 7.00-7.75 (m)	385 (4.13); 246 (4.21) (in Ethanol)
R = Si(CH ₃) ₃				
R = CH ₂ OCH ₃	63 (B)	82.5-84.5	OCH ₃ 3.31 (s); OCH ₂ 4.19 (s); Aryl-H, Arsole-H 7.10-7.65 (m)	368 (4.04); 225 (4.22)
R = H	(B)			

Arsole IVd–IVg, mit $\text{CH}_2\bar{\text{C}}\text{Cl}_2$ und PhCHCl_2 entstehen daneben, als Ergebnis einer zweifachen Substitution des Dihalogensalkans die Diarsolylmethane VIII d und VIII f:



In Tab. 2 sind die physikalischen und spektroskopischen Daten der dargestellten Arsole IV und Diarsolylmethane VIII zusammengestellt.

Die Polyhalogenalkane besitzen nur eine geringe $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktivität, ihre Umsetzung mit II muss demnach nach einem anderen Mechanismus verlaufen. Da die Produktpalette derjenigen der Umsetzung von III mit Polyhalogenalkanen vergleichbar ist (mit Ausnahme von Benzalchlorid, siehe unten), ist anzunehmen, dass auch die Umsetzungen mit dem Radikalanion II über III laufen.



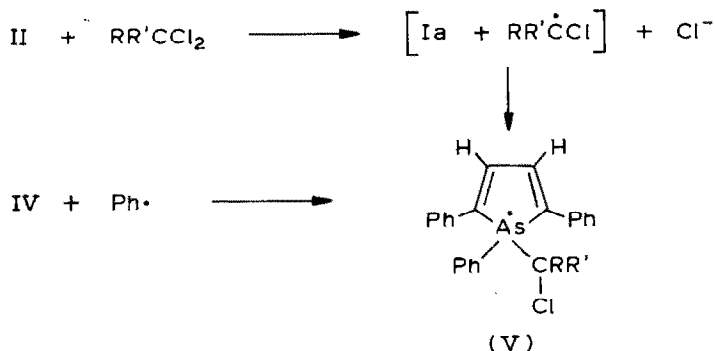
Wahrscheinlich reagiert III mit den Polyhalogenalkanen zunächst in einer Elektronenübertragungsreaktion unter Eliminierung von Cl^- zum neutralen 2,5-Diphenylarsolyradikal VIII und Halogenalkylradikalen, die Radikalkombination führt dann zur Produktbildung.

Die Bildungstendenz von IX ist, wie gezeigt wird (Ref. 17), ausserordentlich gross. Da IX aber spontan zum 2,2',5,5'-Tetraphenyl-diarsolyldimerisiert [17] muss es sehr schnell mit den Halogenalkylradikalen zu IV kombinieren.

Der Widerspruch des gänzlich anderen Verhaltens von Benzalchlorid gegenüber II bzw. III wird weiter unten diskutiert.

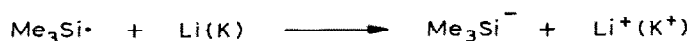
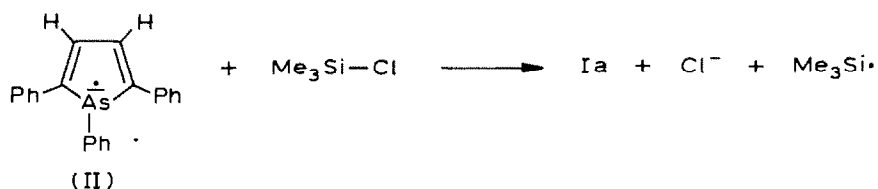
Wie die Umsetzung des Radikalanions II mit Trimethylchlorsilan zeigt (siehe unten), kann die Elektronenübertragung von II auf das Polyhalogenalkan unter

Rückbildung des Arsols Ia, Angriff des Halogenradikals auf Ia zum λ^5 -Arsolylradikal V und Eliminierung von Phenylradikalen zu IV nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden:



Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsol Ia mit Lithium (Kalium) in Gegenwart von Trimethylchlorsilan

Die Fähigkeit der Arsole bzw. Arsolylradikalanionen zur direkten Elektronenübertragung wird durch die Umsetzung von Triphenylarsol Ia mit Lithium oder Kalium (2 Moläquivalente) in Dimethoxyethan in Gegenwart von Trimethylchlorsilan (3 Moläquivalente) eindrucksvoll unterstrichen.

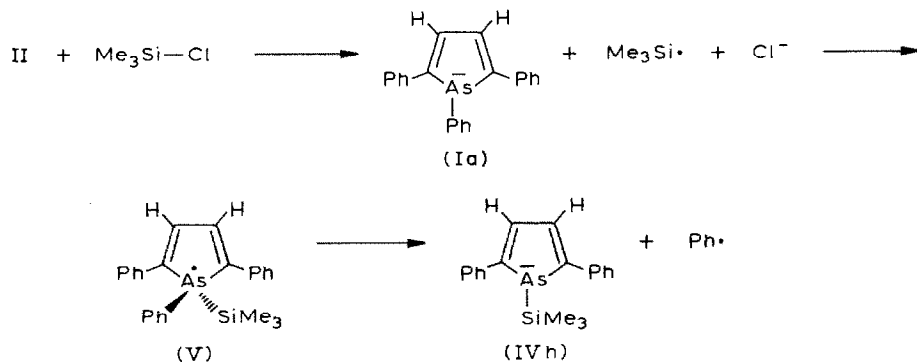


Bei der Wahl der angegebenen Stöchiometrie werden das Trimethylchlorsilan und das Alkalimetall unter Bildung von Hexamethyldisilan völlig umgesetzt, während das Arsol Ia weitgehend zurückerhalten wird. Da diese Umsetzung in Abwesenheit des Arsols nicht stattfindet, ist anzunehmen, dass das Arsol als Elektronenüberträger über das Arsolylradikalanion II nur eine katalytische Funktion hat.

Für die Elektronenübertragung durch das Alkalimetall auf das Me_3Si -Radikal zum Me_3Si -Anion spricht der andersartige Reaktionsverlauf, wenn man die grüne, alkalimetallfreie Lösung des Arsolylradikalanions (aus je 1 Mol Arsol Ia und Alkalimetall) mit Trimethylchlorsilan versetzt. Jetzt erhält man – neben sehr wenig Triphenylarsol – das 2,5-Diphenyl-1-trimethylsilyl-arsol IVh als gelbes, sehr feuchtigkeitsempfindliches Produkt (über dessen Eigenschaften gesondert berichtet wird).

Da kein überschüssiges Alkalimetall mehr zugegen ist, kann das Trimethyl-

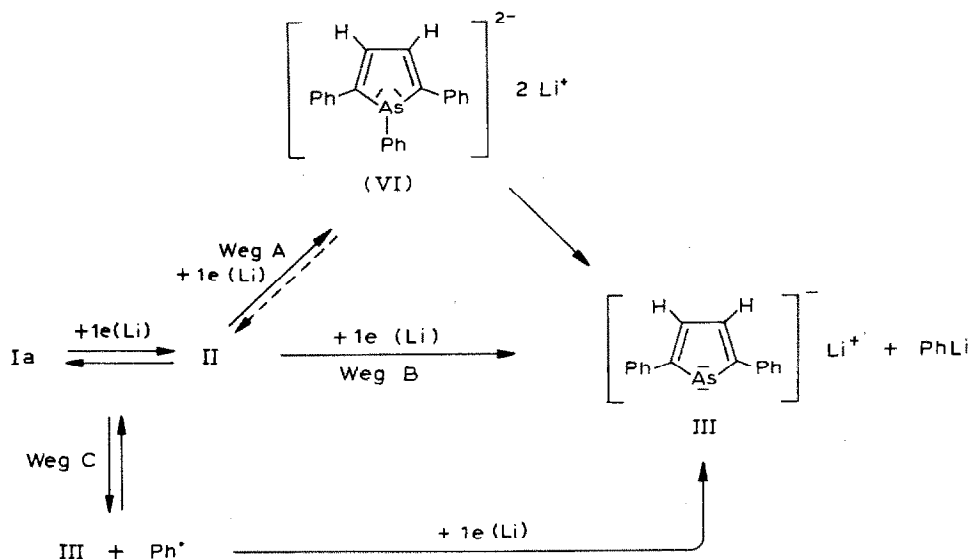
silylradikal nicht mehr zum Anion reduziert werden, es greift das Arsol Ia unter Bildung des λ^5 -Arsolylradikals V an, das unter Abgabe eines Phenylradikals zu IVh zerfällt.



Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsol Ia mit 2 Moläquivalenten Lithium bzw. Kalium zum 2,5-Diphenylarsolyanion III

In Gegenwart von überschüssigem Alkalimetall reagiert Ia in Dimethoxyethan bei 60°C innerhalb von 60–90 min mit 2 Moläquivalenten Lithium bzw. Kalium, über die blaugrüne Stufe des Radikalanions II hinweg bildet sich eine intensiv rotviolette, diamagnetische Lösung. Das UV-Spektrum dieser Lösung (Fig. 4) zeigt ein breites Maximum bei 610 nm, das sich auch bei mehrstündigem Erhitzen der Reaktionslösung nicht verändert.

Entsprechend der Stöchiometrie hat das Arsol Ia zwei Elektronen aufgenommen



SCHEMA 1

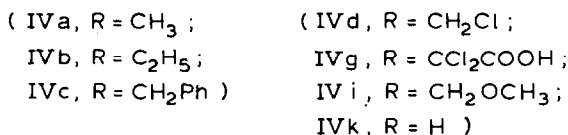
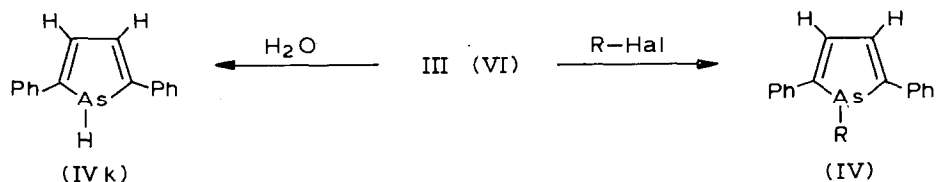
und es muss diskutiert werden, ob das Arsenidanion III oder das Arsolyldianion VI entstanden ist und ob die Bildung von III auf den Reaktionswegen A, B oder C erfolgt (siehe Schema 1).

Elektrochemische Untersuchungen sprechen für Weg B oder A mit einer sehr kurzen Lebensdauer des Dianions VI, die Aufnahme eines zweiten Elektrons zeigt sich in einem weiteren irreversiblen Reduktionsschritt bei -2.03 V.

Allerdings führt die potentialkontrollierte, coulometrische Reduktion von Ia bereits beim Potential der ersten Reduktionsstufe zur Aufnahme von 2 Faraday/ mol^{-1} , wobei nur zu Beginn der Reduktion die rein blaugrüne Farbe von II zu sehen ist. Hierbei muss die Bildung von III über ein Disproportionierungsgleichgewicht: $2 \times \text{II} \rightleftharpoons \text{Ia} + \text{III}$ angenommen werden. III wird im Reaktionsmedium Acetonitril/TBAP wahrscheinlich zum 1-H-Arsol IVk protoniert, dem ein – nach erfolgter Reduktion – bei 0.5 V auftretender, irreversibler Oxidationspeak zugeordnet wird. Mit den metallorganischen Reaktionsbedingungen (THF bzw. Dimethoxyethan als Solventien) sind diese Ergebnisse nicht ohne weiteres vergleichbar, ergänzende Untersuchungen in protonenärmeren Elektrolytmedien sind erforderlich.

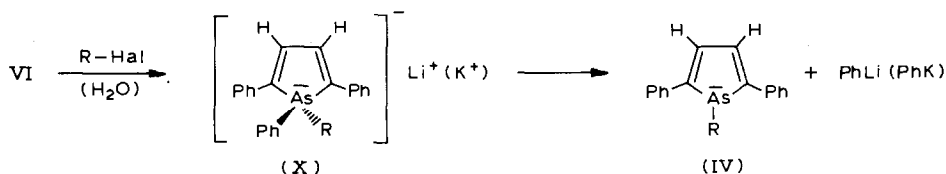
Umsetzungen des 2,5-Diphenylarsolyanions III mit Alkylhalogeniden und Polyhalogenalkanen

Die bei der Umsetzung von Ia mit 2 Elektronen entstehende rotviolette Reaktionslösung reagiert mit Wasser zum 1-H-2,5-Diphenylarsol IVk, mit Alkylhalogeniden zu den 1-Alkyl-2,5-diphenyl-arsolen IV:



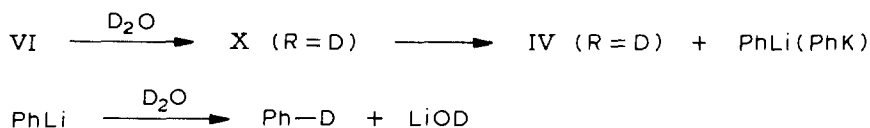
Mit den Polyhalogenalkanen CH₂Cl₂ und CCl₂COONa entstehen analog der Umsetzung mit II die Arsole IVd und IVg, neben IVd entsteht ebenfalls noch das Diarsolylmethan VIIIId. Die physikalischen und spektroskopischen Daten der dargestellten Arsole sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten.

Wenn in der Reaktionslösung das Dianion VI als reaktive Spezies vorliegt, dann müsste die Protonierung (Hydrolyse) bzw. Alkylierung über das λ^5 -Arsolanion X



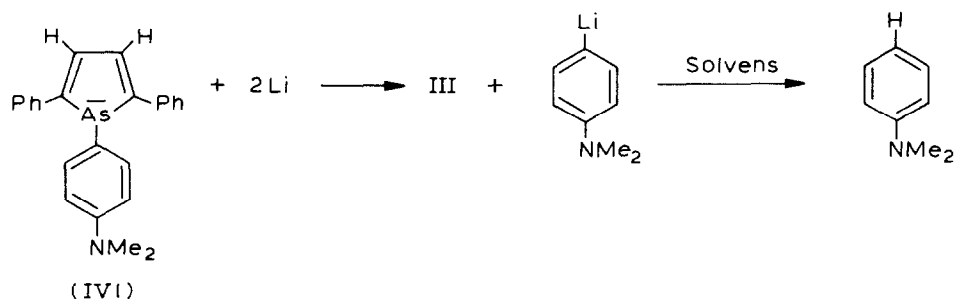
(analog VII) ablaufen, das dann unter Eliminierung von Phenyllithium (Phenylkalium) zu IV zerfällt.

In diesem Fall sollte bei der Hydrolyse mit D_2O neben dem deuterierten Arsol IV ($R = D$) durch die Deuterierung des austretenden Phenylanions monodeuteriertes Benzol entstehen:



Wir konnten bei der Umsetzung von 1-(*p*-Dimethylamino)-phenyl-2,5-diphenylarsol IVI mit überschüssigem Lithium und anschließender Deuterolyse mit D_2O NMR-spektroskopisch nachweisen, dass das isolierte *N,N*-Dimethylanilin kein Deuterium enthält.

Damit ist sicher, dass in der Reaktionslösung nicht das Dianion VI, sondern das Arsenid III vorliegt, das neben III entstehende *p*-Dimethylamino-phenyllithium hat unter den Reaktionsbedingungen bereits mit dem Lösungsmittel abreagiert:

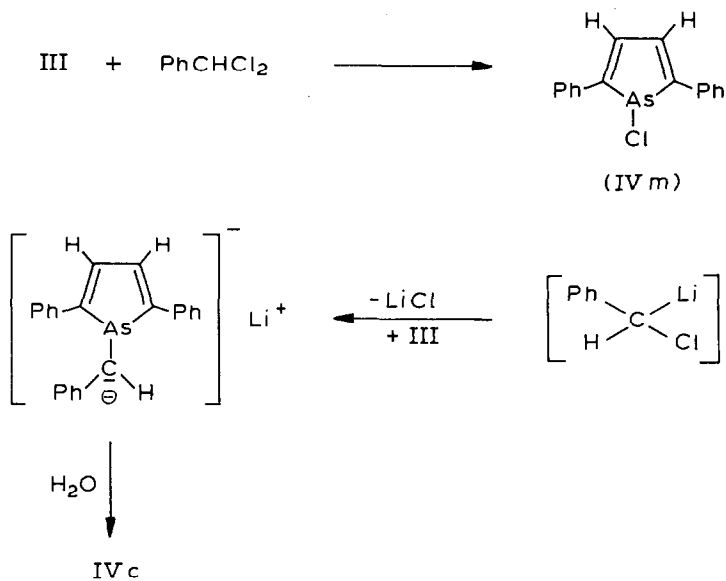


Ob das Arsenid III auf den Reaktionswegen A oder B gebildet wird, kann z. Zt. nicht eindeutig entschieden werden, die elektrochemischen und chemischen Befunde sind aber mit der Bildung des rasch zu III zerfallenden Dianions VI durchaus in Übereinstimmung. Diese Annahme wird durch die exp. Befunde der Umsetzung von 1-Methyl-2,6-diphenylarsol IVa mit Alkalimetallen untermauert (siehe unten).

Überraschend ist das Ergebnis der Umsetzung des Arsenidions III mit Benzalchlorid. Während mit II das 1-(1'-Chlor-1'-phenyl)-methyl-2,5-diphenylarsol IVf neben dem Diarsolymethan VIII f gebildet werden, entsteht beim Zutropfen von III zur Lösung des Benzalchlorids in Dimethoxyethan bei Raumtemperatur in 40% Ausb. das halogenfreie 1-Benzyl-2,5-diphenylarsol IVc.

Die Bildung von IVc kann nur mit einem einleitenden Halogen/Metallaustausch von III mit Benzalchlorid zum 1-Chlor-2,5-diphenylarsol IVm und dem Monochlor-phenylmethyl-lithium erklärt werden, dem sich eine Phenylcarbeneinschiebung in das Arsenidanion III anschliessen muss (siehe Schema 2).

Bei der umgekehrten Arbeitsweise – Zutropfen des Benzalchlorids zum Arsenid III – entsteht ein zum 1-(1'-Chlor-1'-phenyl)-methyl-2,5-diphenylarsol IVf isomeres Arsol XI mit noch unbekannter Struktur. Während die UV-Spektren von IVf und XI miteinander praktisch identisch sind, unterscheiden sich die 1H -NMR-Spektren deutlich. Die komplexen Multipletts der Phenyl- und Arsolprotonen bei 6.70–7.65 ppm (IVf) bzw. 6.42–7.65 ppm (XI) sind verschieden; die Lage des Benzylprotons in



SCHEMA 2

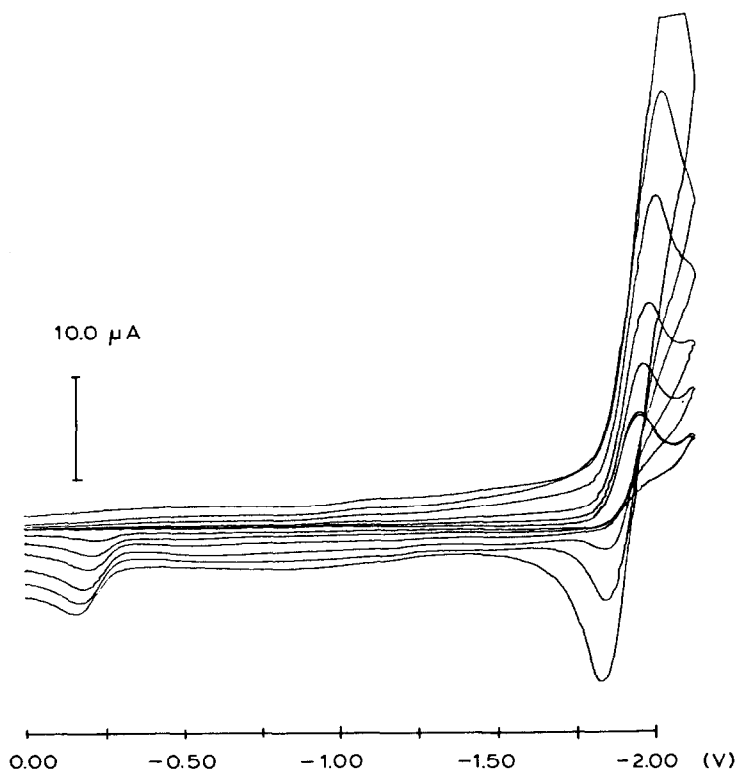


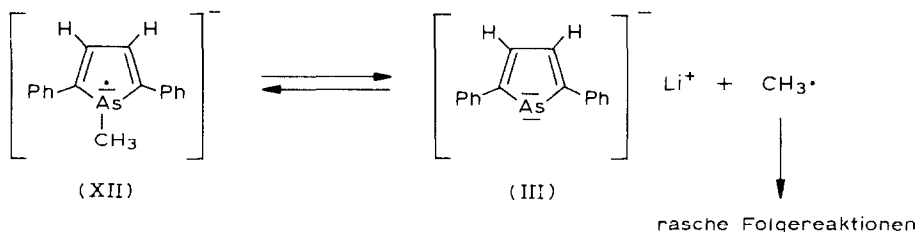
Fig. 4. Cyclisches Voltammogramm von IVa (6.9 mMol in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{N}^+ \text{ClO}_4^-$, Platin-Elektroden). Durchfahrgeschwindigkeiten: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 V s^{-1} .

IVf bei 5.06 ppm (s) entspricht dem zu erwartenden Wert, während die Lage des Benzylprotons bei XI δ 3.25 ppm (s) mit einer α -Halogensubstitution nicht vereinbar ist.

Umsetzung von 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa) mit 1 bzw. 2 Moläquivalenten Alkalimetall (Li, K)

1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa) reagiert quantitativ mit 1 Moläquivalent Lithium oder Kalium in siedendem Dioxan unter Bildung der tiefgrünen Lösung des Radikalanions XII, mit überschüssigem Alkalimetall (mindestens 2 Moläquivalente) entsteht über die Stufe des grünen Radikalanions eine rote bis braunrote Reaktionslösung.

Das Radikalanion XII kann grundsätzlich wie das Radikalanion II des 1,2,5-Triphenylarsols mit dem Arsenid III und $\text{CH}_3\cdot$ im Gleichgewicht stehen, wegen der geringen Resonanzstabilisierung des Radikalanions XII gegenüber II ist eine geringere Stabilität von XII zu erwarten.



Die geringere Stabilität des Radikalanions XII zeigt sich auch elektrochemisch; die Reversibilität der Einelektronenreduktion wird nur bei schnellem Durchlauf in der cyclischen Voltammetrie beobachtet ($\nu \geq 1 \text{ V s}^{-1}$), (Fig. 4).

Das Verhalten von IVa bei der coulometrischen Reduktion ist im übrigen analog zu I.

Umsetzung des 1-Methyl-2,5-diphenyl-arsolyl-radikalanions XII mit Alkylhalogeniden

Bei der Umsetzung von XII mit Methyljodid entsteht 1-Methylarsol IVa in 64% Ausbeute. Für die Bildung von IVa bieten sich zwei Mechanismen an:

(1) Das neben XII in geringer Konzentration im Gleichgewicht vorliegende Arsenidion III reagiert in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit dem Methyljodid zu IVa, die Methylgruppe in IVa wird durch die Methylgruppe des Methyljodids ausgetauscht.

(2) Das Radikalanion XII vermag – entsprechend seinem Reduktionspotential von -1.95 V – ein Elektron auf das Alkylhalogenid unter Rückbildung von IVa zu übertragen:



Bei diesem Reaktionsablauf wird die Methylgruppe im Arsol IVa nicht ausgetauscht.

Eine Unterscheidung zwischen den Mechanismen 1 und 2 erlaubt die Umsetzung von XII mit Trideuteromethyljodid. Die massenspektroskopische Analyse zeigt, dass in dem so erhaltenen 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVa das 1-Trideuteromethyl-2,5-diphenylarsol zu einem Anteil von 56% vorliegt. Nach diesem Befund verläuft die

Umsetzung von XII mit Methyljodid zu 56% nach dem Substitutions- und zu 44% nach dem Elektronenübertragungsmechanismus.

Bei der Umsetzung von XII mit Benzylchlorid erhält man 66% 1-Benzyl-2,5-diphenylarsol IVc (durch nucleophile Substitution des Benzylchlorids durch das Arsenidanion III) und 34% 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVa (Elektronenübertragung von XII auf das Benzylchlorid ($\text{PhCH}_2\text{Cl} + 1e \rightarrow \text{PhCH}_2\cdot + \text{Cl}^-$)).

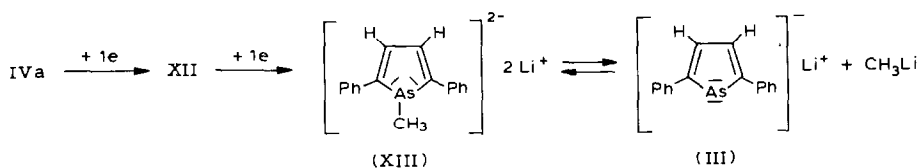
Eine Umsetzung über das λ^5 -Arsolylradikal V muss auch hier ausgeschlossen werden, da in V ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$) das Benzylradikal als die wesentlich bessere Abgangsgruppe praktisch ausschliesslich – unter Rückbildung von IVa – austreten müsste.

Mit Methylenechlorid reagiert XII zu einem Gemisch aus 1-Chlormethyl-2,5-diphenylarsol IVd und Diarsolylmethan VIIIId. Da das Ausgangsarsol IVa nicht mehr beobachtet wird, muss die Umsetzung hier vollständig über das Arsenidion III – analog der Umsetzung von II mit Polyhalogenalkanen – und eine intermediäre Metallierung des Methylenechlorids ablaufen.

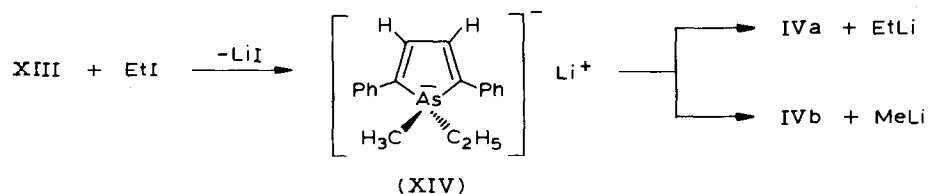
Struktur des Umsetzungsproduktes von 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa) mit 2 Moläquivalenten Alkalimetall

Für die Umsetzungen von 1,2,5-Triphenylarsol mit Lithium hatten wir gezeigt, dass bei der Aufnahme von 2 Elektronen wahrscheinlich zunächst das Dianion (XIII) entsteht, das rasch zum Arsenid III unter Eliminierung von PhLi zerfällt.

Experimentelle Befunde sprechen nun dafür, dass das aus IVa über XII entstehende Dianion XIII im Gleichgewicht mit dem Arsenidanion III und Methylithium steht:

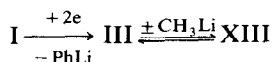


Bei der Umsetzung XIII/III mit Ethyljodid entsteht ein Gemisch von 1-Methyl- und 1-Ethyl-2,5-diphenylarsol IVa bzw. IVb im Verhältnis 1 : 2. Dieses Ergebnis muss so interpretiert werden, dass die Ethylverbindung einmal direkt aus dem Arsenid III und zum anderen aus XIII über das λ^5 -Arsolylanion XIV entsteht, das einmal zu IVa (unter Eliminierung von EtLi), zum anderen zu IVb (unter Eliminierung von MeLi) zerfallen kann:



Für das Gleichgewicht $\text{XIII} \rightleftharpoons \text{III} + \text{CH}_3\text{Li}$ spricht auch, dass das aus 1,2,5-Triphenylarsol Ia eindeutig dargestellte Arsenidanion III sich bei Zugabe von Methylithium ins Gleichgewicht mit XIII setzt, die nachfolgende Umsetzung mit Ethyl-

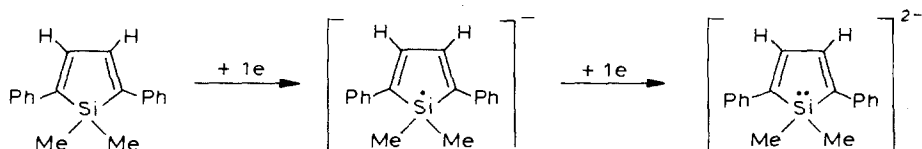
iodid liefert das Gemisch IVa/IVb in gleicher Zusammensetzung wie oben:



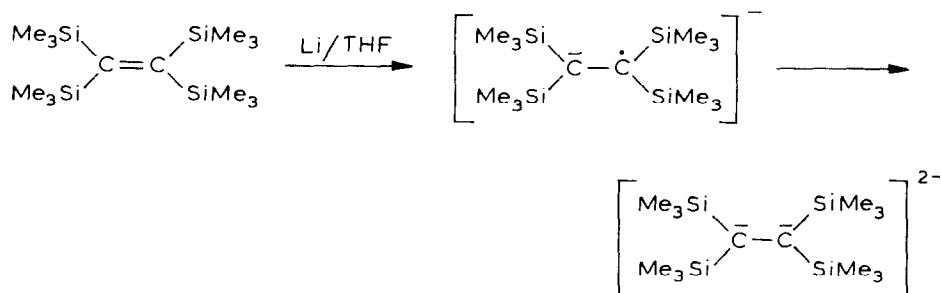
Die Tatsache, dass sowohl die 1-Aryl- wie die 1-Alkyl-2,5-diphenylarsole nach der Aufnahme von 2 Elektronen über die Arsoxyldianionen letztlich zu dem 2,5-Diphenylarsolyanion III zerfallen, resultiert daraus, dass in III aromatische 6π -Systeme vorliegen [16]. Da die Spaltung tertiärer Phosphane wie Arsane wahrscheinlich durch die Summe der $\text{p}K_a$ -Werte der zu den Spaltprodukten konjugierten Säuren bestimmt wird [7,18] (die Spaltung erfolgt so, dass die Summe der $\text{p}K_a$ -Werte den kleinsten Wert aufweist), ist es verständlich, dass die Alkalimetallspaltung der Arsole immer zu III und nicht zu Ringöffnungsprodukten der Arsole führt.

Das reaktive Verhalten der Phosphole und Arsole gegenüber Alkalimetallen steht im Gegensatz zu dem der Silole.

1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-silol übernimmt stufenweise 2 Elektronen über das paramagnetische Silolradikalanion zum stabilen Siloldianion [19]:



Eine Spaltung zum aromatischen 1-Methyl-silacyclopentadienylanion wird hier in keinem Fall beobachtet. Ähnlich dem Silol lässt sich auch das Tetrakis-(trimethylsilyl)-ethan über das grüne Radikalanion in das stabile, rote Dianion überführen [20]:



Umsetzung der 1-R-2,5-Diphenylarsole I mit Lithiumorganylen

Nach dem Versetzen einer Lösung von 1,2,5-Triphenylarsol Ia in Dimethoxyethan mit einer äquimolaren Menge Phenyllithium bildet sich bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min eine intensiv blaugrüne Lösung, die nach dem ESR-Spektrum eine radikalische Spezies enthält.

Eine speziell für die Aufnahme des ESR-Spektrums im geschlossenen System unter Reinstargon frisch bereitete Messlösung zeigt ohne Feinauflösung etwa 5 Signale verschiedener Intensität (Fig. 5a), nach etwa 30 min bleibt allein das mittlere Hauptsignal mit geringer Intensität zurück, dessen Feinauflösung ein linienreiches Spektrum (Fig. 5b) liefert.

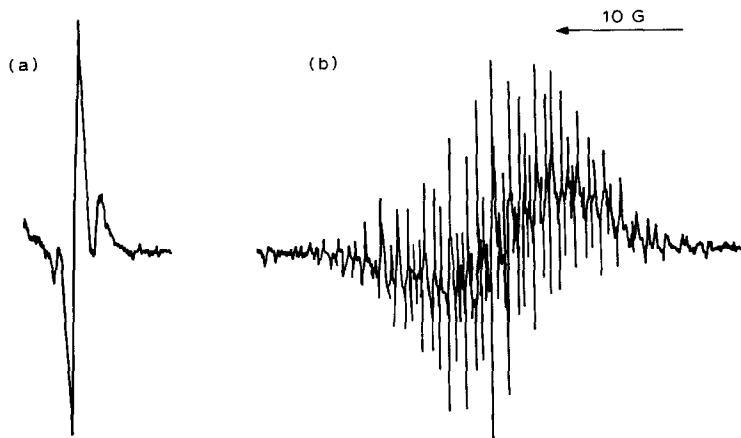


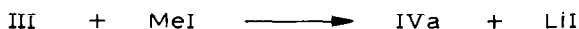
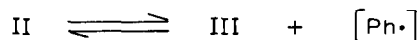
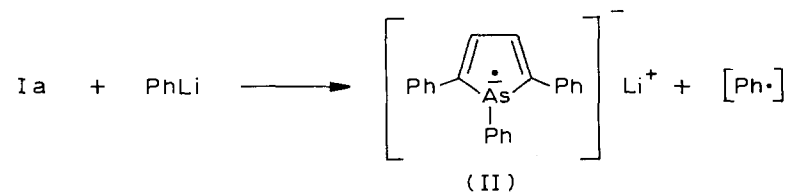
Fig. 5. (a) ESR-Spektrum der frisch bereiteten Reaktionslösung von 1,2,5-Triphenylarsol mit Phenyllithium in Dimethoxyethan. (b) Hochaufgelöstes ESR-Spektrum des Reaktionsproduktes von 1,2,5-Triphenylarsol mit Phenyllithium nach 30 min Reaktionszeit.

Versetzt man die Reaktionsmischung 1,2,5-Triphenylarsol/Phenyllithium nach 10 min Reaktionszeit mit 2 Moläquivalenten Methyljodid, dann schlägt die tiefgrüne Farbe sofort nach hellgelb um. Säulenchromatographisch kann in 19-proz. Ausb. 1-Methyl-2,5-diphenylarsol isoliert werden, 1,2,5-Triphenylarsol Ia wird nicht mehr zurückerhalten.

1,2,5-Triphenylarsol Ia reagiert mit Methylolithium analog, auch hier bildet sich nach wenigen Minuten eine intensiv grüne Lösung, die bei der Zugabe von Methyljodid nach hellgelb umschlägt und in 16-proz. Ausb. ebenfalls 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVa liefert.

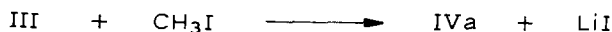
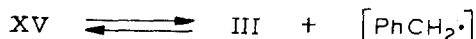
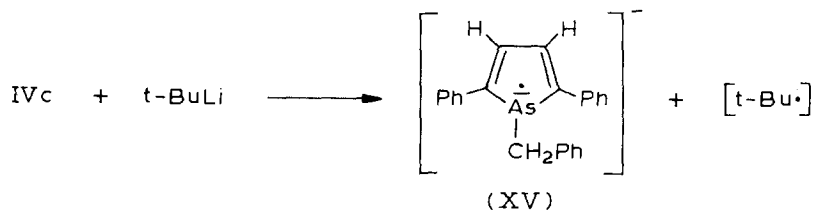
Welche Struktur besitzt die radikalische Spezies, wie ist die Umwandlung Ia in IVa zu verstehen? Man muss annehmen, dass die Lithiumorganyle ein Elektron auf Ia zum Arsolyradikalanion II übertragen, II reagiert dann mit Methyljodid in der zu Beginn dieser Arbeit beschriebenen Weise zum IVa ab (siehe Schema 3).

Die im ESR-Spektrum gefundene radikalische Spezies (Fig. 5b) wäre dann das Arsolyradikalanion II. Für eine solche Annahme spricht auch die Umsetzung von



SCHEMA 3

1-Benzyl-2,5-diphenyl-arsol IVc mit t-BuLi; die auch hier entstehende tiefgrüne Reaktionslösung liefert nach der Umsetzung mit Methyljodid 1-Methyl-2,5-diphenylarsol, das Edukt IVc wird nur noch in Spuren zurückerhalten (siehe Schema 4).



SCHEMA 4

Das 1-Benzyl-2,5-diphenyl-arsolradikalanion XV steht im Gleichgewicht mit dem Arsenid III, das mit Methyljodid zu IVa reagiert.

Inzwischen konnten Mathey und Mitarb. [21] zeigen, dass auch 1,2,5-Triphenylphosphol mit Phenyllithium zu einer reaktiven Spezies abreagiert, die mit Methylithium 1-Methyl-2,6-diphenylphosphol liefert. Die Autoren formulieren dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen ebenfalls über die Bildung des 1,2,5-Triphenyl-phosphol-radikalanions, das unter Eliminierung von Ph· zum 2,5-Diphenylphospholanion zerfällt.

Experimenteller Teil

Es wurden folgende Geräte eingesetzt: IR: Perkin-Elmer 137 NaCl, Perkin-Elmer IR 33, Beckman Acculab 1. ¹H-NMR: Varian T 60, 90 MHz-Bruker-Spektrospin. MS: Varian MAT CH5, MAT 311A. UV: Cary 14. ESR: ESR 12X, Firma AEG.

Die Elementaranalysen wurden von den Mikroanalytischen Laboratorien I. Beetz, Kronach und A. Bernhard, Elbach/Engelskirchen ausgeführt. Alle Umsetzungen wurden in Schlenk Kolben unter Reinststickstoff durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi SMP-20 und dem Kofler-Heiztisch (Fa. Reichert) bestimmt und sind unkorrigiert.

Die elektrochemischen Untersuchungen, cyclisch-voltammetrische und coulometrische Messungen wurden in einer Vakuum-H-Zelle durchgeführt. Acetonitril (zweimal von P₄O₁₀ und einmal von Kieselgel im Hochvakuum umkondensiert) wurde in die vorgetrocknete Messzelle einkondensiert. Die Potentialkontrolle erfolgte über eine Silberdraht-Quasireferenzelektrode mit abschliessender Kalibrierung durch Ferrocen (*E*₀ 0,42 V gegen SCE). Instrumentierung: PAR Elektrochem. System Mod. 170.

Darstellung der Ausgangsmaterialien

Die 1,4-Diaryl-1,3-butadiene (ArC≡C-C≡CAr) werden durch Glaser-Kupplung der entsprechenden Arylacetylene nach Hay [22] in einer Modifizierung von Potthast [3] dargestellt.

1,4-Diphenyl-1,3-butadiin, Schmp. 88°C; 1,4-Di-(*p*-chlorphenyl)-1,3-butadiin, Schmp. 258°C; 1,4-Di-(*p*-tolyl)-1,3-butadiin, Schmp. 183°C; 1,4-Di-(β -naphthyl)-1,3-butadiin, Schmp. 203°C; die zur Kupplung benötigten Arylacetylene wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

p-Chlorphenyl-acetylen durch Dehydrochlorierung von 1,1-Dichlor-1-(*p*-chlorphenyl)ethan [23]; *p*-Tolylacetylen aus 1,1-Dichlor-1-(*p*-tolyl)ethan [24]; β -Naphthylacetylen aus 1,1-Dichlor-1-(β -naphthyl)ethan [25]; 2,4-Hexadiin [26] ist aus 1,4-Dichlor-2-butin durch Umsetzung mit NaNH_2 in flüssigem Ammoniak und anschließende Alkylierung mit Methyljodid zugänglich, die Alkylierung mit Ethyljodid liefert 3,5-Octadiin [26].

Darstellung von Phenylarsan

Phenylarsan wird nach Palmer und Adams [5] aus Phenylarsonsäure [27] durch Reduktion mit Zn/Hg in salzsaurer Lösung hergestellt. In einem 1l-Dreihalskolben mit Stickstoffzuleitung, KPG-Rührer und Anschützaufsatz mit Rückflusskühler (mit Hg-Ventil-Abschluss) und 250ml-Tropftrichter mit Druckausgleich wird ein Gemisch aus 110 g (0.54 mol) Phenylarsonsäure und 220 g amalgamiertem Zinkstaub (nach Weygand/Hilgetag, Organisch-chemische Experimentierkunst, 4. Auflage, 1970, S. 73) vorgelegt.

Unter Reinststickstoff überschichtet man mit 250 ml Ether und tropft langsam unter intensivem Rühren 500 ml konz. Salzsäure zu. Die Umsetzung macht sich an einer leichten Erwärmung der Reaktionsmischung bemerkbar. Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 12 h bei Raumtemperatur, das Zink geht dabei fast völlig in Lösung. Nun versetzt man mit weiteren 250 ml Ether, pipettiert die wässrige Phase ab, trocknet die Etherlösung über CaCl_2 und überführt die Lösung in einen 250ml-Tropftrichter mit Druckausgleich. Nach dem Abdestillieren des Solvens wird der ölige Rückstand unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Phenylarsan wird als farbloses Öl erhalten.

Ausb. 47.2 g (56%), Sdp. 86°C/56 Torr (Lit. 93°C/70 Torr).

1,2,5-Triphenylarsol (Ia) durch Addition von Phenylarsan an 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin

(a) *Katalyse mit n-BuLi.* Zu einer Lösung von 2.02 g (10 mmol) Diphenyl-1,3-butadiin in 15 ml abs. Benzol gibt man aus einer Präzisionspritze 1.54 g (1.14 ml, 10 mmol) Phenylarsan, dann unter kräftigem Rühren 0.5 ml (1.2 mmol) einer Lösung von n-BuLi in n-Hexan. Es fällt sofort ein flockiger, gelbbrauner Niederschlag von Li-Salzen des Phenylarsins aus. Das Reaktionsgemisch wird nun vorsichtig bis etwa 50°C erwärmt, die Bildung des Arsols Ia indiziert sich durch das Auftreten einer blauen Fluoreszenz. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 24 h bei 50°C gerührt. Der Kolbeninhalt färbt sich allmählich braun und ein Teil des Reaktionsproduktes fällt in Form gelbgrüner Nadelchen aus. Durch Gefriertrocknung werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen, der zähe, gelbbraune Rückstand des Arsols wird mit wenig Ethanol durchgearbeitet und abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird die benzolische Lösung an Al_2O_3 (Woelm neutral) mit Benzol chromatographiert. Aus dem Eluat isoliert man 2.17 g (61%) zitronengelbe, in Lösung blau fluoreszierende Nadelchen, Schmp. 191–192°C (aus CHCl_3 /Ethanol).

Gef.: C, 73.91; H, 5.01. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{As}$ (356.3) ber.: C, 74.16; H, 4.81%.

(b) *Katalyse mit Phenyllithium.* Wenn man die unter (a) beschriebene Umsetzung an Stelle von n-BuLi mit Phenyllithium durchführt, dann tritt die cyclisierende

Addition zu Ia rasch unter starker Wärmeentwicklung ein. Das Arsol wird durch Zugabe von etwa 10 ml Ethanol direkt ausgefällt. Man lässt einige Stunden in der Kälte stehen und saugt ab. Das Arsol wird durch Filtration über eine kurze Säule mit Al_2O_3 neutral gereinigt. Ausb. 2.00 g (56%).

(c) *Radikalisch initiierte Umsetzung.* 0.20 g (0.99 mmol) 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin und 0.125 g (0.99 mmol) Phenylarsan in 8 ml abs. Benzol werden nach Zugabe einer Spatelspitze Azo-bis(isobutyronitril) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich gelb und fluoresziert blau. Nach 48-stdg. Reaktionszeit (zwischendurch wird noch zweimal AIBN zugesetzt) wird das Solvens abgezogen, die Chromatographie des Rückstandes an Al_2O_3 (Woelm neutral) mit Benzol liefert 125 mg (35%) Ia, Schmp. 184–186°C.

(d) *Thermische Umsetzung.* 0.20 g 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin und 0.125 g Phenylarsan in 10 ml Benzol werden 96 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung werden wie unter (c) beschrieben 100 mg Ia (28%) isoliert.

1-Phenyl-2,5-di-(p-tolyl)-arsol (Ib)

488 mg (2.12 mmol) 1,4-Di-(*p*-tolyl)-1,3-butadiin, 323 mg (2.1 mmol) Phenylarsan und 0.2 ml (0.5 mmol) *n*-BuLi/*n*-Hexan werden wie bei der Darstellung von Ia beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausb. 422 mg (52%), gelbgrüne, in Lösung blau fluoreszierende Nadelchen, Schmp. 179.5–180.5°C (CHCl_3 /Methanol).

Gef.: C, 74.61; H, 5.52. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{As}$ (384.1) ber.: C, 75.00; H, 5.51%.

1-Phenyl-2,5-di-(p-chlorphenyl)-arsol (Ic)

1.08 g (4 mmol) 1,4-Di-(*p*-chlorphenyl)-1,3-butadiin, 616 mg (4 mmol) Phenylarsan und 0.3 ml (0.72 mmol) *n*-BuLi/*n*-Hexan in 10 ml Benzol werden analog Ia umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausb. 1.06 g (53%), gelbe Nadeln, die in Lösung blau fluoreszieren, Schmp. 160–161°C (CCl_4 /Methanol).

Gef.: C, 62.31; H, 3.67. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{AsCl}_2$ (425.2) ber.: C, 62.15; H, 3.56%.

1-Phenyl-2,5-di-(β-naphthyl)-arsol (Id)

In 10 ml abs. Benzol werden 420 mg (1.4 mmol) 1,4-(β-Dinaphthyl)-1,3-butadiin, 215 mg (1.4 mmol) Phenylarsan und 0.2 ml (0.5 mmol) *n*-BuLi/*n*-Hexan wie bei Ia umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausb. 418 mg (66%), zitronengelbe Nadeln, blaue Fluoreszenz in Lösung; Schmp. 204–205°C (CH_2Cl_2 /Methanol).

Gef.: C, 78.32; H, 4.59. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{As}$ (456.2) ber.: C, 78.95; H, 4.64%.

2,5-Dimethyl-1-phenylarsol (Ie)

2.73 g (35 mmol) 2,4-Hexadiin, 5.39 g (35 mmol) Phenylarsan und 1 ml (2.4 mmol) *n*-BuLi/Hexan in 25 ml abs. Benzol reagieren bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung und Rotbraunfärbung miteinander. Man rührt noch 24 h bei 50°C, versetzt mit einigen Tropfen *n*-Butanol und wäscht die Benzolphase dann zweimal mit 5 ml Wasser aus. Nach dem Trocknen über CaCl_2 wird das Benzol abdestilliert und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Das Arsol Ie geht bei 81–83°C/0.5 Torr als farbloses, unangenehm riechendes Öl über, Ausb. 3.0 g (37%).

Gef.: C, 62.31; H, 5.54. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{As}$ (232.2) ber.: C, 62.08; H, 5.65%.

2,5-Diethyl-1-phenylarsol (If)

Entsprechend Ie werden 3.14 g (30.5 mmol) 3,5-Octadiin, 4.7 g (30.5 mmol) Phenylarsan und 1 ml n-BuLi/n-Hexan (2.4 mmol) in 25 ml abs. Benzol miteinander umgesetzt. Bei 95–100°C/0.2 Torr erhält man 1.40 g (18%) If als farbloses, unangenehm riechendes Öl, das sich am Licht zersetzt und deshalb unter Reinststickstoff im Dunkeln aufbewahrt werden muss.

Gef.: C, 64.97; H, 6.77. C₁₄H₁₇As (260.2) ber.: C, 64.62; H, 6.59%.

Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsol (Ia) mit Kalium bzw. Lithium zum 1,2,5-Triphenylarsolyradikalanion II

Die Suspension von 0.53 g (1.5 mmol) Triphenylarsol in 10 ml abs. Dimethoxyethan wird unter Reinststickstoff mit 2.0 mmol krustenfreien Kalium- bzw. Lithiumschnitzeln versetzt. Unter intensivem Rühren erwärmt man auf etwa 60°C, das Anspringen der Reaktion gibt sich an der Bildung dunkelgrüner Schlieren an der Metalloberfläche zu erkennen. Nach etwa 30–45 min ist das Alkalimetall fast völlig umgesetzt und es hat sich eine tiefblaugrüne Lösung des Radikalanions gebildet.

Umsetzung des 1,2,5-Triphenylarsolyradikalanions II mit Alkylhalogeniden

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur frisch dargestellten Lösung von II tropft man unter kräftigem Rühren 2 Moläquivalente frisch destilliertes trockenes Alkylhalogenid. Je nach Reaktivität der eingesetzten Alkylhalogenide verblasst die intensiv blaugrüne Farbe des Radikalanions sofort oder erst nach mehrminütigem Rühren.

Die meist gelb bis gelbbraunen Reaktionsansätze werden zur Beseitigung überschüssigen Alkalimetalls mit einigen ml Ethanol versetzt, dann wird das Lösungsmittel abgezogen. Nach Aufnahme des Rückstandes in Chloroform wäscht man mehrmals mit Wasser, trocknet die organische Phase und engt erneut ein. Man erhält meist ein braunes, harziges Produkt, das durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ (Woelm neutral) mit Benzol gereinigt werden muss. Die daraus resultierenden gelben Öle kristallisieren beim Anreiben mit Ethanol/Petrolether (50/70).

1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa). 500 mg (1.4 mmol) Ia werden mit 70 mg Kalium zu II umgesetzt. Nach Zugabe von 450 mg Methyljodid bei Raumtemperatur wird aufgearbeitet. Gelbe, in Lösung blau fluoreszierende Kristalle, Schmp. 101–102°C (aus Methanol), Ausb. 260 mg (63%).

Gef.: C, 69.70; H, 5.31. C₁₇H₁₅As (294.2) ber.: C, 69.40; H, 5.14%.

1-Ethyl-2,5-diphenylarsol (IVb). Ansatzgröße wie bei IVa beschrieben. Die Umsetzung von II mit Ethyljodid (0.47–0.50 g) erfolgt ebenfalls bei Raumtemperatur, Ausb. 240 mg (56%).

Zitronengelbe, in Lösung blau fluoreszierende Nadeln, Schmp. 77.5–79.0°C (aus Methanol).

Gef.: C, 70.21; H, 5.78. C₁₈H₁₇As (308.3) ber.: C, 70.14; H, 5.56%.

1-Benzyl-2,5-diphenylarsol (IVc). 500 mg (1.4 mmol) Ia lässt man mit 10–12 mg Lithium zu II abreagieren. Die Umsetzung mit 250 mg Benzylchlorid erfolgt bei Raumtemperatur.

Gelbe, kristalline Substanz, Schmp. 90–91°C (aus Ethanol), Ausb. 120 mg (24%).

Gef.: C, 74.64; H, 5.19. C₂₃H₁₉As (370.3) ber.: C, 74.59; H, 5.17%.

Umsetzung von II mit Methylenchlorid zu Di-(2,5-diphenylarsoly)methan (VIII d) und 1-Chlormethyl-2,5-diphenylarsol (IV d)

1.26 g (3.54 mmol) Ia werden mit 165 mg Kalium zu II umgesetzt. Die Reaktion

mit Methylenchlorid (600 mg) wird bei -30°C durchgeführt.

Nach dem Versetzen des Ansatzes mit einigen ml Ethanol saugt man das ausgefallene Produkt ab, löst in wenig CCl_4 und versetzt vorsichtig mit Ethanol bis zur beginnenden Kristallisation. Bei dem in gelben Prismen auskristallisierenden Produkt handelt es sich um das Diarsolylmethan VIIIId, Schmp. $225-227^{\circ}\text{C}$, Ausb. 100 mg (10%).

Gef.: C, 68.22; H, 4.38. $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{As}_2$ (572.4) ber.: C, 68.24; H, 4.58%.

Aus der Mutterlauge kristallisiert beim Stehenlassen in der Kälte das 1-Chlor-methyl-2,5-diphenylarsol IVd aus, gelbe Nadeln, Schmp. $80.5-81.5^{\circ}\text{C}$ (aus Ethanol), Ausb. 120 mg (10%).

Gef.: C, 62.55; H, 4.17; Cl, 10.48. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{AsCl}$ (328.7) ber.: C, 62.13; H, 4.29; Cl, 10.79%.

1-Dichlormethyl-2,5-diphenylarsol (IVe). Ansatzgrösse: 1.23 g (3.45 mmol) Ia, 160 mg Kalium; Umsetzung mit Chloroform (0.85 g) bei -25°C . Gelbe Kristalle, Schmp. $105-107^{\circ}\text{C}$ (aus Ethanol), Ausb. 120 mg (10%).

Gef.: C, 56.35; H, 4.04; Cl, 19.26. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{AsCl}_2$ (363.1) ber.: C, 56.23; H, 3.61; Cl, 19.53%.

Aus der Mutterlauge lassen sich noch 47 mg einer kristallinen gelben Substanz isolieren, die noch nicht identifiziert werden konnte.

Umsetzung von II mit Benzalchlorid zu Di-(2,5-diphenylarsolyl)-phenyl-methan (VIIIIf) und 1-Chlorbenzyl-2,5-diphenylarsol (IVf)

Ansatzgrösse: 1.50 g (4.22 mmol) Ia, 200 mg Kalium; Umsetzung mit Benzalchlorid (1.30 g) bei -25°C .

Das kristalline Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und mit einigen ml Ethanol bis zur beginnenden Kristallisation (Anreiben!) versetzt. Es kristallisieren 50.0 mg (3.6%) Diarsolylmethan VIIIIf aus, feine gelbe Kristalle, Schmp. $194-195^{\circ}\text{C}$ (aus CHCl_3 /Ethanol).

Gef.: C, 71.38; H, 4.62. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{As}_2$ (648.5) ber.: C, 72.23; H, 4.66%.

Aus dem eingeeengten Filtrat fallen 440 mg (26%) 1-Chlorbenzyl-2,5-diphenylarsol IVf aus. Umkristallisation aus Ethanol, gelbe Nadeln, Schmp. $107-109^{\circ}\text{C}$.

Gef.: C, 68.51; H, 4.28; Cl, 9.61. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{AsCl}$ (404.8) ber.: C, 68.25; H, 4.48; Cl, 8.76%.

Umsetzung von II mit Trichlornatriumacetat zu IVg

Ansatzgrösse: 980 mg (2.75 mmol) Ia, 20 mg Lithium; Umsetzung mit 1.02 g (5.50 mmol) Trichlornatriumacetat bei Raumtemperatur. Man zieht das Monoglyme i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, säuert mit halbkonz. Salzsäure an und schüttelt mehrmals mit Wasser aus.

Der nach dem Abdestillieren des Solvens verbleibende Rückstand kristallisiert beim Digerieren mit wenig Benzol.

Ausb. IVg: 125 mg (11%), gelbe Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 170°C (Zers.).

Gef.: C, 53.19; H, 3.33; Cl, 17.22. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{AsCl}_2\text{O}_2$ (407.1) ber.: C, 53.10; H, 3.21; Cl, 17.41%.

Umsetzung von Ia mit Lithium (Kalium) in Gegenwart von Trimethylchlorsilan

500 mg (1.4 mmol) Triphenylarsol und 456 mg (4.2 mmol) Trimethylchlorsilan werden in 15 ml abs. Dimethoxyethan nach Zugabe von 25 mg (3.6 mmol) Lithium

(bzw. 135 mg = 3.45 mmol Kalium) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktion macht sich durch tieffarbige Schlieren an der Metalloberfläche bemerkbar, die aber sofort mit der Lösung abreagieren. In dem Masse, wie das Alkalimetall verbraucht wird, bildet sich ein feiner farbloser Niederschlag von LiCl (bzw. KCl). Nach 2 h hat das eingesetzte Alkalimetall vollständig abreagiert. Die Aufarbeitung liefert 344 mg Triphenylarsol Ia (69%), bei der Umsetzung mit Kalium werden 370 mg (75%) Ia zurückerhalten.

2,5-Diphenylarsolylanion (III) durch Umsetzung von Ia mit Alkalimetall

Die Suspension von 0.53 g (1.5 mmol) Ia in 10 ml abs. Dimethoxyethan wird unter Reinstickstoff mit 4.5 mmol krustenfreien Kalium- bzw. Lithiumschneitzeln versetzt. Unter kräftigem Rühren erwärmt man auf 60°C; nachdem die blaugrüne Stufe des Radikalanions II erreicht ist (etwa 30 min), lässt man noch etwa 30 bis 45 min weiterreagieren, bis sich die tief violettrote Lösung des Anions III gebildet hat.

Umsetzung von 1-(p-Dimethylamino)-phenyl-2,5-diphenylarsol (IVl) mit 2 Moläquivalenten Lithium

(a) 333 mg (0.85 mmol) IVl werden, wie bei der Darstellung von III beschrieben, mit 2 Äquivalenten Lithium umgesetzt. Die Deuterolyse des Ansatzes mit D₂O liefert nach dem Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstandes in CHCl₃, Ausschütteln mit einigen ml halbkonz. Salzsäure und erneuter Extraktion der alkalisch gemachten wässrigen Phase mit Ether 60 mg (59%) *N,N*-Dimethylanilin (Identifizierung durch Vergleich mit authentischem Material).

(b) 510 mg (1.28 mmol) IVl werden wie oben beschrieben mit 2 Äquivalenten Lithium umgesetzt.

Nach der Umsetzung mit überschüssigem CH₃I wird hydrolysiert und mit Chloroform extrahiert. Aus der Chloroformlösung lassen sich 90 mg (58%) *N,N*-Dimethylanilin in HCl ausschütteln, als zweites Produkt isoliert man 240 mg (64%) 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVa.

Umsetzung des 2,5-Diphenylarsolylanions III mit Alkylhalogeniden zu 1-Alkyl-2,5-diphenylarsolen IV

Die Umsetzung von III mit Alkylhalogeniden und die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt wie bei der Umsetzung des Radikalanions II mit Alkylhalogeniden beschrieben.

1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa). Ansatzgrösse: 0.63 g (1.77 mmol) Ia, 160 mg Kalium; Umsetzung mit 0.55 g Methyljodid bei -15°C.

Ausb. 270 mg (52%), Schmp. 100–102°C (aus Methanol).

1-Ethyl-2,5-diphenylarsol (IVb). Ansatzgrösse: 0.50 g (1.40 mmol) Ia, 135 mg Kalium; Umsetzung mit 0.50 g Ethyljodid bei 0°C.

Ausb. 200 mg (46%), Schmp. 77.5–79.0°C (aus Methanol).

1-Benzyl-2,5-diphenylarsol (IVc). Ansatzgrösse: 1.57 g (4.42 mmol) Ia, 75 mg Lithium; Umsetzung mit 1.10 g Benzylchlorid bei Raumtemp., Ausb. 980 mg (63%), Schmp. 90–91°C (aus Ethanol).

1-Chlormethyl-2,5-diphenylarsol (IVd) und Di-(2,5-diphenylarsolyl)-methan (VIIId). Ansatzgrösse: 1.50 g (4.22 mmol) Ia, 70 mg Lithium; Umsetzung mit 0.75 g Methylchlorid bei 0°C.

Nach dem Auflösen des Rohproduktes in wenig Ether und vorsichtiger Zugabe

von Petrolether (50/70) kristallisieren 115 mg (12%) VIII_d, Schmp. 220–223°C (aus CCl₄/Ethanol). Aus der Mutterlauge lassen sich nach dem Einengen 380 mg (28%) IV_d isolieren, Schmp. 80–82°C (aus Ethanol).

Umsetzung von III mit Benzalchlorid zu XI

Ansatzgrösse: 1.20 g (3.37 mmol) Ia, 220 mg Kalium; das Benzalchlorid (1.10 g) wird bei –25°C zur Lösung von III zugetropft.

Nach dem Anreiben des Rohproduktes mit wenig Alkohol/CCl₄ und einigen Tropfen Dioxan fällt im Kühlschrank erst öliges Produkt aus, von dem die überstehende Lösung abgetrennt wird. Nach dem Einengen kristallisieren in der Kälte 370 mg (27%) gelbe Nadeln, Schmp. 92–94°C (aus Ethanol).

Gef.: C, 68.70; H, 4.60; Cl, 7.86. C₂₃H₁₈AsCl (404.8) ber.: C, 68.25; H, 4.48; Cl, 8.76%.

Diese Verbindung ist nicht identisch mit IV_f, Schmp. 107–109°C.

Umsetzung von III mit Benzalchlorid unter inverser Reaktionsführung

Ansatzgrösse: 1.00 g (2.85 mmol) Ia, 45 mg Lithium. Im Unterschied zu oben wird jetzt die rotviolette Reaktionslösung des 2,5-Diarsolylanions III durch eine Glasfritte in einen Tropftrichter überführt und anschliessend langsam (ca. 30 min) zu einem dreifachen Überschuss Benzalchlorid (1.40 g in 10 ml DME) bei Raumtemperatur unter guten Rühren zugetropft. Nach der Aufarbeitung wird ausschliesslich 1-Benzyl-2,5-diphenylarsol (IV_c) isoliert, Ausb. 450 mg (43%), Schmp. 90–91°C (aus Ethanol).

Dichlor-(2,5-diphenylarsolyl)-essigsäure (IV_g)

Ansatzgrösse: 1.50 g (4.23 mmol) Ia, 70 mg Lithium, Umsetzung mit 1.50 g Trichlornatriumacetat bei Raumtemperatur.

Nach dem Abziehen des Monoglymes aus dem Reaktionsgemisch nimmt man den Rückstand in Chloroform auf, säuert mit halbkonz. Salzsäure an und schüttelt mehrmals mit Wasser aus. Man destilliert das Lösungsmittel ab, digeriert den Rückstand mit Benzol und saugt ab.

Ausb. 555 mg (32%), IV_g, gelbe Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 170°C (Zers.).

Gef.: C, 53.19; H, 3.33; Cl, 16.22. C₁₈H₁₃AsCl₂O₂ (407.1) ber.: C, 53.10; H, 3.21; Cl, 17.41%.

Massenspektrum: *m/e* = 406 bzw. 408; rel. Int. 100% (Molekülpeak).

Durch Schütteln der Chloroformlösung der freien Säure mit Na₂CO₃-Lösung erhält man quantitativ das Natriumsalz. Schmp. 182–184°C (Zers.).

1-Methoxymethyl-2,5-diphenylarsol (IV_i)

Ansatzgrösse: 1.22 g (3.24 mmol) Ia, 280 mg Kalium; Umsetzung mit 0.50 g Chlormethylmethylether bei 0°C. Ausb. 700 mg (64%), Schmp. 82.5–84.5°C (aus Methanol), gelbe Nadeln.

Gef.: C, 66.25; H, 5.52. C₁₈H₁₇AsO (324.3) ber.: C, 66.68; H, 5.29%.

1-H-2,5-Diphenylarsol (IV_k), Umsetzung zum 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IV_a)

500 mg (1.4 mmol) Ia werden in Dimethoxyethan wie oben beschrieben in das 2,5-Diphenylarsolanion III überführt. Nach der Zugabe einer äquimolaren Menge *t*-Butylchlorid kristallisiert beim Versetzen mit wenig Wasser IV_k in feinen, langen

gelben Nadeln aus. Das 1-H-Arsol wurde nicht in Substanz isoliert; nach der Zugabe von Methyljodid und 12-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das 1-Methylarsol IVa in 59-proz. Ausb. erhalten. Bei der direkten Hydrolyse von III (ohne vorherige Zugabe von *t*-Butylchlorid) und anschliessendem Stehenlassen mit überschüssigem Methyljodid (14 h) wird IVa in 60-proz. Ausb. erhalten; 227 mg, Schmp. 101–102°C.

1-Methyl-2,5-diphenyl-arsolyradikalanion (XII)

Die Lösung von 0.45 g (1.5 mmol) 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVa in 10 ml abs. Dimethoxyethan oder Dioxan wird unter Reinststickstoff mit 2.0 mmol krustenf freien Kalium- oder Lithiumschnitzeln versetzt. Unter intensivem Rühren erwärmt man etwa 45 min auf 60°C, nach dieser Zeit hat sich unter fast völliger Auflösung des Alkalimetalls die tiefgrüne Lösung des Radikalanions XII gebildet.

Umsetzung von XII mit Alkylhalogeniden

Die exp. Durchführung erfolgt wie bei der Umsetzung von II mit Alkylhalogeniden beschrieben.

(a) *Umsetzung von XII mit Methyljodid.* Ansatzgrösse: 375 mg (1.27 mmol) IVa, 10 ml Lithium, Umsetzung mit Methyljodid (0.30 g) bei Raumtemperatur.

Ausb. IVa: 240 mg (64%), gelbe Kristalle, Schmp. 101–102°C (aus Ethanol).

(b) *Umsetzung von XII mit Trideuteromethyljodid.* Ansatzgrösse: 269 mg (0.92 mmol) IVa, 10 mg Lithium; Umsetzung mit 300 mg CD₃I bei Raumtemperatur. Man isoliert 147 mg eines Gemisches aus 1-Trideutero-2,5-diphenylarsol und 1-Methyl-2,5-diphenylarsol im Verhältnis 56 zu 44. Das Produktverhältnis wird aus dem Verhältnis der Molpeaks im Massenspektrum bestimmt.

Umsetzung von XII mit Benzylchlorid zu IVa und IVc

Ansatzgrösse: 295 mg (1.00 mmol) IVa, 50 mg Kalium; die Umsetzung mit 250 mg Benzylchlorid in 3 ml Dimethoxyethan erfolgt bei Raumtemperatur. Das ¹H-NMR-Spektrum des roten Reaktionsproduktes (205 mg) zeigt, dass 1-Methyl- und 1-Benzyl-2,5-diphenylarsol IVa und IVc im Verhältnis 1/2.5 gebildet wurden.

Ausb. IVc: 154 mg (42%).

Umsetzung von XII mit Methylenchlorid zu IVd und VIIIId

Ansatzgrösse: 240 mg (0.82 mmol) IVa, 10 mg Lithium; Umsetzung mit 250 mg Methylenchlorid in 5 ml Dimethoxyethan bei Raumtemp., die tiefgrüne Lösung wird nur langsam entfärbt. Aufarbeitung wie bei der Reaktion von II bzw. III mit Methylenchlorid beschrieben.

Ausb. Di-(2,5-diphenylarsoly)-methan (VIIIId) 35 mg (15%), Schmp. 221–225°C.

Ausb. 1-Chlormethyl-2,5-diphenylarsol (IVd) 150 mg (56%), Schmp. 82°C.

Umsetzung von 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa) mit 2 Moläquivalenten Alkalimetall zu XIII bzw. III

Wie bei der Darstellung von XII beschrieben werden 0.40 g (1.5 mmol) IVa in 10–15 ml abs. Dimethoxyethan mit 4 mmol Kalium- oder Lithiumschnitzeln etwa 90 min unter kräftigem Rühren auf 60°C erwärmt. Über die Stufe des grünen Radikalanions XII hat sich nach dieser Zeit die braunrote Lösung von XIII/III gebildet, das Alkalimetall ist weitgehend verbraucht. Die Umsetzung mit Alkylhalogeniden erfolgt wie bei der Darstellung der Arsole IV aus II bzw. III und Alkylhalogeniden.

Umsetzung von XIII/III mit Ethyliodid zu IVa und IVb

Ansatzgrösse: 243 mg (0.83 mmol) IVa, 16 mg Lithium; Umsetzung mit 300 mg Ethyliodid bei Raumtemperatur.

Ausb. 215 mg Gemisch 1-Methylarsol IVa/1-Ethylarsol IVb im Verhältnis 1/2 (¹H-NMR-spektroskop. Bestimmung).

Ausb. IVb: 146 mg (57%).

Umsetzung von XIII/III mit Benzylchlorid zu IVc

Ansatzgrösse 295 mg (1 mmol) IVa, 20 mg Lithium; Umsetzung mit 250 mg Benzylchlorid bei Raumtemp., Ausb. 81 mg (22%) IVc; 1-Methylarsol IVa wird nur noch in Spuren gefunden.

Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsol (Ia) mit Phenyllithium

300 mg (0.84 mmol) Ia werden in 5 ml abs. Dimethoxyethan unter Reinststickstoff gelöst und bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge Phenyllithiumlösung versetzt. Innerhalb von 5 min bildet sich eine intensiv blaugrüne Lösung. Nach Zugabe der doppelten molaren Menge CH₃I wird die hellgelbe Reaktionsmischung wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Ausb.: 47 mg (19%) 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa). Das Edukt Ia wird nicht mehr zurückerhalten.

Umsetzung von Ia mit Methyllithium

300 mg (0.84 mmol) Ia werden in 5 ml Dimethoxyethan gelöst und mit einer äquimolaren Menge Methyllithiumlösung versetzt. Nach wenigen min hat sich die Reaktionsmischung intensiv grün gefärbt. Nach der Umsetzung mit CH₃I werden 40 mg (16%) 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa) erhalten. Das Edukt Ia kann nicht mehr nachgewiesen werden.

Umsetzung von 1-Benzyl-2,5-diphenylarsol (IVc) mit t-Butyllithium

836 mg (1.04 mmol) IVc werden in 5 ml Dimethoxyethan gelöst und mit einer äquimolaren Menge t-BuLi umgesetzt. Die tiefgrüne Reaktionslösung reagiert mit überschüssigem CH₃I unter Entfärbung, man isoliert 60 mg (20%) 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa). Aus der Mutterlauge lassen sich noch 20 mg Edukt Ia isolieren.

Literatur

- 1 Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. 12/1; K. Sasse, Organische Phosphorverbindungen S. 25–31; Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1963; G. Märkl, H. Hauptmann und F. Lieb, Phosphorus, 4 (1974) 279.
- 2 R.C. Cookson in Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 4 (1966) 163–165; R.C. Cookson und F.G. Mann, J. Chem. Soc. (London), (1947) 618; (1949) 67; W.R. Cullen, D.S. Dawson, P.S. Dhaliwal und G.E. Styan, Chem. Ind., (1964) 502; W.R. Cullen, D.S. Dawson und G.E. Styan, Can. J. Chem., 43 (1965) 3392; G. Märkl und H. Hauptmann, Tetrahedron, 32 (1976) 2131.
- 3 G. Märkl und R. Potthast, Angew. Chem., 79 (1967) 58.
- 4 G. Märkl und H. Hauptmann, Tetrahedron Lett., (1968) 3257.
- 5 C.S. Palmer und R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 44 (1922) 1356.
- 6 K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber., 92 (1959) 1118; A. Tzschach und G. Pacholke, Chem. Ber., 97 (1964) 419.
- 7 G.O. Doack und L.D. Freedman, Synthesis, (1974) 328.
- 8 K. Issleib und A. Tzschach, Angew. Chem., 73 (1961) 26; A. Tzschach und W. Lange, Chem. Ber., 95

- (1962) 1360; Z. Anorg. Allgem. Chem., 330 (1964) 317; J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber., 100 (1967) 1230; A.M. Aguiar und T.G. Archibald, J. Org. Chem., 32 (1967) 2627; H. Schumann, T. Östermann und M. Schmidt, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 105; E. Müller, B. Teissier, H. Eggensperger, A. Riecker und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem., 705 (1967) 54; L. Sacconi, I. Bertini und F. Mani, Inorg. Chem., 7 (1968) 1417.
- 9 R. Potthast, Dissertation, Würzburg 1969.
 - 10 A.M. Aguiar, J. Beisler und A. Miller, J. Org. Chem., 27 (1962) 1001; D. Wittenberg und H. Gilman, *ibid.*, 23 (1958) 1063; W. Hewertson und H.R. Watson, J. Chem. Soc., (1962) 1490; W. Müller, Dissertation, Universität Tübingen 1957.
 - 11 K. Issleib und H.O. Fröhlich, Z. Naturforsch., B, 14 (1959) 1063; K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber., 92 (1959) 1118; K. Issleib und G. Thomas, Chem. Ber., 93 (1960) 803.
 - 12 A. Tschach und W. Lange, Z. Anorg. Allg. Chem., 330 (1964) 317.
 - 13 G. Märkl und H. Hauptmann, Angew. Chem., 84 (1972) 438.
 - 14 L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem., 646 (1961) 65; L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, Tetrahedron Lett., (1961) 161; L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler und A. Rapp, Tetrahedron Lett., (1963) 965; L. Horner, F. Schedlbauer und P. Beck, Tetrahedron Lett., (1964) 1421; L. Horner und H. Winkler, Tetrahedron Lett., (1964) 175, 455.
 - 15 L. Horner und J. Haufe, Chem. Ber., 101 (1968) 2903.
 - 16 Siehe Lit. 9; C. Thomson und D. Kilcast, Angew. Chem., 82 (1970) 325; E.H. Brayne und K.K. Joshi, Bull. Soc. Chim. Belg., 80 (1971) 651; F. Mathey, Tetrahedron Lett., (1976) 4155. F. Mathey, A. Mitschler und R. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 3537; F. Mathey, A. Mitschler und R. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 5748; F. Mathey, J. Organometal. Chem., 154 (1978) C13; G. De Lauzon, F. Mathey und M. Simalty, J. Organometal. Chem., 156 (1978) C33.
 - 17 G. Märkl und H. Hauptmann, Angew. Chem., 84 (1972) 438; J. Organometal. Chem., 248 (1983) 269.
 - 18 K. Issleib, Pure Appl. Chem., 9 (1964) 205.
 - 19 E.G. Janzen, J.B. Pickett und W.H. Atwell, J. Organometal. Chem., 10 (1967) P6; D.H. O'Brien und D.L. Breeden, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 3237.
 - 20 H. Sakurai, Y. Nakadaira und H. Tobita, Chem. Lett., (1982) 771.
 - 21 C. Charrier, H. Bonnard und F. Mathey, J. Organometal. Chem., 231 (1982) 361.
 - 22 A.S. Hay, J. Org. Chem., 25 (1960) 1275.
 - 23 C. Dufraisse und A. Deguesues, Bull. Soc. chim. France, 49 (1931) 1880.
 - 24 L.J. Smith und H.H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 1175.
 - 25 J. Robin, Ann. Chim., 16 (1931) 421.
 - 26 J.B. Armitage, E.R.H. Jones und M.C. Whiting, J. Chem. Soc., (London) (1951) 44.
 - 27 R.H. Bullard und J.B. Dickey, Organic Synthesis, Coll. Vol. 2, (1943) 494.