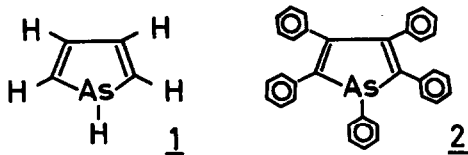


1.2.5-TRISUBSTITUIERTE ARSOLE

Gottfried Märkl und Hagen Hauptmann  
 Institut für Organische Chemie  
 der Universität Würzburg

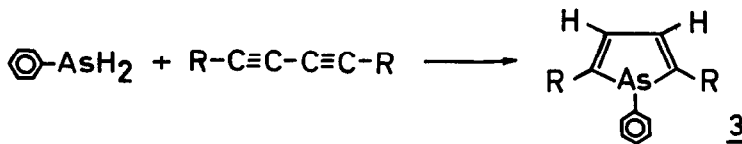
(Received in Germany 10 April 1968; received in UK for publication 22 April 1968)


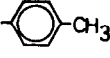


Das dem Pyrrol und Phosphol analoge Arsol 1 wurde bislang nur als Penta-phenylderivat 2 - durch Umsetzung von Tetraphenylbutadienyl-1.4-dilithium mit Phenylarsindichlorid - dargestellt [1].



Nach den von D.A.Brown [2] nach der L.C.A.O. M.O.Methode für das unsubstituierte Pyrrol, Phosphol und Arsol berechneten Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergien  $E = 9.84\beta$ ,  $8.68\beta$  bzw.  $8.86\beta$  und Konjugationsenergien von  $1.37\beta$ ,  $1.49\beta$  und  $1.45\beta$  sollten die Arsole den Pyrrolen vergleichbare aromatische Systeme darstellen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Cyclopentadiene mit den höheren Elementen der 5. Gruppe als Ringglied [3,4] versuchten wir die Synthese einfacher Arsole, die eine Aussage über die Bindungsverhältnisse und die Chemie dieses Ringsystems erwarten ließen.

Wir fanden, daß sich Phenylarsin in siedendem Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen n-Butyllithium in sehr guten Ausbeuten an Butadiene-1.3 zu den 1.2.5-trisubstituierten Arsolen 3 cycloaddiert (Tab.1):



Arsole $\mathfrak{z}$ R =	Fp [°C]	Ausb. [%]	UV-Spektrum <sup>x</sup> $\lambda_{\max}, \text{nm}$ (log $\epsilon$ )	NMR-Spektrum $\tau$ (in CDCl <sub>3</sub> )
	186.5- 187.5	83	368 (4.17); 232.5 (4.23); 208 (4.41)	17 H: 2.40-2.95 (m)
	179.0- 180.5	58	377 (4.30); 238 (4.34); 210 (4.51)	p-CH <sub>3</sub> : 7.73 (s); 15H: 2.43-2.99 (m)
	160.0- 161.0	83	375 (4.29); 238 (4.33); 210 (4.38)	15 H: 2.50-3.00 (m)
	203.5- 205.0	86	398 (3.95); 308 (3.54); 293 (3.61); 283 (3.59); 240 (4.24);	-- 217 (4.33)
-CH <sub>3</sub>	Kp <sub>0.5</sub> 81	33	263 (3.56); 207 <sup>xx</sup> (4.12)	-CH <sub>3</sub> : 8.01 (s); Arsol-H: 3.49 (s); Aryl-H: 2.6- 3.0 (m)

x) in Cyclohexan; xx) Schulter

TABELLE 1

Die zitronengelben, gut kristallisierenden arylsubstituierten Arsole zeigen in Lösung intensiv blaue bzw. grüne Fluoreszenz.

Die UV-Spektren von  $\mathfrak{z}$  weisen gegenüber den Phospholen eine durch die kleinen Unterschiede der Elektronegativitäten ( $\chi_{\text{P}} = 2.1; \chi_{\text{As}} = 2.0$  [5]) und der Kovalenzradien ( $r_{\text{P}} = 1.10 \text{ \AA}; r_{\text{As}} = 1.21 \text{ \AA}$  [6]) verursachte geringe bathochrome Verschiebung auf (z.B. 1.2.5-Triphenylphosphol  $\lambda_{\max}$  (in Cyclohexan): 362 nm (log $\epsilon$  4.22); 222 nm (4.32); 202 nm (4.39).

Abb.1 zeigt die NMR-Spektren von 1-Phenyl-2.5-dimethyl-arsol,-phosphol (-CH<sub>3</sub>: 8.02  $\tau$  (d);  $^3J_{\text{P-H}} = 10\text{Hz}$ ; -H: 3.61  $\tau$ ,  $^3J_{\text{P-H}} = 12.5\text{Hz}$  [3]) und -pyrrol (-CH<sub>3</sub>: 8.06  $\tau$  (s); Pyrrol-H: 4.21  $\tau$  (s); Aryl-H: 2.60-3.12  $\tau$  (m)). Gegenüber dem Phosphol erscheinen die Ring- und CH<sub>3</sub>-Protonen des Arsols als Singulett (I = 3/2), doch mit nahezu gleicher chemischer Verschiebung und damit vergleichbarer  $\pi$ -Elektronendichteverteilung.

Entsprechend der Reaktivitätsabstufung einfacher Arsine gegenüber Phosphinen ist die Reaktivität des Heteroatoms auch in den Arsolen gegenüber den Phospholen stark abgeschwächt. Bei der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Aceton bilden sich die Oxide in nur mäßigen Ausbeuten, z.B. 1.2.5-Triphenylarsoloxid, Fp 226-227°C, Ausb. 31%,  $\lambda_{\max}$  392 nm (log $\epsilon$  4.20); 221 nm (log $\epsilon$  4.26) in Äthanol. Sulfide und Quartärsalze waren bislang überhaupt nicht zu erhalten.

Diensynthesen mit Acetylendicarbonsäureester - untersucht wurde das 1.2.5-Triphenyl- und das 1-Phenyl-2.5-dimethyl-arsol - liefern die 3.6-disubstituierten Phtalsäureester als Spaltprodukte der Diels Alder Addukte 4a. Das Tetracyanäthylenaddukt 4b, farblose Nadeln, Fp 157°C, ist stabil, sein NMR-Spektrum (-CH<sub>3</sub>: 8.12  $\tau$  (s); olefin.H: 6.27  $\tau$  (s); Aryl-H: 2.46-2.81  $\tau$  (m)) scheidet die neben 4b mögliche Cyclobutanstruktur aus.

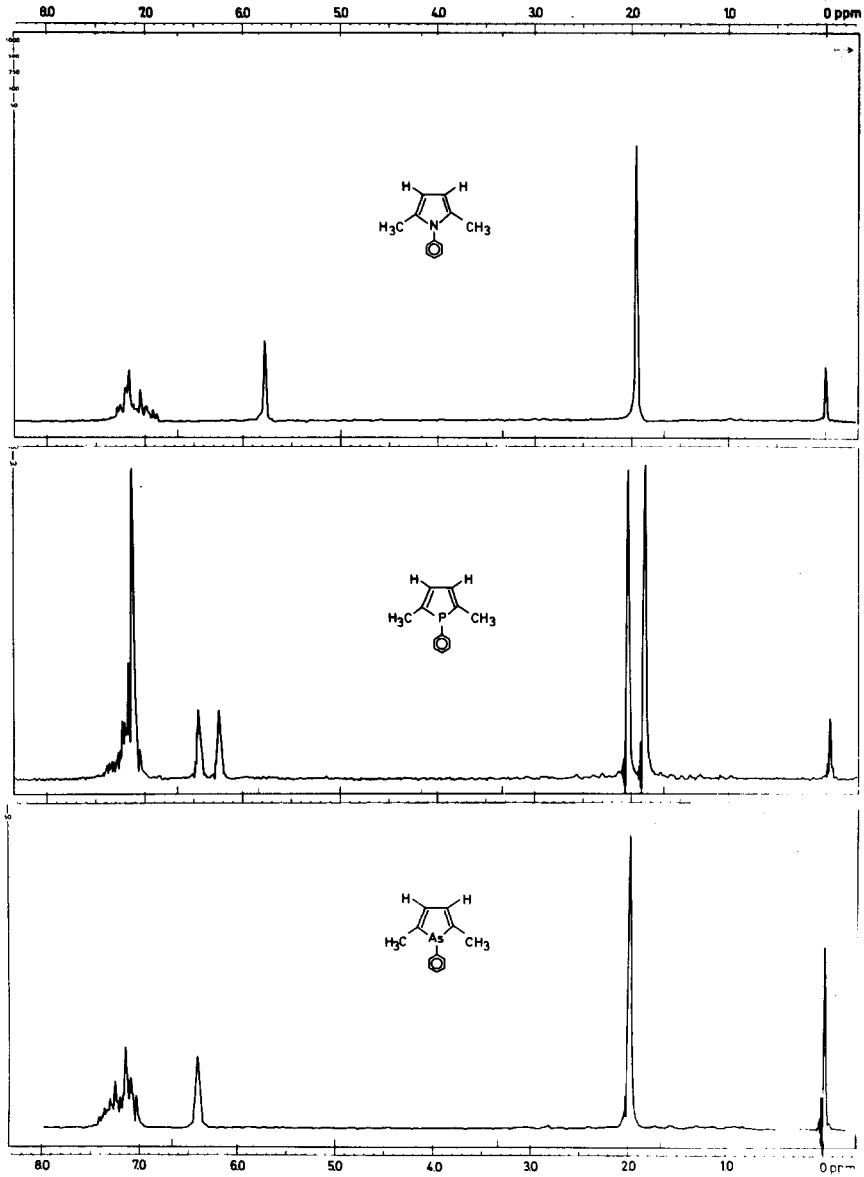
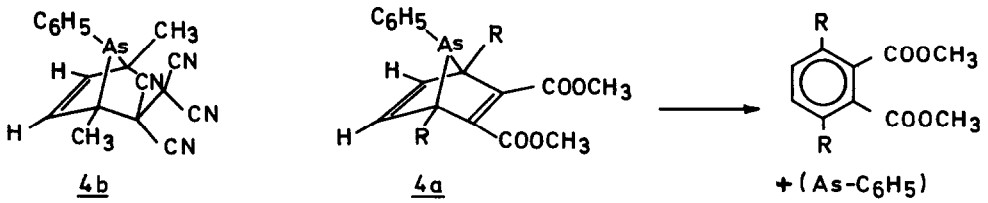
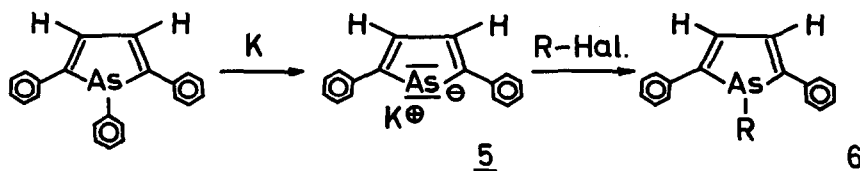


ABBILDUNG 1



Interessant und präparativ wertvoll ist die Alkalimetallspaltung der Arsole. 1.2.5-Triphenylarsol bildet bei der Einwirkung von metallischem Kalium in siedendem Äthylenglykoldimethyläther 2.5-Diphenylarsol-Kalium:



5 ist ähnlich dem Pyrrol-Kalium der nucleophilen Substitution mit Alkylhalogeniden zu den am Arsen alkylsubstituierten Arsolen 6 (Tab.2) zugänglich [7]:

Arsole 6 R =	Fp [°C]	Ausb. [%]	UV-Spektrum <sup>x</sup> λ <sub>max</sub> , nm(log )	NMR-Spektrum τ (in CDCl <sub>3</sub> )
-CH <sub>3</sub>	100.0- 101.5	52	367.5 (4.27); 227 <sup>xx</sup> (4.15); 2.18 (4.16)	-CH <sub>3</sub> : 8.74 (s); 12H <sup>β</sup> : 2.39-2.92 (m)
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	77.5- 79.0	43	367 (4.28); 228 (4.22)	-CH <sub>3</sub> : 9.12 (t); -CH <sub>2</sub> -: (q); Aryl-H: 2.32-2.88 (m)
-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	82.5- 84.5	33	368 (4.33); 225 (4.22)	-OCH <sub>3</sub> : 6.69 (s); -OCH <sub>2</sub> -: 5.81 (s); Aryl <sup>β</sup> -H: 2.35-2.90 (m)

x) in Cyclohexan; xx) Schulter

TABELLE 2

Ausgehend von dem einfach zugänglichen Phenylarsin lassen sich somit auch am Arsen alkylsubstituierte Arsole, auch solche mit funktionellen Gruppen am Alkylrest, darstellen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.U. Matternas u. D.S. Lehman, J. Amer. chem. Soc. 82, 5099 (1960).  
E.H. Braye, W. Hübel u. I. Caplier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961).
- [2] D.A. Brown, J. chem. Soc. [London] 1962, 929.
- [3] G. Märkl u. R. Potthast, Tetrahedron Letters 1968, 1755.
- [4] G. Märkl u. R. Potthast, Angew. Chem. 79, 58 (1967).
- [5] W. Gordy u. W. J. Orville-Thomas, J. chem. Physics 24, 439 (1956).
- [6] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, Kap. 3.
- [7] Über Umsetzungen mit 1.2.5-Triphenylphosphol-Kalium (Teil der Dissertation R. Potthast) wird gesondert berichtet.