

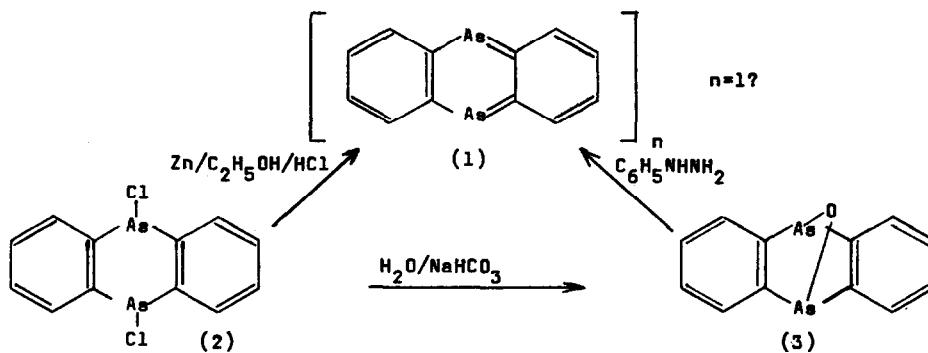
ARSANTHREN (9,10-DIARSAANTHRACEN)

H. Vermeer und F. Bickelhaupt

Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit, Amsterdam-Z.,
Niederlande.

(Received in Germany 26 January 1970; received in UK for publication 9 February 1970)

Vor beinahe fünfzig Jahren synthetisierte Kalb das sogenannte Arsanthren (1)¹, und zwar aus 9,10-Dichlor-9,10-dihydroarsanthren (2) durch Reduktion mit Zink in alkoholischer Salzsäure sowie über das Arsanthren-9,10-endoxid (3)^{2,3} durch Erhitzen mit Phenylhydrazin.



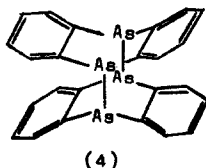
Falls der durch keinerlei physikalische Daten gestützte Strukturvorschlag Kalbs für (1) zuträfe (d.h. $n=1$), wäre es der erste Vertreter der Verbindungen des dreiwertigen, px -hybridisierten Arsens, die in jüngster Zeit zunehmendes Interesse finden^{4,5}. Da die Eigenschaften von (1) stark von denen der bekannten tricyclischen heteroaromatischen Phosphor⁶ und Arsenverbindungen⁵ abweichen, war eine Nachprüfung seiner Struktur erforderlich.

Wir haben daher die Darstellung von (1) nach beiden Methoden nachgearbeitet und erhielten das goldgelbe, metallisch glänzende Produkt von Kalb (nach Vakuumsublimation bei 220°C: $F_p=359-361^\circ$; ca. 80% Ausbeute)². Die außerordentlich schlechte Löslichkeit von (1) machte eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung unmöglich und erschwerte die spektroskopische und chemische Untersuchung. Das bandenarme IR-Spektrum (KBr) deutete auf eine sehr einfache, symmetrische Struktur. Das UV-Spektrum zeigte Maxima bei 229, 278 und 328 nm ($\epsilon_{328}=4300$), was die vorgeschlagene aromatische Struktur¹ sehr unwehr-

scheinlich macht; dagegen findet die Absorption bei 328 nm eine Analogie bei Arsenobenzol (Hexaphenylcyclohexarsin)⁷ und kann als Hinweis auf die Anwesenheit von As-As-Bindungen gedeutet werden. Das Massenspektrum von (1) zeigte als Molekülion $C_{24}H_{16}As_4^+$ ($m/e=604$, 8%); weitere Massenlinien lagen bei $m/e=302$ (13%), 227 (100%), 152 (27%) und 151 (16%)⁸. Unter den Bedingungen der Massenspektrometrie kommt (1) demnach als Dimer vor.

Das UV-Spektrum von (1) verschwand bei Zutritt von Luft. Dabei bildete sich quantitativ ein Niederschlag von Arsanthreensäure^{2,9}, die auch bei der Oxidation von (1) mit Wasserstoffperoxid in Natronlauge entstand (95% Ausbeute).

Diese Befunde schließen eindeutig die monomere, aromatische Struktur für (1) aus. Sie sind in Einklang mit einer dimeren Struktur (4) von der Art des Anthracen-Photodimeren¹⁰.



LITERATUR

- [1] L. Kalb, Liebigs Ann. Chem. **423**, 39 (1921).
- [2] Die Elementaranalyse war mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang.
- [3] Eine Molekulargewichtsbestimmung in Toluol bestätigte die monomere Struktur von (3)¹.
- [4] G. Märkl u. F. Lieb, Tetrahedron Letters **1967**, 3489.
- [5] P. Jutzi u. K. Deuchert, Angew. Chem. **81**, 1051 (1969).
H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. **81**, 1052 (1969).
- [6] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. **79**, 533 (1967); **80**, 912 (1968).
- [7] G.M. Badger, R.J. Drewer u. G.E. Lewis, Aust. J. Chem. **16**, 285 (1963).
- [8] Wir danken Varian MAT GmbH, Bremen, für die Aufnahme des Massenspektrums.
- [9] H. Wieland u. W. Rheinheimer, Liebigs Ann. Chem. **423**, 1 (1921).
- [10] F.D. Greene, S.L. Misrock u. J.R. Wolfe, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3852 (1955).

Die Untersuchungen wurden ausgeführt unter den Auspizien der Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (S.O.N.) mit Unterstützung der Niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (Z.W.O.).