

METALLIERUNGS- UND SUBSTITUTIONS-REAKTIONEN AN DER λ^3 -As=C-N-STRUKTURGRUPPE DER 1H-1,3-BENZAZARSOLE

J. HEINICKE, A. PETRASCH und A. TZSCHACH *

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

(Eingegangen den 27. Juni 1983)

Summary

In contrast to arsabenzenes the π -excess aromatic 1H-1,3-benzazarsoles can be alkylated at the arsenic atom as well as lithiated in positions 1 or 2 without addition of $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$ and $t\text{-BuLi}$ to the $\text{As}=\text{C}(4p-2p)\pi$ bond. Alkylations and acylations of the ambident 1-lithio derivatives and substitution reactions of the 2-lithiobenzazarsole are described and the ^1H and ^{13}C NMR data of the compounds obtained are given.

Zusammenfassung

Als π -Überschussaromaten können 1H-1,3-Benzazarsole im Gegensatz zu Arsabenzolen sowohl am Arsenatom alkyliert als auch in den Positionen 1 und 2 ohne Addition des $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$ bzw. $t\text{-BuLi}$ an die $\text{As}=\text{C}(4p-2p)\pi$ -Bindung lithiiert werden. Alkylierungen und Acylierungen der ambidenten 1-Lithioderivate sowie Substitution des 2-Lithiobenzazarsoles werden beschrieben. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen sind angegeben.

Einleitung

Reaktionen von Phosphaalkenen [1] sowie Phospha- und Arsaaromaten [2–6] mit lithium- oder magnesiumorganischen Reagenzien verlaufen in der Regel unter Addition an die $\text{E}=\text{C}$ -Bindung. Metallierungen ohne Angriff auf diese Struktureinheit sind jedoch möglich, wenn hinreichend acide NH- [7] oder CH-Gruppen [8] im Molekül enthalten sind. Für 1H-1,3-Benzazarsole lassen sich beide Fälle durch unterschiedliche Substitution verifizieren.

Ergebnisse und Diskussion

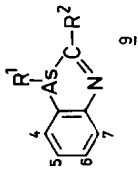
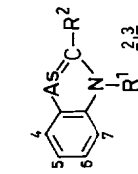
N-Unsubstituierte 1H-1,3-Benzazarsole **1a–1d** sind durch Umsetzung von *o*-Arsinoanilin mit Iminoesterhydrochloriden [9] oder Imidchloriden [10]

(Fortsetzung s. S. 261)

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER 1H-1,3-BENZAZARSOLE 2a-2f UND 3a SOWIE DER 3-ALKYL-1,3-BENZAZARSOLE 9a-9c (δ(HMDS) IN ppm ^a, (J(HH) in Hz ^b)

Verbindung	R ¹	R ²	H(4)	H(7)	H(5)	H(6)
3a ^c	Li	H: 10.01	8.04 (d, ³ J 7.6; d, ⁴ J ca. 1)	7.64 (d, ³ J 8.1; d, ⁴ J 1)	6.64 (dd, ³ J 7-8; d, ⁴ J 1)	6.68 (dd, ³ J 7-8; d, ⁴ J ca. 1.2)
2a	NMe ₃	H: 9.14	8.03 (d, ³ J ca. 8; d, ⁴ J ca. 1)		6.95 bis 7.35(m)	
2b	SiMe ₃	H: 9.77	8.12 (d, ³ J ca. 7.5; d, ⁴ J ca. 1.5)	7.74 (d, ³ J ca. 8; d, ⁴ J ca. 1)	7.05 (dd, ³ J 7-8; d, ⁴ J ca. 1)	7.25 (dd, ³ J 7-8; d, ⁴ J ca. 1.5)
2c	SiMe ₃	CMe ₃ : 1.38	8.00 (d, ³ J ca. 7)	7.43 (d, ³ J ca. 7.5)	6.98 (dd, ³ J 7-8)	7.25 (dd, ³ J 7-8)
2d	AsMe ₂	CMe ₃ : 1.38	7.88 (d, ³ J ca. 7; d, ⁴ J ca. 1.5)	7.54 (d, ³ J ca. 8; d, ⁴ J ca. 1)	6.97 (dd, ³ J 7-8)	7.15 (dd, ³ J 7-8)



2e	COCMe ₃ : 1.41	H: 9.96	7.97 (d, ³ J ca. 7.5; d, ⁴ J ca. 1.4)	8.31 (d, ³ J ca. 8) d, ⁴ J ca. 1)	7.12 (dd, ³ J 7-8)	7.32 (dd, ³ J 7-8)
2f	NMe: 3.74	SMe: 2.69	7.96 (d, ³ J ca. 7)		6.9 bis	7.4(m)
6b(P)	NMe: 3.70 (s)	SMe: 2.59 (d, ⁴ J(PH)2)	7.84 (m)		6.95 bis	7.30(m)
9a	CH ₃ : 0.79 CH ₂ : 1.1-1.6	H: 9.27	7.80 / (d, ³ J ca. 7/d, ³ J ca. 6.5)	7.57	7.32	/ 7.10
9b	CH ₃ : 0.90	Me: 2.50	7.67 / (d, ³ J ca. 7.5/d, ³ J ca. 7 d, ⁴ J 1.5/d, ⁴ J 1.5)	7.54	7.29	/ 7.08
9c	CH ₂ : 1.2-1.5 Me: 1.25	CM ₃ : 1.29	7.68 / (d, ³ J ca. 7.5/d, ³ J ca. 7; d, ⁴ J ca. 1.5/d, ⁴ J 1.5)	7.52	7.27	/ 7.12 (dd, ³ J 7-8/dd, ³ J 7-8; d, ⁴ J ca. 1.5/d, ⁴ J 1.5)

^a Die Proben wurden mit einem Spektrometer Varian HA 100 in CDCl₃ gegen HMDS_{int} gemessen, die Me₃Si-Verbindungen gegen H₂SO₄ ext., die an CDCl₃/HMDS geeicht wurde. ^b Die Kopplungskonstanten sind Näherungswerte, die im allgemeinen den Routinespektren entnommen wurden, jedoch eine Zuordnung der Signale ermöglichen. Die Signalzuordnung zu H(4) erfolgte bei **2** in Analogie zu den entsprechenden Phosphorverbindungen [8], vgl. auch **6b**, bei denen die PH-Kopplung eine eindeutige Zuordnung zulässt. ^c Aufnahme in THF/C₆D₆ an WP 200.

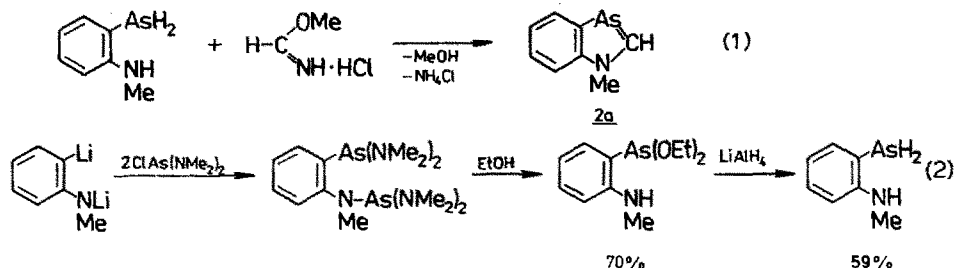
TABELLE 2

 ^{13}C -NMR-DATEN DER BENZAZARSOLANIONEN 3 UND 5 SOWIE DER BENZAZARSOLE 2 UND 9 (δ in ppm)^a

Verbin- dung	Lösungsmittel	R ¹	R ²	C(2)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
3a	THF C ₆ D ₆ THF	Li	H	182.77	129.95	(119.68/120.98)		116.30	(153.99/154.96)	
5	Toluol- <i>d</i> ₈	Me:	Li	274.63 ^b	124.15	115.84	118.46	103.88	(148.11/154.31)	
2a	CDCl ₃	Me:	H	176.57	130.06	118.86	123.46	113.10	(142.08/147.96)	
2b	CDCl ₃	SiMe ₃ :	H	180.19	131.02	119.62	123.85	116.78	(146.92/150.42)	
2c	CDCl ₃	C(O):	H	173.73	129.91	122.26	126.06	118.60	(143.00/145.71)	
		C:		42.59						
		Me ₃ :		28.61						
2f	CDCl ₃	Me:	SMe:	192.53	128.95	119.56	123.32	112.60	(144.97/146.40)	
9a	CDCl ₃	AsCH ₂ :	H	182.3		(125.4/126.8/129.2/130.0) ^c			159.6	140.3
		CH ₂ :		24.6/24.8						
		CH ₃ :		13.8						
9b	CDCl ₃	AsCH ₂ :	Me:	191.8		(123.4/125.3/128.7/129.7) ^c			159.6	141.7
		CH ₂ :		24.1/24.0						
		CH ₃ :		13.1						
9c	CDCl ₃	Me:	C(q):	202.72		(124.19/125.41/128.40/128.51) ^c			159.27	142.96
			Me ₃ :	29.45						

^a 3a wurde an einem Spektrometer Bruker HX 90 vermessen, die anderen Proben an einem WP 200. ^b δ (C(2)) der analogen Phosphorverbindung ist 247.64 ppm (¹J(PC) 108.9 Hz) [8]. ^c Eine eindeutige Zuordnung ist an Hand der bis jetzt vorliegenden Daten nicht möglich.

entsprechender Carbonsäuren gut zugänglich. Auf analogem Wege konnten wir jetzt nach Gl. 1 auch 1-Methyl-1,3-benzazarsol (**2a**) darstellen. Die Synthese des als

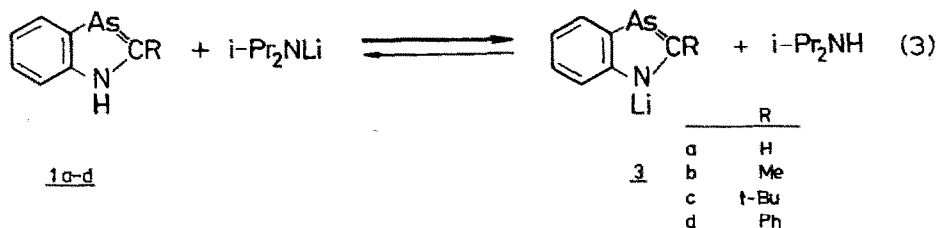


Ausgangsstoff benötigten *o*-Arsino-*N*-methylanilins gelingt nach einem mehrstufigen Verfahren entsprechend Gl. 2.

1-Methyl-1,3-benzazarsol (**2a**) ist eine destillierbare (Kp. 84–87°C/0.08 Torr), schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit. Die thermische Stabilität ist wesentlich höher als die der NH-Benzazarsole **1a–1c**, die bereits ab ca. 40°C Arsen abzuscheiden beginnen.

Metallierungsreaktionen

Die Metallierungsversuche an *N*-unsubstituierten Benzazarsole wurden, um Additionsreaktionen einzuschränken, mit dem sterisch anspruchsvollen Lithiumdiisopropylamid durchgeführt. Dieses Reagenz erwies sich auch in den Folgeuntersuchungen als das am besten geeignete Metallierungsmittel. Entsprechend Gl. 3 sind die 1-Lithio-1,3-benzazarsole (**3a–3d**) leicht und in hohen Ausbeuten zugänglich.

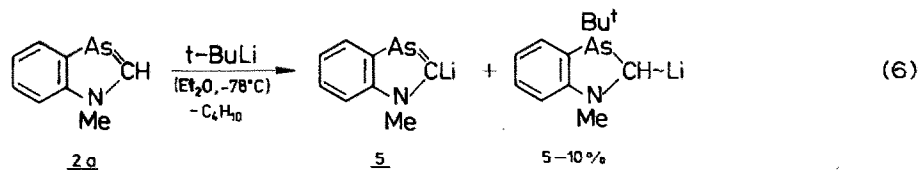
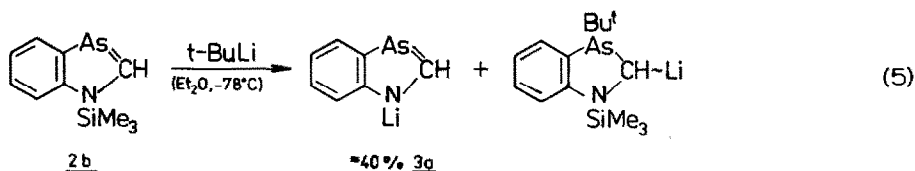
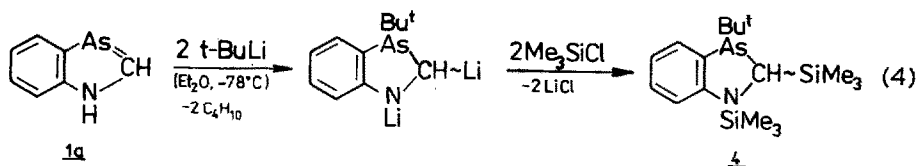


3a–3d sind in THF sehr gut, in Ether nur wenig lösliche, stark luftempfindliche Verbindungen. Für Alkylierungsreaktionen kann auf eine Isolierung und Reinigung verzichtet werden. Bei Verwendung für Acylierungsversuche muss jedoch das dabei störende Diisopropylamin beseitigt werden (siehe exp. Teil). Die nach Filtration und Vakuumbehandlung (0.1 Torr/20°C) resultierenden gelben bis orangen pulverförmigen 1-Lithio-1,3-benzazarsole enthalten näherungsweise ein Molekül Kristallether sowie geringe Mengen Diisopropylamin.

Die Struktur der 1-Lithio-1,3-benzazarsole wurde für **3a** ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht (Tab. 1 und 2). Dabei ist der Erhalt des delokalisierten π -Systems der Benzazarsole anhand des gegenüber **1a**, **2a** und **2b** kaum veränderten ¹³C-Verschiebungsmusters der Atome C(2) bis C(7) erkennbar. Eine Aussage über die Anordnung des Lithiums (N- oder As-Koordination oder allyl- bzw. sandwichartige Struktur) ist aus den spektroskopischen Daten sowie auch dem chemischen Verhalten nicht möglich.

Die Metallierung von **1a** mit *n*-Butyllithium in Ether bei -78°C und anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan liefert kein definiertes Produkt. Da aus **3a** und Me_3SiCl jedoch 86% 1-Trimethylsilyl-1,3-benzazarsol (**2b**) (vgl. Gl. 10) resultieren, ist die Bildung von **3a** aus **1a** und *n*-Butyllithium auszuschliessen. Die Metallierung von **1a** mit *t*-Butyllithium verläuft, auch bei einem Molverhältnis 1/1, gemäss Gl. 4 zu einem Dilithiumderivat, das mit Trimethylchlorsilan zu zwei Diastereomerenpaaren von **4** abreagiert.

Da bei Einwirkung von *t*-Butyllithium auf 1-Trimethylsilyl-1,3-benzazarsol (**2b**) nach Gl. 5 neben der Addition *N*-Si-Bindungsspaltung zu **3a** beobachtet wird, nehmen wir an, dass bei der Reaktion nach Gl. 4 die Anlagerung des *t*-BuLi den Primärschritt darstellt.



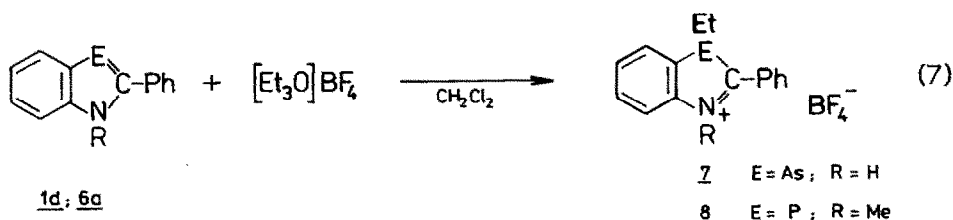
Ein Metall-Wasserstoff-Austausch mit *t*-Butyllithium wurde im Falle **2b** nicht beobachtet. Er gelingt aber bei dem *N*-methylierten 1-Methyl-1,3-benzazarsol **2a** gemäss Gl. 6. Diese von uns bereits an 1-Methyl-1,3-benzazaphosphol nachgewiesene Reaktionsweise [8] hängt nach unserer Auffassung damit zusammen, dass 1H-1,3-Benzazarsole und 1H-1,3-Benzazaphosphole wie die strukturverwandten Indole in die Klasse der π -Überschussaromaten einzuordnen sind und die relativ hohe Elektronendichte im Ring nucleophile Additionen erschwert. Unterstützt wird diese These durch das im Vergleich zu Phosphabenzolen (für 2,4,6-Triphenylphosphorin $E_{1/2\text{Red.}} -1.72\text{ V}$ [11]) negativere Reduktionspotential von 1-Methyl-1,3-benzazaphosphol (in 0.1 *M* $\text{Et}_4\text{NBr/DMF}$ $E_{\text{Red. (Pt)}} < -2.0\text{ V}$) und die Möglichkeit von Alkylierungen am Schweratom.

Substitutionsreaktionen

Während für 1-Mesityl-2,2-diphenyl-phosphaethylen kürzlich die Addition von Methylidid mitgeteilt wurde [1], weisen aromatische Phosphor- und Arsenheterocyclen am Schweratom in der Regel kaum basische oder nucleophile Eigenschaften auf und lassen sich weder protonieren noch alkylieren [6,7,11-13]. Da 1H-1,3-Benz-

azarsole nach den obigen Ausführungen relativ elektronenreiche Systeme darstellen, sollten sich die Chancen für electrophile Substitutionen verbessern.

Im Gegensatz zu 1H-1,3-Benzazaphospholen, die durch Methyljodid nicht angegriffen werden [7], reagiert 1H-1,3-Benzazarsole (**1a**) mit Methyljodid in Dioxan langsam unter Abscheidung eines rötlich-braunen Niederschlags. Im ¹H-NMR-Spektrum lässt sich die Bildung eines As-methylierten ($\delta(\text{As}^+\text{Me})$ 2.25 ppm), uneinheitlichen Materials nachweisen. Da in 2-Stellung unsubstituierte 3H-1,3-Benzazarsole zur Oligomerisation neigen, führten wir weitere Versuche mit 2-Phenyl-1,3-benzazarsole (**1d**) sowie auch mit 1-Methyl-2-phenyl-1,3-benzazaphosphol (**6a**) durch. Durch "Meerwein"-Salz* in Methylenchlorid werden beide Verbindungen nach Gl. 7 innerhalb einiger Stunden (**1d**) bzw. Tage (**6a**) am Arsen- bzw. Phosphoratom



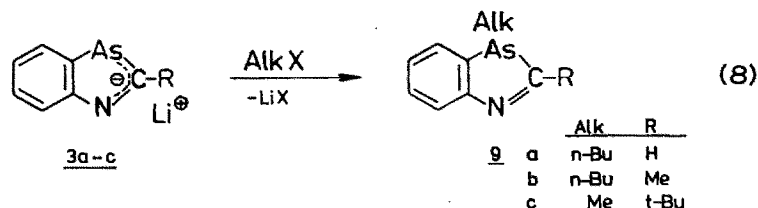
ethyliert. Wie zu erwarten, zeigen die UV-Spektren die Aufhebung des "arsa-" bzw. "phosphaaromatischen" Zustandes und die Bildung eines für planare *N*-Arylazomethine bzw. deren Ionen typischen Elektronenzustandes an (vgl. Diskussion in [9]) (**7** liegt in stark verdünnter methanolischer Lösung im Solvolysegleichgewicht überwiegend als freie Base vor.).

Eine Substitution am Stickstoff konnte nicht erreicht werden, auch nicht mit "harten Säuren" wie Acetylchlorid oder Trimethylchlorsilan und in Gegenwart von Triethylamin.

Andere Verhältnisse als bei den freien 1H-1,3-Benzazarsole sind für electrophile Substitutionen an den Benzazarsoleat-anionen (**3a-3d**) zu erwarten. Die Systeme weisen eine höhere Elektronendichte auf als **1** bzw. **2**, und sowohl Stickstoff als auch Arsen verfügen über ein freies Elektronenpaar.

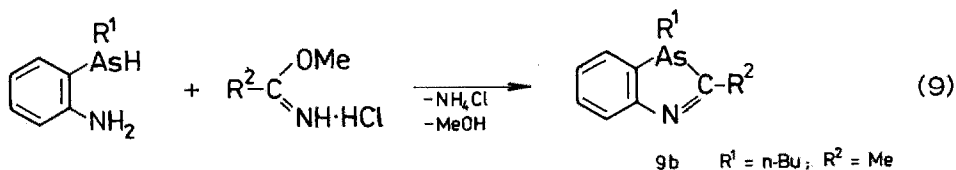
Die Experimente charakterisieren **3a-3d** als hochreaktive ambidente Nucleophile. Mit leicht polarisierbaren Elektrophilen wie Alkylhalogeniden tritt Reaktion am "weichen" Arsenatom nach Gl. 8 ein, mit "harten" Elektrophilen wie H⁺, Trimethylchlorsilan und einigen Säurechloriden, z.B. Pivaloylchlorid, erfolgt Substitution am Stickstoffatom gemäss Gl. 10.

Ein ähnliches, durch das HSAB-Prinzip kontrolliertes Verhalten wurde an den analogen Benzazaphospholanionen [7] sowie an 4-Hydroxyarsabenzen [14] beobachtet, während Diazaphosphole *N*-alkyliert werden [15,16].

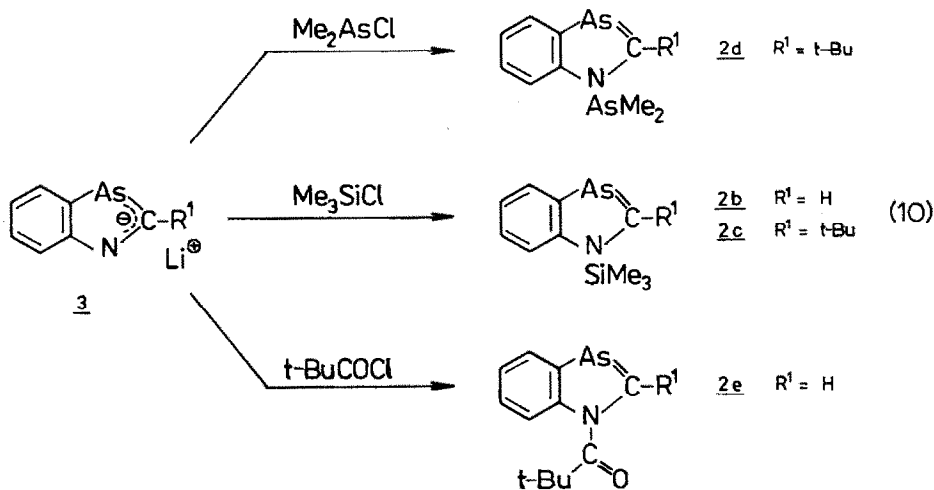


* = [(C₂H₅)₃O]BF₄.

Die durch Alkylierung von **3** erhaltenen 3-Alkyl-1,3-benzazarsole (**9**) sind nur mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten in 2-Stellung ($R = t\text{-Bu}, \text{Ph}$; vgl. auch [9]) stabil, andernfalls tritt Tri- oder Oligomerisation ein. 2-Methyl-3H-1,3-benzazarsole bleiben im Falle grösserer 3-Alkylreste, z.B. *n*-Butyl in **9b**, monomer, während 2-unsubstituierte 3H-Benzazarsole auch dann trimerisieren. Das aus **3a** und Methyljodid zu erwartende 3-Methyl-1,3-benzazarsole oligomerisiert so rasch, dass kein Monomeres mehr nachweisbar ist. Die Oligomerisationen sind die Ursache für die früher nicht gelungenen Synthesen von 3-Alkyl-1,3-benzazarsole aus *o*-Methylarsinoanilin und Form- bzw. Acetiminomethylester-hydrochlorid [9]. Unter Beachtung geeigneter 2-bzw. 3-Substituenten können entsprechend Gl. 9 stabile 3H-1,3-Benzazarsole präpariert werden, wie die unabhängige Synthese von **9b** demonstriert.

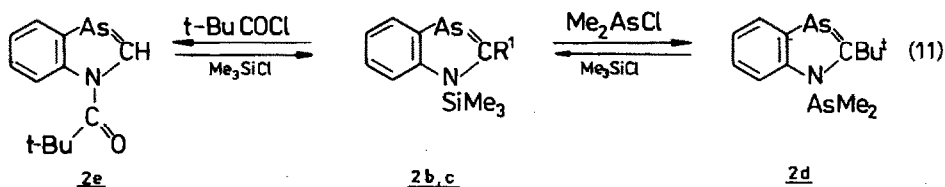


Die Umsetzung der 1-Lithio-1,3-benzazarsole **3a** und **3c** mit Trimethylchlorarsilan verläuft in guten Ausbeuten gemäss Gl. 10 zu den äusserst hydrolyseempfindlichen, jedoch thermisch überraschend stabilen Trimethylsilylderivaten **2b** und **2c**. Mit



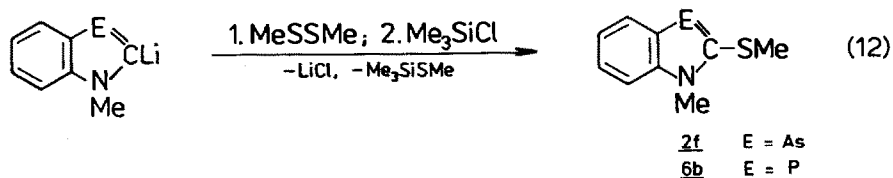
Dimethylchlorarsin findet, dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des rohen **2d** zufolge, ebenfalls zumindest bevorzugt *N*-Substitution statt. Die Produkte sind jedoch stärker verunreinigt und thermisch wenig stabil. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines **2d** ist entsprechend Gl. 11 nahezu quantitativ aus dem Trimethylsilylderivat **2c** und Dimethylchlorarsin erhältlich. Beim Destillationsversuch zersetzt sich das viskose rote Öl unter vorwiegender Rückbildung von **1c**.

Ein ähnliches Verhalten wie mit Kakodylchlorid registriert man gegenüber Pivaloylchlorid. Mit **3a** wird **2e** in geringerer Ausbeute (nach $^1\text{H-NMR}$ -Integralverhältnissen ca. 40% im Rohprodukt) erhalten. Durch Substitution der Me_3Si -Gruppe von **2b** ist es jedoch rein und in hoher Ausbeute zugänglich. Durch



den sperrigen Pivaloylrest wird **2e** stabilisiert und sogar destillierbar. Im Gegensatz dazu bildet Acetylchlorid sowohl mit **3a** oder **3d** als auch mit **2b** nur polymere Produkte.

In 2-Stellung speziell substituierte 1-Alkyl-1,3-benzazarsole lassen sich ausgehend von 2-Lithio-1-alkyl-1,3-benzazarsole-derivaten darstellen. Als erstes Beispiel ist in Gl. 12 die Synthese von 1-Methyl-2-methylthio-1,3-benzazarsole (**2f**) wiedergegeben. In gleicher Weise erhält man die analoge Phosphorverbindung **6b**. Weitere Untersuchungen zu dieser Problematik sind im Gange.



Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter trockenem Argon oder Stickstoff und in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der *N*-unsubstituierten 1H-1,3-Benzazarsole erfolgte wie früher beschrieben [9].

o-Methylamino-phenylarsonigsäurediethylester

34.9 g (0.081 mol) *o*-Bis(dimethylamino)arsino-*N*-bis(dimethylamino)arsino-*N*-methylanilin [17] werden mit 25 ml (0.4 mol) abs. Ethanol überschichtet. Bei vorsichtigem Durchschütteln setzt die exotherme Alkoholyse und Gasentwicklung ein. Nach Ende der Gasentwicklung wird noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, eventuell ausfallender Niederschlag abfiltriert und im Vakuum fraktioniert. Es resultieren 15.3 g (70% d.Th.) schwach gelbliches Öl vom Kp. 88–90°C/0.03 Torr. C₁₁H₁₈AsNO₂ (271.19) ber. As, 27.63%; gef. As, 28.2%.

o-Arsino-*N*-methylanilin

Zu einer Suspension von 2.2 g (56 mmol) LiAlH₄ in 30–50 ml Ether werden innerhalb einer Std. bei Raumtemperatur 15.2 g (56 mmol) *o*-Methylamino-phenylarsonigsäurediethylester in wenig Ether zugetropft. Dann wird 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen vorsichtig mit Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase viermal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Etherextrakte mit Natriumsulfat entfernt man den Ether und fraktioniert im Vakuum. Man erhält 6.0 g (58.4% d.Th.) farblose Flüssigkeit vom Kp. 52–53°C/0.07 Torr. C₇H₁₀AsN (183.09) ber. As, 40.92%; gef. As, 40.7%. ¹H-NMR; δ(HMDS) in ppm: 2.98(s) AsH₂; 3.66(s,br) NH; 2.68(s) NMe; Aryl-H: H(3) 7.29 (d ³J ca. 7 Hz, d ⁴J ca. 1.8

Hz); H(4) 6.49 (dd 3J 7–8 Hz, d 4J ca. 1 Hz); H(5) 7.11 (dd 3J 7–8 Hz, d 4J ca. 1.8 Hz); H(6) 6.43 (d 3J ca. 8 Hz, d 4J ca. 1 Hz).

1-Methyl-1,3-benzazarsol 2a

5.9 g (32.2 mmol) *o*-Arsino-*N*-methylanilin werden zu einer Lösung von 4.72 g (49 mmol) Formiminomethylester-hydrochlorid in abs. Methanol gegeben. Sofort fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur (nicht über 20°C, sonst zu starke Arsenabspaltung) wird im Vakuum Methanol entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Nach Filtration wird die Etherphase mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Vakuumdestillation liefert 3.2 g (52% d.Th.) **2a** als schwach gelbliches Öl vom Kp. 84–87°C/0.08 Torr. C₈H₈AsN (193.08) ber. As, 38.80%; gef. As, 39.2%. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 1 und 2. UV (MeOH); λ_{max} in nm (ε): Sh 325 (5800); 319 (5900); Sh 297 (2900); Sh 258 (5200); 235 (29200); (das Spektrum ähnelt sehr stark dem von **1a** [9]).

3-n-Butyl-2-methyl-1,3-benzazarsol (9b)

Eine Lösung von 1.05 g (9.6 mmol) Acetiminomethylester-hydrochlorid in ca. 30 ml abs. Methanol wird zu 2.1 g (9.33 mmol) *o*-*n*-Butylarsinoanilin gegeben. Nach Stehen über Nacht wird filtriert und destillativ aufgearbeitet. Es resultieren 1.1 g (47% d.Th.) **9b** vom Kp. 75–81°C/0.01 Torr. (Tab. 1 enthält die ¹H-NMR-Daten.)

Metallierung von 1a–1d mit Lithiumdiisopropylamid und Folgereaktionen

6.0 bis 40 mmol **1a–1d** werden in 10–50 ml abs. Ether gelöst und auf –78°C gekühlt. Eine äquivalente Menge Lithiumdiisopropylamid-Lösung wird unter kräftigem Rühren zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt 15 min. nach.

(a) *Isolierung.* Die Suspension wird filtriert, der Niederschlag mit wenig Ether gewaschen und bei ca. 1 Torr getrocknet. Es resultieren **3a–3d** in etwa 90%iger Ausbeute. Die Verbindungen fallen vorwiegend als Monoetherate an, die bis ca. 1/3 Monoaminat enthalten können.

(b) *Alkylierung.* Die obige Suspension wird auf –78°C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit dem Alkylhalogenid versetzt. Man rührt noch 2–3 Stdn. bei Raumtemperatur, filtriert nach Stehen über Nacht und arbeitet destillativ auf; Einzeldaten siehe Tab. 3.

(c) *Acylierung bzw. Umsetzung mit Elementchloriden.* Von der Suspension von **3a–3d** wird bei 1 Torr alles Flüchtige entfernt, der Rückstand in abs. THF aufgenommen und im Vakuum auf das halbe Volumen eingengt. (In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des so präparierten **3a** · xTHF ist praktisch kein Diisopropylamin mehr nachweisbar.) Die Lösung wird auf –78°C gekühlt und das Acyl- bzw. Elementchlorid zugetropft. Weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei (b); Einzeldaten siehe Tab. 3.

Metallierungen mit t-Butyllithium

1,2-Bis(trimethylsilyl)-3-t-butyl-dihydro-1,3-benzazarsol (4). Zu einer Lösung von 1.0 g (5.6 mmol) **1a** in 40 ml Ether werden bei –78°C 5.7 mmol t-BuLi (in Pentan) getropft. Man rührt 10 Min. bei –78°C nach und fügt bei ca. –70°C 1.0 ml Trimethylchlorsilan zu. Nach Stehen über Nacht wird filtriert und destillativ

aufgearbeitet. Es resultieren 0.8 g (37.5% bez. auf **1a**, 74% bez. auf t-BuLi) **4** vom Kp. 114–115°C/0.05 Torr als viskoses gelbliches Öl. C₁₇H₃₂AsNSi₂ (381.54) ber. As, 19.64%; gef. As, 19.9%. ¹H-NMR (in CDCl₃, WP 200) δ(TMS) in ppm, J(HH) in Hz); *E*-Form (65%): SiMe₃ 0.15/0.37; H(2) 4.14; CMe₃ 0.95; H(4) 7.33 (d ³J 7.2, d ⁴J ca. 1.3); H(5) 6.69 (dd ³J 7–8, d ⁴J ca. 0.9); H(6) 7.04 (dd ³J 7–8, d ⁴J ca. 1.4); H(7) 6.79 (d ³J 8.0); *Z*-Form (35%): SiMe₃ 0.02/0.34; H(2) 3.73; CMe₃ 0.99; H(4) 7.42 (d ³J 7.2, d ⁴J ca. 1.3); H(5) 6.68 (dd ³J 7–8, d ⁴J 0.8); H(6) 7.13 (dd ³J 7–8, d ⁴J ca. 1.4); H(7) 6.79 (d ³J 8.0). (Die *E*/*Z*-Zuordnung erfolgte in Analogie zu eindeutig zuzuordnenden Dihydrobenzoxarsolen bzw. -benzoxaphospholen anhand δ(H(2)); vgl. [6]).

1-Methyl-2-methylthio-1,3-benzazarsol (2f). 3.1 g (16.1 mmol) **2a** in 20 ml Ether werden bei –78°C tropfenweise mit der äquimolaren Menge t-BuLi in Pentan versetzt. Nach ca. 10 Min. beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen. Es wird 4 Std. bei –78 bis –60°C gerührt. (Zwecks Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums (bei –50°C, Tab. 2) wird ab –50°C im Feinvakuum Lösungsmittel und Isobutan abgezogen und der gelbe Feststoff in wenig kaltem (–50°C) THF bis zur Sättigung gelöst.) Bei –78°C werden 1.60 ml Dimethyldisulfid in 10 ml THF zugetropft. Unter Rühren lässt man auf –15°C erwärmen, kühlt wieder auf –78°C und gibt 3 ml Me₃SiCl zum Abfangen des Lithiummethylsulfids zu. Nach Stehen über Nacht wird filtriert und destillativ aufgearbeitet. Es resultieren 2.35 g (61%) gelbes viskoses Öl vom Kp. 115–120°C/0.05 Torr. Behandeln mit wenig Pentan gibt 1.3 g hellgelbe Kristalle vom Fp. 49–52°C. C₉H₁₀AsNS (239.17) ber. As, 31.32%; gef. As, 31.6%. UV (MeOH) λ_{max} 331 nm (ε = 4250); Sh 292 nm (3500); 255 nm (20060). NMR-Daten siehe Tab. 1 und 2.

1-Methyl-2-methylthio-1,3-benzazaphosphol (6b). 0.8 g 1-Methyl-1,3-benzazaphosphol [8] werden wie oben beschrieben in 1-Methyl-2-lithio-1,3-benzazaphosphol (³¹P-NMR in Et₂O/Toluol-d₈, –50°C: δ 108.89 ppm (br)) überführt und dann mit (MeS)₂ und Me₃SiCl umgesetzt. Es resultieren 0.7 g (67%) gelbes viskoses Öl vom Kp. 93–98°C/0.01 Torr. Behandlung mit kaltem Pentan gibt ein hellgelbes, feinkristallines Pulver vom Fp. 28–30°C. C₉H₁₀NPS (195.22) ber. P, 15.86%; gef. P, 15.72%. UV (MeOH) λ_{max} 319 nm (ε = 730); 250 nm (2360). ³¹P-NMR (CDCl₃, WP 200): δ 65.53 ppm. ¹H-NMR-Daten siehe Tab. 1.

Alkylierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat

3-Ethyl-2-phenyl-1,3-benzazarsolium-tetrafluoroborat (7). 0.50 g (1.96 mmol) **1d** werden in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und mit 0.45 g (2.37 mmol) [(C₂H₅)₃O]BF₄ versetzt. Nach Stehen über Nacht wird von der gelborangen Lösung das CH₂Cl₂ im Vakuum abgezogen. Zur Zerstörung überschüssigen [(C₂H₅)₃O]BF₄ gibt man 2 ml Methanol zu, entfernt die Hauptmenge wieder im Vakuum und fällt mit Ether 0.6 g (83% d.Th.) **7** als feine gelbe Kristalle vom Fp. 156–160°C (Zers.) aus. C₁₅H₁₅AsBF₄N (371.02) ber. As, 20.19%; N, 3.77%; gef. As, 20.85%; N, 3.55%. ¹H-NMR (CH₂Cl₂, HA 100): CH₂ 2q 2.36/2.40 ppm; CH₃ 1.12 ppm (t, 8 Hz); Aryl-H: 8.26 ppm (2H), 7.64–8.06 ppm. UV (MeOH): λ_{max1} 315 nm (8000) bei 3 × 10^{–4} M Lösung; 320 nm (7000) bei 3 × 10^{–3} M Lösung; λ_{max2} 245 nm (9400).

3-Ethyl-1-methyl-2-phenyl-1,3-benzazaphospholium-tetrafluoroborat (8). 0.65 g 1-Methyl-2-phenyl-1,3-benzazaphosphol [8] (2.89 mmol) werden in 5 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.55 g [(C₂H₅)₃O]BF₄ versetzt. Nach fünftägigem Stehen bei Raumtemperatur wird CH₂Cl₂ zum grössten Teil abgezogen und **8** mit Ether

TABELLE 3
EINZELDATEN DER N-SUBSTITUIERTEN 1H-1,3-BENZAZARSOLE 2b-2e UND DER 3-ALKYL-1,3-BENZAZARSOLE 9a-9c

Verbin- dung	Ausgangsverbindungen		Kp(°C/Torr)	Ausbeute (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (gef. As ber.(%))	Bemerkungen
	3 (mmol) (bzw. 2)	Acyl-/Alkyl- halogenid (mmol)					
2b	3a (42)	Me ₃ SiCl (60)	90-97/0.01	80-86	C ₁₀ H ₁₄ AsNSi (251.24)	30.20 29.82	
2c	3c (11)	Me ₃ SiCl (15)	106-108/0.01 (Fp.102-104)	84	C ₁₄ H ₂₂ AsNSi (307.35)	25.4 24.38	
2d	2c (2.0)	Me ₂ AsCl (3.0)	Zers. (vorwie- gend zu 1c)	ca. 90	C ₁₃ H ₁₉ As ₂ N (339.15)	43.5 44.18	
2e	3c (4.7) 2b (6.2)	Me ₂ AsCl (4.7) Me ₃ CCOCl (6.2)	103-108/0.04	50-60 ^a 62	C ₁₂ H ₁₄ AsNO (263.17)	28.7 28.47	
9a	3a (2.0) 3a (14)	Me ₃ CCOCl (2.6) n-BuBr (15)	80-82/0.01	ca. 40 ^a 55	C ₁₁ H ₁₄ AsN (235.16)	32.6 31.86	Trimerisiert rasch; nach 4 Monaten (20°C) MG _{kry.} 724 (Benzen) nach 4 Monaten (20°C) MG _{kry.} 266 (Benzen)
9b	3b (14)	n-BuBr (15)	88-89/0.01	73	C ₁₂ H ₁₆ AsN (249.16)	29.5 30.07	
9c	3c (8.5)	MeI (9.0)	90-93/0.1	62	C ₁₂ H ₁₆ AsN (249.16)	29.8 30.07	

^a Ausbeute im Rohprodukt wurde ¹H-NMR-spektroskopisch an Hand der Integralverhältnisse im C₆H₄- bzw. t-Butylbereich bestimmt.

ausgefällt. Es resultieren 0.60 g (61%) hellgelbe Kristalle, Fp. 150–158°C (Zers.). $C_{16}H_{17}BF_4P$ (341.10) ber. P, 9.08%; gef. P, 8.24%. 1H -NMR (CH_2Cl_2 , HA 100); in ppm: NMe 4.38 (d, 4.5 Hz); CH_2 2.33 (m, $^2J(PH)$ ca. 4 Hz, $^3J(HH)$ ca. 7.5 Hz); CH_3 0.98 (dt, $^3J(PH)$ 17 Hz, $^3J(HH)$ ca. 7.5 Hz). UV (MeOH) λ_{max} 351 nm; 249.5 nm (**8** ist durch etwas nicht umgesetztes $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ verunreinigt; dessen Zerstörung mit Methanol führt jedoch nur zu einem öligen **8**).

Umsetzung der 1-Trimethylsilyl-1,3-benzazarsole 2b und 2c mit Acyl- und Elementchloriden

2 bis 7 mmol **2b** bzw. **2c** werden in 2–5 ml abs. Ether gelöst und mit einem geringen Überschuss an Acyl- bzw. Elementchlorid versetzt. Man lässt einige Tage bei Raumtemperatur stehen und zieht im Feinvakuum (0.1–0.05 Torr) alle flüchtigen Bestandteile ab. **2e** kann unzersetzt destilliert werden. Einzeldaten siehe Tab. 3.

Dank

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren sind wir Herrn Doz.Dr. A. Zschunke und seinen Mitarbeitern zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 Th.A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 2037.
- 2 G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 59.
- 3 G. Märkl, C. Martin und W. Weber, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 1207.
- 4 A.J. Ashe und T.W. Smith, *Tetrahedron Letters*, (1977) 407.
- 5 B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey und A. Mitschler, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3252.
- 6 J. Heinicke und A. Tzschach, *Publ. in Vorber.*
- 7 K. Issleib und R. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 481 (1981) 22.
- 8 J. Heinicke und A. Tzschach, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 3643.
- 9 J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 1.
- 10 J. Heinicke, B. Raap und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 39.
- 11 G. Märkl, *Phosph. and Sulfur*, 3 (1977) 77.
- 12 K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 38 (1973) 1.
- 13 A.J. Ashe, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 153.
- 14 G. Märkl und J.B. Rampal, *Tetrahedron Letters*, (1976) 4143.
- 15 J.H. Weinmaier, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 113 (1978) 2278.
- 16 A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff, *Z. Naturforsch.*, 36b (1981) 1273.
- 17 J. Heinicke und A. Tzschach, *J. prakt. Chem.*, 325 (1983) 232.