

Arsenic Heterocycles

Electronic version of the monograph *Arsenheterocyclen* by Alfred Tzschach and Joachim Heinicke, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978

(223 pages including 918 References, 342 Schemes, 152 Figures of 263 numbered ring compounds, 7 Tables and 6 further Figures)

Foreword in English, Ring / Formula Index, and Supplement, listing more recent reviews concerning or including the chemistry of arsenic heterocycles, added by J. Heinicke

Greifswald, 29. 09. 2017

Prof. em. Dr. Joachim W. Heinicke

Emeritus Anorganische Chemie

Institut fuer Biochemie, Ernst-Moritz-Arndt-Universitaet Greifswald

17487 Greifswald (Germany)

Email: heinicke@uni-greifswald.de

<https://biochemie.uni-greifswald.de/institut-und-struktur/forschung/forschung-in-den-arbeitskreisen/ordner-aks-lehrstuehle/anorganische-chemie/>

Foreword

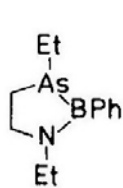
Arsenic compounds belong to the earliest studied organometallic compounds and their investigation experienced a glory period in the first decades after the discovery of the trypanocidal activity of Salvarsan (prepared by A. Berthelm) by Paul Ehrlich in 1910. First arsenic heterocycles appeared after 1915 and attracted interest by a variety of biocidal properties. The medicinal use of Penicillin and further antibiotics and the high toxicity of many arsenic compounds, particularly of some degradation products (Me_2As^+ salts, arsenic etc.), led to diminished research activities in this field for several years. With the development of modern synthetic concepts, studies of reaction mechanisms, structural studies by spectroscopic methods, search for analogies and differences of comparable compounds of related elements and diagonal-related compounds, e.g. the heavier pnictogens or P and C, the interest in the chemistry of arsenic heterocycles increased again. This occurred often parallel or in interaction with related research in the chemistry of phosphorus or the higher congeners of arsenic, antimony and bismuth. Of particular interest was the discovery of electronically stabilized compounds with (p-p) π double bond between carbon and a heavier pnictogen atom, for arsenic heterocycles first realized in 1969 for arsanthracene (Jutzi / Deuchert and Vermeer / Bickelhaupt), followed by arsabenzene (Ashe Jr. III, 1971) and 1,2,3-diazarsoles Maerkl (1973). PhD research of myself and others on five- and six-membered saturated and in part unsaturated As,N and As,O-heterocycles in the group of Prof. Dr. Alfred Tzschach and the groundbreaking work on As=C heterocycles in the aforementioned groups prompted us to review the literature on arsenic heterocycles. The literature search (via Chemical Abstracts and in part Chemisches Zentralblatt) for the monograph *Arsenheterocyclen*, finally published in 1978, covered reviews, original papers and in part patent reports until the end of 1976. A supplementary personal account on As=C-X and P=C-X heterocycles, studied after the work on the monograph, was published in 1994 in the journal *Trends of Organometallic Chemistry*. Since both reviews are not easily accessible and not (the latter) or so far not correctly (*Arsenheterocyclen*) referred to by

literature search tools for chemistry (including Scifinder), the reviews were digitalized (*Arsenheterocyclen* with few corrections, indicated by smaller letters), put into the archive and published on the WEB-page of the library of the Ernst-Moritz-Arndt-Universitaet Greifswald. I thank in this place Thieme Publishers (*Arsenheterocyclen*) and Research Trends (P) Ltd for the allowance and our library for putting the reviews into the archive and offer online accessibility. I am well aware that there exist several other monographs, books or reviews on the earlier work on arsenic heterocycles (see references 1-17 in the monograph), but these are in part similarly difficult to receive and almost all of them are electronically not available. This holds also for a chapter on syntheses and conversions, of arsenic compounds, including arsenic heterocycles, published in the same year as the monograph and thus not yet cited there (S. Samaan, *Methoden zur Herstellung und Umwandlung von organischen Arsenverbindungen*, in; *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. 13/8, Thieme, Stuttgart 1978, pp. 33-44). Newer reviews, published after 1980, refer the chemistry of arsenic heterocycles usually as part of the heavier pnictogens (P to Bi or As to Bi) or together with common organic heterocycles in various chapters, organized according to ring size, numbers of heteroatoms etc. This may be helpful to find out similarities and distinct properties and reactivity of related heterocyclic systems but requires much more time to get an overview on the whole field of organo-arsenic chemistry. The compact presentation of only arsenic heterocycles in the monograph "Arsenheterocyclen" with 918 references may be useful to rapidly get an overview on these heterocycles published until 1976. For readers without knowledge of the German language the monograph may also be useful by the large number of illustrations (342 reaction schemes, 152 separate presentations of the 263 numbered ring compounds, referred to in the text, 7 tables and 6 further figures). To facilitate the overview in the above monograph a Ring Formula Index with page numbers of the respective heterocycles is added after the foreword.

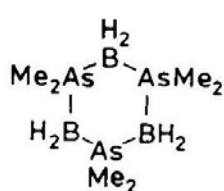
To facilitate the search for more recent research results and trends on organoarsenic heterocycles by interested readers I added behind the digitalized monograph a Supplement, listing up selected newer reviews concerning or including this topic. The largest coverage is provided by the three editions of *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (1984, 1996 and 2006), which give an excellent overview on the work in this field. A smaller collection of reviews including arsenic heterocycles is found in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Some other reviews concern certain types of heterocycles including arsenic.

Current research concerns e.g. endeavors for new types of neutral, cationic or anionic cyclodelocalized As-heterocycles with formal As=C or As=N bonds, search for novel (anellated) arsole-type heterocyclic systems with low HOMO-LUMO gap for new electronic materials, studies of As(III)-heterocycles with larger and less basic donor sites compared to the P-counterparts for use as tailored ligands in selected transition metal-catalyzed organic reactions, search for new synthetic methods to access arsenic heterocycles, e.g. generation and cycloadditions of arsinidenes to suitable (di)(hetero)dienes. Some recent papers illustrating these trends are also added to the supplement.

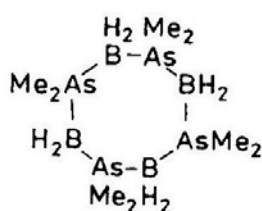
Ring / Formula Index (with page numbers)



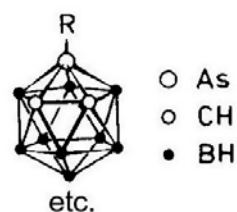
(p. 23)



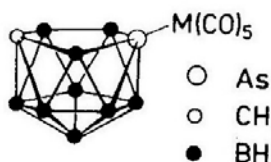
(p. 24)



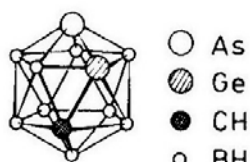
(p. 24)



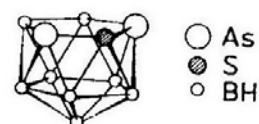
(p.25)



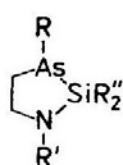
(etc. p. 26)



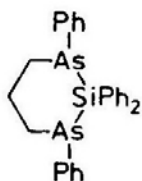
(etc. p. 27)



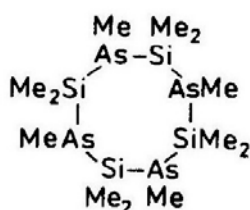
(etc. p. 27)



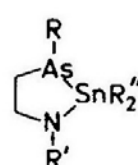
(p. 28)



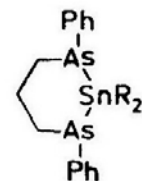
(p. 28)



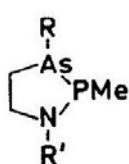
(p. 28)



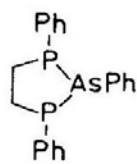
(p.29)



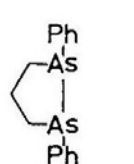
(p.29)



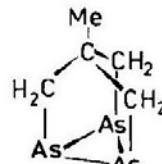
(p.29)



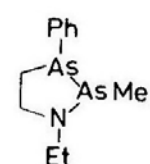
(p. 30)



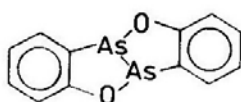
(p. 30, 31)



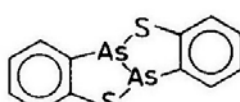
(p. 31)



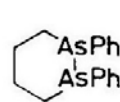
(p. 32)



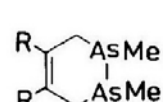
(p. 32)



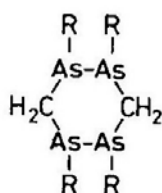
(p. 32)



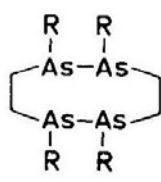
(p. 33)



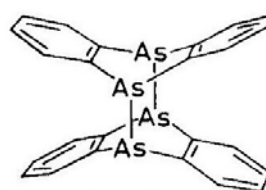
(p. 33)



(p. 33)



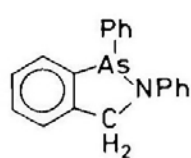
(p. 33)



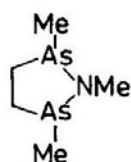
(p. 34)

(RAs)_n
(n = 4-6)
and cleav.
reactions

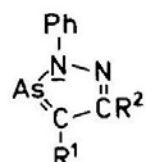
(p. 34-40)



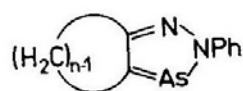
(p. 40)



(p. 40)



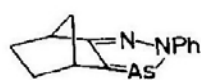
(p. 41)



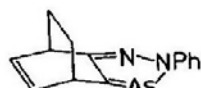
(p. 41)

steroid-anellated
1,2,3-diazarsoles

(p. 41)



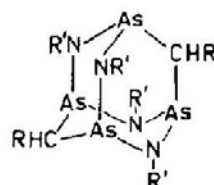
(p. 41)



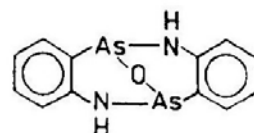
(p. 41)



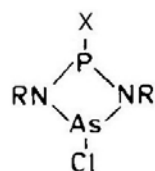
(p. 42)



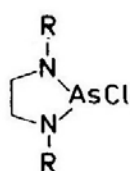
(p. 42)



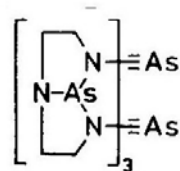
(p. 42)



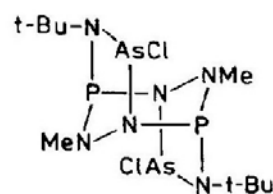
(p. 43)



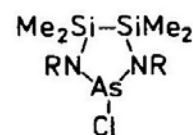
(p.43, 44)



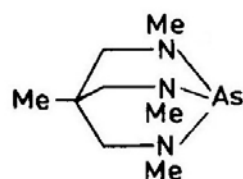
(p. 44)



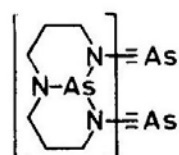
(p. 44)



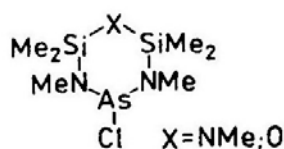
(p. 45)



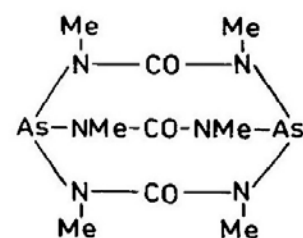
(p. 45)



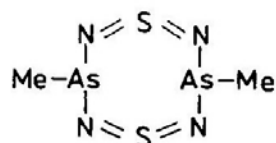
(p. 45)



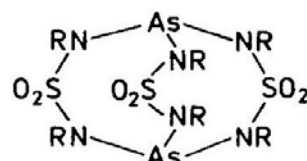
(p. 46)



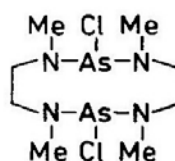
(p. 46)



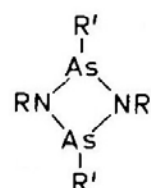
(p. 47)



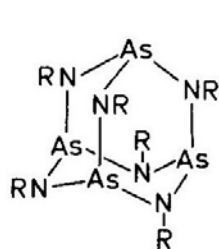
(p. 47)



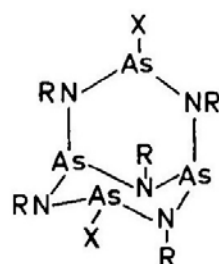
(p. 47)



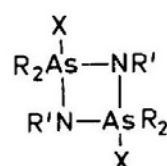
(p. 48-50)



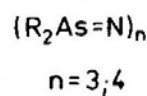
(p. 49)



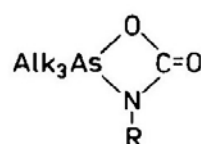
(p. 49)



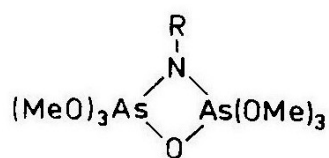
(p. 51)



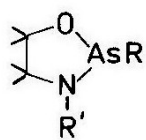
(p. 51)



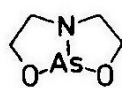
(p. 52)



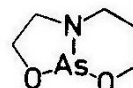
(p. 53)



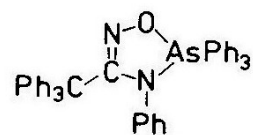
(p. 53)



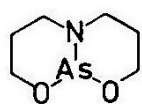
(p. 54)



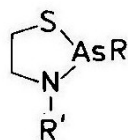
(p. 54)



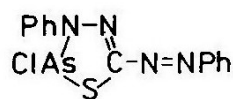
(p. 54)



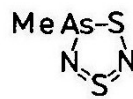
(p. 55)



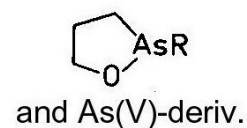
(p. 55, 56)



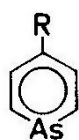
(p. 56)



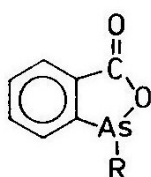
(p. 56)



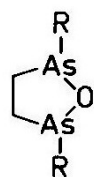
(p. 57, 58)



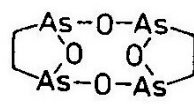
(p. 59)



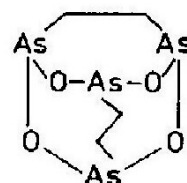
(p. 59, 60)



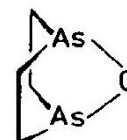
(p. 60)



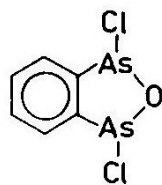
(p. 60)



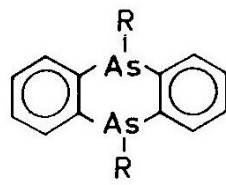
(p. 60)



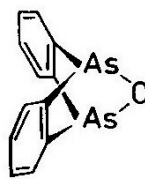
(p. 61)



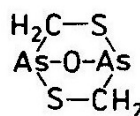
(p. 61)



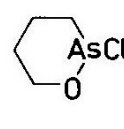
(p. 62, 147-151)



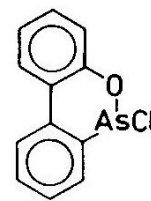
(p. 62)



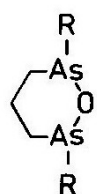
(p. 62)



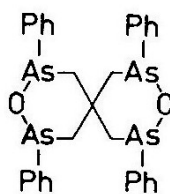
(p. 63)



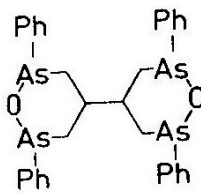
(p. 63)



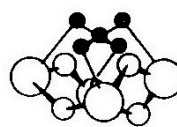
(p. 63)



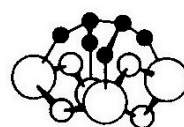
(p. 64)



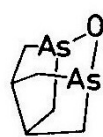
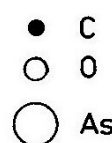
(p. 64)



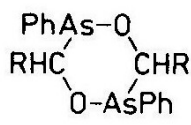
(p. 64)



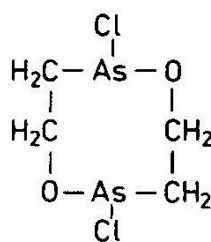
(p. 64)



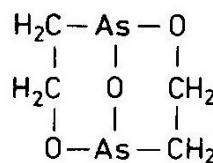
(p. 64)



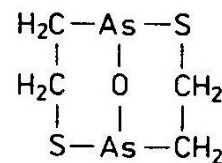
(p. 65)



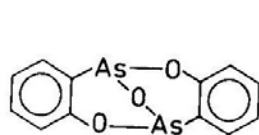
(p. 65)



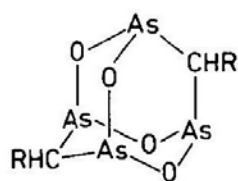
(p. 65)



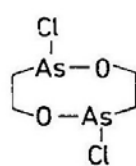
(p. 65)



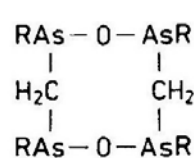
(p. 65)



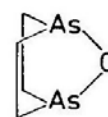
(p. 66)



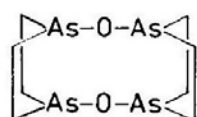
(p. 66)



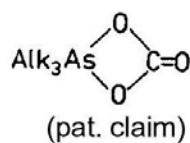
(p. 66)



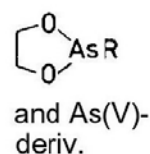
(p. 67)



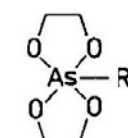
(p. 67)



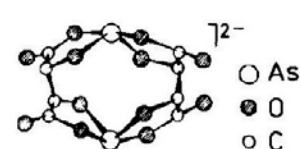
(p. 67)



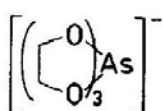
(p. 67-71)



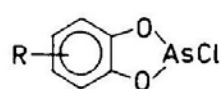
(p. 71-74)



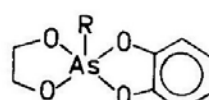
(p. 72)



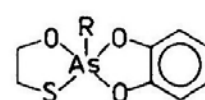
(p. 72)



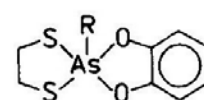
(p. 75-76)



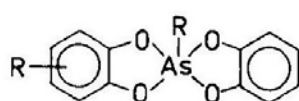
(p. 76)



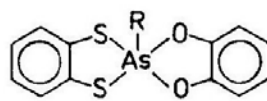
(p. 77)



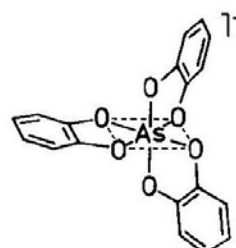
(p. 77)



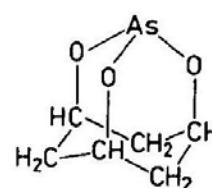
(p. 77)



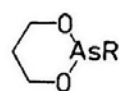
(p. 77)



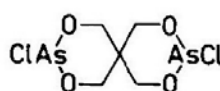
(p. 77)



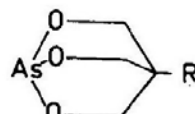
(p. 81)



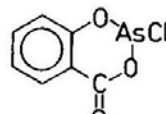
(p. 78, 79)



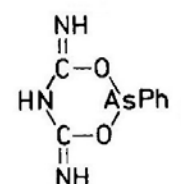
(p. 79)



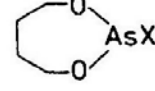
(p. 79, 80)



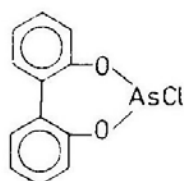
(p. 81)



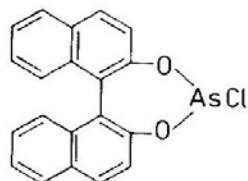
(p. 81)



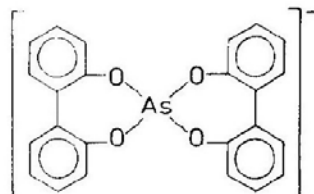
(p. 81)



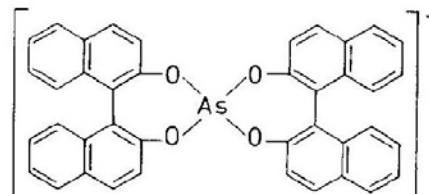
(p. 82)



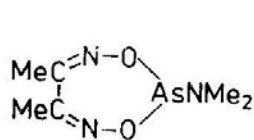
(p. 82)



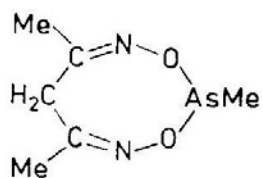
(p. 82)



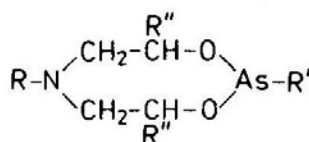
(p. 82)



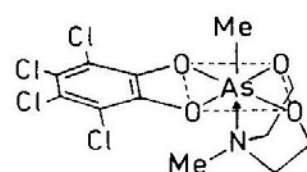
(p. 82)



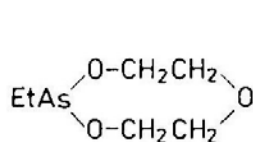
(p. 82)



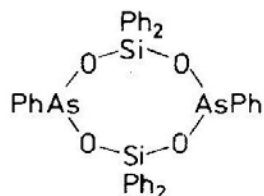
(p. 83)



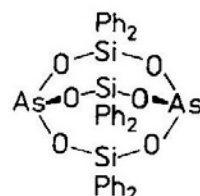
(p. 83)



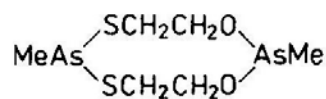
(p. 84)



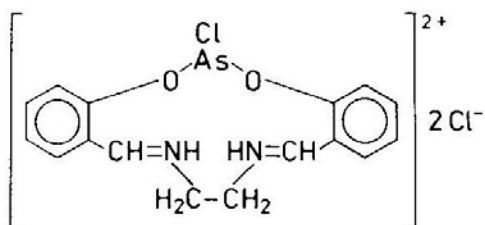
(p. 84)



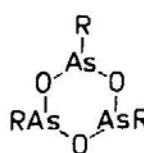
(p. 84)



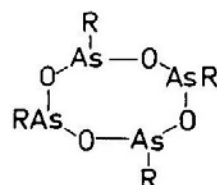
(p. 84)



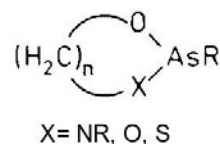
(p. 85)



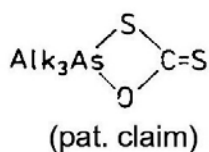
(p. 85, 86)



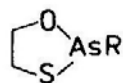
(p. 85, 86)



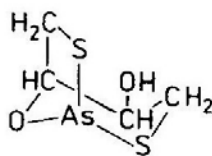
(p. 87)



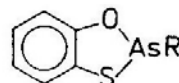
(p. 87)



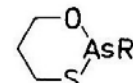
(p. 88-90)



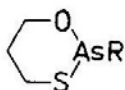
(p. 90)



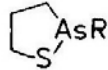
(p. 90)



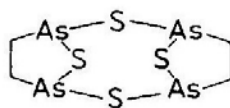
(p. 91)



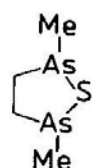
(p. 91)



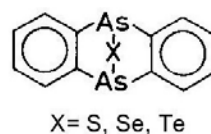
(p. 91)



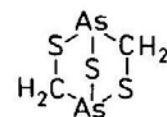
(p. 91)



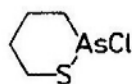
(p. 92)



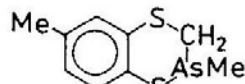
(p. 93)



(p. 93)



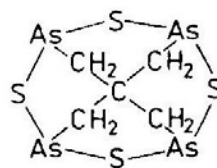
(p. 93)



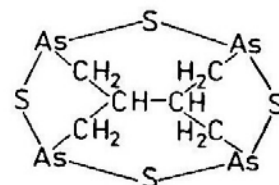
(p. 94)



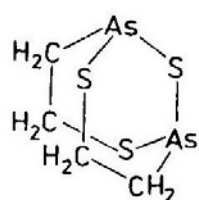
(p. 94)



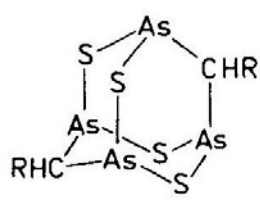
(p. 94)



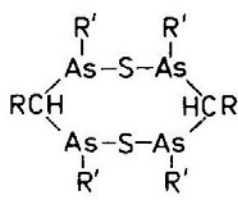
(p. 94)



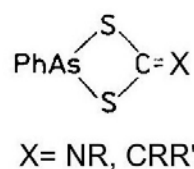
(p. 94)



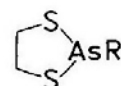
(p. 95)



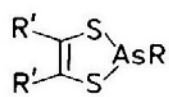
(p. 95)



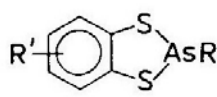
(p. 95)



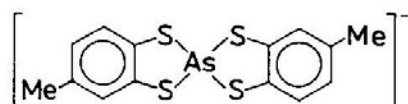
(p. 96-99)



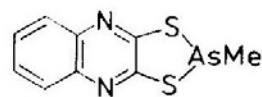
(p. 99)



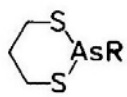
(p. 100)



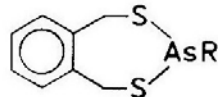
(p. 100)



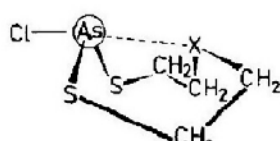
(p. 100)



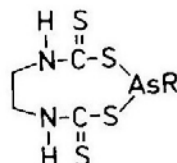
(p. 100)



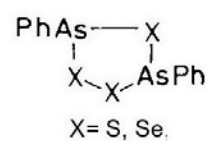
(p. 101)



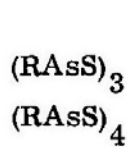
(p. 101)



(p. 102)



(p. 102)



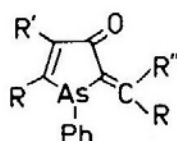
(p.102-104)



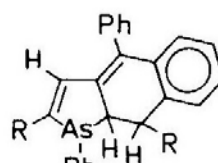
(p. 103)



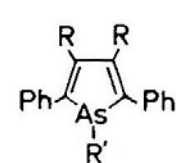
(p. 104,105)



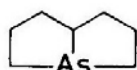
(p. 105,106)



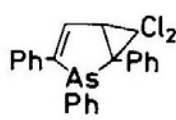
(p. 106)



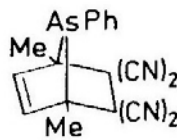
(p.106-111)



(p. 111)



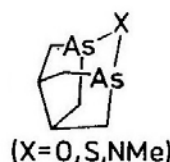
(p. 111)



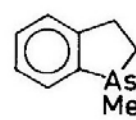
(p. 112)



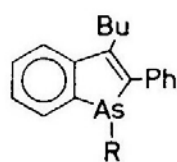
(p. 112)



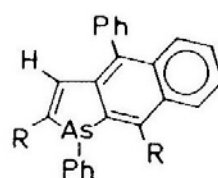
(p. 112)



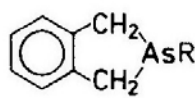
(p. 112)



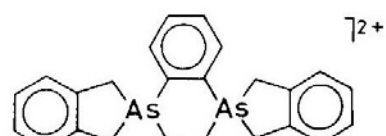
(p. 113)



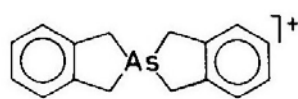
(p. 114)



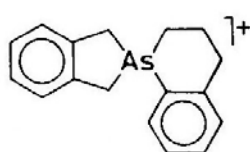
(p.114,115)



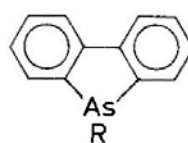
(p. 115)



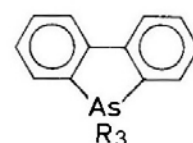
(p. 115)



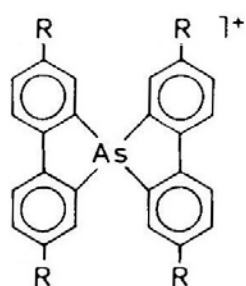
(p. 115)



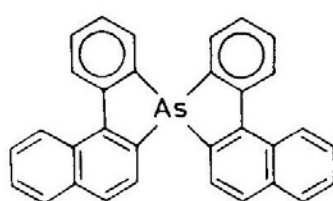
(p. 116-118)



(p. 118)

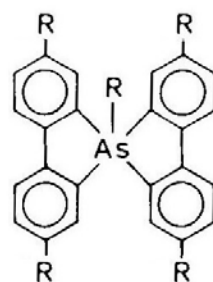


(p. 119, 120)

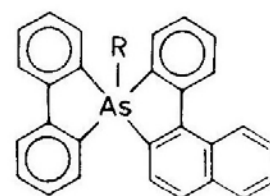


(p. 119)

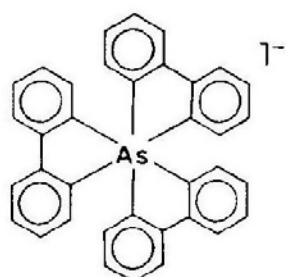
1+



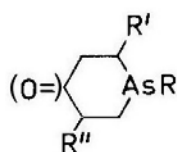
(p. 119-122)



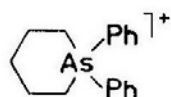
(p. 120)



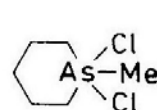
(p. 122)



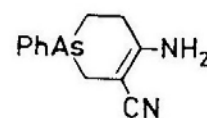
(p. 123, 124)



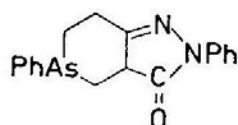
(p. 123)



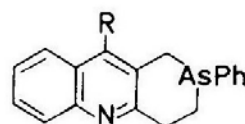
(p. 123)



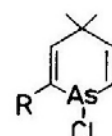
(p. 124)



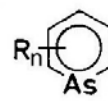
(p. 124, 139)



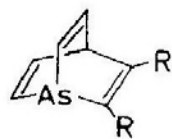
(p. 124, 139)



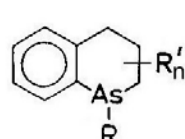
(p. 125)



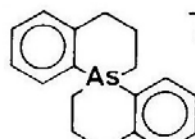
(p. 125-130)



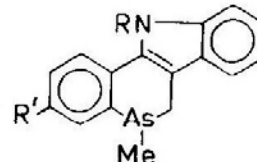
(p. 130)



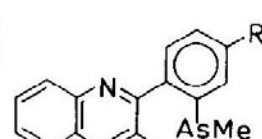
(p. 130-132)



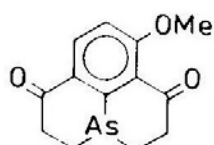
(p. 131)



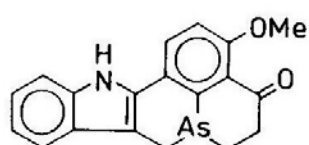
(p. 132, 140)



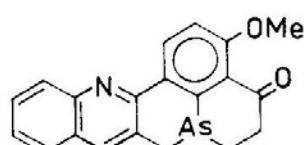
(p. 133, 140)



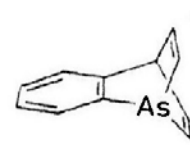
(p. 133)



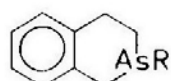
(p. 133, 140)



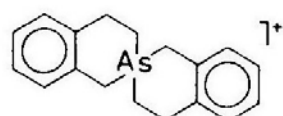
(p. 133, 140)



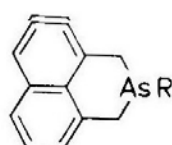
(p. 130, 133)



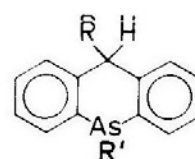
(p. 134)



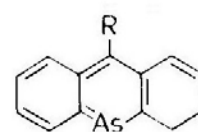
(p. 135)



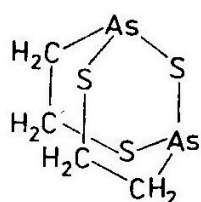
(p. 135)



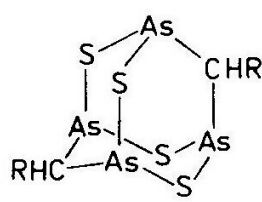
(p. 135-137)



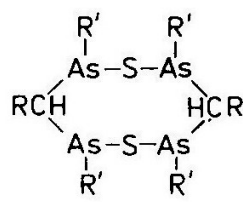
(p. 137)



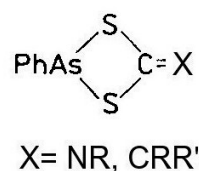
(p. 94)



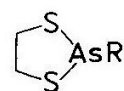
(p. 95)



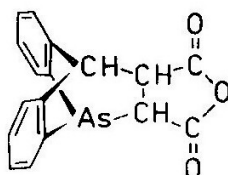
(p. 95)



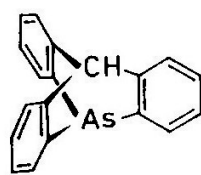
(p. 95)



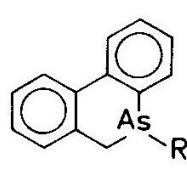
(p. 96-99)



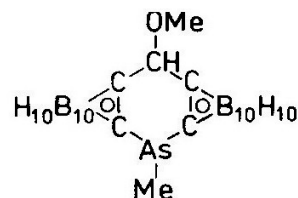
(p. 137)



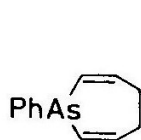
(p. 139)



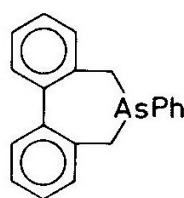
(p. 138)



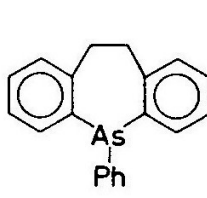
(p. 139)



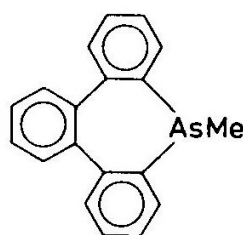
(p. 140)



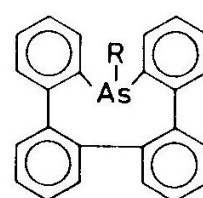
(p. 141)



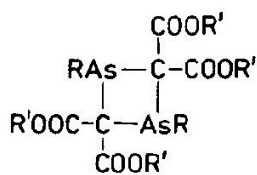
(p. 141)



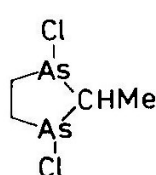
(p. 141)



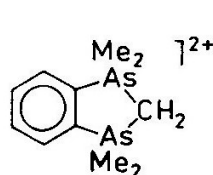
(p. 142)



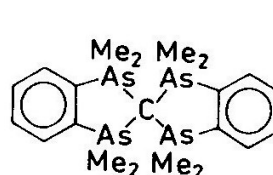
(p. 142)



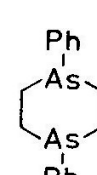
(p. 143)



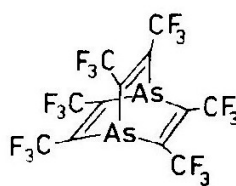
(p. 143)



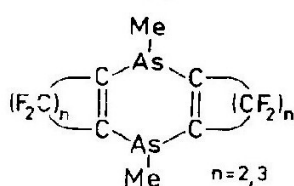
p. 143



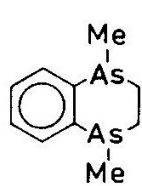
(p. 144, 145)



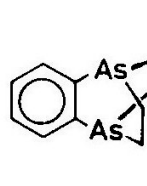
(p. 146)



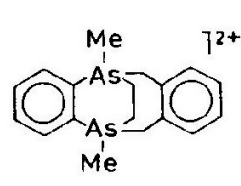
(p. 146)



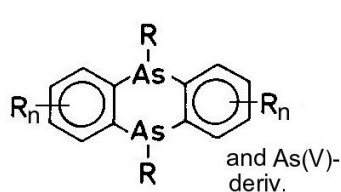
(p. 146)



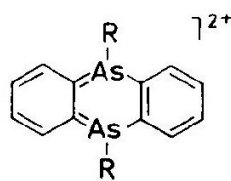
(p. 147)



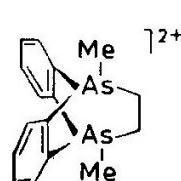
(p. 147)



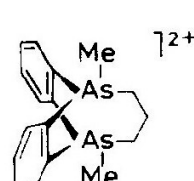
(p. 62, 147-151)



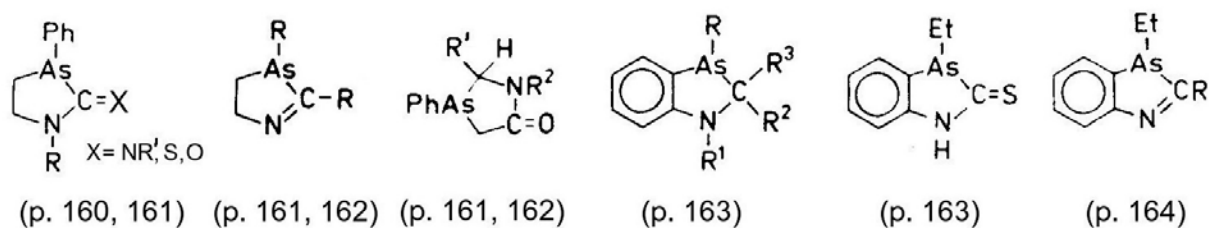
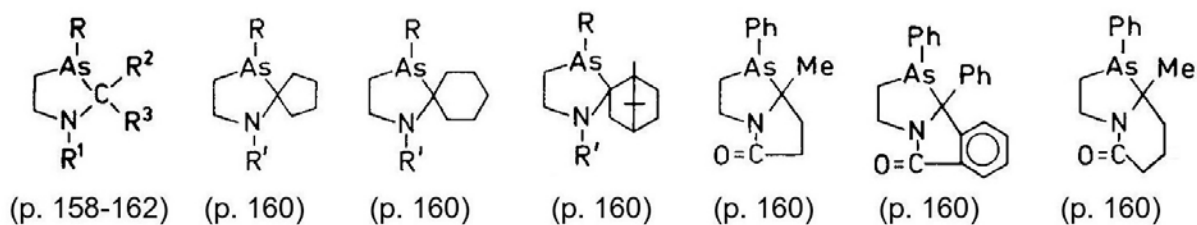
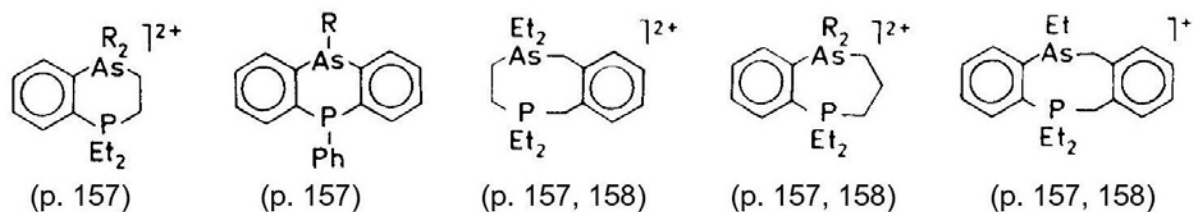
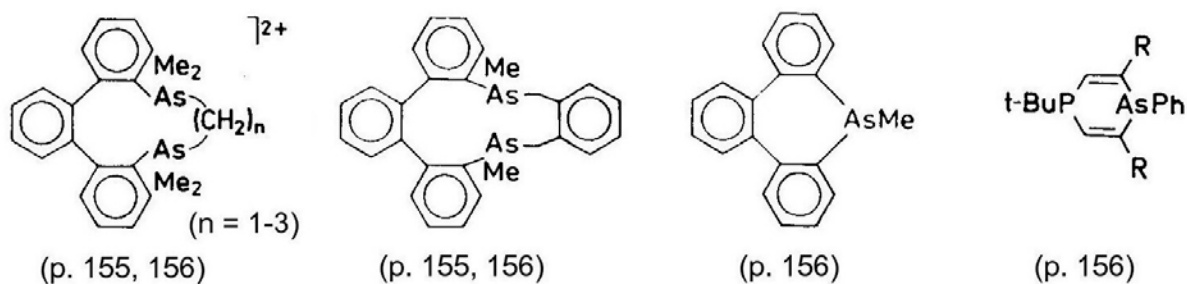
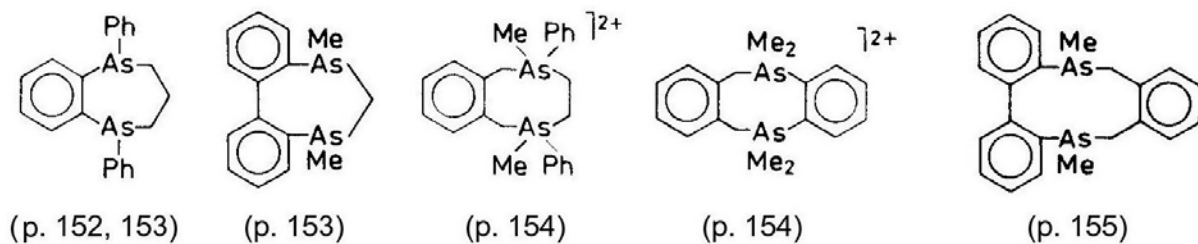
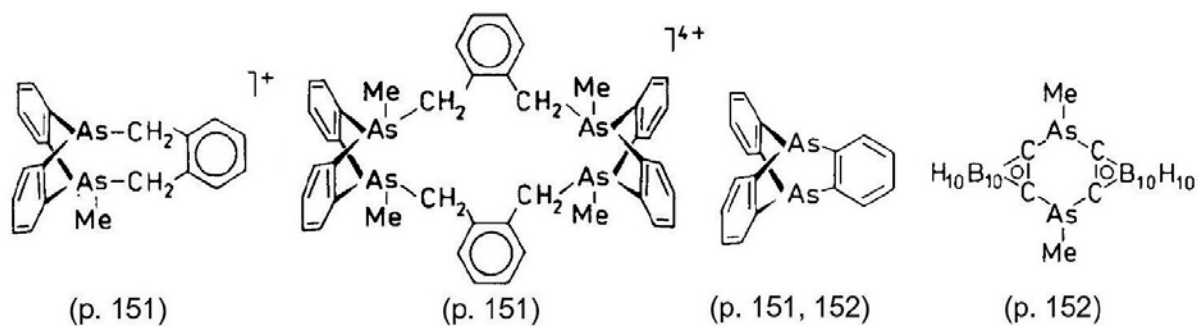
(p. 150)

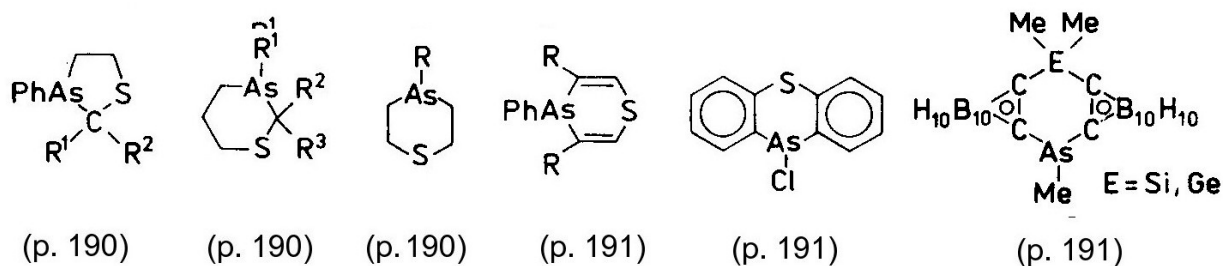
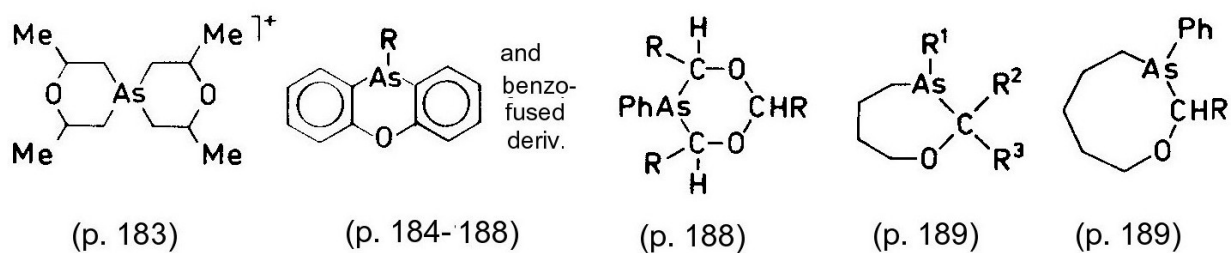
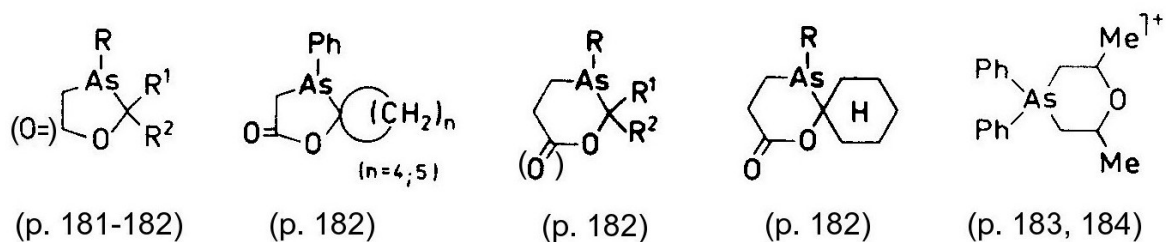
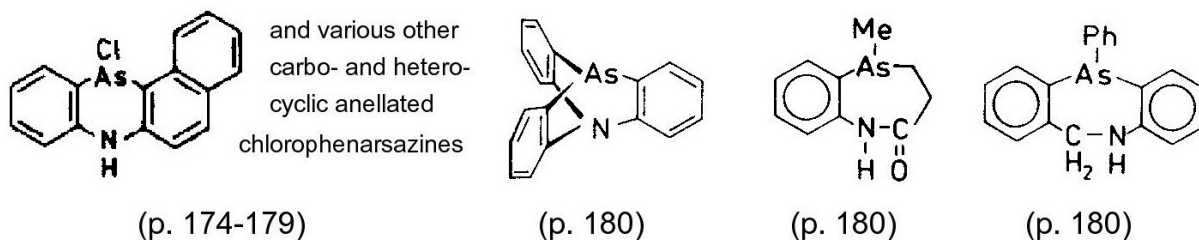
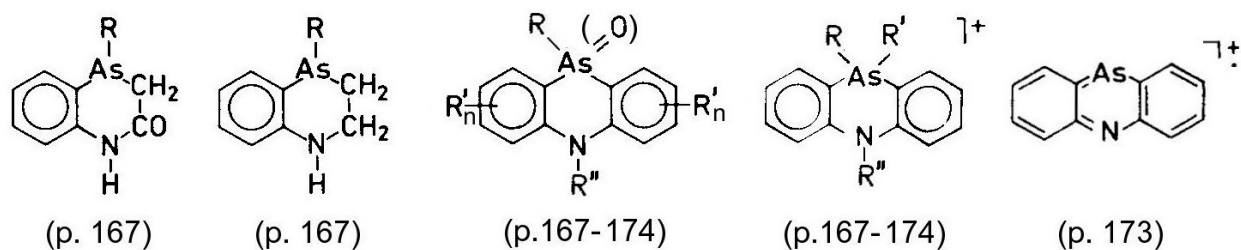
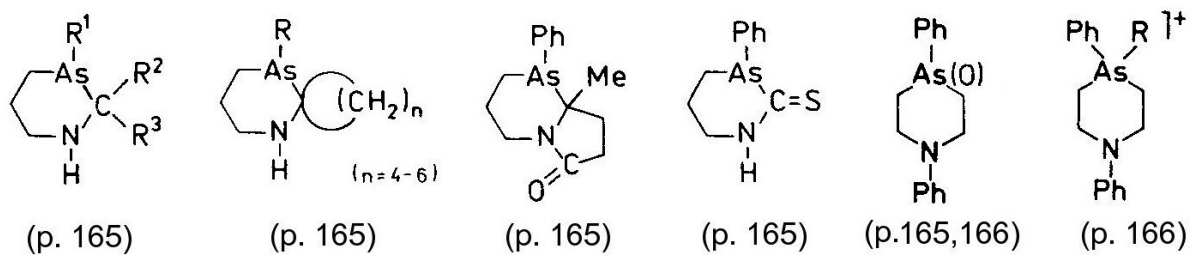


(p. 151)



(p. 151)





Arsenheterocyclen

Von Prof. Dr. sc. nat. Alfred Tzschach
und Dr. rer. nat. Joachim Heinicke

Mit 6 Bildern und 7 Tabellen



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig

1. Auflage

© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1978

VLN 152-915/85/78

LSV 1215

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: Nationales Druckhaus Berlin

Redaktionsschluß: 30.5.1977

Bestell-Nr.: 5414514

DDR 59,- M

VORWORT

Die vergangenen zwei Jahrzehnte brachten große Fortschritte in der Synthese und in der Strukturaufklärung auf dem Gebiet der Arsenheterocyclen. Es schien deshalb den Verfassern, die an dieser Entwicklung beteiligt waren, an der Zeit, einen umfassenden Überblick zum Erkenntnisstand dieser Untersuchungen zu wagen.

Dieses Vorhaben wurde auch dadurch stimuliert, daß inzwischen ausgeprägte Analogien zu den Schwefel- und insbesondere zu den Phosphor-Heterocyclen erkannt und erarbeitet wurden, so daß sich wechselseitige Anregungen mehr und mehr abzeichnen.

In einem ersten Teil werden allgemeine Gesichtspunkte zur Synthese und zu einigen generellen Eigenschaften zusammengefaßt, während im zweiten, speziellen Teil kapitelweise die einzelnen Ringsysteme hinsichtlich ihrer Synthese, Reaktivität, Strukturdaten und Applikationsmöglichkeiten behandelt werden. Als Ordnungsprinzip werden die Arsen-Elementbindungen gewählt, wobei die weitere Untergliederung des Stoffes, wie in der organischen Chemie üblich, nach Ringgröße und Anellierungsgrad der Heterocyclen erfolgt. Durch dieses Ordnungsprinzip werden jeweils chemisch verwandte Ringsysteme in einem Kapitel behandelt.

Wir waren bemüht, die Literatur zu diesem Arbeitsgebiet möglichst vollständig bis Ende 1976 zu erfassen und detailliert aufzuschlüsseln, so daß eine rasche Einarbeitung und Information zum Wissensstand gegeben ist.

Verschiedene Arsenheterocyclen zeigen in Abhängigkeit von Struktur und Substituenten hohe biologische Wirksamkeit und werden beispielsweise als Fungizide, Bakterizide und Insektizide empfohlen. Wir sind uns natürlich der weltweiten Problematik der Umweltbelastung durch arsenorganische Verbindungen bewußt. Trotzdem soll die Monographie dazu beitragen, Fragen zur biologischen Konsequenz arsenorganischer Verbindungen anzuregen.

Dem Charakter nach wendet sich die vorliegende Monographie in erster Linie an die Chemiker. Trotzdem hoffen wir, daß auch andere Naturwissenschaftler, die die Entwicklung der organischen und anorganischen Chemie verfolgen, hier Unterlagen finden mögen, die ihre Interessen beanspruchen.

Unser besonderer Dank gilt dem Verlag, der jederzeit bereitwillig auf unsere Wünsche einging und Zeit für anregende Diskussionen fand.

Möge diese Erstauflage eine freundliche Aufnahme finden.

Die Autoren

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einführung	11
1. Allgemeiner Teil	13
1.1. Allgemeine Übersicht über die Synthesen von Arsenheterocyclen	13
1.1.1. Nucleophile Substitution As-X-funktioneller Verbindungen	13
1.1.2. Elektrophile Substitution von Arsiden und Arsinen	15
1.1.3. Additionsreaktionen	17
1.1.4. Reduktive und oxydative Ringsynthesen	19
1.2. Allgemeines zum Reaktionsverhalten von Arsenheterocyclen	22
2. Spezieller Teil	23
2.1. Heterocyclen mit As-B-Bindungen	23
2.2. Heterocyclen mit As-Si-Bindungen	28
2.3. Heterocyclen mit As-Sn-Bindungen	29
2.4. Heterocyclen mit As-P-Bindungen	29
2.5. Heterocyclen mit As-As-Bindungen	30
2.5.1. Ringsysteme mit C-As-As-Gruppierungen	30
2.5.1.1. Vierringstrukturen	30
2.5.1.2. Fünfringstrukturen	30
2.5.1.3. Sechsringstrukturen	32
2.5.1.4. Achtringstrukturen	33
2.5.2. Cyclopolyarsine	34
2.6. Heterocyclen mit As-N-Bindungen	40
2.6.1. Ringsysteme mit C-As-N-Gruppierungen	40
2.6.1.1. Fünfringstrukturen	40
2.6.1.2. Sechsringstrukturen	41
2.6.1.3. Achtringstrukturen	42
2.6.2. Ringsysteme mit N-As-N-Gruppierungen (außer Heterocyclen mit reinem As-N-Gerüst)	42
2.6.2.1. Vierringstrukturen	42
2.6.2.2. Fünfringstrukturen	43
2.6.2.3. Sechsringstrukturen	45
2.6.2.4. Acht- und Zehnringstrukturen	46
2.6.3. Ringsysteme mit As-N-Gerüst	47
2.6.3.1. Arsen ^{III} -Derivate	48
2.6.3.2. Arsen ^V -Derivate	50
2.6.4. Heterocyclen mit N-As-O-Gruppierungen	52
2.6.4.1. Vierringstrukturen	52
2.6.4.2. Fünfringstrukturen	53
2.6.4.3. Sechsringstrukturen	55
2.6.5. Heterocyclen mit N-As-S-Gruppierungen	55
2.6.5.1. Fünfringsysteme	55
2.7. Heterocyclen mit As-O-Bindungen	57
2.7.1. Ringsysteme mit C-As-O-Gruppierungen	57
2.7.1.1. Fünfringstrukturen	57

	Seite
2.7.1.2. Sechsringstrukturen	62
2.7.1.3. Acht- und Zehnringstrukturen	66
2.7.2. Ringsysteme mit O-As-O-Gruppierungen	67
2.7.2.1. Vierringstrukturen	67
2.7.2.2. Fünfringstrukturen	67
2.7.2.3. Sechsringstrukturen	78
2.7.2.4. Sieben- und höhergliedrige Ringsysteme	81
2.7.3. Heterocyclen mit As-O-Gerüst (Cycloarsinoxide)	85
2.7.4. Heterocyclen mit O-As-S-Gruppierungen	87
2.7.4.1. Vierringstrukturen	87
2.7.4.2. Fünfringstrukturen	88
2.7.4.3. Sechsringstrukturen	91
2.8. Heterocyclen mit As-S-Bindungen	91
2.8.1. Ringsysteme mit C-As-S-Gruppierungen	91
2.8.1.1. Fünfringstrukturen	91
2.8.1.2. Sechsringstrukturen	93
2.8.1.3. Achtringstrukturen	95
2.8.2. Heterocyclen mit S-As-S-Gruppierungen	95
2.8.2.1. Vierringstrukturen	95
2.8.2.2. Fünfringstrukturen	96
2.8.2.3. Sechsringstrukturen	100
2.8.2.4. Sieben- und höhergliedrige Ringsysteme	101
2.8.3. Ringsysteme mit As-S-Gerüst (Cycloarsinsulfide)	102
2.9. Heterocyclen mit C-As-C-Bindungen im Ring	104
2.9.1. Ringsysteme mit einem Arsenatom	104
2.9.1.1. Fünfringstrukturen	104
2.9.1.2. Sechsringstrukturen	123
2.9.1.3. Siebenringstrukturen	140
2.9.1.4. Neunringstrukturen	142
2.9.2. Ringsysteme mit zwei Arsenatomen	142
2.9.2.1. Vierringstrukturen	142
2.9.2.2. Fünfringstrukturen	143
2.9.2.3. Sechsringstrukturen	144
2.9.2.4. Siebenringstrukturen	152
2.9.2.5. Acht- bis Zwölfringstrukturen	154
2.9.3. Phosphorhaltige C-As-C-Ringsysteme	156
2.9.3.1. Sechsringstrukturen	156
2.9.3.2. Sieben- und Achtringstrukturen	157
2.9.4. Stickstoffhaltige C-As-C-Ringsysteme	158
2.9.4.1. Fünfringstrukturen	158
2.9.4.2. Sechsringstrukturen	164
2.9.4.3. Siebenringstrukturen	180
2.9.5. Sauerstoffhaltige C-As-C-Ringsysteme	181
2.9.5.1. Fünfringstrukturen	181
2.9.5.2. Sechsringstrukturen	182
2.9.5.3. Sieben- und Achtringstrukturen	189
2.9.6. Schwefelhaltige C-As-C-Heterocyclen	190
2.9.6.1. Fünfringstrukturen	190

	Seite
2.9.6.2. Sechsringstrukturen	190
2.9.7. C-As-C-Heterocyclen mit Silicium- oder Metall- atomen im Ring	191
Literaturverzeichnis	192
Sachwörterverzeichnis	224

Einführung

Mit der Entdeckung der trypanoziden Wirksamkeit des Salvarsans durch P. EHR-
LICH begann um 1910 eine Blütezeit der Organoarsenchemie. Die ersten Mittei-
lungen über definierte heterocyclische Arsenverbindungen erschienen um 1915.
In den zwanziger und dreißiger Jahren ist eine rasche Ausweitung des Gebietes
sowohl in die Breite als auch in die Tiefe zu registrieren. Die Einführung des
Penicillins bewirkte einen zeitweiligen Rückgang der Arbeiten auf arsenorgani-
schem Gebiet. Seit den fünfziger Jahren, besonders deutlich seit etwa 1966/67,
nimmt die Zahl der Publikationen über Arsenheterocyclen jedoch wieder stark zu.
In den letzten zehn Jahren verdoppelte sich die Anzahl der Veröffentlichungen und
Patente. Schwerpunkte der Untersuchungen sind die Darstellung neuartiger Ring-
systeme, strukturelle Studien sowie auch die Auffindung geeigneter biozider Ver-
bindungen für Industrie und Landwirtschaft. Besonders hervorzuheben sind die
seit 1971 beschriebenen Synthesen und Untersuchungen zu „arsaaromatischen
Systemen“.

Monographieartige Darstellungen über Organoarsenverbindungen wurden von
RAIZISS und GAVRON (1923) /1/, von GODDARD (1930) /2/, von KRAUSE und
VON GROSSE (1937) /3/ und in neuerer Zeit von DOAK und FREEDMAN /4/ er-
stellt. Ab 1967 erscheinen jährliche Übersichten /5-12/. Eine unkritische Zu-
sammenstellung von DUB /13/ erfaßt die Literatur über Synthesen, Reaktionen,
Eigenschaften und Verwendung solcher Verbindungen ab 1937.

F. G. MANN erarbeitete 1950 eine Monographie über heterocyclische Derivate
des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts und Siliciums /14/, die 1970 in der
2. Auflage erschien und die Literatur bis etwa 1967 berücksichtigt /15/. Eine
neuere Publikation existiert über Cyclopolyarsine /16/. In einer Übersicht über
Element-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen behandelt JUTZI /17/ u. a. auch „arsa-
aromatische Systeme“, allerdings in wenig detaillierter Form.

In der vorliegenden Übersicht versuchen wir, eine möglichst vollständige und im
Umfang überschaubare Darstellung zu Synthesen und Reaktionsverhalten, Struktur-
problemen sowie Verwendungsmöglichkeiten der Arsenheterocyclen zu vermitteln.
Mit Ausnahme rein anorganischer Verbindungen sowie der Chelatkomplexe mit
Arsen als Donoratom (s. z. B. /18, 19/) werden alle bekannten Arsen-Ringsysteme
erfaßt. Zwei Kapitel über allgemeine Darstellungsmethoden und allgemeines
Reaktionsverhalten sind vorangestellt. Danach folgt der spezielle Teil über die
einzelnen Ringsysteme. Bei dessen Untergliederung ließen wir uns in erster Li-
nie von chemischen Gesichtspunkten leiten und unterteilten primär nach der Natur
der Arsen-Nachbarelementbindungen im Ring. Diese sind in der Regel für Synthese
und Eigenschaften der Verbindungen entscheidend. Verbindungen, in denen das
Arsen an unterschiedliche Nachbaratome gebunden ist oder die mehr als einen
arsenhaltigen Ring enthalten, werden stets in den Abschnitten behandelt, in die sich

die Verbindungen nach der im Inhaltsverzeichnis gegebenen Gliederung zuerst einordnen lassen.

Die Nomenklatur der Heterocyclen folgt den IUPAC-Regeln. Während für die einfachen und die carbocyclisch anellierten Ringsysteme mit Ausnahme der Arsanthracene und der Verbindungen mit zugelassenen Trivialnamen (IUPAC-Regel B-2.11. in der erweiterten Fassung von 1973) fast stets die HANTZSCH-WIDMANN-Nomenklatur gewählt wird, bevorzugen wir für bi- und tricyclische Heterosysteme, insbesondere die gesättigten, oft die von STELZNER eingeführte Bezeichnung. In den Zwischenüberschriften ist zuerst jeweils der rationale Name angeführt, dann folgen in Klammern die zugelassenen oder üblichen Trivialnamen oder abweichende Chemical-Abstracts-Bezeichnungen.

1. Allgemeiner Teil

1.1. Allgemeine Übersicht über die Synthesen von Arsenheterocyclen

Die Darstellung der meisten bisher beschriebenen Arsenheterocyclen erfolgt durch Ringschlußreaktionen unter Neuknüpfung von Bindungen am Arsenatom. In den meisten Fällen geschieht dies nach einem der in den Abschnitten 1-4 vorgestellten Reaktionstypen. In einigen Synthesen werden auch typische organische Reaktionen (z. B. Cyclo-Esteraminolyse, cyclisierende Addition, u. a.), d. h. Cyclisierungen ohne Beteiligung von Bindungen zum Arsen angewandt.

Die für die Ringsynthesen benötigten Arsenverbindungen werden im wesentlichen nach einigen wenigen Grundreaktionen gewonnen. Hervorzuheben sind die MEYER- und die BART-Reaktion, die Reduktion der Alkyl- bzw. Arylarsonsäuren mit $\text{SO}_2/\text{HX}(\text{KI})$ zu Haloarsinen bzw. mit Zn/HCl zu Arsinen sowie die Reaktion von Alkali-organoarsiden mit substituierten Alkylhalogeniden.

1.1.1. Nucleophile Substitution As-X-funktioneller Verbindungen

Die nucleophile Substitution von Haloarsinen, As-O-Derivaten (Arsinooxide, Alkoxyarsine, u. a.) und Aminoarsinen^{x)} ist die wohl am universellsten anwendbare Methode zur Synthese von Arsenheterocyclen. Sie gestattet die Herstellung von Ringen, in denen Arsen mit Elementen der dritten bis sechsten Hauptgruppe verbunden ist. Am häufigsten werden die Haloarsine verwendet, da sie gegenüber den meisten Nucleophilen die höchste Reaktivität aufweisen und auch leicht zugänglich sind. Die Umsetzungen mit OH-, SH-, NH- und AsH-funktionellen Verbindungen finden bereits unter sehr milden Bedingungen statt. Häufig empfiehlt sich zum Abfangen des Halogenwasserstoffs die Anwendung von Hilfsbasen oder der Einsatz der nucleophilen Komponenten in metallierter Form. Alkohole und Mercaptane werden auch als Ester bzw. Thioester eingesetzt.

Bei Reaktionen mit YH-Nucleophilen ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$) bieten die As-O- und As-N-Verbindungen gegenüber den Haloarsinen den Vorteil höherer Selektivität. Außerdem lassen sich die dabei entstehenden OH- bzw. NH-Spezies, z. B. Alkohole oder Amine, meist leicht destillativ aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernen. Dies führt insbesondere bei der Darstellung höhergliedriger Ringe oder bicyclischer Systeme zu oft bedeutend höheren Ausbeuten.

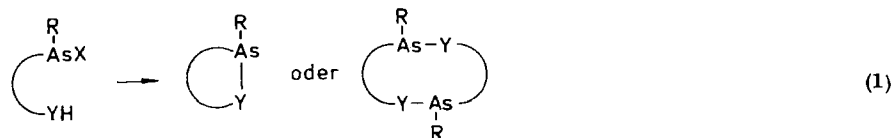
Von den C-H-Verbindungen reagieren nur durch α -Carbonylgruppen aktivierte Vertreter, z. B. Hydrazone (in Gegenwart von tertiären Aminen), sowie Aromaten (in Gegenwart von LEWIS-Säure-Katalysatoren) direkt mit Arsenhalogeniden, letztere auch mit Arsinooxiden.

In der Regel werden zur Knüpfung von As-C-Bindungen Organometallverbindungen zur Umsetzung herangezogen. Analoges gilt für die Darstellung von Arsaboranen. Als Metallkomponente fungieren meist Li, Na, K und MgX sowie in neuerer Zeit auch R_3Si , R_2Si , R_2Sn und Ti^{I} .

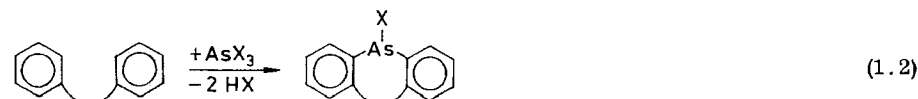
x) Review über Aminoarsine /20/.

Die Synthesemethode wird durch die im folgenden beschriebenen allgemeinen Reaktionsgleichungen verdeutlicht. Dabei bedeuten M^I = Wasserstoff oder einwertiger Metallrest; Y = nucleophile Gruppierung (Eintrittsgruppe); X = Halogen, $-OR$, $-NR_2$ (Austrittsgruppe); B = Base; S = LEWIS-Säure; E = elektrophiles Zentrum.

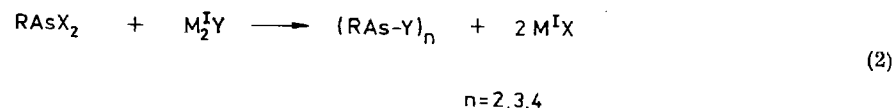
Intramolekulare Cyclisierungen lassen sich gemäß Gl. (1) beschreiben.



Welcher der beiden Ringtypen entsteht, hängt von den speziellen Komponenten, den Reaktionsbedingungen und in entscheidendem Maße von der Ringgröße ab. Fünf- und sechsgliedrige Heterocyklen werden bevorzugt gebildet. Außer cyclischen können auch polymere Substanzen entstehen. Verbindungen, bei denen sowohl die $RAs-X$ - als auch die nucleophile Gruppierung eine hinreichend hohe Aktivität aufweisen, gehen bereits unter den Bedingungen ihrer Darstellung eine Reaktion gemäß Gl. (1) ein. Dies betrifft insbesondere Verbindungen mit $X = \text{Halogen}$ oder OH und $YH = OH$ oder SH . Besondere Bedeutung kommt den Cyclosubstitutionen an Aromaten zu, die durch die Gln. (1.1) und (1.2) verdeutlicht werden.

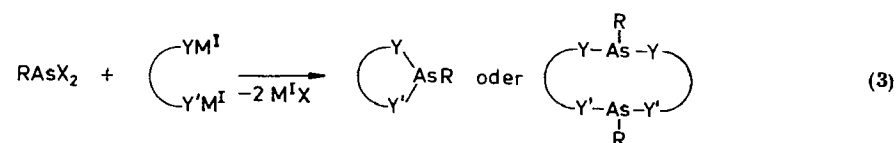


Die intermolekularen Reaktionen werden durch die Gln. (2-4) symbolisiert:

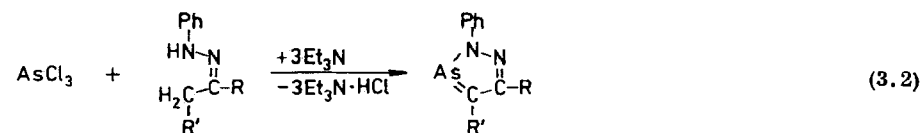
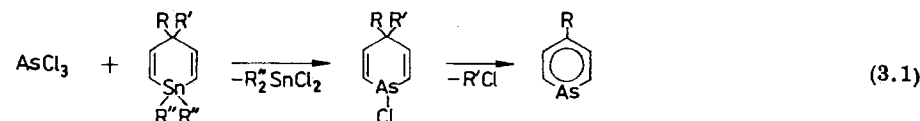


Umsetzungen gemäß Gl. (2) dienen zur Darstellung anorganischer Arsenheterocyklen. $RAsX_2$ können dabei auch ringförmige Verbindungen, z. B. Cycloarsinoxide $(RAsO)_n$ sein.

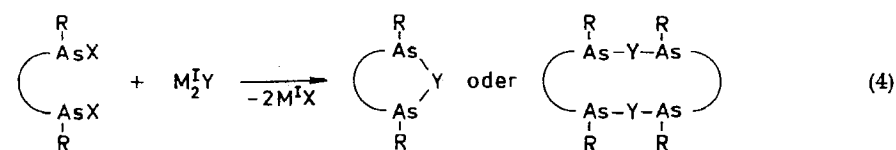
Reaktionen gemäß Gl. (3) sind sehr weit verbreitet. Sie werden zur Gewinnung einer Vielzahl von Ringsystemen angewandt. Als Nucleophile fungieren N^- , O^-



und S -Atome sowie auch Carbanionen oder Boran-anionen. Spezialfälle dieser Art stellen die Synthesen von Arsaaromaten (Gl. 3.1, 3.2) dar, bei denen zusätzlich eine 1,4- bzw. 1,2-Eliminierung stattfindet.



Synthesen nach Gl. (4) führen zu Heterocyklen mit zwei oder mehr Arsenatomen. Welcher der beiden Ringtypen sich bildet oder ob Polymere entstehen, wird außer von den speziellen funktionellen Gruppen weitgehend von der Größe der zu erwartenden Heterocyklen bestimmt. Eine hohe Bildungstendenz weisen insbesondere fünf- sowie auch sechsgliedrige Ringe auf. Achtringe dominieren vor Vier- ringen.



1.1.2. Elektrophile Substitution von Arsiden und Arsinen

Kaum weniger Bedeutung als der nucleophilen Substitution von Haloarsinen und Arsinoxiden kommt der elektrophilen Substitution von Arsiden und Arsinen zu. Durch Umsetzungen einer Reihe von Elementhalogeniden mit Arsiden lassen sich Bindungen zwischen Arsen und Elementen der dritten bis fünften Hauptgruppe (außer Stickstoff) sowie einer Reihe von Nebengruppenelementen knüpfen. Letzteres hat in der Chemie der Arsenheterocyklen allerdings noch keine Bedeutung erlangt.

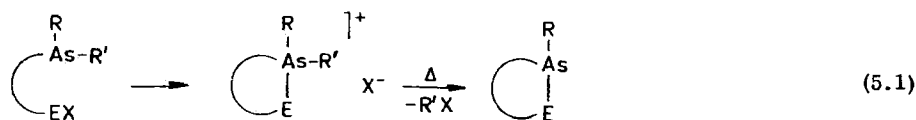
Die Einsatzmöglichkeiten der Arsine selbst sind aufgrund der geringeren Nucleophilie weniger vielfältig. Sie beschränken sich im wesentlichen auf Umsetzungen mit Alkylhalogeniden oder mit Carboniumionen, die in vorgelagerten Reaktionen erzeugt wurden. Haloarsine, As-O-Verbindungen sowie eine Reihe von Elementhalogeniden der 4. und 5. Hauptgruppe ergeben mit Arsinen im allgemeinen nicht die zu erwartenden Substitutionsprodukte, sondern „symmetrische“ Redoxprodukte, u. a. $(\text{RAS})_n$.

Im folgenden sind die nach diesem Reaktionstyp verlaufenden Ringsynthesen in allgemeiner Darstellung wiedergegeben.

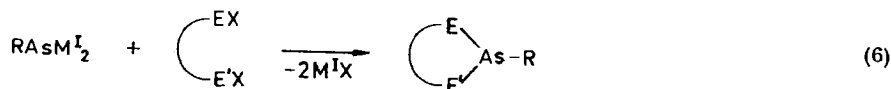
Umsetzungen nach Gl. (5) lassen sich nur in Ausnahmefällen direkt



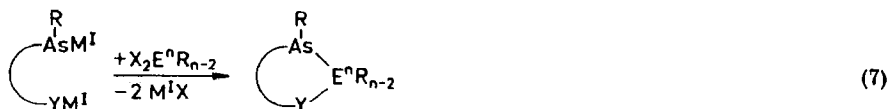
realisieren, da die entsprechenden Ausgangsverbindungen im allgemeinen nicht stabil sind. Dagegen stellt dieser Reaktionstyp den eigentlichen Cyclisierungsschritt einer Umsetzung gemäß Gl. (6) dar. Eine spezielle Variante von (5) ist die des öfteren angewandte Cycloquartärnisierung (5.1), bei der M^{I} durch einen organischen Rest ersetzt ist, der im Falle $\text{R}' = \text{Alkyl}$ durch stärkeres Erhitzen im Vakuum abgespalten werden kann.



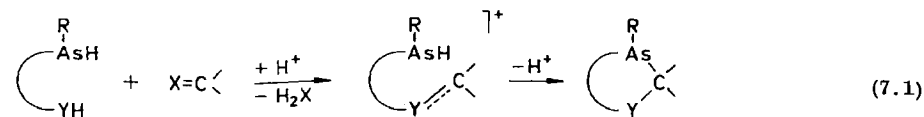
Eine beschränkte Anwendung zur Gewinnung von Arsenheterocyclen finden Reaktionen nach Gl. (6). Um tatsächlich cyclische und nicht polymere Produkte zu erhalten, darf die Reaktivitätsdifferenz der beiden elektrophilen Zentren nicht zu groß werden. In den meisten Fällen sind E und E' gleich.



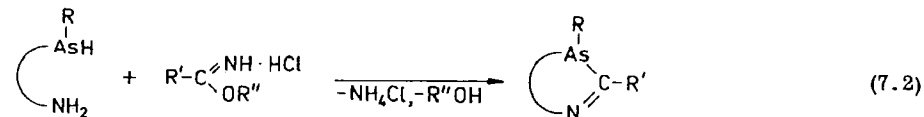
Nach Reaktionsgleichung (7) lassen sich Ringe mit bis zu drei verschiedenen Heteroatomen darstellen (E = Element der 3. bis 5. Hauptgruppe; Y = NR; AsR).



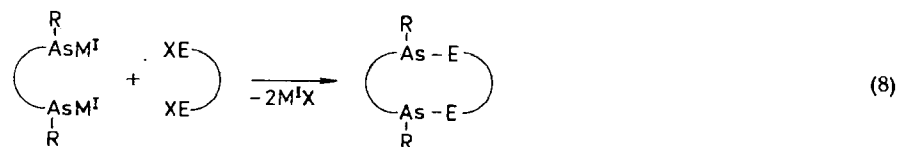
Cyclische Verbindungen mit einem Arsenatom und einem N-, O- oder S-Atom in 1,3-Stellung entstehen nach einer Variante von Gl. (7), wenn $\text{M}^{\text{I}} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{NR}$; O; S und $\text{X}_2\text{E}^{\text{n}}\text{R}_{\text{n}-2}$ Aldehyde, Ketone oder CS_2 repräsentieren [Gl. (7.1)].



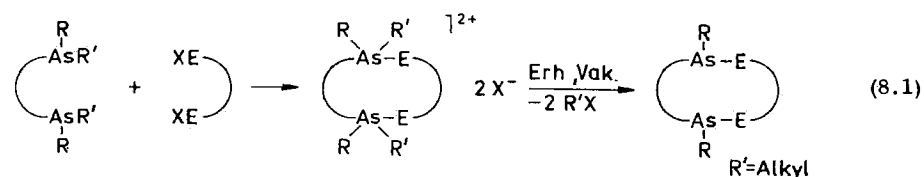
Mit $\text{Y} = \text{NH}_2$ und mit Iminoesterhydrochloriden als elektrophile Komponente resultieren nach Gl. (7.2) ungesättigte Verbindungen.



Reaktionen nach Gl. (8) haben bisher keine Bedeutung erlangt.



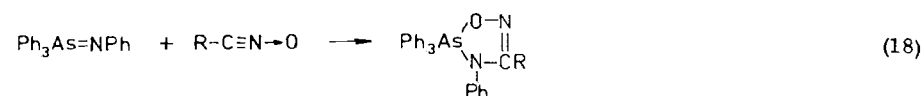
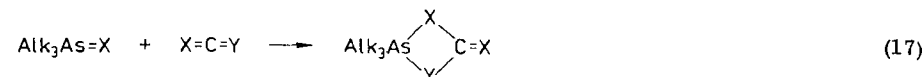
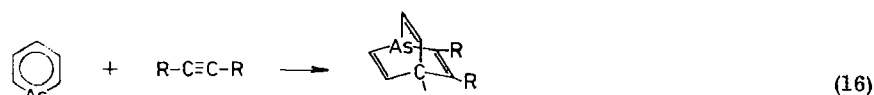
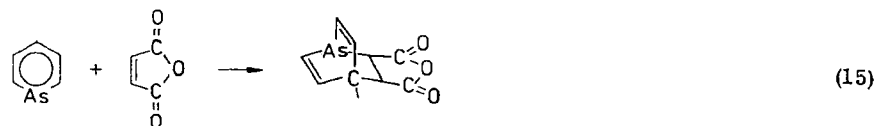
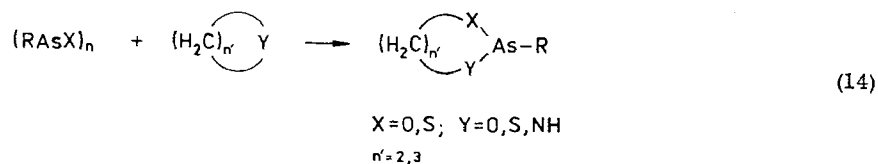
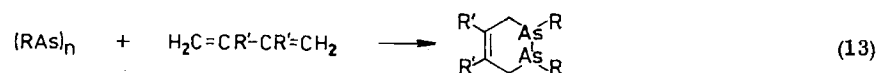
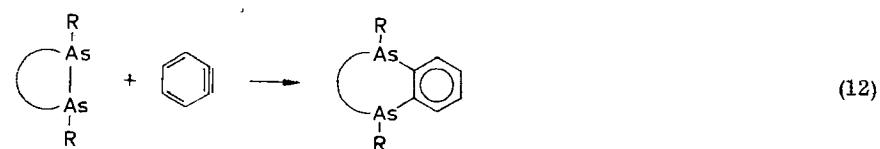
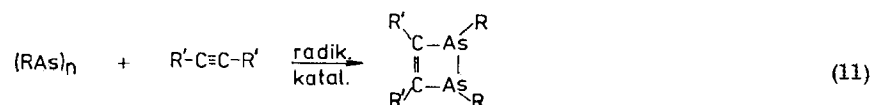
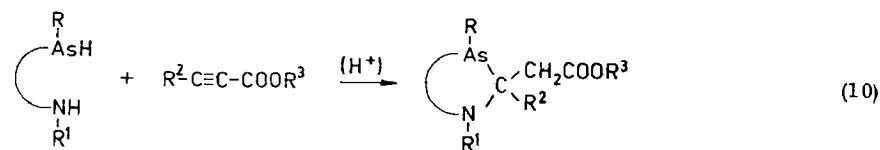
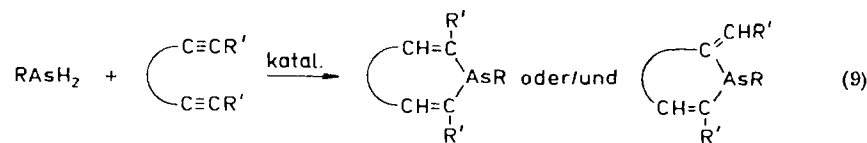
Dagegen wird die Variante (8.1) zur Gewinnung von Diarsaheterocyclen genutzt.



1.1.3. Additionsreaktionen

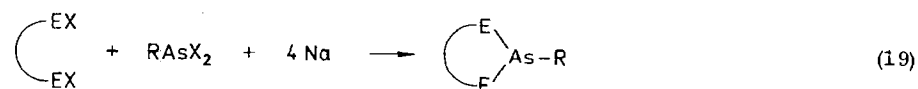
Additionsreaktionen besitzen für die Gewinnung von Arsenheterocyclen bei weitem nicht die Bedeutung wie die unter 1.1.1. und 1.1.2. aufgeführten Substitutionsreaktionen. Dennoch haben sich die Kenntnisse auf diesem Gebiet in den letzten Jahren besonders erweitert. Primäre und sekundäre Arsine und (Cyclo)polyarsine setzen sich mit Acetylenen, aktivierten Olefinen und Dienen nach einem nucleophilen bzw. radikalischen Mechanismus unter Knüpfung von As-C-Bindungen um. Primäre Arsinoxide und -sulfide bzw. As_4O_6 oder As_4S_6 addieren sich an kleine gespannte Ringsysteme. Schließlich werden Cycloadditionen an Arsenverbindungen mit As-(p-p) π - und As-(d-p) π -Bindungen beschrieben.

Die folgenden allgemeinen Gleichungen fassen die zur Synthese von Arsenheterocyclen bisher angewandten Additionsreaktionen zusammen und verdeutlichen die Mannigfaltigkeit dieses Reaktionstyps. Die Umsetzungen nach den Gln. (17) und (18) sind mit einiger Vorsicht zu bewerten, da die Strukturzuordnung der entsprechenden Verbindungen (Einzelbeispiele) lediglich auf Analysen und/bzw. IR-Daten fußt.

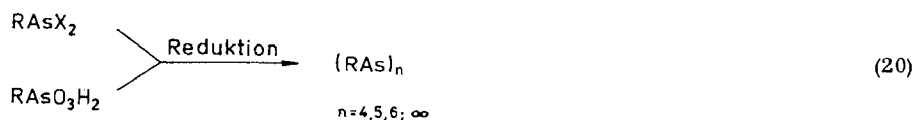


1.1.4. Reduktive und oxydative Ringsynthesen

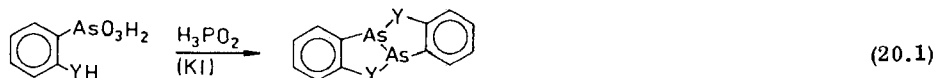
Einige Methoden zur Darstellung cyclischer Arsenverbindungen lassen sich am zweckmäßigsten als Oxydations- bzw. Reduktionsprozesse erklären. Zum Teil dürften diese als Substitutionen nach Abschn. 1.1.1. oder 1.1.2. ablaufen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Typen kann jedoch nicht getroffen werden. Eine der WURTZ'schen Synthese analoge Reaktion ermöglicht die Knüpfung von As-C- und As-As-Bindungen. Entsprechend den Gln. (19-21) werden sie zur Darstellung von ringförmigen Arsenverbindungen genutzt. Umsetzungen gemäß Gl. (19) sind jedoch meist wenig ergiebig.

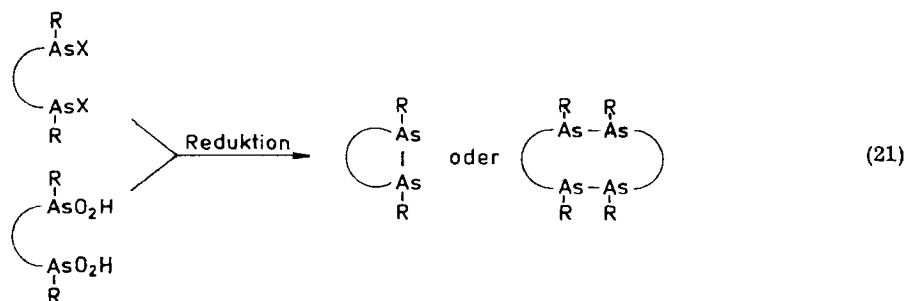


Für die Reaktionen nach Gl. (20) bzw. Gl. (21) kommen als Reduktionsmittel außer Natrium auch Quecksilber, $SnCl_2$, hypophosphorige Säure und phosphorige Säure in Betracht. Zu gleichen Resultaten gelangt man durch Reduktion von Arsensäuren bzw. Arsenigsauren mit H_3PO_2 .

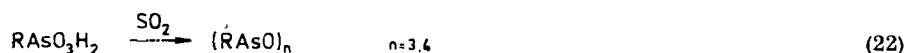


Die Ringgröße der entstehenden Cyclopolyarsine wird in erster Linie durch die Natur des Substituenten R bestimmt. Dagegen hängt das Verhältnis von cyclischen zu polymeren Produkten auch von den Reaktionsbedingungen ab. Enthält das Substrat geeignete nucleophile Gruppen, so können Zwischenstufen der Reduktion durch Ringbildung abgefangen und stabilisiert werden (Gl. 20.1).





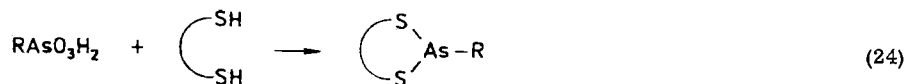
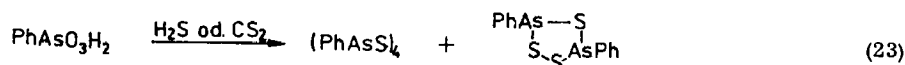
Die Entstehung von Diarsa- oder Tetraarsa-Heterocyclen sowie von Polymeren hängt von der Ringgröße der jeweils zu erwartenden Verbindungen ab. Wie schon früher vermerkt, besitzen fünf- und weniger ausgeprägt auch sechsgliedrige Ringe eine hohe Bildungstendenz. Achtringe sind gegenüber Vierringen bevorzugt. Mit schwächeren als den obengenannten Reduktionsmitteln, z. B. SO_2 oder SH-funktionellen Verbindungen, lassen sich aus Arson- oder Arsonigsäuren Heterocyclen mit As-O- und As-S-Bindungen gewinnen. Derartige Synthesen sind durch die Gln. (22) bis (25) veranschaulicht.



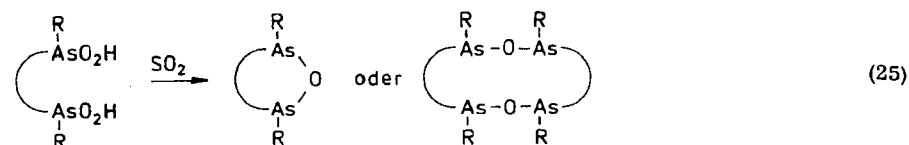
Die Ringgröße der Cycloarsinoxide wird ähnlich wie bei den Cyclopolyarsinen in erster Linie durch die Natur der As-Substituenten bestimmt, während das Verhältnis von cyclischen zu polymeren Produkten auch von den Reaktionsbedingungen abhängt.

Bei Reduktion von Arsonsäuren mit H_2S oder CS_2 entstehen in Abhängigkeit von Substituenten und Reaktionsbedingungen Arsinsulfide $(\text{RAsS})_n$, Arsinsesquisulfide $(\text{RAs})_2\text{S}_3$ oder auch beide Verbindungstypen, wie durch Gl. (23) demonstriert wird.

In Synthesen nach Gl. (24) dient das Dimercaptan sowohl als Reduktionsmittel als auch als nucleophile Komponente zur Cyclisierung und muß deshalb im Überschuß eingesetzt werden. Ein Überschuß an Dimercaptan kann vermieden werden, wenn in Gegenwart von Mercaptoessigsäure als Reduktionsmittel gearbeitet wird.



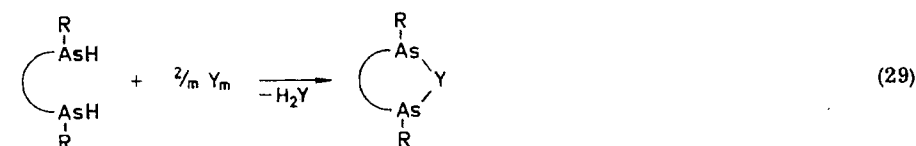
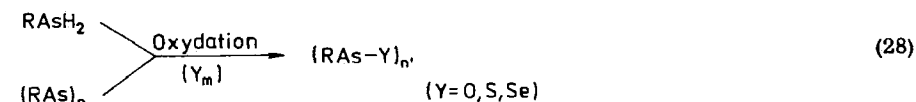
Die Bildung von Diarsa- oder Tetraarsa-Heterocyclen nach Gl. (25) hängt von der Ringgröße der jeweiligen Verbindungen ab.



Zur Darstellung von Ringen mit As-As-, As-O- und As-S-Bindungen eignen sich auch oxydative Verfahren. Für die Überführung von primären und sekundären Arsinen in As-As-Verbindungen ist ein stöchiometrischer Einsatz von Oxydationsmitteln erforderlich, da sonst weitergehende Oxydation stattfindet. Es können auch milde Dehydrierungsmittel angewandt werden. Als solche lassen sich Aldehyde, Azomethine u. a. Substanzen verwenden (Gln. 26, 27).

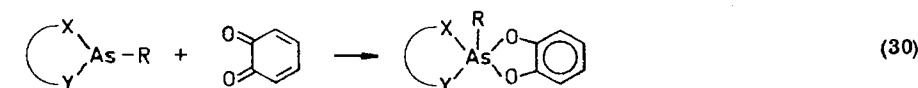


Durch weiterführende Oxydation sind nach Gln. (28) und (29) Arsinoxide, Arsinsulfide und mit Selen Arsinselenide erhältlich. Bei Umsetzungen von primären Arsinen mit SOCl_2 oder PhNSO entsteht ein Gemisch aus Arsinoxiden und Arsinsulfiden.



Aus „Arsenobenzol“ und Selen wird abweichend von Gl. (28) nicht ein Produkt mit cyclisch alternierenden Arsen- und Selenatomen, sondern 3,5-Diphenyl-1,2,4,3,5-triselenadiarsolan erhalten.

Eine relativ selten beschriebene, aber dennoch recht interessante Reaktion ist die oxydative Addition von As^{III} -Verbindungen, meist vom Typ X-As(R)-Y , an o-Chinone [Gl. (30)]. Da die As^{III} -Verbindungen sowohl über ein freies Elektro-



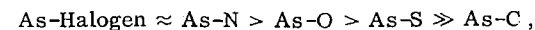
nenpaar als auch über leere d-Orbitale verfügen, ist sie formal mit den Carben-[4+1]-Cycloadditionen zu vergleichen.

1.2. Allgemeines zum Reaktionsverhalten von Arsenheterocyclen

Die chemischen Eigenschaften von Arsenheterocyclen werden, abgesehen von den Einflüssen der am Ring vorhandenen funktionellen Gruppen, im wesentlichen durch die Eigenschaften der Arsen-Nachbarelement-Bindungen bestimmt. So sind die Heterocyclen mit As-Si-, As-Sn-, As-N-, As-O- und As-S-Bindungen aufgrund deren Reaktivität gegenüber nucleophilen Substanzen alle mehr oder minder hydrolyseempfindlich. Elektrophile Spezies zeigen gegenüber As-N-, As-O- und As-S-Verbindungen eine geringe Reaktionsbereitschaft. As-As-Bindungen unterliegen nicht der Hydrolyse, werden aber durch Alkalimetalle, Halogene, Radikalbildner, elektrophile sowie auch stark nucleophile Reagenzien (z. B. Lithiumorganyle) gespalten. Eine Spaltung der As^{III}-Aromat-Bindung gelingt durch Erhitzen mit Alkalimetallen oder konzentrierter Iod- bzw. Bromwasserstoffsäure. Sonst werden As^{III}-C-Verbindungen durch nucleophile Substanzen kaum angegriffen. Die Einwirkung elektrophiler Reagenzien führt normalerweise zu Säure-Base-Addukten oder Arsoniumsalzen. Dagegen setzen sich pentakoordinierte Arsenverbindungen (Arsorane) mit fünf As-C-Bindungen sowohl mit nucleophilen als auch mit elektrophilen Spezies unter As^V-C-Bindungsspaltung um.

Arsorane mit Alkyl- und Halogensubstituenten verlieren beim Erhitzen im Vakuum bevorzugt Alkylhalogenide, wobei tertiäre Arsine entstehen. Gleiches gilt für Alkylarsoniumhalogenide.

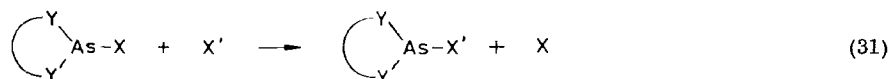
Aufgrund dieser Eigenschaften der As-C-Bindung lassen sich an C-As-C-Heterocyclen eine Vielzahl von Umsetzungen am Arsenatom sowie an anderen in den Verbindungen enthaltenen funktionellen Gruppen durchführen. Dagegen sind die Reaktionsmöglichkeiten in den Ringen mit Arsen-Heteroelement-Bindung stark beschränkt und beziehen sich in der Regel auf Oxydation und nucleophile Substitution am Arsenatom. Substitutionen unter Ringerhalt sind möglich, wenn die exocyclischen Arsen-Heteroelement-Bindungen reaktiver sind als die im Ring. Die Reaktivität gegenüber Nucleophilen YH nimmt in der folgenden Reihe ab:



gegenüber Nucleophilen YM^I gilt wegen der geringen Neigung zur Amidbildung



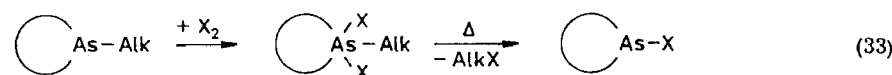
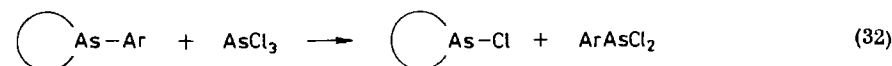
Innerhalb der Gruppen sind die exocyclischen Bindungen stets leichter spaltbar als die endocyclischen, so daß vielfach Reaktionen nach Gl. (31) zu beobachten sind.



Für C-As-Heterocyclen gelten die gleichen Grundsätze.

Da die As-C-Bindung in der Reaktivitätsreihe ganz rechts steht, ist bei Substitutionen am Arsenatom normalerweise kein Ringabbau zu befürchten. Außerdem setzt man hier meist die sehr reaktionsfähigen und daher vielseitig ver-

wendbaren As-Halogenderivate ein. Diese werden entweder direkt aus acyclischen Vorstufen oder durch Erhitzen der entsprechenden As-arylierten Heterocyclen mit AsCl₃ bzw. durch Oxydation niederer Alkylvertreter mit Chlor oder Brom und anschließende Vakuumpyrolyse gemäß Gl. (32) und (33) gewonnen.



Typische Reaktionen mit C-As-C-Heterocyclen sind ferner die meist unter Ringerhalt verlaufende As-Quartärnisierung durch Alkylhalogenide, die Komplexbildung mit Übergangselementen und die Oxydation zu As^V-Derivaten.

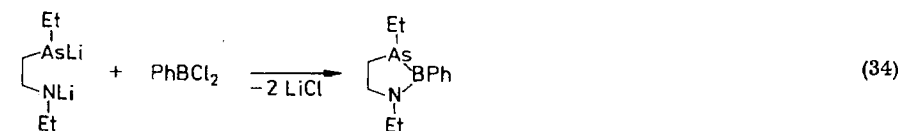
2. Spezieller Teil

2.1. Heterocyclen mit As-B-Bindungen

Arsenheterocyclen mit Arsen-Bor-Bindungen sind mit Ausnahme der Arsinoborane und Arsacarborane bisher nur wenig untersucht.

1,3,2-Azarsaborolidine

1,3-Diethyl-2-phenyl-1,3,2-azarsaborolidin wird bei der Umsetzung von Phenylbordichlorid mit Dilithium-2-ethylamidoethyl-ethylarsid gemäß Gl. (34) gebildet. Es ist eine thermisch recht stabile, jedoch sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche, destillierbare Flüssigkeit. Im Massenspektrum erscheint das Molekülion als Basispeak /21/.

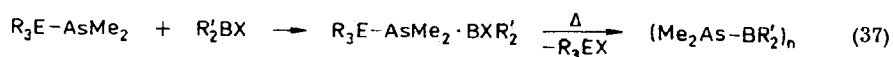
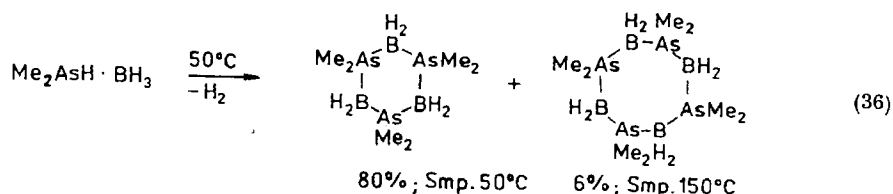
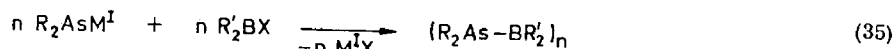


Die Ringstruktur wird auch durch die ¹H-NMR-Daten bestätigt (AsCH₂-Ring M 1,6-2,0 ppm; NCH₂-Ring M 3,3-3,7 ppm; AsCH₂CH₃ Q 1,40 ppm und T 0,87 ppm J = 8 Hz; NCH₂CH₃ Q 3,04 ppm und T 0,98 ppm, J = 8 Hz).

Arsinoborane

Arsinoborane des Typs R₂AsBR'₂ sind mit Ausnahme der mesomeriestabilisierten Diarylarsino-diarylborane /22/ und Diorganylarsinoaminoborane /23, 24/ oligomer gebaut. Die z. T. unerwartet hohe Stabilität der hier interessierenden 6- und 8-gliedrigen Ringe sowie der in dem analogen Phosphinoboran (Me₂P-BH₂)₃ beobachtete weitgehende Ausgleich der P-B-Bindungslängen (192,2-194,5 pm)

/25/ gibt Anlaß, die cyclischen Arsinoborane nicht einfach als Koordinationsverbindungen, sondern als Systeme mit Mehrzentrenbindungen anzusehen. Zur Synthese der anorganischen Heterocyclen sind verschiedene Wege beschriftet worden. Diese sind Umsetzungen von metallierten Diorganoarsinen mit Diorgano-haloboranen nach Gl. (35) - als Metallkomponente können auch die Trimethylsilyl- oder die Trimethylstannylgruppe fungieren - /24, 26, 27/, die Thermolyse von Dialkylarsin-Boran-Addukten gemäß Gl. (36) /28, 29/ sowie die Zersetzung der Tetraorganobiarsin-Boran-Addukte oder der weniger stabilen Trimethylsilyl- bzw. Trimethylstannyl-dimethylarsin-Boran-Addukte gemäß Gl. (37) /27/. Die



Pyrolyse von $Me_3N-BH_2-As(Me_2)-BH_3$, das durch Umsetzung von Natrium-dimethylarsid mit Diboran in Ether und anschließende Behandlung mit Trimethylaminhydrochlorid in Monoglyme gebildet wird, liefert Me_3NBH_3 und $(Me_2AsBH_2)_n$ /30/.

Die Ringgröße der Arsinoborane wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen ermittelt. Während die Verbindungen mit $R=R'=Me$ und $R=Me, R'=Br$ oxydations- und hydrolyseempfindlich sind /24/, erwiesen sich 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3,5-triarsa-2,4,6-triborinan ($R=Me, R'=H$) und 1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyl-1,3,5,7-tetraarsa-2,4,6,8-tetraborocan als thermisch und gegen Hydrolyse unerwartet beständige Substanzen. Der Achtring wandelt sich bei etwa 180°C in den Sechsring um, welcher sich ab 200°C zersetzt. Die Spaltung des Triarsatriborinans mit konzentrierter Salzsäure bei 200-250°C liefert Wasserstoff und Methan /28, 29/.

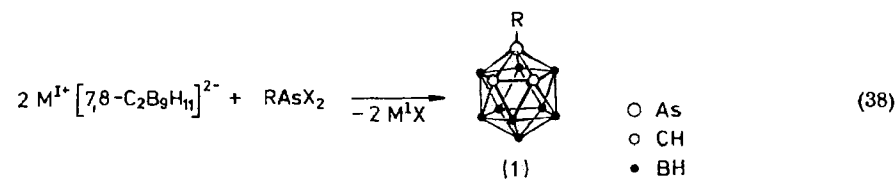
Einige Cycloarsinoborane sind durch IR-, 1H -NMR- und massenspektrometrische Daten charakterisiert worden.

Die den hier beschriebenen Arsinoboranen analogen Arsino-aluminium-, -gallium- und -indium-Verbindungen $(R_2AsEAlk_2)_n$ besitzen trimere ($R=Ph$) oder polymere ($R=Alk$) Struktur. In benzolischer Lösung liegen letztere ebenfalls trimer vor /31, 32/.

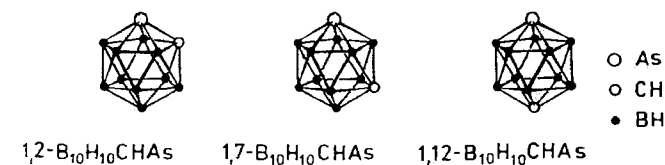
Arsacarborane und Arsaborane

In den letzten Jahren erschienen eine Reihe von Arbeiten über Synthesen und Chemie von Carboranen und Boranen, in deren Gerüst ein oder zwei Arsenatome eingebaut sind.

1-Arsa-2,3-dicarba-closo-dodecaborane (12) (1) wurden aus Dinatrium- oder Dithalliumcarboranen und Arsenhalogeniden gemäß Gl. (38) dargestellt /33, 34/. Struktur (1) steht mit den Daten der IR-, 1H -NMR- und ^{11}B -NMR-Spektren im Einklang.



1-Arsa-2-carba-closo-dodecaboran(11) ($1,2-B_{10}H_{10}CHAs$) wird durch Umsetzung von $Na_3B_{10}H_{10}CH$ mit $AsCl_3$ in THF hergestellt /35, 36/. Die Verbindung schmilzt bei 399°C und isomerisiert bei etwa 500-550°C zu $1,7-B_{10}H_{10}CHAs$ (Schmp. 351-352°C) bzw. bei etwa 600-650°C zu einem Gemisch von 1,7- und 1,12- $B_{10}H_{10}CHAs$ /35-37/.



Die Verbindungen wurden IR- /36, 38/, 1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR- /36, 39/ sowie ^{75}As -NQR-spektroskopisch /40/ untersucht, ihre Dipolmomente wurden bestimmt und diskutiert /36, 41/. Polarographische Studien an 1,2-, 1,7- und 1,12-Arsacarbadodecaboranen zeigen, daß sich die 1,7- leichter als die 1,12- und 1,2-Isomeren reduzieren lassen /42/. Als Ursache dafür ist eine höhere Stabilität des entstehenden Anions anzusehen. Dies äußert sich auch darin, daß das 1,7-Arsacarbadodecaboran (pK_a 24,7) acider als das 1,12-Isomere (pK_a 26,8) ist /43/.

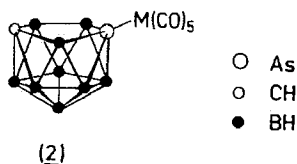
Natrium reduziert 1,12- $B_{10}H_{10}CHAs$ in Gegenwart von Naphthalin (in DMF) zum instabilen 1,12-Dianion, das sich bereits bei 20°C in das 1,7-Dianion umlagert. Durch Oxydation des letzteren erhält man 1,7-Arsacarbadodecaboran(11). Der komplette Prozeß bedeutet eine Umwandlung von 1,12- in das 1,7-Isomere /44/. 1,7- und 1,12- $B_{10}H_{10}CHAs$ werden durch Lithiumorganyle am Kohlenstoffatom metalliert. Die Umsetzung der Lithiumsalze mit D_2O /45/ bzw. CH_3HgBr /46/ führt zu den entsprechenden C-deutierten bzw. CH_3Hg -substituierten Verbindungen. Die mit CO_2 erhältliche 1,7- $B_{10}H_{10}AsC-COOH$ läßt sich mit PCl_5 in das Säurechlorid überführen, das mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ zu 1,7- $B_{10}H_{10}AsC-CO-Ph$, mit 1,7- $B_{10}H_{10}PCl_2$ bzw. 1,7- $CH_3CB_{10}H_{10}Cl$ zu 1,7- $B_{10}H_{10}AsC-CO-1,7-CB_{10}H_{10}P$ bzw. 1,7- $B_{10}H_{10}AsC-CO-1,7-CB_{10}H_{10}CCH_3$ reagiert /47/.

Die Arsacarbadodecaborane lassen sich elektrophil sowie photochemisch halogenieren. Dabei entstehen Gemische verschiedener Halogenderivate /37/.

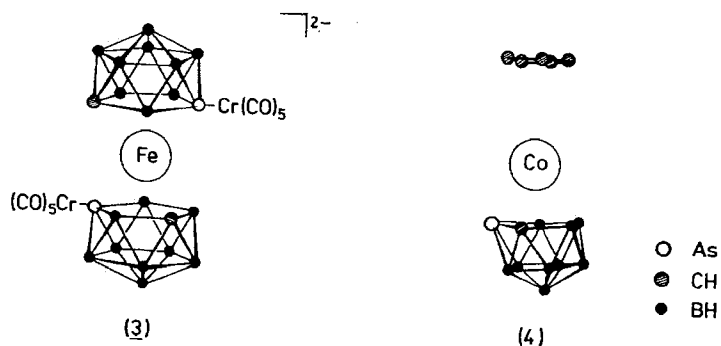
Beim Erhitzen von 1,2- oder 1,7-B₁₀H₁₀CHAs in Piperidin wird ein Boratom aus dem Käfig abgespalten, und es entstehen Piperidiniumsalze mit 7,8- bzw. 7,9-B₉H₁₀CHAs⁻-Anionen /35-37/. Die Stabilität der Arsacarbadodecaborane gegenüber Pyridin nimmt in der Reihenfolge 1,12->1,7->1,2-Isomer ab /37/.

Die Umsetzung von 7,9-B₉H₁₀CHAs⁻ mit Methyljodid gibt in guter Ausbeute 9-Methyl-9-arsa-7-carba-nido-undecaboran (12) /36/.

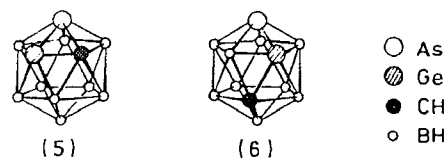
Aus 7,8- bzw. 7,9-B₉H₁₀CHAs⁻ und Chrom-, Molybdän- oder Wolframhexacarbonylen werden bei Bestrahlung σ -Komplexe des Typs 7,8-B₉H₁₀CHAs⁻M^{VI}(CO)₅ bzw. 7,9-B₉H₁₀CHAs⁻M^{VI}(CO)₅ (2) erhalten /48/. Deprotonierung von 7,9-B₉H₁₀CHAs⁻ mit Natriumhydrid in THF und Umsetzung mit FeCl₂ gibt einen



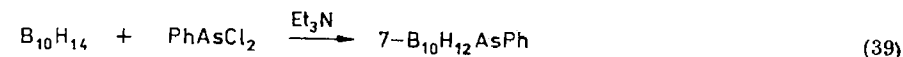
Sandwich- π -Komplex [(1,7-B₉H₉CHAs)₂Fe]²⁻, der ebenfalls mit Cr(CO)₆ unter Ausbildung einer σ -Bindung reagiert. Es wird eine Struktur (3) vorgeschlagen /49/. Deprotonierung einer Mischung von 7,8-B₉H₁₀CHAs⁻ und Cyclopentadien mit Triethylamin in THF und Behandlung mit CoCl₂ liefert in geringen Ausbeuten (C₅H₅)Co(1,2-B₉H₉CHAs), das, wie aus Röntgenstrukturuntersuchungen hervorgeht, eine Sandwichstruktur (4) besitzt /36/.



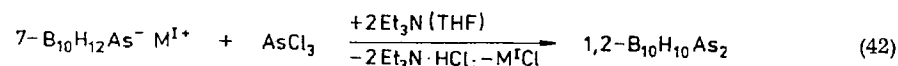
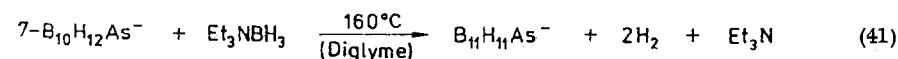
1-Arsa-2-carba-3-germa-closo-dodecaboran (10) (5) und 1-Arsa-7-carba-2-germa-closo-dodecaboran (10) (6) entstehen bei der Umsetzung von GeI₂ mit Na₂[7,8-B₉H₉CHAs] bzw. Na₂[7,9-B₉H₉CHAs], die unmittelbar zuvor durch Erhitzen von [Et₃NH][B₉H₁₀CHAs] mit Natriumhydrid erzeugt werden /50/.



Bei der Behandlung von Decaboran mit Arsenhalogeniden in Gegenwart von Basen bilden sich gemäß den Gln. (39) und (40) in geringen Ausbeuten 7-Arsa-nido-undecaborane (13) bzw. das Anion (7) /51/. (7) reagiert mit Methyljodid zu



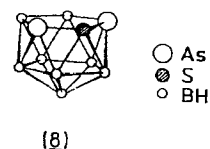
B₁₀H₁₂AsCH₃, mit Et₃NBH₃ oder AsCl₃ werden Einschubreaktionen zu Arsadodecaborat(-1) [Gl. (41)] bzw. dem thermisch sehr stabilen 1,2-Diarsa-closo-dodecaboran (10) [Gl. (42)] beobachtet /51/.



Letzteres bildet sich auch direkt bei der Einwirkung von überschüssigem AsCl₃ und Triethylamin auf B₁₀H₁₄ /51/ bzw. Cs₂[B₁₀H₁₄] /33/. Durch Piperidin wird 1,2-B₁₀H₁₀As₂ zu 7,8-B₉H₁₀As₂⁻ abgebaut /51/.

Die Arsaboran-Anionen B₁₀H₁₂As₂⁻ und 7,8-B₉H₁₀As₂⁻ bilden mit [(π -C₅H₅)Fe(CO)₂(Cyclohexen)]PF₆ unter Cyclohexenabspaltung 1:1-Komplexe, für die aufgrund spektroskopischer Befunde ein Fe-As- σ -Bindung diskutiert wird /52/.

Die Umsetzung von Cs⁺[B₉H₁₂S]⁻ mit AsCl₃ in Gegenwart von Triethylamin führt in geringen Ausbeuten zu 7-Thia-8,11-diarsa-nido-undecaboran (8) (8). Auf die Struktur der Verbindung wurde aus spektroskopischen Daten geschlossen /33/.

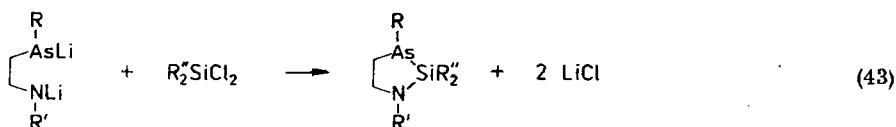


2.2. Heterocyclen mit As-Si-Bindungen

Heterocyclen mit Arsen-Silicium-Bindungen wurden bisher erst in sehr geringer Zahl dargestellt und untersucht.

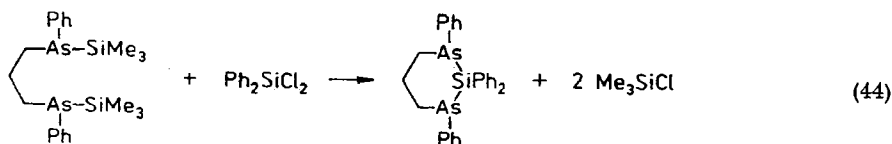
1,3,2-Azarsasilolidine

1,3,2-Azarsasilolidine entstehen bei der Umsetzung von Dilithium-2-amidoethylarsiden mit Dichlorsilanen nach Gl. (43). Die thermisch recht stabilen, destillierbaren Verbindungen werden leicht hydrolysiert und von Methyljodid bei Raumtemperatur am Arsen angegriffen /21/.



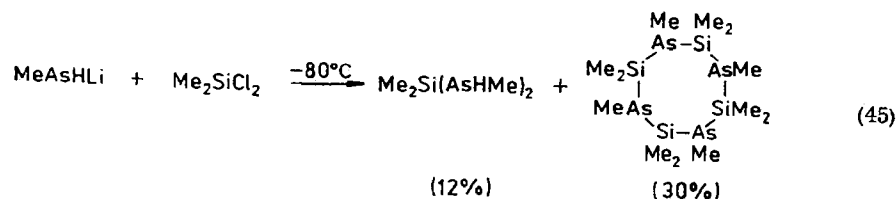
1,3,2-Diarsasilacyclohexane

1,2,2,3-Tetraphenyl-1,3,2-diarsasilacyclohexan wird durch Umsilylierung von 1,3-Bis(phenyl-trimethylsilyl-arsino)propan mit Diphenyldichlorsilan nach Gl. (44) erhalten /53/.



Anorganische As-Si-Ringe

Bei der Einwirkung von Dimethyldichlorsilan auf Lithiummethylarsid bei -80°C bildet sich gemäß Gl. (45) neben Bis(methylarsino)dimethylsilan Dodecamethyl-1,3,5,7-tetraarsa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan, wie durch Molekulargewichtsbestimmungen ermittelt wurde. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{AsHMe})_2$ liefert in Gegenwart von Sulfat oder beim Erhitzen gleichfalls diesen Achtring. Das ^1H -NMR-Spektrum des



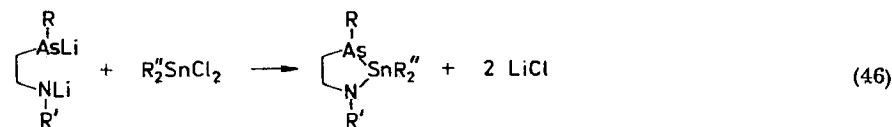
Heterocyclen zeigt bei Raumtemperatur vier SiCH_3 - und zwei AsCH_3 -Signale. Bei 90°C erscheinen zwei SiCH_3 -Signale, bei 140°C nur noch eines /54/.

2.3. Heterocyclen mit As-Sn-Bindungen

Über Ringsysteme mit Arsen-Zinn-Bindungen ist z. Z. sehr wenig bekannt.

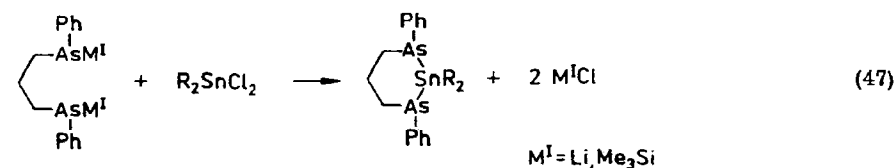
1,3,2-Azarsastannolidine

1,3,2-Azarsastannolidine lassen sich in mäßigen Ausbeuten nach Gl. (46) aus disekundären Dilithium-2-amidoethylarsiden und Diorganozinnchloriden gewinnen /21/.



1,3,2-Diarsastannacyclohexane

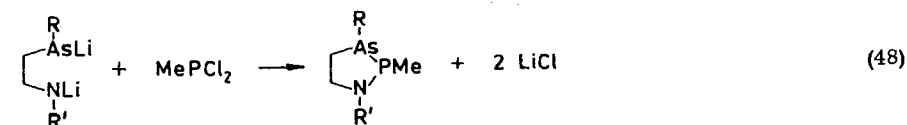
Die Darstellung von 1,3,2-Diarsastannacyclohexanen gelingt nach Gl. (47) durch Umsetzung von Dilithium-1,3-bis(phenylarsido)propan bzw. 1,3-Bis(phenyl-trimethylsilyl-arsino)propan mit Diorganozinnchloriden /53/.



2.4. Heterocyclen mit As-P-Bindungen

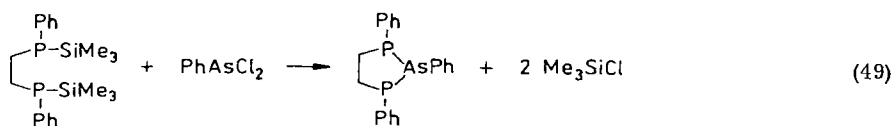
1,2,3-Azaphospharsolidine

1,2,3-Azaphospharsolidine werden aus disekundären Dilithium-2-amidoethylarsiden und Dichlorphosphinen entsprechend Gl. (48) synthetisiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 20 und 30%. Die Heterocyclen sind thermisch stabile, destillierbare farblose Flüssigkeiten. Im Massenspektrum des 1-Ethyl-2-methyl-3-phenyl-1,2,3-azaphospharsolidins erscheint das Molekülion als Basispeak /21/.



1,3,2-Diphospharsolane

1,2,3-Triphenyl-1,3,2-diphospharsolan entsteht bei der Reaktion von 1,2-Bis(phenyl-trimethylsilyl-phosphino)ethan mit Phenyldichlorarsin nach Gl. (49) /55/.



Anorganische As-P-Ringe

Bei Versuchen, anorganische Arsen-Phosphor-Heterocyclen des Typs $(\text{RAs-PR}')_n$ durch Umsetzungen von Phenylarsin mit Phenyldichlorphosphin /56/ oder von Phenyldichlorarsin mit Phenylphosphin /57/ zu synthetisieren, wurden keine stabilen Arsen-Phosphor-Verbindungen, sondern die Symmetrisierungsprodukte $(\text{PhAs})_n$ und $(\text{PhP})_n$ erhalten.

2.5. Heterocyclen mit As-As-Bindungen

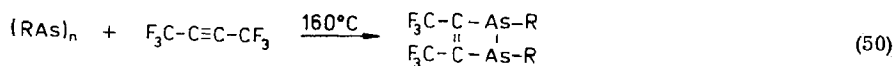
2.5.1. Ringsysteme mit C-As-As-Gruppierungen

2.5.1.1. Vierringstrukturen

1,2-Dihydro-1,2-diarsete

1,2-Dihydro-3,4-bis(trifluormethyl)-1,2-diarsete ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_6F_5) wurden von BASTOW und ELMES /58/ durch Behandlung von Cyclopolyarsinen mit überschüssigem Hexafluorbutin-2 bei 160°C gemäß Gl. (50) dargestellt und ^{75}As -NQR-spektroskopisch untersucht.

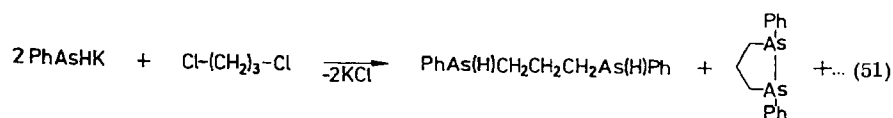
Für den Heterocyclen mit $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ werden in Abhängigkeit von der Aufarbeitung unterschiedliche Spektren erhalten.



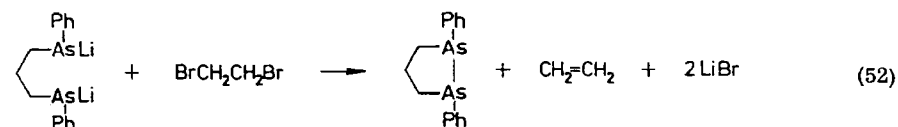
2.5.1.2. Fünfringstrukturen

1,2-Diarsolane

1,2-Diarsolane fallen bei Umsetzungen von primären Alkaliarsiden mit 1,3-Dichlorpropan nach Gl. (51) als Nebenprodukte an /59/ oder resultieren bei längerem Erhitzen von 1,3-Di(phenylarsino)propan. 1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan läßt sich in reiner Form durch Umsetzung des Dilithium-1,3-di(phenylarsido)propan mit 1,2-Dibromethan gemäß Gl. (52) gewinnen. Die Reaktion wird im Sinne eines Metall-Halogen-Austausches interpretiert /59, 60/.



Die Verbindung ist auch durch Reduktion der Propan-1,3-bis(phenylarsinsäure)

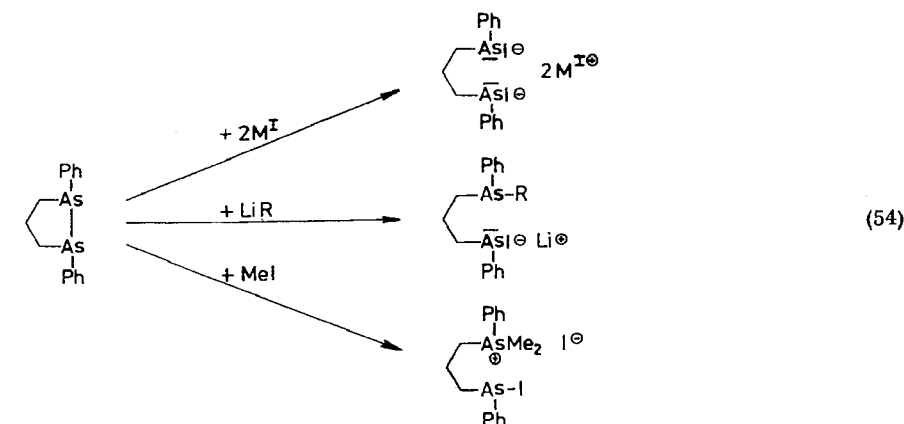


mit H_3PO_2 erhältlich /60/. 1,2-Diethyl-1,2-diarsolan ist Nebenprodukt der Alkylierung von Dinatrium-1,3-diarsidopropan mit Ethylbromid /61/.

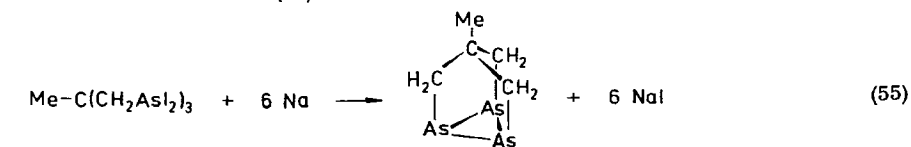
1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan wird in Acetonitril bei $E_{1/2} = +870 \text{ mV}$ (Kohlepaste-elektrode; $0,1 \text{ m NaClO}_4$ als Leitsalz) polarographisch oxidiert /62/. Die elektrochemische Reduktion in DMF ($E_{1/2} = -2325 \text{ mV}$; gesätt. HgCl_2 -Elektrode) verläuft gemäß Gl. (53) unter Spaltung der As-As-Bindung /63/.



Eine Ringöffnung unter As-As-Bindungsspaltung findet auch bei den Umsetzungen der 1,2-Diarsolane mit Kalium, Lithiumorganylen oder Methyljodid statt, wie Gl. (54) demonstriert /59/. In Gegenwart von Sauerstoff erfolgt Oxydation zu 1,2,6-Oxadiarsenenen /60/.



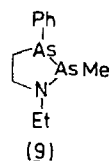
Ein drei 1,2-Diarsolanringe enthaltender Polycyclen, das 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan, wird durch Reduktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ mit Natrium nach Gl. (55) erhalten.



Die Verbindung ist durch ^1H -NMR- und massenspektrometrische Daten (M^+ ist B. P.) charakterisiert /64/. Sie bildet mit Chromhexacarbonyl einen Komplex, in dem sie als einzähniger Ligand fungiert /64a/.

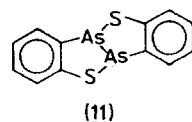
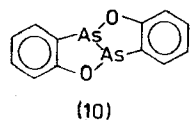
1, 2, 3-Azadiarsolidine

1-Ethyl-2-methyl-3-phenyl-1, 2, 3-azadiarsolidin (9) wurde durch Reaktion von Dilithium-2-ethylamidoethyl-ethylarsid mit Methylchlorarsin analog Gl. (48) synthetisiert. Die farblose, destillierbare Flüssigkeit zeigt im Massenspektrum intensive Peaks für das Molekulation und die $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, $[\text{PhAsAs}]^+$ und $[\text{PhAs}]^+$ -Fragmente. Den Basispeak stellt das Phenylkation /21/.



2, 3-Dihydrobenz [1, 2, 3] oxadiarsole und 2, 3-Dihydrobenzo [1, 2, 3] thiadiarsole

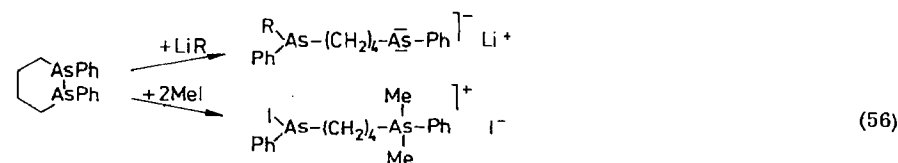
Die kondensierten Ringsysteme Dihydro-[1, 2, 3]benzoxadiarsolo[3, 2-b] [1, 2, 3]-benzoxadiarsol (10) /65/ bzw. Dihydro-[1, 2, 3]benzothiadiarsolo[3, 2-b] [1, 2, 3]-benzothiadiarsol (11) /66, 67/ entstehen durch Reduktion von o-Hydroxyphenylarsonsäure bzw. von o-Thiocyanatophenylarsonsäure oder o-Arsenosophenylsulfinsäure mit hypophosphoriger Säure in Gegenwart von Kaliumiodid.



2.5.1.3. Sechsringstrukturen

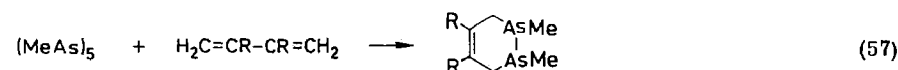
1, 2-Diarsenane

1, 2-Diarsenane werden analog den 1, 2-Diarsolanen durch Reaktion von Alkaliarsiden mit 1, 4-Dibrombutan oder von disekundären 1, 4-Diarsido-butanen mit 1, 2-Dibromethan /59/ bzw. durch Reduktion von 1, 4-Butandiarsinsäuren mit H_3PO_2 /60/ dargestellt. Die Einwirkung von Lithiumorganylen ($\text{R} = \text{n-Bu}$; Ph) oder Methylidid auf den Heterocyclus führt wie bei den analogen Fünfringen nach Gl. (56) zur As-As-Bindungsspaltung /59/.



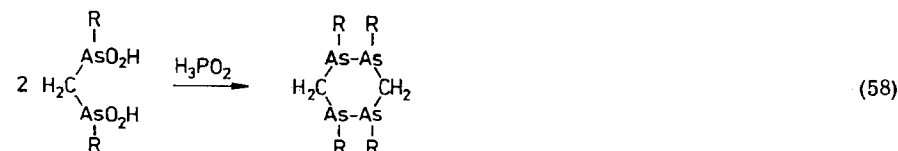
1, 2, 3, 6-Tetrahydro-1, 2-diarsenine

Die Bestrahlung von Mischungen von Pentamethylpentarsolan und 1, 3-Dienen liefert gemäß Gl. (57) 1, 2, 3, 6-Tetrahydro-1, 2-diarsenine. Es wird angenommen, daß zunächst ein Diradikal ($\text{RAs}\cdot\cdot\text{AsR}$) entsteht, das sich an das Dien cycloaddiert. Wegen der geringen As-As-Bindungsenergie kann das Licht einer normalen Glühlampe verwendet werden /68/.



1, 2, 4, 5-Tetraarsenane

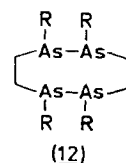
Tetrasubstituierte 1, 2, 4, 5-Tetraarsenane ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) erhält man durch Reduktion von Methylendiarsinsäuren mit hypophosphoriger Säure nach Gl. (58) /60, 69/ oder durch Behandlung von Metylenbis(methylodarsin) mit Natriumamalgame /70/.



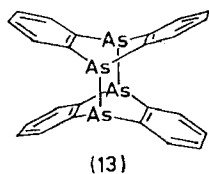
2.5.1.4. Achtringstrukturen

1, 2, 5, 6-Tetraarsocane

Tetrasubstituierte 1, 2, 5, 6-Tetraarsocane ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) (12) resultieren nach SOMMER /60/ bei Reduktion von Ethylen-1, 2-diarsinsäuren mit hypophosphoriger Säure in alkoholischer Lösung.



Durch Reduktion von 5,10-Dichlor-5,10-dihydroarsanthren mit Zink und alkoholischer HCl bzw. von 5,10-Epoxi-5,10-dihydroarsanthren mit Phenylhydrazin erhielt KALB /71/ ein goldgelbes Produkt, das kürzlich durch Auswertung von IR-, UV- und Massenspektren /72/ sowie Röntgenstrukturanalyse /73/ als das doppeldeckerartig gebaute Biarsin (13) (5,12:6,11-Di-o-benzolo-5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo [c, g] [1,2,5,6] tetraarsocin) identifiziert wurde. Die vier Arsenatome sind in einem Rechteck angeordnet. Der Winkel zwischen den Ebenen der Phenylengruppen beträgt 23°, der CAsC-Winkel 103° /73/.



(13) wird durch H_2O_2 zu Arsanthrensäure oxydiert (vgl. Abschnitt 2.9.2.3.) /71/.

2.5.2. Cyclopolyarsine

Ringsysteme, deren Gerüst nur aus Arsenatomen besteht, werden als Cyclopolyarsine bezeichnet. Sie sind die am weitesten untersuchten cyclischen Verbindungen mit As-As-Bindungen. Dreigliedrige Ringe (Triarsirane), wie sie im As_4 vorliegen, werden wegen der zu hohen Ringspannung normalerweise nicht gebildet. Das einzige in den Rahmen dieser Übersicht fallende Beispiel ist das 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (vgl. Abschnitt 2.5.1.2.), in dem ein Triarsiranring enthalten ist /64/. In allen anderen Fällen besitzen die Cyclopolyarsine Vier-, Fünf- und Sechsring-Struktur (Tetraarsetane, Pentarsolane, Hexarsenane). In Metallkomplexen wurden jedoch auch neungliedrige Ringe nachgewiesen.

Synthesemethoden

Cyclopolyarsine entstehen bei der Reduktion von Arsensäuren /74-82/ oder Organoarsendihaogeniden /83, 84/ mit hypophosphoriger Säure, bei der Reduktion von Organoarsendihaogeniden mit Metallen wie Natrium /85-87/ oder Quecksilber /88-93/, der Reduktion von primären Arsinoxiden mit Zink, $SnCl_2$, Natriumamalgam oder H_3PO_3 /94-97/ sowie bei der Dehydrierung von primären Arsenen mit Sauerstoff /98/, Iod /489/, Chloramin /114/, Arsenhalogeniden /86, 87, 99-103, 489/ oder anderen Elementhalogeniden /56, 104/, Arsinoxiden /99, 100/, Aldehyden /105, 106/ und weiteren milden Oxydationsmitteln. Häufig werden bei diesen Reaktionen neben den Cyclopolyarsinen auch kettenförmige Polyarsine gebildet. Die meisten Arsenverbindungen mit substituierten aromatischen Resten geben ausschließlich Polymere. Diese unterscheiden sich von den flüssigen oder kristallinen Ringverbindungen im allgemeinen durch eine amorphe Struktur und eine tiefere Färbung. Pentasilyl- und Pentagermyl-pentarsolan werden durch Umsetzung von $(H_3Si)_3As$ bzw. $(H_3Ge)_3As$ mit Dimethylchlorarsin dargestellt /107/.

Tabelle 1. Cyclopolyarsine

Tetraarsetane (RAs_4)		Literatur zur Synthese	Literatur zu spektro- skopischen Studien
R	Schmp. [°C]		
s-Bu	-1	/86/	
t-Bu	145	/86/	MS: /86/
c-Hex	195	/86/	MS: /86/
CF_3	98	/89, 91/	MS: /89, 111/ IR; UV: /89/ ^{19}F -NMR: /93/
C_6F_5	141	/90, 92/	MS: /90, 92/ ^{19}F -NMR: /90, 92/ ^{75}As -NQR: /58/

Pentarsolane (RAs_5)		Literatur zur Synthese	Literatur zu spektro- skopischen Studien
R	Sdp. [°C/Torr]		
Me	118/1,0	/74, 77, 78, 81, 83, 100, 112, 114/	MS: /81, 82, 93, 113-115/ IR: /81/ 1H -NMR: /81, 82, 93, 113, 115, 116/
Et	125/0,2	/74, 81/	MS, IR: /81/
n-Pr	142/0,5	/78, 81/	MS, IR: /81/
n-Bu		/86/	
i-Bu		/86/	
CF_3		/89, 91/	MS: /111/ ^{19}F -NMR: /93/
CH_2Cl		/82/	MS, UV, 1H -NMR: /82/
SiH_3		/107/	IR, Raman, 1H -NMR: /107/
GeH_3		/107/	IR, Raman, 1H -NMR: /107/

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Hexarsenane (RAs) ₆ R	Schmp. [°C]	Literatur zur Synthese	Literatur zu spektro- skopischen Studien
Ph	etwa 212	/56, 75-77, 79-81, 84, 85, 88, 94, 97, 101-106, 114, 117, 118, 489/	MS: /81, 114/ IR: /80, 81, 119/ Raman: /57/ UV: /80, 119/ ¹ H-NMR: /81/ ⁷⁵ As-NQR: /58/
p-Me-C ₆ H ₄	216	/80, 84, 85, 97, 120/	IR, UV: /80/
m-Me-C ₆ H ₄	169	/80, 120/	IR, UV: /80/
p-MeO-C ₆ H ₄	230	/84, 120/	

Gemischt substituierte Polyarsine lassen sich durch gemeinsame Reduktion verschiedener Arsensäuren oder durch Reaktion von primären Arsinen RAsH₂ mit Dichlorarsinen R'AsCl₂ gewinnen /4, 81, 87, 100/. Häufig entstehen bei diesen Methoden jedoch nur die Symmetrisierungsprodukte. So setzt sich Cyclohexylarsin mit n- bzw. t-Butyldichlorarsin zu (c-HexAs)₄ und (n-BuAs)₅ bzw. (t-BuAs)₄ um /87/. Da über die Struktur der gemischt substituierten Polyarsine bisher nichts bekannt ist, werden sie hier nicht näher behandelt. Eine Übersicht ist in /4/ enthalten.

Einen Überblick über die als Tetraarsetane, Pentarsolane und Hexarsenane identifizierten Cyclopolyarsine vermittelt Tabelle 1. Sie enthält die Literaturangaben zur Synthese und zu spektroskopischen Untersuchungen.

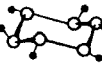
Strukturuntersuchungen

Die cyclische Natur der in einigen Fällen schon lange bekannten und früher als RAs=AsR angesehenen Verbindungen wurde gegen Ende der zwanziger Jahre durch Molekulargewichtsuntersuchungen erkannt und um 1960 durch Röntgenstrukturanalyse von (PhAs)₆ /108-110/ endgültig bewiesen. Die Ringgröße, die vorwiegend von den speziellen Substituenten, in untergeordnetem Maße (z. B. bei (CF₃As)_n) auch vom Syntheseweg abhängt, wird in der Regel durch kryoskopische, ebullioskopische oder massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung ermittelt. Die massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichte sind mit Vorsicht zu bewerten, da die Fragmentierung z. T. sehr von Einlaßtemperatur und Ionisierungsspannung sowie Produktverunreinigungen abhängt und nicht in jedem Falle ein Molekülion gefunden wird.

Die Kristall- und Molekülstruktur einiger Cyclopolyarsine wurde durch Röntgen- bzw. Elektronenbeugung bestimmt.

„Arsenobenzol“ (PhAs)₆ stellt einen sesselförmigen Sechsring /85, 108-110/ und „Arsenomethan“ (MeAs)₅ einen gefalteten Fünfring dar /112, 121/. Ein Vergleich der Moleküldaten von (PhAs)₆ und (MeAs)₅ wurde von DONOHUE /122/ angestellt. Im (CF₃As)₄ bilden die Arsenatome einen gefalteten Vierring /123/. In Tabelle 2 sind charakteristische Molekülparameter der drei Cyclopolyarsine zusammengestellt. Von (t-BuAs)₄ und (c-HexAs)₄ sind nur die Zellparameter bekannt. Aus der Anzahl der RAs-Einheiten pro Elementarzelle wurde die tetramere Struktur abgeleitet /86/.

Tabelle 2. Charakteristische Moleküldaten von (CF₃As)₄, (MeAs)₅ und (PhAs)₆

	As-As 245,4 pm	< AsAsAs	83,6°
	As-C 201,2 pm	< AsAsC	94,4°
	Torsionswinkel As ₄ 36,8°		
	As-As 242,8 pm	< AsAsAs	97,6-105,6°
	As-C 195 pm	< AsAsC	97°
	As-As 245,6 pm	< AsAsAs	91°
	As-C 196,6 pm	< AsAsC	100,1°

(○As; •Substituent)

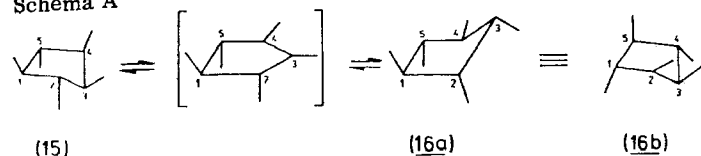
Pentamethylpentarsolan zeigt im ¹H-NMR-Spektrum nicht, wie aufgrund der im festen Zustand bestimmten Molekülstruktur /121/ zu erwarten, fünf Linien gleicher Intensität, sondern drei Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:1. Das gleiche Bild wird in den ¹H-NMR-Spektren von (ClCH₂As)₅ /82/ und (H₃GeAs)₅ /107/ sowie in dem ¹⁹F-NMR-Spektrum von (CF₃As)₅ /93/ gefunden. Das bedeutet, daß in diesen Molekülen im gelösten und im flüssigen Zustand eine effektive Symmetrieebene vorhanden sein muß. WEST et al. /81/ interpretieren die NMR-Daten im Sinne einer Pseudorotation mit dem Auftreten einer zeitlich gemittelten Symmetrieebene /Struktur (14)/ ohne Inversion.



WELLS und Mitarbeiter /93/ nehmen an, daß eine zeitlich gemittelte Symmetrieebene dadurch erzeugt wird, daß jeweils ein einzelnes abgewinkeltes Arsenatom unter gleichzeitiger Inversion durch die Ebene der anderen vier Arsenatome hindurchschwingt. Schema (A) soll diesen Prozeß veranschaulichen. (16a) und (16b) sind äquivalent. Durch Vergleich von (15) und (16) wird deutlich, daß bei einem

raschen Ablauf des Prozesses eine effektive Symmetrieebene erzeugt wird. RHEINGOLD und BELLAMA /82/ deuten die dynamischen ^1H -NMR-Daten von $(\text{ClCH}_2\text{As})_5$ als Kombination einer „low-energy limited“ Pseudorotation und einer „high-energy“ Inversion des Arsenatoms.

Schema A



Durch magnetische Messungen an Polyarsinen und anderen Arsenverbindungen wurden die molaren Suszeptibilitäten bestimmt und daraus die Inkremente des Arsenatoms abgeschätzt /124, 125/.

Reaktionsverhalten

Cyclopolyarsine gehen sowohl radikalische als auch elektrophile und nucleophile Reaktionen ein.

Die thermische Zersetzung der Verbindungen $(\text{RAs})_n$ liefert hauptsächlich tertiäre Arsine R_3As und elementares Arsen /74, 78, 94, 115, 126/. Unter milderen Bedingungen führt der Abbau nur bis zu Biarsinen R_2AsAsR_2 /78/.

Durch Luftsauerstoff werden die meisten Cyclopolyarsine, besonders leicht in Lösung, zu Organoarsinoxiden /97, 108/ oder As_4O_6 /86/ oxydiert. Kristallines reines „Arsenobenzol“ ist dagegen recht luftbeständig /84, 127/, ebenso reines $(\text{ClCH}_2\text{As})_5$ /82/. Halogene bauen die Cyclopolyarsine zu Dihaloarsinen ab /86, 94/. In speziellen Fällen werden auch noch die As-C-Bindungen unter Bildung von RX und AsX_3 gespalten /86/. Eine Ausnahme ist $(\text{MeAs})_5$, das mit Iod /128, 129/ ebenso wie mit HCl /112/, BCl_3 oder BF_3 /130/ zu schwarz-violetten Polymeren reagiert. Schwefel bzw. Disulfide oxydieren Cyclopolyarsine zu Arsinsulfiden $(\text{RASs})_n$ /95/ bzw. Dithioarseniten /131/, Selen oxydiert zu fünf- und sechsgliedrigen As-Se-Heterocyclen /132/.

Dihaloarsine setzen sich mit Cyclopolyarsinen zu Verbindungen des Typs $\text{X}(\text{AsR})_n\text{X}$ ($n = 2-6$) um /88, 133/. Aus Methyljodid und Cyclopolyarsinen entstehen RAsI_2 und $(\text{RMe}_3\text{As})\text{I}$ /74, 75, 86, 100/.

Heiße Iodwasserstoffsäure spaltet „Arsenobenzol“ zu Benzol, AsI_3 und Arsen /95/.

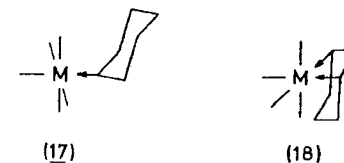
Ein reduktiver Abbau der Cyclopolyarsine gelingt mit Zink/ HCl /134/, mit Alkalimetallen oder elektrochemisch /135/. Mit Alkalimetallen werden Diarside der allgemeinen Formel $\text{M}^{\text{I}}(\text{AsR})_2\text{M}^{\text{I}}$ /79, 86, 136/ oder $\text{M}^{\text{I}}(\text{AsR})_4\text{M}^{\text{I}}$ /86/ erhalten.

Die Umsetzung von $(\text{PhAs})_6$ bzw. $(\text{C}_6\text{F}_5\text{As})_4$ mit Hexafluorbutin führt zu 1,2-Dihydro-1,2-diarseten /58/ (s. 2.5.1.1.).

Übergangsmetallcarbonyle gehen mit Cyclopolyarsinen eine Reihe verschiedener Komplexbildungsreaktionen ein. Hierbei lassen sich zwei Beobachtungen generalisieren: In einer ersten Gruppe bleiben die Ringe intakt und fungieren als ein- oder mehrzählige Liganden.

In anderen Fällen wird der Cyclopolyarsinring geöffnet und teilweise abgebaut, vereinzelt auch vergrößert. Aus Wolfram- bzw. Molybdäncarbonylen und $(\text{PhAs})_6$

wurden $(\text{CO})_5\text{W}(\text{PhAs})_6$ /137/ und $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PhAs})_6$ /137-139/ mit intaktem Ring sowie $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PhAs})_6]_2$ hergestellt, für das eine überbrückte Arsidstruktur mit As-Ketten angenommen wird /139/. Im $(\text{CO})_5\text{W}(\text{PhAs})_6$ fungiert das Cyclopolyarsin als einzähliger (Struktur 17), im $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PhAs})_6$ als zweizähliger Ligand, wobei sich die Koordinationsstellen wahrscheinlich in 1,3-Stellung befinden (Struktur 18).

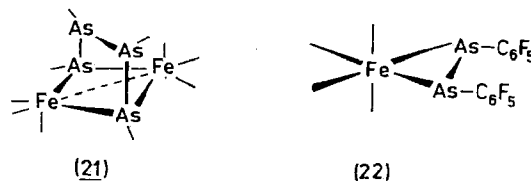


Bei den früher beschriebenen $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PhAs})_4$ /138/ und $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PhAs})_6$ /119/ handelt es sich wahrscheinlich um $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PhAs})_6$ oder $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PhAs})_6]_2$ /16/.

Die Umsetzungen von $(\text{MeAs})_5$ mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{EtOH}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) führen zu dinuclearen Komplexen $[\text{M}(\text{CO})_5]_2(\text{AsMe})_5$, in denen der Polyarsinring als Brücke fungiert /113, 139/. In $(\text{CO})_3\text{Mo}[(\text{MeAs})_5]_2$ ist ein $(\text{MeAs})_5$ -Ring ein-, der andere zweizählig /139/.

$\text{M}(\text{CO})_6$ reagieren beim Erhitzen mit $(\text{RAs})_5$ zu $[(\text{CO})_6\text{M}_2(\text{AsR})_9]$ (19) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) bzw. zu $[(\text{CO})_6\text{M}_2(\text{AsR})_8]$ (20) ($\text{M} = \text{Mo}$; $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$) /139-141/. (19) wurde ursprünglich als $[(\text{CO})_4\text{M}(\text{AsR})_5]_2$ /139, 140/ oder $(\text{CO})_3\text{M}(\text{AsMe})_5$ /113 beschrieben. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde nachgewiesen, daß in (19) ($\text{M} = \text{Cr}$; $\text{R} = \text{Me}$) ein neungliedriger Arsenring $(\text{MeAs})_9$ vorliegt, bei dem sechs Arsenatome an die beiden Metallatome koordiniert sind und daß (20) eine achtgliedrige Arsenkette enthält /141/.

Die Umsetzungen von Cyclopolyarsinen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verliefen stets unter Ringspaltung und -abbau. Mit $(\text{RAs})_5$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) entstehen zweikernige Komplexe $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\text{AsR})_4$ mit Arsidobrücken (Struktur 21) /113, 142/, wie durch Röntgenstrukturanalyse der Methylverbindung gezeigt wurde /143/. Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $(\text{PhAs})_6$ wird ein Gemisch von $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\text{AsPh})_4$ und $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\text{PhAs})_2$ erhalten /142/. Mit $(\text{C}_6\text{F}_5\text{As})_4$ resultiert $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{AsC}_6\text{F}_5)_2$, in dem nach Aussagen der Röntgenstrukturanalyse ein zweizähliger Biarsidligand (Struktur 22) vorliegt



/144/. Der gleiche Ligand ist in dem aus $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5\text{As})_4$ gebildeten $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{AsC}_6\text{F}_5)_2$ enthalten /144a/.

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ reagiert mit $(\text{MeAs})_5$ bei Raumtemperatur und Lichteinwirkung zu $(\text{CO})_8\text{Mn}_2(\text{AsMe})_5$, bei höheren Temperaturen zu $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{AsMe})_4]_2$. Es werden Strukturen vorgeschlagen, in denen die Mn-Mn-Bindung des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gespalten ist und beide Atome über Polyarsidketten verbunden sind /142/.

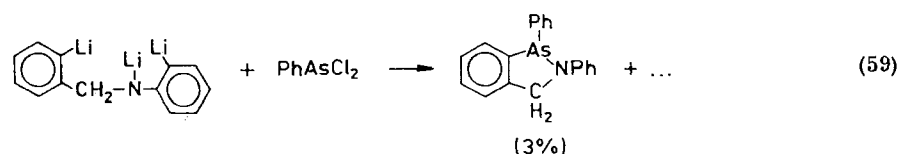
2.6. Heterocyclen mit As-N-Bindungen

2.6.1. Ringsysteme mit C-As-N-Gruppierungen

2.6.1.1. Fünfringstrukturen

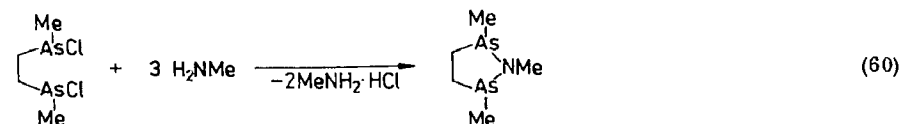
1 H-Benz[c][1,2]azarsoline (1H-2,1-Benzazarsoline)

1,2-Diphenyl-1H-benz[c][1,2]azarsolin entsteht neben 10,11-Dihydro-5-phenyl-5H-dibenz[b, e][1,4]azarsepín (246) (siehe Abschnitt 2.9.4.3.) in geringer Ausbeute gemäß Gl. (59) bei der Einwirkung von Phenylidichlorarsin auf o-Li-C₆H₄-CH₂NLi-o-C₆H₄Li, das aus N-o-Brombenzyl-o-bromanilin und überschüssigem Lithiumbutyl präpariert wurde /145/. IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie Molekulargewichtsbestimmungen sind mit der Fünfringstruktur im Einklang /145/, ebenso masse spektrometrische Untersuchungsergebnisse /146/.



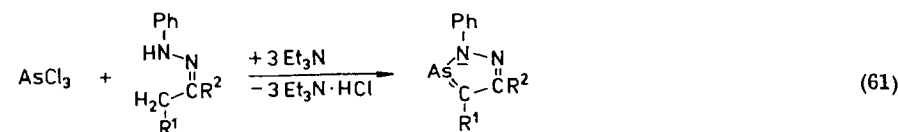
1,2,5-Azadiarsolidine

1,2,5-Azadiarsolidine bilden sich nach Gl. (60) aus Ethan-1,2-bis(methylchlorarsin) und primären Aminen /147/.



2H-1,2,3-Diazarsole

Phenylhydrazone, die in α-Stellung zum Carbonylkohlenstoff eine CH₃- oder CH₂-Gruppierung enthalten, setzen sich nach MÄRKEL und Mitarbeitern /148, 149/ in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin bei 0°C mit AsCl₃ nach Gl. (61) zu 2H-1,2,3-Diazarsolen um.



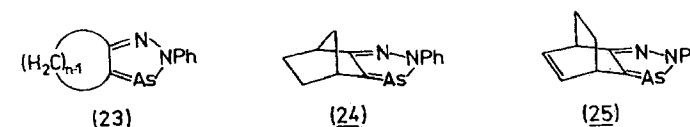
Wie am Beispiel des Phenylhydrazons des Methylbenzylketons nachgewiesen, wird die Reaktion an der Methylgruppe gegenüber der an der Methylengruppe bevorzugt, möglicherweise aus sterischen Gründen.

Die fünfgliedrigen, dreibindiges Arsen der Koordinationszahl 2 enthaltenden Heterocyclen werden durch UV- und ¹H-NMR-Vergleich mit 2H-1,2,3-Diazaphospholen und 2H-1,2,3-Triazolen als echte Heteroaromaten ausgewiesen. In den Massenspektren findet man meist intensive Molekülionenpeaks, oft entsprechen sie dem Basispeak.

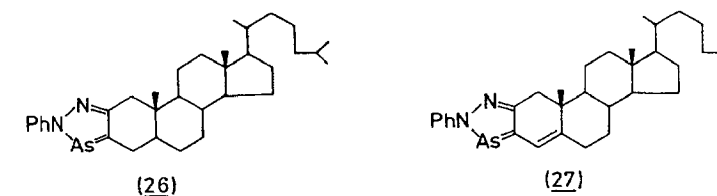
Die obige Reaktion läßt sich auch zur Synthese bi- und polycyclischer Systeme mit einem Diazarsol-Ring anwenden. Die Phenylhydrazone der Cycloalkanone

$(\text{CH}_2)_n\text{C}=\text{O}$ ($n = 4, 5, 6, 11$) kondensieren mit AsCl₃ in Gegenwart überschüssigen

Triethylamins zu Cycloalkeno-1,2,3-diazarsolen (23). Norbornanon-phenylhydrazon reagiert zu (24), Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on-phenylhydrazon zu (25). Auch Steroidketon-phenylhydrazone setzen sich mit AsCl₃/Et₃N zu Diazarsol-



steroiden (26) und (27) um. (27) entsteht nur in sehr geringer Ausbeute (1-2%) und ist im Vergleich zu (26) recht instabil.



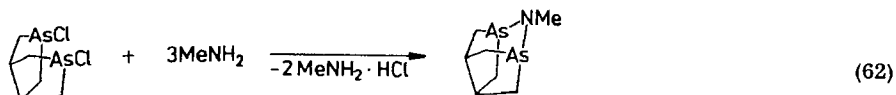
Die Strukturzuordnung der Verbindungen basiert auf UV-, ¹H-NMR- und MS-Daten /149/.

2.6.1.2. Sechsringstrukturen

1,2,6-Azadiarsenane

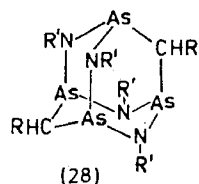
1,2,6-Azadiarsenane sind bisher nur als Struktureinheit eines polycyclischen Systems bekannt.

3,7-Dichlor-3,7-diarsabicyclo[3.3.0.]octan reagiert gemäß Gl. (62) mit Methylamin zu dem destillierbaren, sehr hydrolyseempfindlichen 2-Methyl-2-aza-1,3-diarsatricyclo[3.2.1.1^{3,6}]nonan /150/.



1,3-Diaza-2,4,6-triarsenane

Alkan-1,1-bis(dichlorarsine), $\text{RCH(AsCl}_2)_2$, setzen sich mit Bis(trimethylsilyl)-methylamin oder primären Aminen zu farblosen, destillierbaren und sehr hydrolyseempfindlichen 2,4,6,8-Tetraaza-1,3,5,7-tetraarsadamantanen (28)

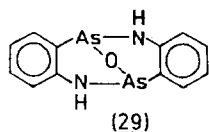


$[\text{RCH(AsNR')}_2]_2$ um. Die Molekulargewichte der Verbindungen wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt /69, 151, 152/. Die Strukturformulierung (28) wird ferner durch $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektrometrische Daten erhärtet /152/.

2.6.1.3. Achtringstrukturen

1,5,2,6-Diazadiarsocane

Für das bei Behandlung von o-Aminophenyldichlorarsin-hydrochlorid mit wäßrigem Ammoniak entstehende kristalline o-Aminophenylarsin-oxid-anhydrid (Schmp. $252-4^\circ\text{C}$) wird eine dem o-Hydroxyphenylarsin-oxid-anhydrid [vgl. (60)] analoge Konstitution (29) (Dibenzo[c,g]-9-oxa-2,6-diaza-1,5-diarsabi-



cyclo[3.3.1] nonan) angenommen /153/, die als Struktureinheiten einen 1,5,2,6-Diazadiarsocan-Ring und zwei 1,3,2,6-Oxazadiarsenan-Ringe enthält.

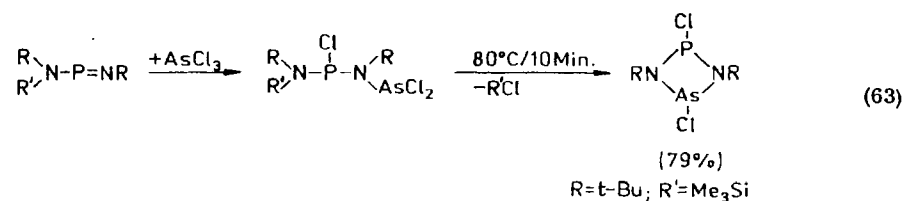
2.6.2. Ringsysteme mit N-As-N-Gruppierungen (außer Heterocyclen mit reinem As-N-Gerüst)

2.6.2.1. Vierringstrukturen

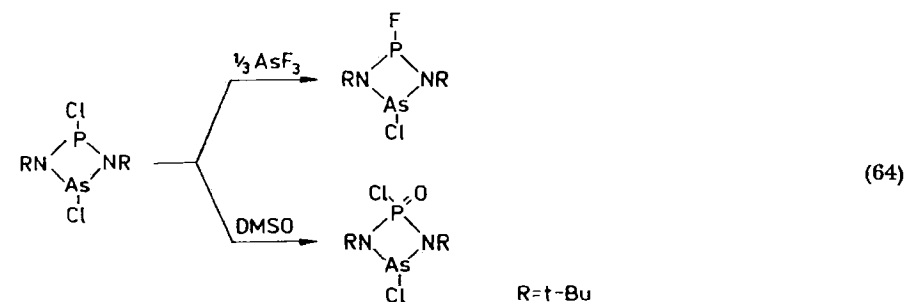
1,3,2,4-Diazaphospharsetidine

Durch Addition von AsCl_3 an (Trimethylsilyl-t-butyl)amino-t-butyliminophosphin entsteht eine wenig beständige Verbindung, die sich langsam bei Raumtemperatur

und rasch bei 80°C zu 1,3-Di-t-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazaphospharsetidin cyclocondensiert [Gl. (63)].



Einwirkung von AsF_3 bzw. DMSO führt gemäß Gl. (64) zu Substitution bzw. Oxydation am Phosphoratom. Zur Identifizierung der Heterocyclen wurden außer den Elementaranalysen $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und Massenspektren herangezogen /154/.

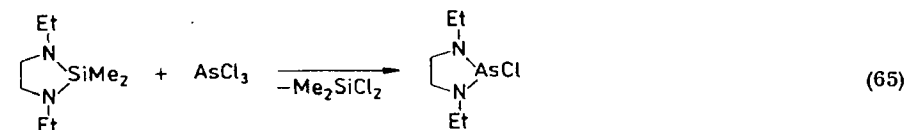


1,3,2,4-Diazadiarsetidine werden in Abschnitt 2.6.3.1. beschrieben.

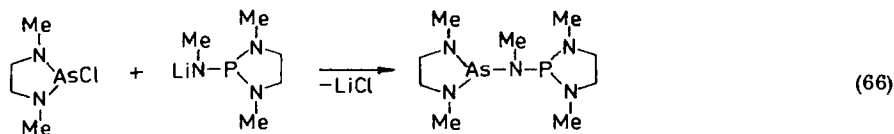
2.6.2.2. Fünfringstrukturen

1,3,2-Diazarsolidine

1,3-Dimethyl- bzw. 1,3-Diethyl-2-chlor-1,3,2-diazarsolidin wurden aus AsCl_3 und N,N'-Dimethylethylendiamin /155/ bzw. aus AsCl_3 und 1,3-Diethyl-2,2-dimethyl-1,3,2-diazasilolidin /156/ gemäß Gl. (65) synthetisiert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht /156/.

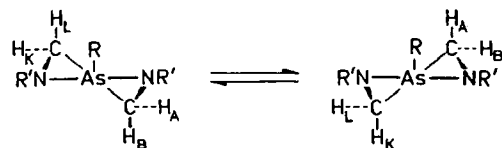


Die Verbindungen sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten. Bei Einwirkung von Alkoholen oder Phenolen in Gegenwart von Triethylamin entstehen die 2-Alkoxy- bzw. 2-Aroxyderivate /156a/. 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazarsolidin setzt sich mit Lithium-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-methylamid nach Gl. (66) zu einem durch die As-N-P-Gruppierung interessanten, gemischt arsino-phosphino-substituierten Methylamin um /157/.

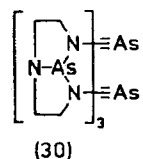


AKSNES et al./156a/ analysierten die ^1H -NMR-Spektren von 2-Methoxy(bzw. phenoxy)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazarsolidin und verglichen sie mit 1,3,2-Oxazarsoolidinen, 1,3,2-Dioxarsolanen und entsprechenden Phosphorheterocyclen. Die ^1H -NMR-Ergebnisse werden mit der Existenz zweier sich rasch ineinander umwandelnden Konformeren [Schema (B)] erklärt, die eine pseudo-axiale und eine pseudo-äquatoriale N-Methylgruppe besitzen. Die N-C-C-N-Torsionswinkel wurden zu 45° bzw. 47° ermittelt.

Schema B



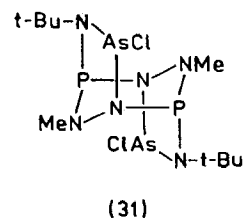
Das 1,3,2-Diazarsolidinringe enthaltende polycyclische System (30) entsteht nach SOMMER u. a. /158/ bei der Umaminierung von Tris(dimethylamino)arsin mit



Di(2-aminoethyl)amin. Die Verbindung ist für ein Aminoarsin sehr hydrolysebeständig. Beim Erhitzen mit AsCl_3 oder Aminen wird kein Abbau beobachtet.

1,2,4,3,5-Triazaphospharsolidine

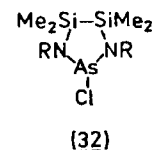
Durch Einwirkung von AsCl_3 auf $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NMe-P=N-t-Bu}$ bei Raumtemperatur bildet sich nach SCHERER et al. /159/ unter Eliminierung von Trimethylchlor-silan in 25%iger Ausbeute das 9,10-Di-t-butyl-4,8-dichlor-3,7-dimethyl-1,3,5,7,9,10-hexaza-2,6-diphospha-4,8-diarsatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (31).



Die Strukturzuordnung der sublimierbaren kristallinen Verbindung basiert auf ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und Molekulargewichtsdaten sowie den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse.

1,3,2,4,5-Diazarsadisilolidine

2-Chlor-1,3-diorgano-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2,4,5-diazarsadisilolidine (32) lassen sich aus AsCl_3 und $\text{RN}(\text{Li})\text{-Si}(\text{Me}_2)\text{-Si}(\text{Me}_2)\text{-N}(\text{Li})\text{R}$ bzw. $\text{RNH-Si}(\text{Me}_2)\text{-Si}(\text{Me}_2)\text{-NHR/Et}_3\text{N}$ darstellen /160, 160a-160c/. Bei Einwirkung von Methanol/Triethyl-



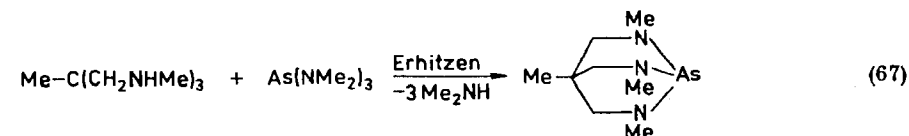
amin, Dimethylamin oder MeMgI -Lösung auf (32) erfolgt Substitution des Chlors durch Methoxy-, Dimethylamino- oder Methylgruppen /160c/. BÜRGER u. a. /161/ analysierten IR- und Ramanspektren von (32) ($\text{R} = \text{Me}$).

2.6.2.3. Sechsringstrukturen

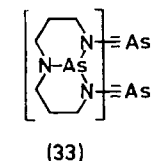
1,3,2-Diazarsenane

Monocyclische 1,3,2-Diazarsenane sind bisher nicht bekannt.

1,1,1-Tris(methylaminomethyl)ethan und Tris(dimethylamino)arsin reagieren gemäß Gl. (67) zu 4-Methyl-2,6,7-triaza-1-arsabicyclo[2.2.2.]octan /162/.

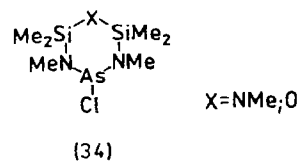


Die Umsetzung von Di (3-aminopropyl)amin mit $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ führt zu einer farblosen, kristallinen Verbindung, für die die polycyclische Struktur (33) angenommen wird. Die Substanz ist ähnlich wie (30) für ein Aminoarsin ungewöhnlich hydrolysebeständig und reagiert auch beim Erhitzen weder mit AsCl_3 noch mit Aminen /158/.



1,3,5-Triaza-2-arsa-4,6-disilacyclohexane und 1-Oxa-3,5-diaza-4-arsa-2,6-disilacyclohexane

2-Chlor-1,3,4,4,5,6,6-heptamethyl-1,3,5-triaza-2-arsa-4,6-disilacyclohexan (34) (X = NMe) /163/ und 4-Chlor-2,2,3,5,6,6-hexamethyl-1-oxa-3,5-diaza-4-arsa-2,6-disilacyclohexan (34) (X = O) /163a/ sind durch Behandlung von (MeNH-SiMe₂)₂X/Et₃N oder (MeNLi-SiMe₂)₂X mit AsCl₃ zugänglich. Die IR-

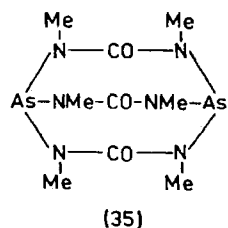


und ¹H-NMR-Daten dieser anorganischen Heterocyclen werden berichtet. Bei Einwirkung einer MeMgI-Lösung wird das Chloratom gegen eine Methylgruppe ausgetauscht.

2.6.2.4. Acht- und Zehnringstrukturen

1,3,5,7-Tetraaza-2,6-diarsocane

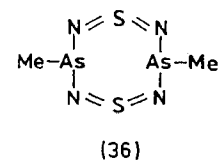
SCHMUTZLER und Mitarbeiter /164/ erhielten durch Kondensation von N,N'-Bis(trimethylsilyl)-N,N'-dimethylharnstoff mit AsF₃ ein Produkt, das sie auf-



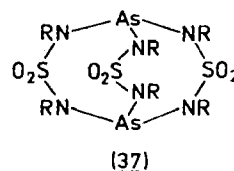
grund der Analysenergebnisse, des Massen- und des ¹H-NMR-Spektrums als 2,4,6,8,9,11-Hexamethyl-3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza-1,5-diarsabicyclo-[3.3.3.]undecan (35) ansehen.

1,5-Dithia-2,4,6,8-tetraaza-3,7-diarsocane

3,7-Dihydro-3,7-dimethyl-1,5-dithia^{IV}-2,4,6,8-tetraaza-3,7-diarsocin (36) bildet sich in guter Ausbeute bei der Umsetzung von Methylchlorarsin mit Me₃Si-N=S=N-SiMe₃ im Molverhältnis 1:1. Die Strukturzuordnung gründet sich auf die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung sowie IR-, UV-, ¹H-NMR- und massenspektrometrische Daten. Die rote Flüssigkeit vom Kp. 84-86 °C/0,05 Torr ist sehr hydrolyseempfindlich /165/. Durch Schwefel wird der Achtring zu 5-Methyl-5H-1,3,2,4,5-dithia(3-S^{IV})diazarsol abgebaut /166/.



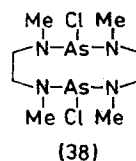
Für die aus As(NMe₂)₃ und Sulfonamid bzw. N,N'-Dimethylsulfonamid resultierenden Festkörper wird eine 3,7,10-Trithia^{IV}-2,4,6,8,9,11-hexaza-1,5-diarsabicyclo[3.3.3.]undecan-Struktur (37) angenommen /167/. Dieser Strukturvorschlag ist recht spekulativ, da nur Analysen- und IR-Daten zur Verfügung stehen.



Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der geringen Löslichkeit nicht durchgeführt werden.

1,3,6,8-Tetraaza-2,7-diarsecan

Bei der Umsetzung von 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin mit AsCl₃ wird ein Feststoff erhalten, bei dem es sich nach den analytischen und massenspektrometrischen Daten um das 2,7-Dichlor-1,3,6,8-tetramethyl-1,3,6,8-tetraaza-2,7-diarsecan (38) oder um Oligomere von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazarsolidin (/155/) handelt /168/.



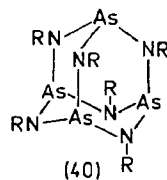
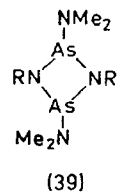
2.6.3. Ringsysteme mit As-N-Gerüst

Da die Struktur der anorganischen As-N-Heterocyclen ähnlich wie die der Cyclopolyarsine (RAs)_n, Cycloarsinoxide (RAsO)_n und Cycloarsinsulfide (RAsS)_n in erster Linie von der Natur der Substituenten und weniger vom Syntheseweg abhängt, wird die Chemie dieser Ringsysteme in einem gesonderten Abschnitt unabhängig von deren Ringgröße abgehandelt.

2.6.3.1. Arsen^{III}-Derivate

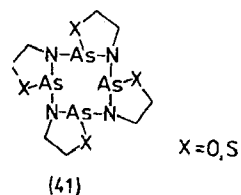
Synthesen

Tris(dimethylamino)arsin reagiert mit primären Aminen je nach Raumerfüllung der Substituenten und der Stöchiometrie des Reaktionsansatzes zu 1,3,2,4-Diazadiarsetidinen (39) oder 2,4,6,8,9,10-Hexaza-1,3,5,7-tetraarsadamantanen (40) /169-171/.

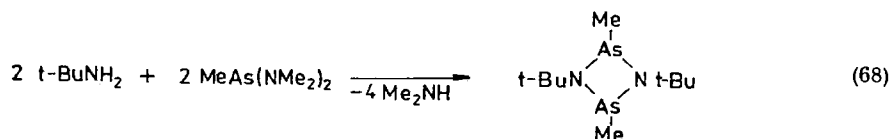


Mit Methylamin entstehen stets die adamantanartigen Verbindungen (40) /170/, mit dem sperrigen t-Butylamin die Vierringe (39) /170-172/.

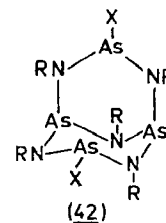
Aus 2-Hydroxy- oder 2-Mercaptoethylaminen und As(NMe₂)₃ werden tetramere 1,3,2-Oxazarsolidine bzw. 1,3,2-Thiazarsolidine der Struktur (41) gewonnen



/158/. Ähnliche polycyclische Systeme mit 1,3,2-Diazarsolidin- und 1,3,2-Diazarsenanringen sind in den Abschnitten 2.6.2.2. und 2.6.2.3. aufgeführt. Bis(dimethylamino)methylarsin setzt sich mit t-Butylamin nach Gl. (68) zu 1,3-Di-t-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiarsetidin um. Mit Anilin wird ein Oligomeres (MeAsNPh)_n mit n = 2, 4 erhalten /173/.



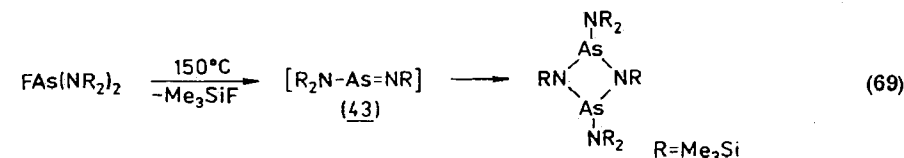
Während aus AsCl₃ und Ammoniak nur Polymere gebildet werden /174, 175/, reagieren Arsentrihalogenide ähnlich wie As(NMe₂)₃ mit primären Aminen in Abhängigkeit vom Umsetzungsverhältnis und der Größe der am Stickstoff gebundenen Reste zu im allgemeinen wenig stabilen cyclischen Verbindungen der Form (XAs-NR)_n (n = 2-4), den 1,3,2,4-Diazadiarsetidinen, den 1,3,5-Triaza-2,4,6-triarsenane sowie den 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetraarsocanen. Mit wachsender Raumerfüllung von R wird n kleiner /170, 172, 176, 177/. Daneben können auch 3,7-Dihalogen-2,4,6,8,9-pentaza-1,3,5,7-tetraarsabicyclo[3.3.1.]nonane (42) /177-179/ oder Hexazatetraarsadamantane As₄(NR)₆ (40) /169, 170, 177,



178, 180, 181/ erhalten werden. Mit t-Butylamin resultiert aus sterischen Gründen stets nur 1,3-Di-t-butyl-2,4-di-t-butylamino-1,3,2,4-diazadiarsetidin /170, 172/. In Gegenwart eines größeren Überschusses an Amin werden mit Ausnahme von t-Butylamin generell Hexaza-tetraarsadamantane erhalten /169, 170, 177, 178/.

Alkyl- bzw. Aryl-bis(trimethylsilyl)amine kondensieren mit AsF₃ bis zur Stufe des Bicyclus (42) (R = Me, Ph; X = F) /164/.

Die Umsetzung von AsF₃ mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid führt zu Bis(trimethylsilyl)arsinfluorid, das bei 150 °C gemäß Gl. (69) zu dem entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiarsetidin pyrolysiert. Es wurden keine Hinweise auf die Bildung eines stabilen Ars^{III}azens (43) gefunden /182/. Die Phospha^{III}zene, die auf analogem Wege aus PX₃ und LiN(R)SiMe₃ synthetisiert werden können /183, 184/, verdanken ihre Existenz wahrscheinlich einer stärkeren sterischen Behinderung der Dimerisierung durch die Trimethylsilylgruppen.



IAS(NHPh)₂ bildet beim Erhitzen mit AsI₃ (IAS-NPh)₄ /178/. Organoarsendi-halogenide setzen sich mit Ammoniak zu Arsiniminen der allgemeinen Formel (RAs-NH)_n um (R = Ph, n = 4; R = Me, n = 6) /185, 186/. Aus Ethyldichlorarsin und Ethylamin entsteht (EtAs-NEt)_n vom Kp. 165-175 °C /187/. n ist unbekannt, da keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt wurde.

Strukturuntersuchungen

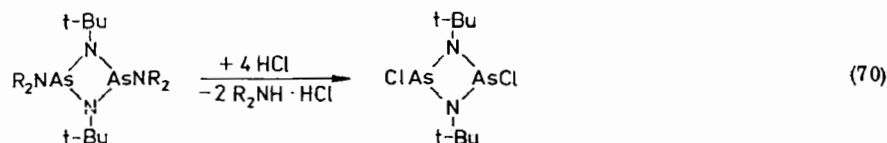
Die Kristall- und Molekülstrukturen von (MeN-AsCl)₃ /188/ und As₄(NMe)₆ /189/ wurden röntgenographisch ermittelt. Das Triazatriarsenan liegt in einer etwas verzerrten Wannenform mit einem mittleren As-N-Abstand von 183 pm vor, für As₄(NMe)₆ wurde eine Adamantanstruktur (40) mit einem mittleren As-N-Abstand von 187 pm gefunden. Die Adamantanstruktur von As₄(NMe)₆ folgt auch aus dem Auftreten nur eines Signals im ¹H-NMR-Spektrum /170/. Schließlich wurde As₄(NMe)₆ massenspektrometrisch und mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht /190, 191/.

¹H-NMR-Daten von As₄(NMe)₅X₂ (42) geben SCHMUTZLER et al. /164/ an.

Reaktionsverhalten

Beim Erhitzen von Arsiniminen der Form $(XAs-NR)_n$ (außer $R = t\text{-Bu}$) treten Disproportionierungsreaktionen zu Hexazatetraarsadamantanen ein /169, 170, 177/.

Arsinimine sind allgemein sehr hydrolyseempfindlich. Bei vorsichtiger Hydrolyse der 2,4-Bis(dialkylamino)-1,3,2,4-diazadiarsetidine mit HCl (stöchiometrischer Einsatz) werden nach Gl. (70) zuerst die exocyclischen As-N-Bindungen gespalten /172/.



$As_4(NMe)_6$ wird durch stöchiometrische Mengen HCl zu 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2,4,6-triarsenan abgebaut /170/.

Die Reaktionen der Arsentrihalogenide mit Hexaza-tetraarsadamantanen sind vom molaren Verhältnis der Partner abhängig. Bei Einwirkung nur geringer Mengen AsX_3 wird lediglich eine Aminmolekel abgespalten. Es entstehen 3,7-Dihalogen-2,4,6,8,9-pentaza-1,3,5,7-tetraarsabicyclo[3.3.1]nonane (42), die durch weiteres AsX_3 zu Tetraazatetraarsocanen abgebaut werden /177, 179/. Bei Anwendung überschüssigen Arsentrihalogenids [$As_4(NMe)_6:AsCl_3$ etwa 1:2 bzw. 1:8] werden 2,4,6-Trihalogen-triazatriarsenane /170, 181/ bzw. noch niedrigere Spaltprodukte, hauptsächlich aus $X_2As-NR-AsX_2$ bestehend /181/, gefunden. Die Methylierung von $As_4(NMe)_6$ mit Methyljodid führt zu $As_4(NMe)_5I_2$ /170, 180/. Beim Erhitzen von $As_4(NPr)_6$ mit Anilin findet eine Umaminierung zu $As_4(NPh)_6$ statt /178/.

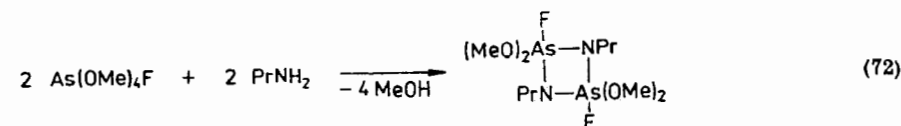
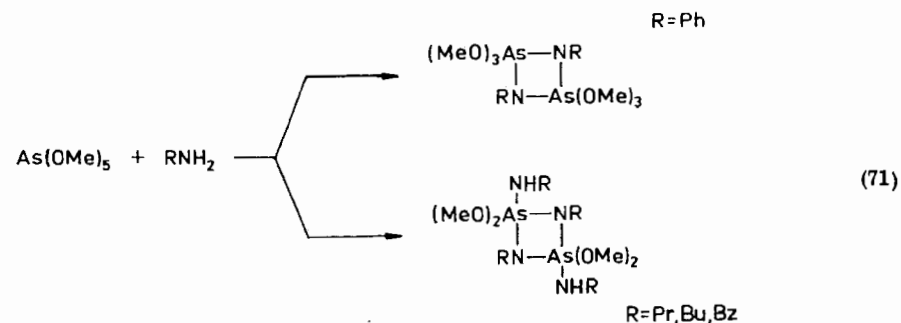
Das Arsenatom im $As_4(NMe)_6$ besitzt ausreichend starke Donatoreigenschaften, um mit $Ni(CO)_4$ Komplexe der Zusammensetzung $[(CO)_3Ni]_nAs_4(NMe)_6$ ($n = 1-4$) zu bilden /192/. Je nach dem angewandten Molverhältnis fungieren hierbei ein bis vier Arsenatome des Adamantans als Donatoren /193/.

2.6.3.2. Arsen^V-Derivate

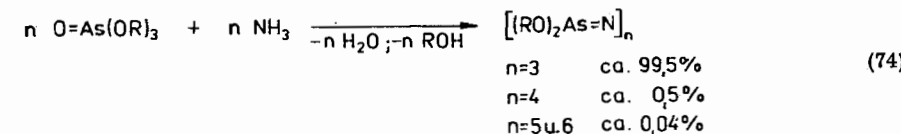
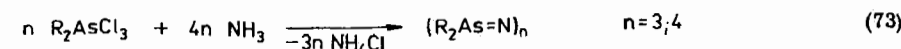
Synthesen

1,3,2,4-Diazadiars^Vetidine entstehen nach den Gln. (71) und (72) bei der Einwirkung von Aminen auf $As(OMe)_5$ /194/ oder $As(OMe)_4F$ /195/. Dabei werden zwei oder drei Methoxygruppen substituiert. Erhitzen mit überschüssigem Benzylamin führt zu weiterem Ersatz von Methoxygruppen, wobei Verbindungen des Typs $[(Bz_2NH)_2XAs-NBz]_2$ mit $X = OMe$ /194/ bzw. $X = F$ /195/ resultieren. As^V-N-Doppelbindungen, wie sie in sechs- und achgliedrigen Arsa^Vnitrilen auftreten, wurden in Vierringen bisher nicht beobachtet. Erhitzen von $As(OR)_5$ mit überschüssigem Anilin bewirkt die Bildung von $[(RO)_2As]_4(NPh)_6$, das wahrscheinlich eine Adamantanstruktur aufweist /194/.

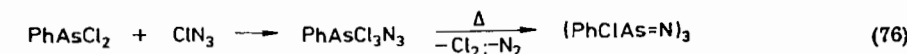
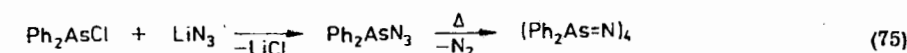
Sechs- und achgliedrige Arsa^Vnitrile (1,3,5-Triaza-2,4,6-triars^Venine und 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetraars^Vocine) werden durch Ammonolyse von



Diphenyltrichlorarsoran [Gl. (73)] /196, 197/ oder Arsensäuretrialkylester [Gl. (74)] /198/, durch Reaktion von Diphenylchlorarsin mit Chloramin und Ammoniak



/199/ sowie durch thermische Zersetzung von Arylarsenaziden /200, 201/ gewonnen, wie durch die Gln. (75) und (76) demonstriert wird. Es sei darauf hingewiesen, daß Dialkylarsenazide nicht entsprechend Gl. (75), sondern unter Bildung von Biarsinen und Stickstoff zerfallen /202/



Die Struktur der aus Me_2AsCl , $ClNH_2$ und NH_3 gebildeten und als $(Me_2AsN)_4 \cdot 2 HCl$ formulierten Verbindung /114/ ist nicht sicher aufgeklärt. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Zwischenprodukt der $(R_2AsN)_n$ -Synthese /199/. Das durch Chloraminierung von Ph_2AsCl erhältliche $(Ph_2AsN)_4 \cdot HCl$ läßt sich im Gegensatz zu der Methylverbindung durch Triethylamin zu $(Ph_2AsN)_4$ dehydrochlorieren /199/.

Strukturuntersuchungen

Die Ringgrößen der Arsa^Vnitrile wurden durch kryoskopische /200, 201/ oder massenspektrometrische /198, 199/ Molmassebestimmungen sowie durch Röntgenstrukturanalysen /199, 203/ ermittelt. Letztere zeigen, daß 2,2,4,4,6,6-Hexa-phenyl-1,3,5-triaza-2,4,6-triars^Venin eine nur sehr schwach gewellte Ringstruktur mit wenig differierenden As-N-Bindungslängen (174-177 pm) aufweist /199/, während Octaphenyltetraazatetraars^Vocin eine wannenförmige Konfiguration mit zwei nicht-äquivalenten alternierenden As-N-Bindungen (167 bzw. 179 ± 3 pm) besitzt /203/. Die Verkürzung der As-N-Abstände im Vergleich zur As-N-Einfachbindung (183-187 pm) /188, 189/ erklären SISLER und Mitarbeiter /199/ mit delokalisierten (p-d)π-Bindungen im Sechsring und lokalisierten (p-d)π-Bindungen im Achtring. Dagegen schließen PREISS und HASS /198/ aus dem Fehlen von Absorptionsmaxima zwischen 200 und 350 nm im UV-Spektrum von $[(\text{MeO})_2\text{AsN}]_3$, daß die Elektronen nicht delokalisiert sind.

Eine ebene cyclische Struktur von $[(\text{MeO})_2\text{AsN}]_3$ und $[(\text{EtO})_2\text{AsN}]_3$ wird aus dem Auftreten nur eines Signals für OCH_3 (3,74 ppm) bzw. je eines Signals für OCH_2 (Q 4,04 ppm) und C-CH_3 (T 1,32 ppm) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie aus IR- und Ramanspektren abgeleitet /198/. Die sehr starke IR-Absorption der Arsa^Vnitrile ($n = 3, 4$) bei $940\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ wird der $\text{N-As}^{\text{V}}=\text{N}$ -Gruppierung zugeordnet /197-201/.

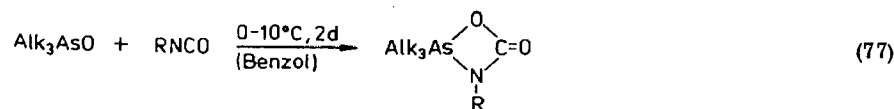
Abschließend ist zu bemerken, daß bei der Beurteilung der Bindungsverhältnisse in den Arsa^Vnitrilen ähnliche Überlegungen wie bei den Phospho^Vnitrilen /204/ relevant sind. Das tiefstliegende, aus den p_z -Orbitalen des Stickstoffs und den d_{xz} -Orbitalen des Arsens aufgebaute MO besitzt im Gegensatz zu dem energieärmsten MO des Benzols drei Knotenebenen senkrecht zur Molekülebene. Die Delokalisierungsenergie pro π-Elektron ist bei (p-d)π-Systemen nicht wie bei den (p-p)π-Systemen in den $(4n+2)$ π-Ringen größer als in den $(4n)$ π-Ringen, sondern steigt mit der Ringgröße stetig an. Die experimentell nachgewiesene Wellung bei größeren Heterocyclen beeinflusst wegen der Vielzahl der d-Orbitale die (p-d)π-Überlappung nicht wesentlich. Schließlich spielen bei der (p-d)π-Wechselwirkung nicht nur die d_{xz} -, sondern auch die anderen d-Orbitale, besonders das d_{yz} -Orbital, eine Rolle (vgl. /204/).

2.6.4. Heterocyclen mit N-As-O-Gruppierungen

2.6.4.1. Vierringstrukturen

1,3,2-Oxazars^Vetidine

Die Synthese von 2,2,2-Trialkyl-1,3,2-oxazars^Vetid-4-onen nach Gl. (77) durch Addition von Isocyanaten an Trialkylarsinoxide beschreiben BREINDEL und HERBSTMAN /205/ in einer Patentschrift.

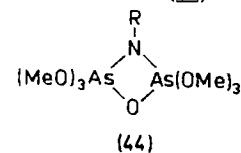


Das als Beispiel angeführte 3-Phenyl-2,2,2-tri-*i*-butyl-1,3,2-oxazars^Vetid-4-on ist eine farblose, kristalline Substanz vom Schmp. 87°C und wurde durch Analysen und IR-Daten identifiziert. Beim Erhitzen spaltet sich CO_2 ab. An dieser Stelle soll bemerkt werden, daß MONAGLE /206/ und FRØYEN /207-209/ aus Triarylsarsin-oxiden und Isocyanaten stets Substitutionsprodukte erhielten, unter milden Bedingungen (etwa 5°C) Iminoarsorane und CO_2 , beim Erhitzen mit überschüssigem Isocyanat R_3AsO und Carbodiimide.

Für die 1,3,2-Oxazars^Vetid-4-one wurde eine Verwendung als Blasmittel für Polyurethanschäume sowie als Pestizid vorgeschlagen /205/.

1,3,2,4-Oxazadiars^Vetidine

Primäre Amine reagieren mit Arsensäuretrimethylester zu 1,3,2,4-Oxazadiars^Vetidinen (44) /210, 211/. Die Ringstruktur folgt aus dem Auftreten nur eines

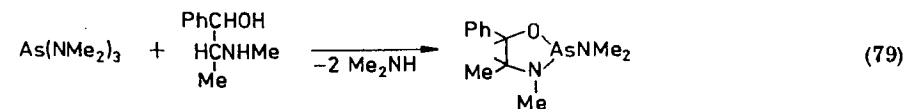
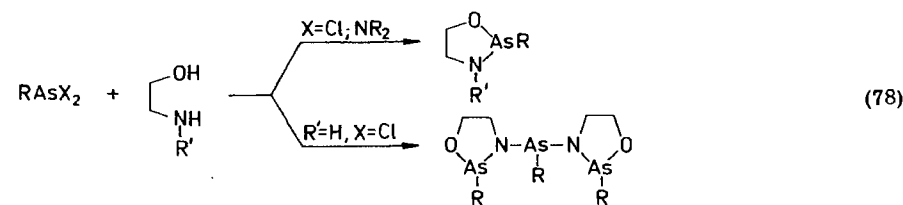


gemittelten Signals für die OCH_3 -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte massenspektrometrisch. Es werden Fragmentierungsschemata vorgeschlagen /211/.

2.6.4.2. Fünfringstrukturen

1,3,2-Oxazarsolidine

Die Synthesen von 1,3,2-Oxazarsolidinen gehen von 1,2-Aminoalkoholen und Chlorarsinen [Gl. (78)] /156a, 158, 212/ bzw. Aminoarsinen [Gl. (79)] /213, 214/ aus. Die Stereochemie der Reaktionen von $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ mit den vier optisch aktiven



Formen des Ephedrins wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und polarimetrisch studiert. Während (+)- und (-)-Ephedrin nur ein Produkt mit zueinander transständigen Methyl- und Phenylgruppen liefern, entstehen mit (+)ψ- und (-)ψ-Ephedrin cis-trans-Gemische. Das trans-Isomere ist das Hauptprodukt. Die Substitu-

tion der Dimethylaminogruppe durch den t-Butoxyrest ist mit einer Isomerisierung zu einem cis-trans-Gemisch der 2-t-Butoxyderivate verbunden. Das Arsenatom besitzt in den Hauptprodukten aus (+)- und (+)- ψ -Ephedrin S-, in denen aus (-)- und (-)- ψ -Ephedrin R-Konfiguration /213/.

Die hohe Stabilität der 2-Dialkylamino-1,3,2-oxazarsolidine ist am Auftreten der Molekülionen als Basispeak in den Massenspektren erkennbar /215/. $^1\text{H-NMR}$ -Studien an 1,3,2-Oxazarsolidinen führen zu analogen Ergebnissen wie die Untersuchungen der 1,3,2-Diazarsolidine und der 1,3,2-Dioxarsolane (vgl. Abschnitte 2.6.2.2. und 2.7.2.2.). Die Heterocyklen liegen danach in zwei sich schnell ineinander umwandelnden Konformationen vor, von denen eine bevorzugt ist. Die Ringfaltung ist in den N-Phenylderivaten stärker ausgeprägt als in den N-Methylderivaten (Torsionswinkel O-C-C-N: NPh 54–55°, NMe 49°) /156a/.

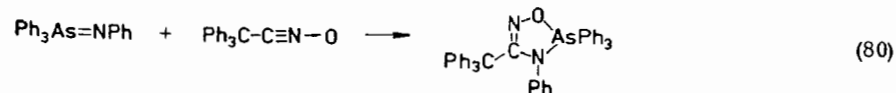
2-Chlor-3-methyl-1,3,2-oxazarsolidin reagiert mit Alkoholen oder Phenolen in Gegenwart von Triethylamin zu 2-Alkoxy- bzw. 2-Aroxy-1,3,2-oxazarsolidinen /156a/. Durch Dimethylamin wird es in das 2-Dimethylaminoderivat überführt /216/. Die Dimethylaminogruppe läßt sich durch Oxime /217/, Alkohole, Thiole und Amine verdrängen. Bei vorsichtiger Behandlung mit Wasser entsteht 2,2'-Oxobis(3-methyl-1,3,2-oxazarsolidin) /217a/.

4,6-Dioxa-1-aza-5-arsabicyclo[3.3.0] octan (45) wird aus Diethanolamin und AsCl_3 (in Gegenwart von Et_3N ; 6–8% Ausbeute) oder besser $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ (71% Ausbeute) dargestellt. Nach dem gleichen Verfahren läßt sich aus Ethanol-propanolamin 5,7-Dioxa-1-aza-6-arsabicyclo[4.3.0] nonan (46) synthetisieren /158/.



1,2,4,5-Oxadiazars^Voline-2

Phenylimino-triphenylarsoran cycloaddiert nach FRØYEN /209/ Triphenylacetonitriloxid gemäß Gl. (80) zu 4,5,5,5-Tetraphenyl-3-triphenylmethyl-1,2,4,5-oxadiazars^Volin-2. Die Verbindung zeigt eine starke IR-Absorption bei 1690 cm^{-1} ,

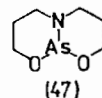


die der C=N-Gruppierung zugeschrieben wird. Ihr Massenspektrum enthält keinen Molekülionenpeak. Die Hauptpeaks liegen bei $m/e = 378 [\text{M}-\text{Ph}_3\text{AsO}]^+$; 321; 243 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ u. a.. Die Strukturzuordnung gründet sich in erster Linie auf eine angenommene Analogie zu der Bildung von 3,5,5,5-Tetraphenyl-1,2,5-oxazaphospholin-2 aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und Benzonitriloxid /218/.

2.6.4.3. Sechsringstrukturen

1,3,2-Oxazarsenane

5,7-Dioxa-1-aza-6-arsabicyclo[4.4.0] decan (47) wird ausgehend von Di(3-hydroxypropyl)amin und AsCl_3 bzw. $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ erhalten /158/.

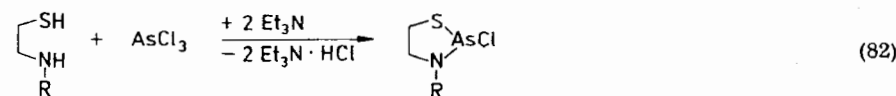
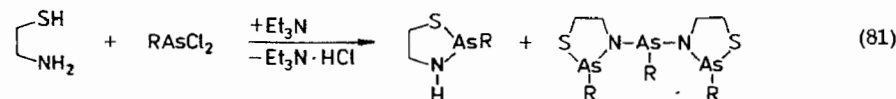


2.6.5. Heterocyklen mit N-As-S-Gruppierungen

2.6.5.1. Fünfringsysteme

1,3,2-Thiazarsolidine

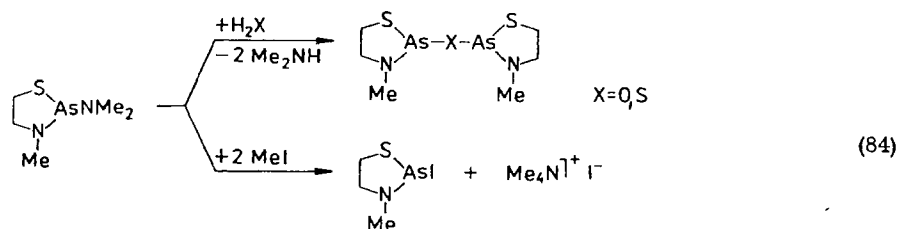
1,3,2-Thiazarsolidine erhält man gemäß Gl. (81) durch Umsetzung von Organoarsendichloriden mit 2-Mercaptoaminen oder nach Gl. (82) aus AsCl_3 und N-sekundären 2-Mercaptoaminen /212/. 2-Mercaptoamine und Tris(dimethylamino)arsin geben tetramere Thiazarsolidine /158/ (vgl. Struktur 41).



Einen weiteren Zugang zu 1,3,2-Thiazarsolidinen eröffnet die unter Ringspaltung gemäß Gl. (83) verlaufende Addition von Aziridin an Arsinsulfide /219/.

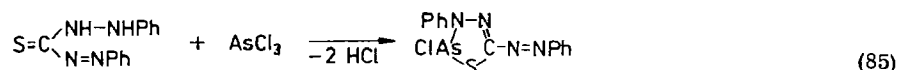


2-Chlor-3-methyl-1,3,2-thiazarsolidin ist durch Dimethylamin in 2-Dimethylamino-3-methyl-1,3,2-thiazarsolidin überführbar, das mit H_2O bzw. H_2S sowie mit Methyljodid entsprechend Gl. (84) bevorzugt an der exocyclischen As-N-Bindung reagiert /216/.



1,3,4,2-Thiadiazarsoline-4

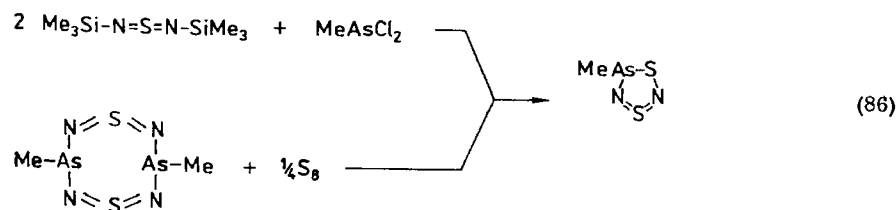
Dithizon setzt sich in saurer Lösung mit AsCl_3 gemäß Gl. (85) zu 2-Chlor-3-phenyl-5-phenylazo-1,3,4,2-thiadiazarsolin-4 um /220-222/. In stark acidem



Medium verläuft die Reaktion quantitativ /221/. Die Strukturzuordnung basiert auf IR-Daten. Eine sehr starke Bande bei 1537 cm^{-1} wird der S-C=N -Struktur zugeschrieben. Sie liegt in dem üblichen Absorptionsbereich von S-C=N -Verbindungen /223/. Die starke Bande bei 1412 cm^{-1} wird der N=N -Gruppierung zugeordnet /222/.

5H-1,3,2,4,5-Dithia(3-S^{IV})diazarsole

5-Methyl-5H-1,3,2,4,5-dithia(3-S^{IV})diazarsol läßt sich aus $\text{Me}_3\text{SiN=S=NSiMe}_3$ und überschüssigem Methylchlorarsin oder durch Abbau von Dimethyl-1,5-dithia^{IV}-2,4,6,8-tetraaza-3,7-diarsocin (vgl. 2.6.2.4.) mit Schwefel darstellen, wie Gl. (86) veranschaulicht /166/.



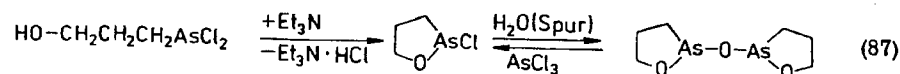
2.7. Heterocyclen mit As-O-Bindungen

2.7.1. Ringsysteme mit C-As-O-Gruppierungen

2.7.1.1. Fünfringstrukturen

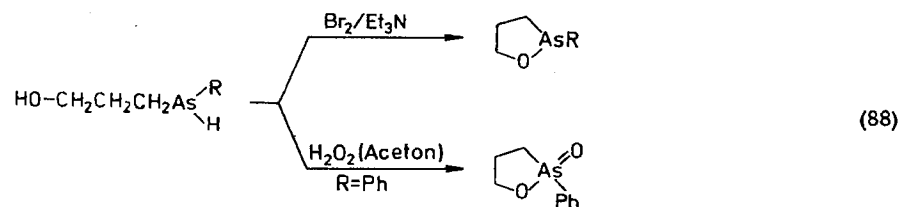
1,2-Oxarsolane

1,2-Oxarsolane werden durch Behandlung von 3-Hydroxypropyl-haloarsinen mit Triethylamin nach Gl. (87) gewonnen. In Gegenwart geringer Mengen Wasser entsteht dabei aus 3-Hydroxypropyl-dichlorarsin Bis(1,2-oxarsolan-2-yl)oxid /224, 225/, das sich durch AsCl_3 in 2-Chlor-1,2-oxarsolan überführen läßt. Wasser

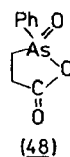


hydrolysiert beide Verbindungen zu 3-Hydroxypropylarsinoxid. Durch Einwirkung von Lithiummethyl auf 2-Chlor-1,2-oxarsolan bei -70°C kann das 2-Methylderivat dargestellt werden /225/.

Die Synthese von 2-Butyl- und 2-Phenyl-1,2-oxarsolan gelingt entsprechend Gl. (88) durch Oxydation von Butyl- bzw. Phenyl-3-hydroxypropylarsin mit Brom in Gegenwart von Triethylamin.



Erfolgt die Oxydation mit Wasserstoffperoxid in Aceton, so resultiert im Falle $\text{R} = \text{Bu}$ ein polymeres Produkt, während das Phenylderivat 2-Phenyl-1,2-oxarsolan-2-oxid liefert /226/.



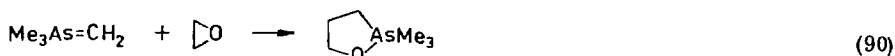
2-Phenylarsino-propionsäure gibt mit H_2O_2 , wie aus Analysen und IR-Daten folgt, das cyclische Arsinsäure-Carbonsäure-Anhydrid 2-Phenyl-1,2-oxarsolan-5-on-2-oxid (48) /226/.

Behandlung von 3-Hydroxypropyl-triphenylarsoniumiodid mit Natriumhydrid führt nach HANDS und MERCER /227/ zu 2,2,2-Triphenyl-1,2-oxarsolan [Gl. (89)].

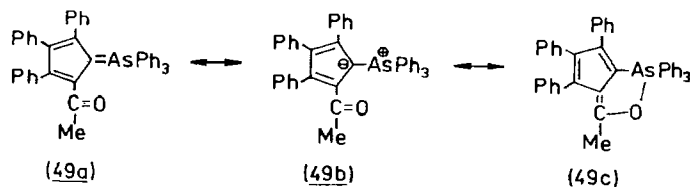


Der Nachweis der Ringstruktur wurde IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch erbracht. Der Heterocyclus zersetzt sich bei 160°C zu Triphenylarsin und Allylkohol, wahrscheinlich im Sinne einer intramolekularen Umlagerung. Methanolische Iodwasserstoffsäure spaltet den Ring bei Raumtemperatur zur Ausgangsverbindung.

Das 2,2,2-Trimethyl-1,2-oxars^Volan wurde von SCHMIDBAUR und HOLL /227a/ in guter Ausbeute aus Trimethylmethylenarsoran und Ethylenoxid dargestellt [Gl. (90)]. In den ^1H -NMR-Spektren und den ^{13}C -NMR-Spektren der stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanz sind die drei Methylgruppen bei Raumtemperatur scheinbar äquivalent, während bei niedrigen Temperaturen (-90 bis -95°C) eine 2:1-Aufspaltung für äquatoriale bzw. axiale Methylgruppen zu beobachten ist.

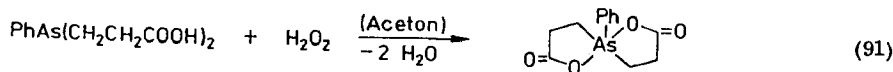


Eine ähnliche Struktur, die sich am besten durch die mesomeren Grenzformen (49a-c) ausdrücken lässt, besitzt nach Röntgenstrukturuntersuchungen von FERGUSON et al. /228/ das aus Triphenylarsinoxid und 1,2,3-Triphenylcyclopentadien in Acetanhydrid synthetisierte 2-Acetyl-3,4,5-triphenylcyclopentadienyliden-triphenylarsoran /229, 230/. Die AsO-Distanz (277 pm) ist zwar einerseits



beträchtlich länger als eine As^+-O -Einfachbindung (170 pm), andererseits aber signifikant kürzer als die Summe der VAN DER WAALS-Radien (340 pm). Der As-C-Abstand ist größer als gewöhnlich. Schließlich verweist die stark bathochrome Verschiebung der Carbonylstreckschwingung (1565 cm^{-1}) auf eine Abnahme des C=O-Doppelbindungscharakters und eine Beteiligung von (49c) am Gesamtbindungszustand /231/.

Die Oxydation von Aryl-di(2-carboxyethyl)arsinen führt, bedingt durch die leichte Fünfringbildung nicht wie im Falle der Oxydation von $\text{PhAs}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ /232/ oder $\text{PhAs}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ /233/ zu Arsinoxiden, sondern nach Gl. (91) zu 5-Aryl-2,7-dioxo-1,6-dioxa-5-arsaspiro[4.4]nonanen. Die Strukturzuordnung gründet sich auf Analysen und IR-Daten. In den IR-Spektren treten weder die intensiven $\text{As}=\text{O}$ - ($815\text{--}45\text{ cm}^{-1}$) noch OH-Banden auf, dagegen starke Absorptionen bei etwa $1680\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) /232/.

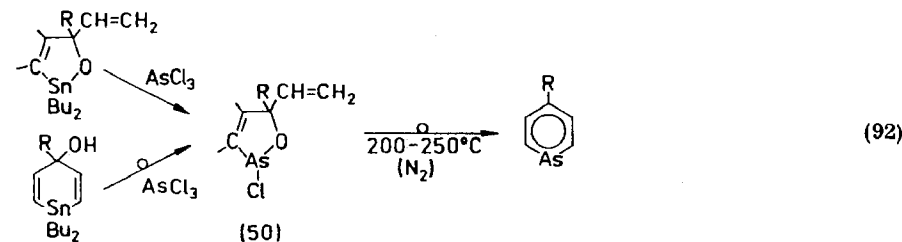


AZERBAEV und Mitarbeiter /234/ beschreiben ein durch Addition von Phenylarsin an Methacrylsäuremethylester in sehr mäßiger Ausbeute erhaltenes Produkt aufgrund dessen IR- und Analysendaten als 3,8-Dimethyl-2,7-dioxo-5-

phenyl-1,6-dioxa-5-arsaspiro[4.4]nonan. Es ist jedoch unklar, wie bei dieser Addition unter den angegebenen inerten Arbeitsbedingungen das dreibindige zum fünfbindigen Arsen oxydiert worden sein soll.

2,5-Dihydro-1,2-oxarsole

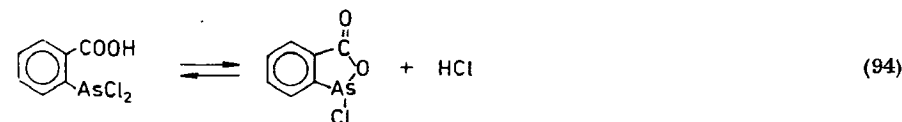
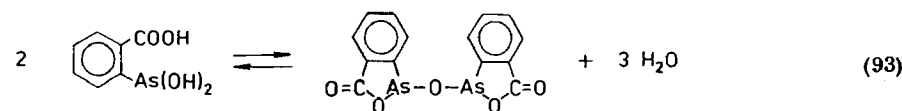
3-Hydroxypentadiene-1,4 addieren bei radikalischer Katalyse Dibutylzinndihydrid unter Bildung von 4-Hydroxy-1,4-dihydrostannabenzolen und 5-Vinyl-2,5-dihydro-1,2-oxastannolen. Beide Produkte reagieren nach Gl. (92) mit AsCl_3 unter milden Bedingungen zu 2-Chlor-5-vinyl-2,5-dihydro-1,2-oxarsolen (50). Bei Einwirkung von AsI_3 auf 4-Hydroxy-1,4-dihydrostannabenzole entstehen dagegen die „normalen“ Sn-As-Austauschprodukte, die spontan in Arsabenzolderivate übergehen (vgl. Abschnitt 2.9.1.2., Arsenine). (50) lagern sich beim Erhitzen auf



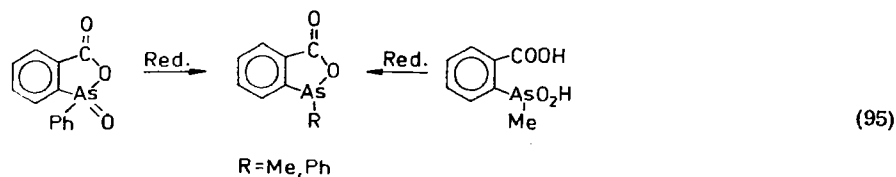
200 bis 250°C unter Schutzgas in mäßigen Ausbeuten in Arsenine um. GRIGNARD-Reagenzien spalten (50) an der As-O-Bindung /235/.

1,3-Dihydro-benz[c][1,2]oxarsole (1,3-Dihydro-2,1-benzoxarsole)

o-Carboxyphenylarsinonsäure bzw. o-Carboxyphenyl-chlorarsine verlieren beim Erwärmen im Vakuum Wasser bzw. HCl. Dabei entstehen nach den Gl. (93) und (94) 1,3-Dihydro-benz[c][1,2]oxarsol-3-one /236, 236a/.

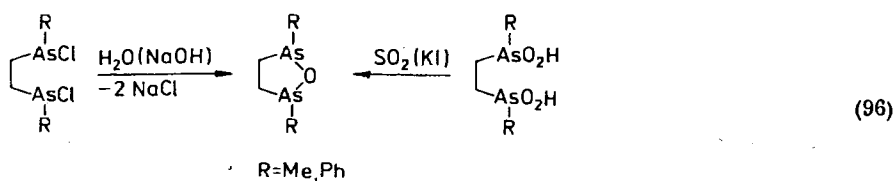


Die Cyclisierungstendenz ist bei den Aryl-o-carboxyphenyl-chlorarsinen besonders hoch. Di-o-carboxyphenyl-chlorarsin ist unbekannt, da es spontan in den Heterocyclus übergeht. Auch die nach der BART-Reaktion synthetisierten Aryl-o-carboxyphenyl-arsinsäuren dehydratisieren spontan zu relativ wenig hydrolyseempfindlichen Benz[c][1,2]oxarsol-3-on-1-oxiden, deren Reduktion mit SO_2 (Kl) ebenso wie die Reduktion von Methyl-o-carboxyphenylarsinsäure 1,3-Dihydro-benz[c][1,2]oxarsol-3-one liefert [Gl. (95)] /236/.

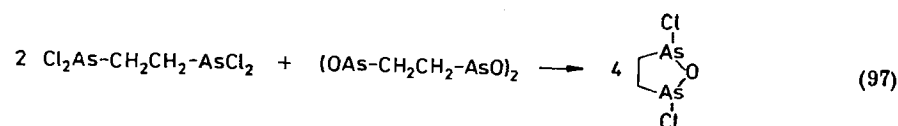


1,2,5-Oxadiarsolane

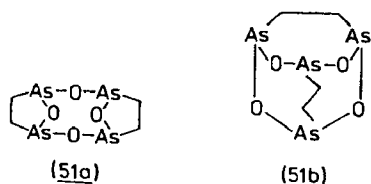
1,2,5-Oxadiarsolane werden durch Hydrolyse von disekundären Ethan-1,2-bis-(chlorarsinen) /147, 237/ oder durch Reduktion von Ethan-1,2-di(arsinsäuren) mit SO_2 /60/ dargestellt [Gl. (96)].



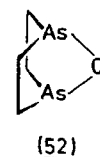
H_2O_2 in Aceton oxydiert sie zu 1,2,5-Oxadiarsolan-2,5-dioxiden, mit heißer verdünnter HNO_3 wird Ethan-1,2-bis(phenylarsinsäure) erhalten /237/. 2,5-Dichlor-1,2,5-oxadiarsolan entsteht nach Gl. (97) beim Erhitzen von $\text{Cl}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsCl}_2$ mit Ethan-1,2-bis(arsinoxid) /147/. Letzteres wird durch



Hydrolyse von Ethan-1,2-bis(dichlorarsin) gewonnen. SOMMER schlägt für die Verbindung zwei mögliche Strukturen (51a) und (51b) vor, von denen (51a) wegen der allgemein hohen Neigung zur Fünfringbildung und des durch AsCl_3 bewirkten Abbaus zum 2,5-Dichlor-oxadiarsol die wahrscheinlichere ist /147/.

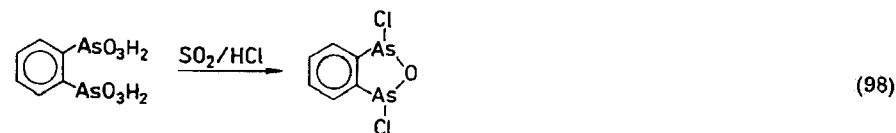


7-Oxa-1,4-diarsabicyclo[2.2.1]heptan (52) entsteht neben 2,7-Dioxa-1,3,6,8-tetraarsatricyclo[6.2.2.2^{3,6}]tetradecan in geringer Ausbeute bei Hydrolyse von 1,4-Dichlor-1,4-diarsenan [vgl. Gl. (110)] /150/.

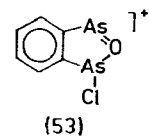


1,3-Dihydro-benz[1,2,5]oxadiarsole (1,3-Dihydro-2,1,3-benzoxadiarsole)

Durch Reduktion von o-Phenylendiarsonsäure mit SO_2/HCl läßt sich 1,3-Dichlor-1,3-dihydro-benz[1,2,5]oxadiarsol synthetisieren [Gl. (98)] /71, 238/. Die Phenylendiarsonsäure wird durch Diazotieren von o-Arsanilsäure und Umsetzung mit Na_3AsO_3 präpariert.

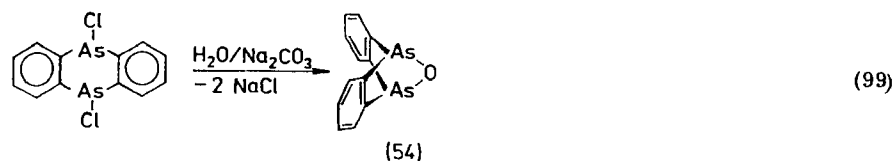


Der recht stabile Heterocyclus spaltet erst mit SOCl_2 zu o-Phenylbis(dichlorarsin) auf /239, 240/. Der massenspektrometrische Zerfall wurde von HENRICK et al. /241/ studiert. Das Molekülion und das $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ -Fragment, dem eine Struktur (53) zugeordnet wird, verursachen intensive Peaks.



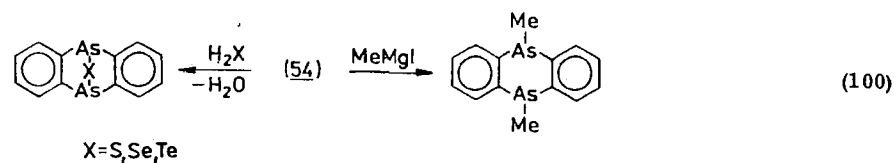
Röntgenstrukturuntersuchungen des 1,3-Dichlor- und des 1,3-Dibromderivates zeigen, daß das bicyclische Ringsystem nahezu eben gebaut ist und daß sich die beiden an die pyramidalen Arsenatome gebundenen Halogenatome in trans-Stellung zueinander befinden. Für den AsOAs-Winkel, der in einer früheren Arbeit zu 151° bestimmt wurde und zur Diskussion von (p-d) π -Wechselwirkung Anlaß gab /242/, fand man kürzlich $121,8 \pm 0,7^\circ$. Die As-O-Bindungslänge wurde im Gegensatz zur älteren Angabe (169 pm) /242/ zu 178 pm ermittelt /243/. Nach diesen Ergebnissen ist eine signifikante (p-d) π -Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Arsen nicht anzunehmen.

5,10-Dihydro-5,10-epoxi-arsanthren (54) erhielt KALB /71/ gemäß Gl. (99) bei der Hydrolyse von 5,10-Dichlor-5,10-dihydroarsanthren mit wäßriger Soda-lösung. Die monomere Natur wurde später durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und Cyclohexan /72, 244/ sowie massenspektrometrisch /244/ und durch Röntgenstrukturanalyse /245/ nachgewiesen. Die Hauptfragmentierung des Molekülions (15% B. P.) verläuft über das Dibenzarsol-Kation (B. P.) und das Biphenyl-Kation /244/. (54) ist schmetterlingsartig gebaut. Der Winkel zwischen beiden o-Phenylengruppen beträgt $107,8^\circ$, der AsOAs-Winkel $108,8^\circ$ /245/.



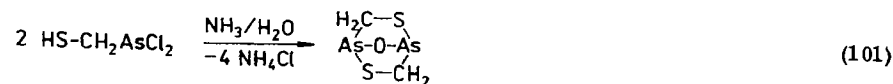
Nach MANN et al. /244/ lässt sich (54) leicht sublimieren. Dagegen berichten McCLELAND und WITHWORTH /246/ über thermische Zersetzung zu As_4O_6 und 5,10-Dihydro-5,10-o-benzolo-arsanthren (Diarsatriptycen) bei Erhitzen unter schwach vermindertem Druck.

(54) ist gegenüber elektrophilen Reagenzien resistent. As-Alkylierung durch Alkylhalogenide konnte nicht erreicht werden. Dagegen wird die Verbindung nach Gl. (100) durch Nucleophile leicht angegriffen. Mit H_2S , H_2Se und H_2Te entstehen 5,10-Epithio-, 5,10-Episeleno- oder 5,10-Epitelluro-dihydroarsanthrene, mit MeMgI resultiert in guter Ausbeute 5,10-Dimethyl-5,10-dihydroarsanthren /244/. H_2O_2 oxydiert zu Arsanthrensäure /244/. Phenylhydrazin reduziert (54) zu dimerem „Arsanthren“ (13) (vgl. Abschnitt 2.5.1.4.) /71/.



1,3,2,5-Oxathiadiarsolane

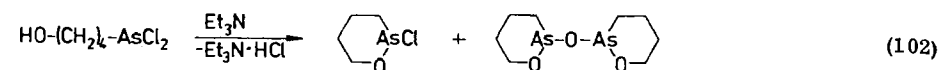
Das zwei 1,3,2,5-Oxathiadiarsolan-Ringe enthaltende 7-Oxa-2,5-dithia-1,4-diarsabicyclo[2.2.1]heptan entsteht nach Gl. (101) durch Hydrolyse von Mercapto-methyldichlorarsin mit verdünntem Ammoniak. Das Dichlorarsin wird aus 2,5,7-Trithia-1,4-diarsabicyclo[2.2.1]heptan (vgl. Abschnitt 2.8.1.1.) und AsCl_3 gewonnen /247/.



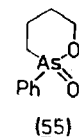
2.7.1.2. Sechsringstrukturen

1,2-Oxarsenane

2-Chlor-1,2-oxarsenan und Bis(1,2-oxarsenan-2-yl)oxid resultieren bei der Behandlung von 4-Hydroxybutyl-dichlorarsin mit Triethylamin [Gl. (102)]. Das Verhältnis der beiden Produkte richtet sich nach dem Feuchtigkeitsgehalt des Dichlorarsins, das noch nicht völlig rein isoliert werden konnte. Die vielstufigen Synthesen des 4-Hydroxybutyldichlorarsins gehen entweder von 4-Chlorbutyldiphenylarsin oder von LiAsH_2 und Essigsäure-3-chlorpropylester aus /248/.

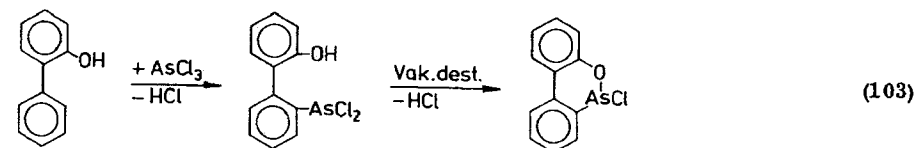


2-Phenyl-1,2-oxarsenan-2-oxid (55) entsteht bei Oxydation von 3-Phenyl-1,3-oxarsepan (vgl. Abschnitt 2.9.5.3.) mit Wasserstoffperoxid /226/.



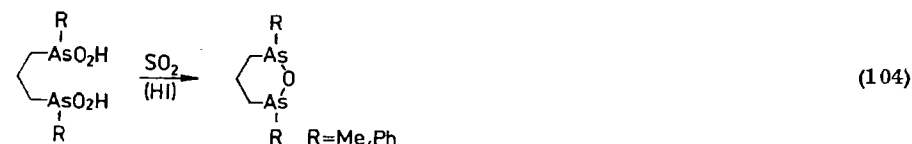
6H-Dibenz[c,e][1,2]oxarsenine

2-Hydroxy-diphenyl setzt sich beim Erhitzen mit AsCl_3 in Benzol zu 2-Hydroxy-biphenyl-2-yl-dichlorarsin um, das bei Vakuumdestillation gemäß Gl. (103) unter HCl -Abspaltung cyclisiert. Die Ausbeute (40 %) kann durch Einsatz von AlCl_3 als Katalysator auf 60 % gesteigert werden. Mit Wasser erfolgt Substitution des Chlors zum 6-Hydroxy-6H-dibenz[c,e][1,2]oxarsenin. IR-, UV- und ^1H -NMR-Daten wurden zur Strukturbestimmung herangezogen /249/.



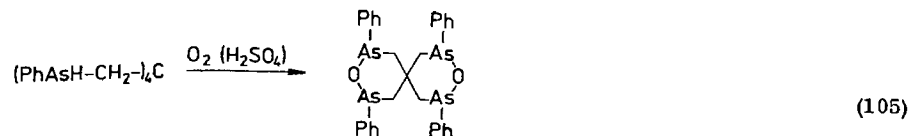
1,2,6-Oxadiarsenane

Propan-1,3-diarsinsäuren werden in Alkohol in Gegenwart von katalytischen Mengen HI durch SO_2 zu 1,2,6-Oxadiarsenanen reduziert [Gl. (104)]. Über Luftoxydation von 1,2-Diarsolanen zu 1,2,6-Oxadiarsenanen wird ebenfalls berichtet, jedoch ohne experimentelle Angaben /60/.

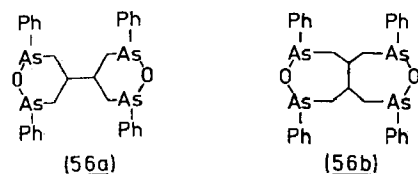


2,4,8,10-Tetraphenyl-3,9-dioxa-2,4,8,10-tetraarsaspiro[6.6]undecan entsteht durch Luftoxydation von Tetrakis(phenylarsinomethyl)methan in verdünnter Schwefelsäure nach Gl. (105). Das Molekulargewicht der Verbindung wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt /180/.

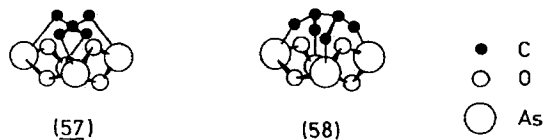
Dem bei der Luftoxydation von 1,1,2,2-Tetrakis(phenylarsinomethyl)ethan anfallenden öligem Produkt kommt aufgrund der Analyseergebnisse und des kryoskopisch ermittelten Molekulargewichts Struktur (56a) oder (56b) zu. Weder IR-



noch NMR-Daten gestatten eine eindeutige Zuordnung. Stereochemische Betrachtungen lassen die Formulierung als Sechsring (56a) als die wahrscheinlichere erscheinen /250/.



Durch Erhitzen von Tetrakis(diphenylarsinomethyl)methan bzw. 1,1,2,2-Tetrakis(diphenylarsinomethyl)ethan mit AsCl_3 erhält man schwer trennbare Gemische von PhAsCl_2 und $(\text{Cl}_2\text{AsCH}_2)_4\text{C}$ bzw. $[(\text{Cl}_2\text{AsCH}_2)_2\text{CH}]_2$, deren Hydrolyse mit verdünntem Ammoniak zu Phenylarsinioxid und $\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_4\text{O}_4$ (57) bzw. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{As}_4\text{O}_4$ (58) führt. (57) und (58) lassen sich infolge ihrer Wasserlöslichkeit von dem unlöslichen $(\text{PhAsO})_4$ abtrennen. Durch Umsetzung mit SOCl_2 sind daraus $(\text{Cl}_2\text{AsCH}_2)_4\text{C}$ und $[(\text{Cl}_2\text{AsCH}_2)_2\text{CH}]_2$ in reiner Form zu gewinnen. Für (57) und (58) werden polycyclische Strukturen angenommen /250/.

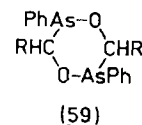


3,7-Dichlor-3,7-diarsabicyclo[3.3.0.]octan wird durch Soda in Methanol nach Gl. (106) zu einer farblosen Flüssigkeit hydrolysiert, die durch Analysen und kryoskopisch bestimmtes Molekulargewicht als 2-Oxa-1,3-diarsatricyclo-[3.2.1.1^{3,6}]nonan identifiziert wurde /150/.



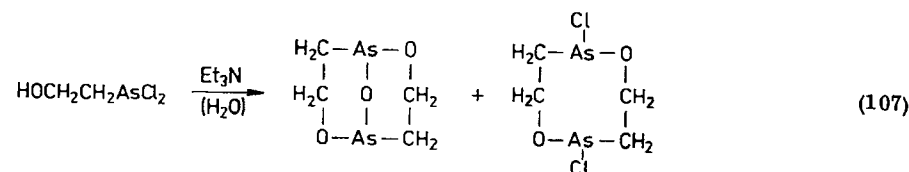
1,4,2,5-Dioxadiarsenane

Beim Stehenlassen von Mischungen aus Phenylarsin, Aldehyden und HCl -Gas bei $0-25^\circ\text{C}$ bilden sich wenig hydrolyseempfindliche, farblose, destillierbare Flüssigkeiten. Aufgrund der Analysendaten wurden sie von PALMER und ADAMS /106/ als 1,4,2,5-Dioxadiarsenane (59) angesehen. Nach neueren Untersuchungen von BUSSE und IRGOLIC /251/ stellen die Verbindungen jedoch 1,3,5-Dioxarsenane dar (vgl. Abschnitt 2.9.5.2.).

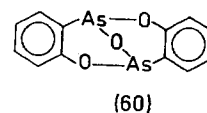


1,3,2,4-Dioxadiarsenane

2,6,9-Trioxa-1,5-diarsabicyclo[3.3.1.]nonan entsteht neben 2,6-Dichlor-1,5-dioxa-2,6-diarsocan bei Einwirkung von Triethylamin auf nicht völlig trockenes 2-Hydroxyethyl-dichlorarsin [Gl. (107)]. Das Verhältnis der beiden Produkte hängt vom Feuchtigkeitsgehalt des Ausgangsarsins ab /255/.



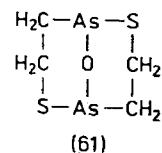
Das durch Reduktion von o-Hydroxyphenylarsonsäure mit SO_2/HCl und Hydrolyse mit Soda synthetisierbare o-Hydroxyphenylarsinioxid liegt, wie Arsengehalt und



Molekulargewichtsbestimmung lehren, als dimeres Anhydrid (60) (Dibenzo[c,g]-2,6,9-trioxa-1,5-diarsabicyclo[3.3.1.]nonan) vor /71, 252/.

1,3,2,6-Oxathiadiarsenane

Bei der alkalischen Hydrolyse des 2-Mercaptoethyldichlorarsins läßt sich eine Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_8\text{As}_2\text{OS}_2$ isolieren, deren Molekulargewicht

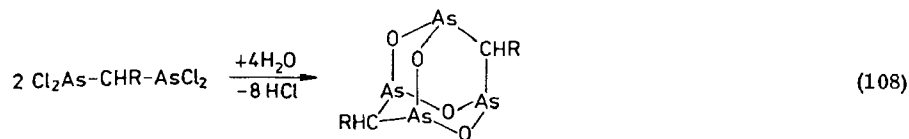


einer monomeren Struktur entspricht. Es handelt sich wahrscheinlich um 9-Oxa-2,6-dithia-1,5-diarsabicyclo[3.3.1.]nonan (61) /225/.

1,3,2,4,6-Dioxatriarsenane

Die Hydrolyse von Methan-bis(dichlorarsin) verläuft nach Gl. (108) unter Bildung farbloser Kristalle der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{As}_2\text{O}_2)_2$ /69, 253/, die analog

As₄O₆ sublimieren. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol ermittelt. Die Verbindung besitzt sehr wahrscheinlich eine 2,4,6,8-Tetraoxa-1,3,5,7-tetraarsadamantan-Struktur /69/. (CH₂As₂O₂)₂ wird auch beim Erhitzen eines

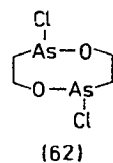


Gemisches aus K₂CO₃, Acetanhydrid, Essigsäure und Arsenik erhalten /254/. H₂O₂ oxydiert die Substanz zu Methandiarsonsäure, Halogenwasserstoffe spalten zu Methan-bis(dihaloarsinen) /69, 254/. Das 9,10-Dimethylderivat (MeCHAs₂O₂)₂ entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von Propionsäure, Propionsäureanhydrid und Kaliummetaarsenit /151/, die 9,10-Diethylverbindung nach einem analogen Verfahren /253/.

2.7.1.3. Acht- und Zehnringstrukturen

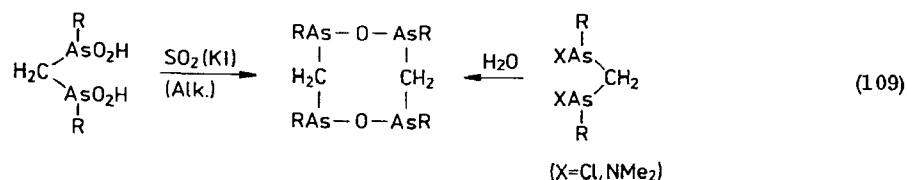
1,5,2,6-Dioxadiarsocane

2,6-Dichlor-1,5,2,6-dioxadiarsocan (62) resultiert bei der Behandlung von 2-Hydroxyethyl-dichlorarsin mit Triethylamin vgl. [Gl. (107)] /225/.



1,5-Dioxa-2,4,6,8-tetraarsocane

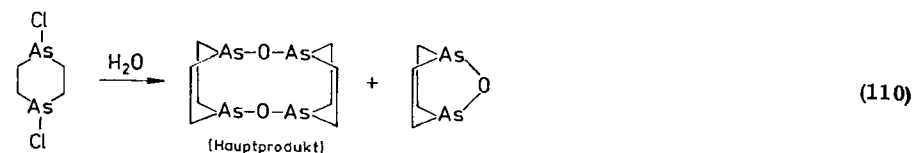
Die Synthese von 1,5-Dioxa-2,4,6,8-tetraarsocanen (R = Me, Ph) gelingt durch Reduktion von Methylendiarsinsäuren mit SO₂ in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumiodid /60, 69/ sowie durch Hydrolyse von As-sekundären Methylen-bis(chlorarsinen) /151/ oder Methylen-bis(dimethylaminoarsinen) /70/ [Gl. (109)].



Die Achtringstruktur entspricht den kryoskopisch bestimmten Molekulargewichten.

1,6-Dioxa-2,5,7,10-tetraarsecan

Hydrolyse von 1,4-Dichlor-1,4-diarsenan liefert neben wenig 7-Oxa-1,4-diarsa-bicyclo[2.2.1]heptan vorwiegend 2,7-Dioxa-1,3,6,8-tetraarsatricyclo[6.2.2.2^{3,6}]tetradecan [Gl. (110)] /150/.

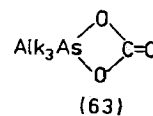


2.7.2. Ringsysteme mit O-As-O-Gruppierungen

2.7.2.1. Vierringstrukturen

1,3,2-Dioxarsetane

Ein Verfahren zur Synthese von 1,3,2-Dioxarsetan-4-onen (63) aus Trialkylarsinoxiden und CO₂ ließen sich BREINDEL und HERBSTMAN /205/ patentieren.



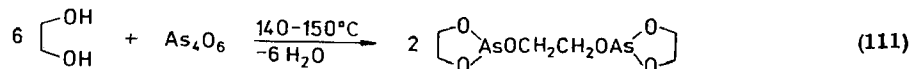
Sie gaben aber kein Beispiel an. Lediglich die Darstellung analoger Antimon-Vierringe ist näher beschrieben.

2.7.2.2. Fünfringstrukturen

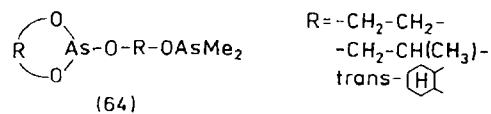
1,3,2-Dioxarsolane

Synthesen

Ethylenglykol reagiert beim Erhitzen mit As₄O₆ gemäß Gl. (111) zu 2,2'-Ethylendioxy-bis(1,3,2-dioxarsolan). Dies bildet sich gemeinsam mit 2-Chlor-1,3,2-dioxarsolan auch aus Ethylenglykol und AsCl₃ in einem trockenen Ether/Pyridin-Gemisch /255, 256/.

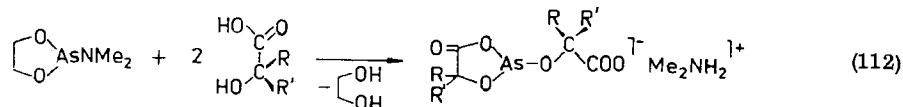


In 3-Stellung substituierte 1,2-Propylenglykole /257, 258/ und Pinakol /259/ geben in der gleichen Weise mit AsCl₃ in Ether/Pyridin die entsprechenden 2-Chlor-1,3,2-dioxarsolane. 2-Aryl- und 2-alkylsubstituierte 1,3,2-Dioxarsolane lassen sich durch Reaktion von 1,2-Glykolen mit Arsonigsäuren bzw. primären Arsinoxiden /260, 261/, mit Aryl- /260, 262-264/ oder Alkyldihaloarsinen

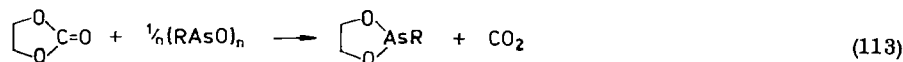


/261, 265/ sowie mit Aminoarsinen /266, 267/ und Arsinoximen /268, 268a/ gewinnen. Analog reagieren α -Hydroxycarbonsäuren mit $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ /268b, 268c/. Umsetzung von Tris(dimethylamino)arsin mit 1,2-Glykol-dimethyl-arsinigsäuremonoestern, $\text{Me}_2\text{As}-\text{O}-\text{R}-\text{OH}$, gibt je nach Molverhältnis der Reaktanden 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxarsolane (1:1) oder 1,3,2-Dioxarsolane des Typs (64) /269/.

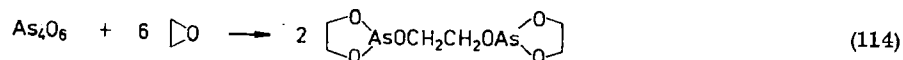
1,2-Glykol-bis(dimethylarsinigsäureester), $\text{Me}_2\text{AsO}-\text{R}-\text{OAsMe}_2$, werden durch AsCl_3 oder AsF_3 zu den entsprechenden 2-Halogen-1,3,2-dioxarsolanen umgeestert /270/. Umesterungen finden auch zwischen 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxarsolanen und α -Hydroxycarbonsäuren statt [Gl. (112)] /268b, 268c/.



Zur Synthese von 1,3,2-Dioxarsolanen können vorteilhaft cyclische Glykolkohlensäureester mit As_4O_6 bzw. Arsinoxiden umgesetzt werden, wie Gl. (113) veranschaulicht /151, 219/. Eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus ergab,



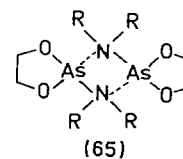
daß der Kohlensäureester wahrscheinlich primär unter CO_2 -Abspaltung in Oxiran übergeht, welches dann mit $(\text{RAsO})_n$ weiterreagiert. Dafür sprechen die Synthese von 2,2'-Ethylenbisoxo(1,3,2-dioxarsolan) durch Erhitzen von As_4O_6 mit Ethylenoxid im Bombenrohr [Gl. (114)] und die Bildung von 1,3,2-Oxathiar-solanen aus Glykolkohlensäureestern und Arsensulfiden (vgl. Abschnitt 2.7.4.2.) /219/.



Strukturuntersuchungen

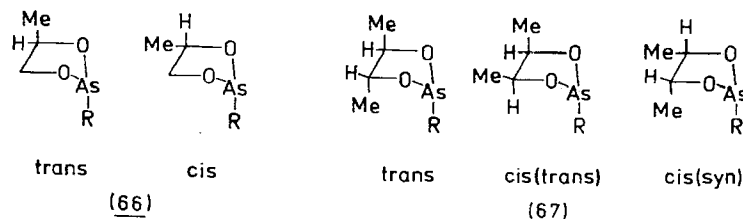
An 1,3,2-Dioxarsolanen wurden eingehende physikalisch-chemische Untersuchungen durchgeführt. Dampfdruckosmometrische Messungen an 2-Alkoxy- und 2-Halogenderivaten ergaben Assoziationsgrade zwischen eins und zwei /271, 272/. Für 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxarsolane (Assoziationsgrad 2,0) wurde eine dimerische Brückenstruktur (65) vorgeschlagen /271, 272a/.

KAMAJ und KUZ' MIN bestimmten den Parachor substituierter 1,3,2-Dioxarsolane /273/. IR- und Raman-spektroskopische Studien /269, 274/ an den Heterocyclen



zeigen, daß die AsO_2 -Gruppierung Absorptionen bei 590–635 (ν_{as}) und 650–680 cm^{-1} (ν_{s}) und die AsO_3 -Gruppierung von 2-Alkoxyvertretern Absorptionen bei 625 (ν_{s}), 640 (ν_{s}) und 665 cm^{-1} (ν_{as}) verursacht. Bei massenspektrometrischen Untersuchungen der 1,3,2-Dioxarsolane wurde eine hohe Stabilität der Fünfringe festgestellt. Die Moleküllionen geben in der Regel intensive Peaks, z. T. den Basispeak. Die durch Abspaltung des 2-Substituenten entstehenden Bruchstücke zeigen ebenfalls eine hohe Intensität. Die Fragmentierung von 2-Phenyl-1,3,2-dioxarsolanen wird von einer Umlagerung begleitet, die zur Bildung von Tropyliumionen (C_7H_7^+) führt /215, 275, 276/.

Die Stereochemie der 1,3,2-Dioxarsolane wurde ^1H -NMR-spektroskopisch studiert. 5-Chlor-/277–279/, 5-Phenyl-/278, 279/ und 5-Methyl-1,3,2-dioxarsolan /265/ sowie 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3,2-dioxarsolan /265, 278/ zeigen anstatt der zu erwartenden AA'BB'-Spektren auch bei tiefen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln nur ein Singulett für die CH_2 - bzw. CH_3 -Protonen. Da eine unter Inversion am Arsen verlaufende Mittelung der Signale auszuscheiden ist – die Inversionsbarriere von 1,3,2-Dioxarsolanen liegt höher als 104,7 kJ/mol /280/, ist anzunehmen, daß C-unsubstituierte Dioxarsolane kinetisch instabil sind, d. h., daß schnell ablaufende As-O-Bindungsspaltungen und Neuknüpfungen stattfinden, die eine As-Inversion ermöglichen. Für 2-Chlor- und 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxarsolan findet man zwei Singulets, die erst bei 190°C koaleszieren /279/. Durch die ^1H -NMR-Studien an 4-methylierten (66) /279, 281, 282/ bzw. 4,5-dimethylierten 1,3,2-Dioxarsolanen (67) /156a, 279, 283, 284/ wurde die Bildung der cis- und trans-konfigurierten Heterocyclen nachgewiesen. Bei 4,5-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxarsolan (67) ($\text{R} = \text{Ph}$) läßt sich nur eine der beiden cis-Formen (trans, syn) nachweisen /284/.



Aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten der cis- und der trans-Verbindungen, der Art des Spinsystems und unter Berücksichtigung der hohen As-Inversionsbarriere /280/ wird geschlossen, daß die Dioxarsolane hauptsächlich in zwei sich schnell ineinander umwandelnden Pseudorotameren [Schema (C)] vorliegen (twist-envelope forms), von denen jedes das Mittel einer Reihe energetisch ähnlicher Konformerer repräsentiert /279, 281–284/. Die ^1H -NMR-Studien belegen auch im Falle der 2-Chlor-1,3,2-dioxarsolane einen raschen Austausch des Chlors, der bei den 4-methylsubstituierten Ringen unter Inversion abläuft

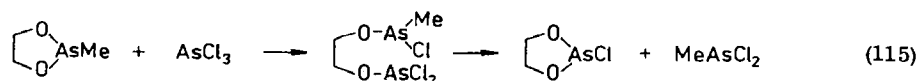
Schema C



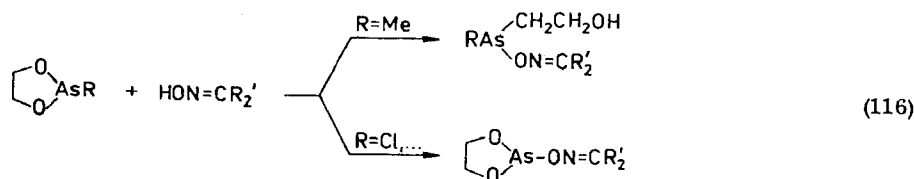
/281, 283/. Die Geschwindigkeit des Chloraustauschs korreliert mit der ^{75}As -Quadrupolrelaxation /279/. Für einige 2-Chlor-, 2-Fluor- und 2-Oximate-1,3,2-dioxarsolane werden NMR- und massenspektrometrische Daten angegeben /267, 272/, 2-Chlor-1,3,2-dioxarsolan wurde ^{35}Cl - und ^{37}Cl -NQR-spektroskopisch untersucht /284a/. Über ^1H -NMR-Studien an 4-Oxo-1,3,2-dioxarsolanen berichten MARONI, MADAULE und WOLF /268b, 268c/.

Reaktionsverhalten

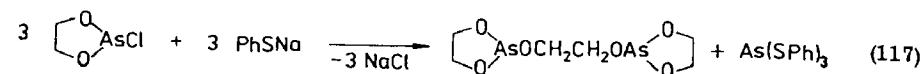
1,3,2-Dioxarsolane sind hydrolyseempfindliche Verbindungen. Sie werden durch Wasser zu Glykolen und As_4O_6 bzw. Arsonigsäuren oder Arsinoxiden abgebaut. /255, 256, 259-261/. Essigsäureanhydrid sowie Acetylhalogenide spalten 2-Organ-1,3,2-dioxarsolane unter Bildung von Glykoldiacetaten und RAsX_2 ($\text{X} = \text{Oac}, \text{Cl}, \text{Br}$) /261, 285/, während bei den 2-Methoxyderivaten unter schonenden Bedingungen nur die MeO -Gruppe durch Halogen bzw. CH_3COO ersetzt wird /286/. AsCl_3 und AsF_3 sowie einige andere Elementchloride (PCl_3 , SOCl_2 , Me_2SiCl_2) reagieren mit 2-Methyl-1,3,2-dioxarsolan nach einem Ringöffnungs-Ringschluß-Mechanismus, verdeutlicht durch Gl. (115), zu 2-Chlor- und 2-Fluor-1,3,2-dioxarsolan bzw. entsprechenden andersartigen Heterocyclen. Wegen der niedrigen LEWIS-Acidität der O_2AsX -Strukturgruppe bleibt eine Rückreaktion



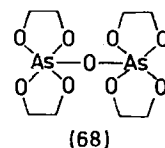
aus /272/. Ähnlich brechen Oxime eine As-O -Bindung des 2-Methyl-1,3,2-dioxarsolans auf, während mit 2-Chlor-, 2-Methoxy- und 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxarsolanen auch bei Oximüberschuß nur Substitution in 2-Stellung erfolgt [Gl. (116)] /217, 268a/



Das reaktive Chloratom der 2-Chlor-1,3,2-dioxarsolane wird durch Alkohole oder Amine unter Bildung der 2-Alkoxy- /219, 255, 259, 287/ bzw. 2-Dialkylaminoderivate /288/ ersetzt. Dagegen beobachtet man bei der Umsetzung von 2-Chlor-1,3,2-dioxarsolan mit Mercaptiden bzw. von 2-Alkoxy- oder 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxarsolanen mit Mercaptanen Symmetrisierung gemäß Gl. (117)



/271, 289/. 2-Dialkylaminogruppen werden durch Alkohole /269/ oder Oxime /267/ verdrängt. Substitution von 2-Alkoxygruppen durch Chlor findet beim Erhitzen mit AsCl_3 statt /255, 256, 258/. Hochsiedende Alkohole ersetzen niedere Alkoxyreste /290, 291/. Während Schwefel sowie auch Methylidid die 1,3,2-Dioxarsolane nicht angreifen /255, 256/, werden sie durch Brom in CCl_4 /255, 256/ oder durch SeO_2 /292/ zu 1,4,6,9-Tetraoxa-5-arsaspiro[4.4]nonanen (68),

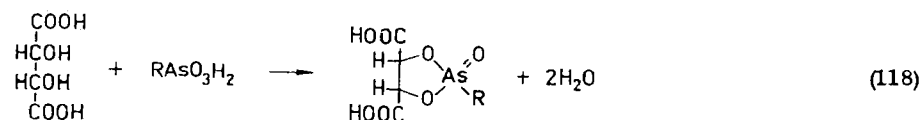


durch o-Chinon bzw. Tetrachlor-o-chinon zu Spiro [1,3,2-dioxarsolan-2,2'-2H-1,3,2-benzodioxarsol]en oxydiert /292/.

2,2'-Ethylenbisoxo (1,3,2-dioxarsolan) kann als Katalysator für die Polymerisation von Polyethylenterephthalat /293/ und als Stabilisator von tierischen Insektenvernichtungsmitteln auf der Basis von 0,0-Dimethyl-1-(N,N-dimethylcarbamoyl)-1-propen-2-yl-phosphat /294/ Verwendung finden.

1,3,2-Dioxars^Volane

Umsetzung von Methyl-tetramethoxyarsoran mit Pinakol im Molverhältnis 1:1 führt zu 2,2-Dimethoxy-2,4,4,5,5-pentamethyl-1,3,2-dioxars^Volan /295/. 1,3,2-Dioxars^Volane lassen sich auch durch Kondensation von Arsonsäuren mit einigen substituierten 1,2-Diolen wie z. B. (+)-Weinsäure gewinnen [Gl. (118)] /296, 297/.



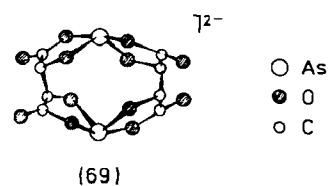
-M-Gruppen, z. B. Carboxylreste, stabilisieren die 1,3,2-Dioxars^Volane und verhindern die Bildung von 1,4,6,9-Tetraoxa-5-arsaspiro[4.4]nonanen. Meso-Weinsäure reagiert nicht zu dem Heterocyclen. Wahrscheinlich erlaubt die Konfiguration der beiden asymmetrischen C-Atome nicht die Ausbildung des Ringsystems /296/.

Spirocyclische Dioxarsolane

As^{III}-Derivate

Beim Erwärmen von Hydrogentartratlösungen mit Arsenik entstehen die schon sehr lange bekannten, hochtoxischen (LD 0,1 g, /298/) sauren Monosalze der Tartratoarsenigsäure ($\text{M}_2^+ [\text{As}^{\text{III}}\text{OC}_4\text{H}_4\text{O}_6]_2^{2-} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$) /299-305/. Die freie Säure wurde durch Behandlung des Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Versuche zur Darstellung eines neutralen Dinatriumsalzes führten zur Spaltung in As_4O_6 und Dinatriumtartrat /303/. Das aus As_4O_6 , NaOH und (+)-Weinsäure resultierende $[\text{As}^{\text{III}}(+)\text{tart}]_2^{2-}$ -Anion /304, 305/ wurde erfolgreich zur Trennung des

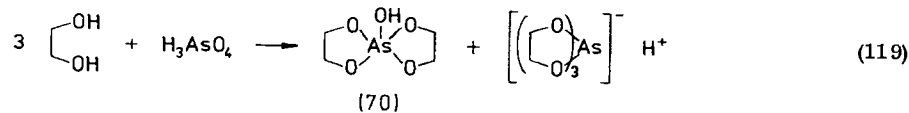


racemischen (+)- $[\text{Co en}_2\text{acac}]^{2+}$ -Komplekkationen (en - Ethylendiamin; acac - Acetylacetonat) eingesetzt /304/. Durch Röntgenstrukturanalyse von (-)-589- $[\text{Co tn}_2\text{acac}] [\text{As}^{\text{III}}(+)\text{tart}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tn - Propylendiamin) wurde für das Anion eine dimere Struktur (69) gefunden.

Die Länge der alkoholischen As-O-Bindung beträgt 180 pm, die der carboxyli-schen As-O-Bindung 204 pm /306, 307/.

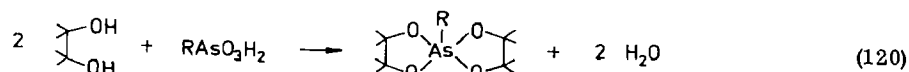
As^{V} -Derivate

Arsensäure setzt sich mit der doppelt äquimolaren Menge Ethylenglykol zu dem sehr hydrolyseempfindlichen 5-Hydroxy-1,4,6,9-tetraoxa-5-arsa^Vspiro[4.4]nonan (70) um. Die Verbindung bildet Pyridin- und Brucinsalze. Läßt man Arsensäure mit drei Äquivalenten Ethylenglykol reagieren, so resultiert eine Mischung von (70) und Tris[1,2-ethandiolato(2-)]arsensäure [Gl. (119)]. Anilin-, Pyridin- oder Brucinsalze der Tris[1,2-ethandiolato(2-)]arsensäure entstehen aus den Lösungen der Komponenten, wenn Glykol im Überschuß verwendet wird.

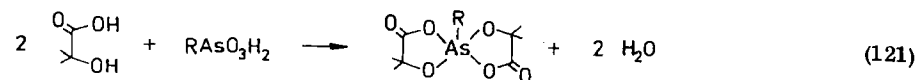


Mit Pinakol liefert H_3AsO_4 in Aceton die entsprechende methylsubstituierte Spiroverbindung, die durch die Methylgruppen stabilisiert ist und im Gegensatz zu (70) durch Eiswasser nicht angegriffen wird. Hydrolyse erfolgt erst bei Raumtemperatur /296/.

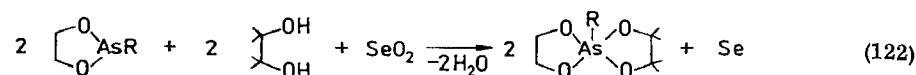
Arsonsäuren setzen sich mit 1,2-Glykolen in guten Ausbeuten gemäß Gl. (120) zu entsprechend 5-substituierten 1,4,6,9-Tetraoxa-5-arsa^Vspiro[4.4]nonanen um /296, 297, 308, 309/. Das Reaktionswasser wird am besten azeotrop entfernt /308, 309/. Die Spirobicyclen entstehen auch durch Umsetzung von Organotetra-methoxyarsoranen mit 1,2-Glykolen im Molverhältnis 1:2 /295/.



α -Hydroxycarbonsäuren gehen mit Arsonsäuren analoge Reaktionen zu 2,8-Dioxo-derivaten ein [Gl. (121)] /308/.



1,4,6,9-Tetraoxa-5-arsa^Vspiro[4.4]nonane lassen sich auch durch Oxydation von 1,3,2-Dioxarsolanen mit Brom /256/ oder SeO_2 /292/ gewinnen. Wird die Oxydation mit SeO_2 in Gegenwart von 1,2-Glykolen durchgeführt, können nach Gl. (122)



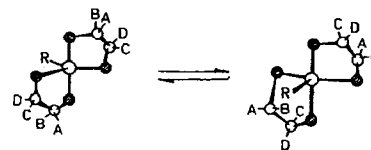
auch Vertreter mit verschiedenen substituierten Dioxarsolanringen synthetisiert werden /292/.

Die 5-hydroxysubstituierten Spiroverbindungen reagieren mit Diazomethan zu den entsprechenden 5-Methoxyvertretern /310/.

Die 5-Organoderivate werden durch As^{III} -Halogenide zu 2-Halogen-1,3,2-dioxarsolanen und Alkylhalogeniden abgebaut /309a/.

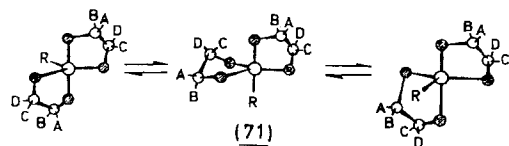
Die molekulare Konstitution der Spirocyclen wurde durch massenspektrometrische Studien bestätigt /310/. Die ^1H -NMR-Spektren von 2,2,3,3,7,7,8,8-Octamethyl-1,4,6,9-tetraoxa-5-arsa^Vspiro[4.4]nonanen /310-312/ und von 2,8-Dioxo-3,3,7,7-tetramethyl-1,4,6,9-tetraoxa-5-arsa^Vspiro[4.4]nonanen /311/ zeigen im Temperaturbereich -75 °C bis 100 °C statt der für eine trigonal-bipyramidale Struktur zu erwartenden vier Methylsignale nur zwei Singulets gleicher Intensität. Bei höheren Temperaturen verbreitern sich diese, koaleszieren und geben schließlich eine scharfe Linie /311, 312/. Das Auftreten der zwei Methylsignale läßt sich mit einer raschen Pseudorotation gemäß Schema (D) erklären. Danach werden die C-CH₃-Gruppen, die an axialen und äquatorialen Sauerstoff gebunden sind, ausgetauscht, während ihre syn- oder anti-Position zur Gruppe R erhalten bleibt /295, 310-312/. Das bei höheren Temperaturen beobachtete Auftreten nur eines

Schema D



einzigen Signals kann mit einer zweistufigen Pseudorotation nach Schema (E) interpretiert werden, bei der eine trigonal-bipyramidale Zwischenstufe (71) mit einem diäquatorialen Dioxarsolanring auftritt. Die, infolge der Ringspannung resultierende höhere Aktivierungsenergie für einen solchen Prozeß wurde NMR-spektroskopisch zu $\Delta G_T^\ddagger = 71-96 \text{ kJ/mol}$ ermittelt /311, 312/. Das Vorhandensein nur eines CH₃-Signals in den Tieftemperaturspektren der 5-Hydroxy- bzw. 5-Methoxyvertreter ist nicht als Ausdruck einer stark erniedrigten Aktivierungsenergie der Pseudorotation /310/ zu werten, sondern kann auf eine zufällige Äqui-

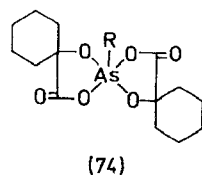
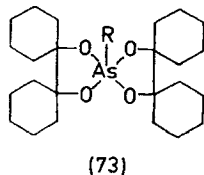
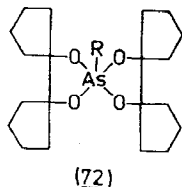
Schema E



valenz der CH₃-Gruppen zurückgehen /311/.

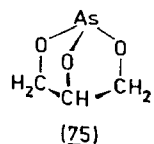
Zu einer anderen Interpretation gelangte GOLDWHITE /312a/ durch Tieftemperatur-¹³C-NMR-Messungen an 2,2,3,3,7,7,8,8-Octamethyl-5-phenyl-1,4,6,9-tetraoxa-5-arsa^Vspiro[4.4]nonan. Das Auftreten nur eines Signals für die Ring-C(O)-Atome und zweier Signale für die Methyl-C-Atome erklärte er mit einer im zeitlichen Mittel quadratisch-pyramidalen Umgebung des Arsens, wobei sich die Phenylgruppe an der Spitze der Pyramide befindet. Die Verschmelzung der ¹H-NMR-Signale bei höherer Temperatur wird auf einen Übergang von der quadratisch-pyramidalen zur energiereicheren trigonal-bipyramidalen Form zurückgeführt, die der in Schema (D) veranschaulichten Pseudorotation unterliegen kann. Im Festzustand zeigt die Verbindung eine Geometrie, die zwischen der quadratisch-pyramidalen und der trigonal-bipyramidalen Anordnung liegt /312a/.

Komplexere Ringsysteme, die ein 1,4,6,9-Tetraoxa-5-arsa^Vspiro[4.4]nonan-Grundgerüst enthalten (72-74), entstehen bei der Umsetzung von Arsonsäuren mit speziellen 1,2-Diolen bzw. α-Hydroxycarbonsäuren /297, 308/.



Bicyclische 1,3,2-Dioxarsolane

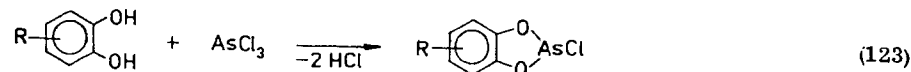
2,6,7-Trioxa-1-arsabicyclo[2.2.1]heptan (75) wird aus As₄O₆ und Glycerin synthetisiert und durch Vakuumsublimation gereinigt. Das Reaktionswasser läßt sich zweckmäßig durch azeotrope Destillation entfernen /313/. Bei früher als (75) beschriebenen glasigen Produkten /314, 315/ handelt es sich wahrscheinlich um Polymere /313/.



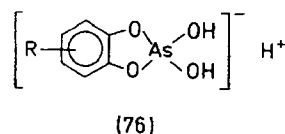
2H-Benzo[1,3,2]dioxarsole (1,3,2-Benzodioxarsole)

Synthesen

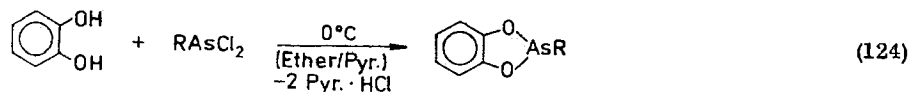
Brenzcatechine reagieren beim Erhitzen mit AsCl₃ gemäß Gl. (123) zu 2-Chlorbenzo[1,3,2]dioxarsolen /259, 316/. Mit As₄O₆ werden bei 130-160 °C 2,2'-



Bis(benzo[1,3,2]dioxarsol)oxide gebildet /317/, während in wäßriger Lösung (1:1)-monobasische Chelatsäuren der Struktur (76) resultieren /318-320/.



Zur Darstellung von 2-Alkyl-/261, 265/ bzw. 2-Aryl-benzo[1,3,2]dioxarsolen /262, 264/ werden Brenzcatechine mit Organodihaloarsinen nach Gl. (124) umgesetzt. Bei Gegenwart der Halogenwasserstoffakzeptoren Pyridin oder Triethylamin läuft die Reaktion schon bei niedrigeren Temperaturen ab. Die Synthese von



Benzo[1,3,2]dioxarsolen gelingt auch durch Umsetzung von Haloarsinen mit dem Bleisalz des Brenzcatechins /321/ bzw. dem 0,0'-Bis(trimethylsilyl)derivat /164/ oder dem Bis(dimethylarsinigsäureester) /270/ des Brenzcatechins. In ähnlicher Weise liefern λ³- und λ⁵-2-Halogen-benzo[1,3,2]dioxaphosphole mit AsF₃ 2-Halogen-benzo[1,3,2]dioxarsole /322/. MeAs(Cl)CH₂Cl reagiert mit Brenzcatechin unter Abspaltung der Chlormethylgruppe zu 2-Methyl-benzo[1,3,2]dioxarsol /323/. Bis(dimethylamino)-isopropylidenaminox-arsin wird durch Brenzcatechin in 2-Isopropylidenaminox-benzo[1,3,2]dioxarsol überführt /267/. 2-Methylbenzo[1,3,2]dioxarsol setzt sich mit AsCl₃ oder AsF₃ nach einem Ringöffnungs-Ringschluß-Mechanismus [vgl. Gl. (115)] zu 2-Chlor- bzw. 2-Fluor-benzo[1,3,2]dioxarsol um /272/. 2,2,2-Trisubstituierte Benzo[1,3,2]dioxarsole sind durch oxydative Addition von o-Chinonen an trivalente Arsine erhältlich /323a-323c/.

Reaktionsverhalten

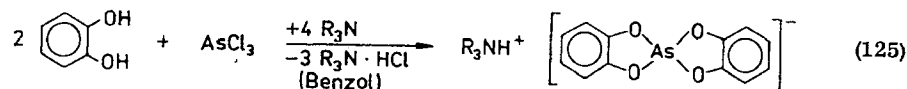
2-Chlor-benzo[1,3,2]dioxarsol ist weniger hydrolyseempfindlich als 2-Chlor-1,3,2-dioxarsolan. Eine komplette Hydrolyse zu As₄O₆ und Brenzcatechin erfolgt erst bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser /259/. Alkohole /259, 287/ und NH-funktionelle Verbindungen /288, 324/ substituieren das 2-Chloratom. NH₃ reagiert je nach den Reaktionsbedingungen mit ein bis drei Molekülen /324/. 2-Fluorbenzo[1,3,2]dioxarsol wird durch feuchte Luft zu 2,2'-Bis(benzo[1,3,2]dioxarsol)oxid hydrolysiert, durch PCl₃ zum 2-Chlorderivat

konvertiert /164, 322/. Beim Erhitzen von 2-Alkoxy-benzo[1,3,2]dioxarsolen mit höher siedenden Alkoholen oder Phenolen erfolgt Umesterung /291, 325/. Chinone oder Selendioxyd oxydieren Benzo[1,3,2]dioxarsole zu 2,2'-Spirobi-[1,3,2-benzodioxarsol]en /292/. Beim Kochen mit Kupferbronze wird 2-Chlor-benzo[1,3,2]dioxarsol zu 2,2'-Bis(benzo[1,3,2]dioxarsol) reduziert /326/, und mit Elektronendonatorverbindungen wie Pyridin, Chinolin und Dioxan wird Komplexbildung beobachtet /324/.

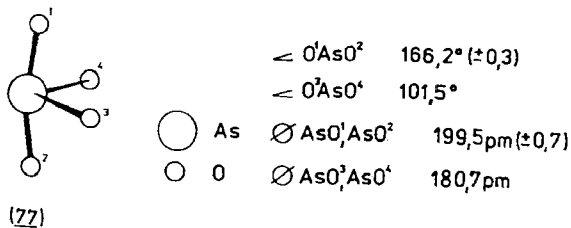
IR-Untersuchungen an Benzo[1,3,2]dioxarsolen führten KAMAJ und Mitarbeiter /327/ durch, NMR- und massenspektrometrische Daten werden von KOBER u. a. berichtet /272, 276/.

Spiroderivate

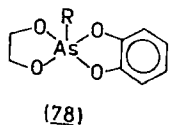
Salze mit 2,2'-Spirobi[1,3,2-benzodioxarsol]-anionen, Bis(brenzcatechinato)arsenate(III), resultieren bei Umsetzungen von Brenzcatechin mit alkalischen As_4O_6 -Lösungen /318/ oder mit $AsCl_3$ in Gegenwart von tertiären Aminen, wie Gl. (125) darstellt /328/.



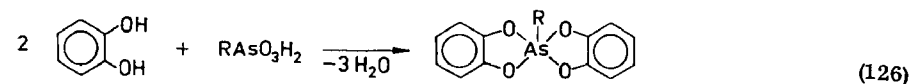
Die Röntgenstrukturanalyse des Kalziumsalzes erbrachte den Nachweis einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Konfiguration (77) des Arsenatoms, in der das freie Elektronenpaar eine äquatoriale Position besetzt /329/.



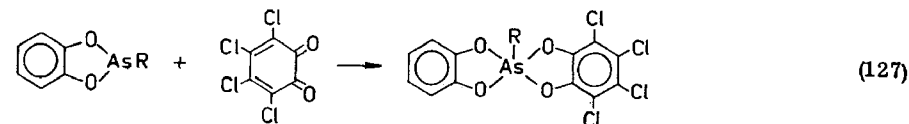
λ^5 -5-Methyl-spiro[1,3,2-dioxarsolan-2,2'-1,3,2-benzodioxarsol]e (78) entstehen bei der Oxydation von 2-Methyl-2H-benzo[1,3,2]dioxarsolen mit Selendioxyd in Gegenwart von 1,2-Glykolen oder bei Oxydation von 1,3,2-Dioxarsolanen mit o-Chinon bzw. Tetrachlor-o-chinon /292, 329a/.



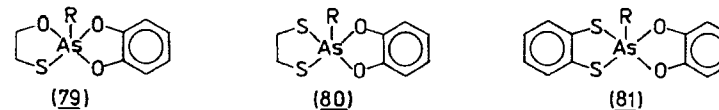
Die Kondensation von Brenzcatechinen mit Arsenensäuren führt zu symmetrischen 2,2'-Spirobi[1,3,2-benzodioxarsol]en [Gl. (126)] /308, 330/, ebenso die Oxydation von Benzo[1,3,2]dioxarsolen mit SeO_2 /292/.



Bicyclen mit unterschiedlich substituierten Benzodioxarsolringen können durch Oxydation von Benzo[1,3,2]dioxarsolen mit Tetrachlor-o-chinon nach Gl. (127) erhalten werden /292/.

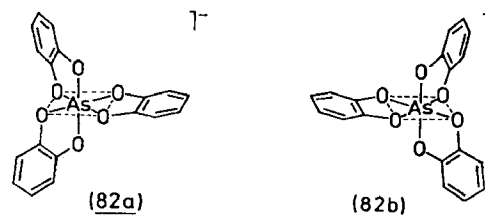


Die Oxydation mit o-Chinonen eignet sich auch zur Synthese von Spirobicyclen (79) - (81), die außer dem Benzodioxarsolring eine 1,3,2-Oxathiarsolan- /329a/, 1,3,2-Dithiarsolan- oder Benzo[1,3,2]dithiarsol-Einheit /323b/ enthalten. Beim Erhitzen symmetrisieren die Spirobicyclen. Für die Verbindungen sind ^1H -NMR- und massenspektrometrische Daten angegeben.



2-Organo-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxarsol]e addieren in Gegenwart von Triethylamin Alkohole zu 2-Organo-2-alkoxy-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxarsol]en, in denen das Arsenatom die Koordinationszahl 6 aufweist /329b/.

Kondensation von Brenzcatechin (catH_2) mit Arsensäure gibt unabhängig vom Verhältnis der Komponenten $\text{H[As cat}_3] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (82) /331/. Der einbasigen Säure wurde aufgrund der Abspaltung von nur vier Wassermolekülen bei der Dehydratisierung eine Bis-Chelatstruktur zugeschrieben /332/. Die Auftrennung des Anions in die optischen Antipoden, die über die Cinchonin-, Cinchonidin- und Chininsalze erreicht werden kann /333/, läßt die Wahl zwischen einer Bis-Chelatstruktur $[(\text{H}_2\text{O})\text{cat}_2\text{As-OC}_6\text{H}_4\text{O}]^-$ und der Tris-Chelatstruktur (82) zu. Der Nachweis der tatsächlichen Tris-Chelatstruktur gelang erst durch Auswertung der Absorptions- und CD-Spektren des (+)-Tris(brenzcatechinato)arsenats(V) (82a) [D*-Konfiguration] /333/ bzw. durch Röntgenstruktur- und CD-Analyse des (-)-Isomeren (82b) [L*-Konfiguration] /334, 334a/ (zur Bezeichnung der Konfiguration vgl. /335/).



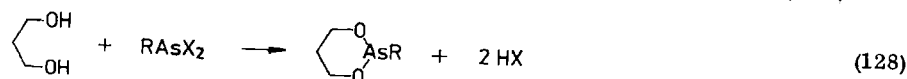
Mit substituierten Brenzcatechinen /336/ oder Naphthalin-2,3-diol /336, 337/ werden analoge Kondensationen zu $H[As cat_3]$ bzw. $H[As naph_3]$ beobachtet. Erstere ließen sich jedoch nur als Salze isolieren. Über die diastereomeren Cinchonin- bzw. Chininsalze können die Komplexanionen in die optischen Antipoden aufgetrennt werden /336/. Die Konfiguration dieser Verbindungen wird durch Bromierung oder Kupplung mit diazotiertem o-Anisidin, wie die Erhaltung der optischen Aktivität lehrt, nicht geändert /338/. Während Versuche zur Trennung optisch aktiver Arsoniumionen /339/ und Goldkomplex-Ionen /340/ über diastereomere $(-)[As cat_3]$ -Salze ohne Erfolg waren, konnten optisch aktive Borkationen durch Salzbildung mit $(-)$ Tris(brenzcatechinato)arsenat(V) in die Antipoden zerlegt werden /341/.

2.7.2.3. Sechsringstrukturen

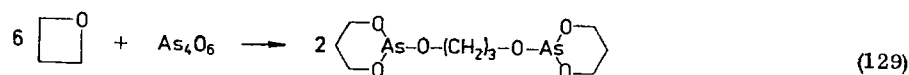
1,3,2-Dioxarsenane

Synthesen

1,3,2-Dioxarsenane sind durch Umsetzung von 1,3-Diolen mit Arsinoxiden /261, 263/, $AsCl_3$ /257, 258, 342, 342a/ bzw. $RAsCl_2$ /262, 263/ in Gegenwart von Triethylamin sowie mit Aminoarsinen /266, 267, 269, 343/ oder Arsinoximen /268/ zugänglich [Gl. (128)]. 1,3-Diol-bis(dimethylarsinigsäureester) lassen sich durch AsX_3 ($X = F, Cl$) zu 2-Halogen-1,3,2-dioxarsenanen umestern /270/. In



besseren Ausbeuten entstehen die Heterocyclen durch Umsetzungen von cyclischen 1,3-Diol-Kohlensäureestern mit As_4O_6 bzw. Arsinoxiden, die wahrscheinlich über primäre CO_2 -Abspaltung und nachfolgende Addition des Oxetans ablaufen, sowie durch direkte Addition von Oxetan an As_4O_6 oder Arsinoxide nach Gl. (129) /219/.



Reaktionsverhalten

2-Methyl-1,3,2-dioxarsenan setzt sich mit $AsCl_3$ bzw. AsF_3 im Sinne einer Ringöffnungs-Ringschluß-Reaktion [vgl. Gl. (115)] zu 2-Chlor- bzw. 2-Fluor-1,3,2-dioxarsenan um. Eine Rückreaktion findet wegen der geringen LEWIS-Acidität des Arsens in der O_2AsX -Gruppierung nicht statt /272/. Mit Oximen reagiert 2-Methyl-1,3,2-dioxarsenan unter Ringspaltung analog Gl. (116) /217/. 2-Dimethylamino- und 2-Chlor-1,3,2-dioxarsenan werden durch Alkohole in 2-Alkoxyderivate /269, 342, 342a/, durch Oxime in 2-Alkylidenaminox-1,3,2-dioxarsenane /267, 268a/ überführt. Niedere Alkoxygruppen lassen sich durch höhersiedende Alkohole verdrängen /291/. Beim Erhitzen mit $AsCl_3$ oder $AsBr_3$ werden Alkoxygruppen gegen Chlor /219/ bzw. Brom /343a/ ausgetauscht.

Strukturuntersuchungen

2-Chlor- und 2-Fluor-1,3,2-dioxarsenan liegen nach dampfdruckosmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen in assoziierter Form vor. Für die Verbindungen werden auch NMR- und massenspektrometrische Daten angegeben /272/. Ausgedehntere massenspektrometrische Studien an 1,3,2-Dioxarsenanen ergaben, daß der Hauptzerfallsweg über die Abspaltung des 2-Substituenten vom Moleküllion verläuft. Bei 2-Phenyl-1,3,2-dioxarsenanen konkurriert diese mit einer PhAs- und Aldehydabspaltung /276, 344/. Aus IR-Daten wurde geschlußfolgert, daß das Cl-Atom in 2-Chlor-1,3,2-dioxarsenanen in der Gasphase die äquatoriale Lage bevorzugt /345/. Die Analyse der Schwingungsspektren flüssiger 2-Chlor-1,3,2-dioxarsenane, aufgenommen im Bereich von $-100^\circ C$ bis $+100^\circ C$, zeigt das Vorherrschen nur einer Konformation in diesem Temperaturintervall an /345a/. Aus 1H -NMR-Untersuchungen folgt, daß die Heterocyclen in der Sesselform vorwiegen und daß die As-Substituenten die axiale, die C-Substituenten die äquatoriale Position einnehmen. Die $C^4-C^5-C^6-O$ -Torsionswinkel wurden nach der R-Faktor-Methode zu $58-60^\circ$ bestimmt /342, 342a, 346-348/. Bei den trans-4,6-Dimethyl-derivaten fanden sich Hinweise für ein Konformationsgleichgewicht zwischen zwei Sesselformen /342a/. In 2-Chlor- und 2-Brom-1,3,2-dioxarsenan findet bei Raumtemperatur ein intermolekularer Halogen austausch statt /348/. Durch Vergleich von experimentellen und berechneten Dipolmomenten und Kerrkonstanten konnten B. A. ARBUZOV u. a. /343a, 349, 350/ die Bevorzugung der axialen Lage der As-Substituenten in den 1,3,2-Dioxarsenanen bestätigen. Eine gegen-teilige frühere Mitteilung /351/ wurde revidiert.

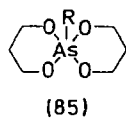
Spiroverbindungen

Die Umsetzung von überschüssigem $AsCl_3$ mit Pentaerythrit führt nach KUZ'MIN /352/ zu 3,9-Dichlor-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diarsaspiro[5.5]undecan (83). Von KAMAJ und ČADAEVA /290/ wurde die Verbindung aufgrund der Identität mit einem aus 4-Hydroxymethyl-2,6,7-trioxa-1-arsabicyclo[2.2.2]octan und $AsCl_3$ synthetisierten Präparat zunächst als (84) angesehen. In späteren IR-Untersuchungen erbrachten sie jedoch den Nachweis für die spirocyclische Struktur (83)



/327/. 1H -NMR- /346, 353/ und Dipolmomentuntersuchungen /349/ verweisen auf eine Sesselform in beiden Ringen und eine axiale Lage der Chloratome. Für das 3,9-Dibromderivat wurden gleiche Ergebnisse gefunden /343a/. 3,9-Diorgano-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diarsaspiro[5.5]undecane lassen sich aus Pentaerythrit und Organodichlor- bzw. -dialkoxyarsinen oder Arsinoxiden gewinnen /290/. Mit Bis(dimethylamino)arsinen gelang die Synthese nicht /343/. Die Diorgano-Spirobicyclen liegen ebenso wie die Halogenderivate vorwiegend in der Sesselform mit axialen As-Substituenten vor /353/.

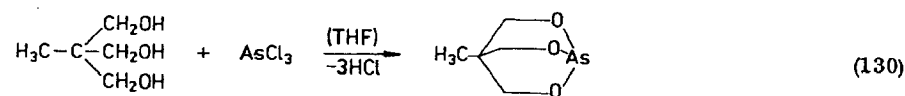
5-Organo-1,5,7,11-tetraoxa-6-arsa^Vspiro[5.5]undecane (85) entstehen beim Erhitzen von Arsonsäuren mit 1,3-Diolen. Das Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Die Ausbeuten liegen weit niedriger als bei den analog dargestellten spiro-



cyclischen Fünfringen /309/. Die Verbindungen (85) können auch aus Organotetra-methoxyarsoranen und 1,3-Glykolen im Molverhältnis 1:2 synthetisiert werden /295/.

Bi- und Polycyclen

Durch Zutropfen von AsCl_3 zur äquimolaren Menge Pentaerythrit wurde von ENGLUND /354/ 4-Hydroxymethyl-2,6,7-trioxa-1-arsabicyclo[2.2.2]octan erhalten. Von den zwei ursprünglich vorgeschlagenen Strukturen konnte STEVENS /355/ durch den Nachweis freier OH-Gruppen im IR-Spektrum und die Veresterung der OH-Funktion die bicyclische Formulierung bestätigen. 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-ethan reagiert mit AsCl_3 in analoger Weise zu dem sehr hydrolyseempfindlichen 4-Methyl-2,6,7-trioxa-1-arsabicyclo[2.2.2]octan [Gl. (130)]. Die Verbindung wird durch Vakuumsublimation gereinigt /356/. In höheren Ausbeuten (70–90%) lassen sich die Bicyclen beim Erhitzen von Toluol-Lösungen entsprechend substituierter Tris(hydroxymethyl)methane $[\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3]$ mit As_4O_6 am Wasserabscheider /357–360/ oder durch Umsetzung der Tris(hydroxymethyl)verbindungen mit $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ /343/ gewinnen.

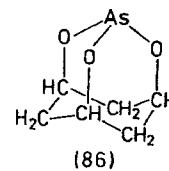


Die Struktur der 4-Methyl- und 4-Hydroxymethylderivate wurde durch Molekulargewichtsbestimmung /343/ sowie IR- /343, 355/, ^1H -NMR- /343, 361, 362/ und Dipolmomentmessungen /362, 363/ nachgewiesen. Zur Untersuchung der Konfiguration von Arseniten $(\text{RO})_3\text{As}$ bestimmte man die anisotrope Polarisierbarkeit der AsO_3 -Gruppierung in den Bicyclen /364/.

Die OH-Gruppe des mit Pentaerythrit resultierenden 4-Hydroxymethylderivates wird durch Säurechloride /357, 358, 360/ oder Dimethylamino-dimethylarsin /343/ verestert. Mit Arseniten werden Umesterungen beobachtet, mit AsCl_3 findet eine Symmetrisierung zu 3,9-Dichlor-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diarsaspiro[5.5]undecan (83) statt /290/, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde /327/.

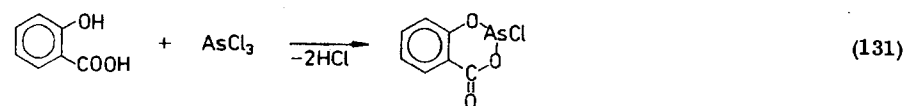
Eine Reihe 4-substituierter 2,6,7-Trioxa-1-arsabicyclo[2.2.2]octane stellen wirksame Insektizide und Herbizide dar /357–360/.

Das sehr hydrolyseempfindliche 2,8,9-Trioxa-1-arsadamantan (86) entsteht bei gleichzeitiger Zugabe von AsCl_3 und Pyridin zu einer THF-Lösung von cis-1,3,5-Trihydroxycyclohexan. Die Adamantanstruktur der Verbindung wurde durch ^1H -NMR- und Dipolmessungen nachgewiesen /361, 362/.



2H,4H-Benzo[d][1,3,2]dioxarsenine

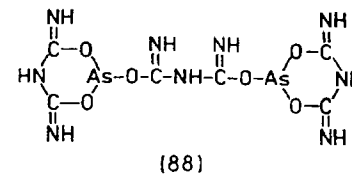
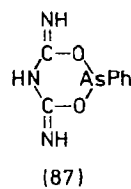
Bei zweistündigem Erhitzen von Salicylsäure mit AsCl_3 bildet sich nach Gl. (131) in 63%iger Ausbeute 2-Chlor-2H,4H-benzo[d][1,3,2]dioxarsenin-4-on, das aus Hexan kristallisiert /316/.



1,3,5,2-Dioxazarsenane

2-Phenyl-1,3,5,2-dioxazarsenan-4,6-diimin (87) resultiert bei der Umsetzung von Bis(dimethylamino)phenylarsin mit Biuret.

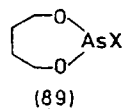
Für die Reaktion zwischen Tris(dimethylamino)arsin und Biuret wird ein analoger Verlauf zu (88) angenommen /167/.



2.7.2.4. Sieben- und höhergliedrige Ringsysteme

1,3,2-Dioxarsepane

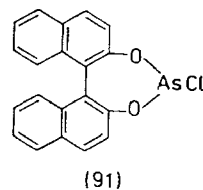
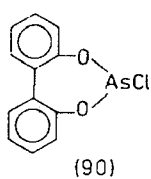
2-Halogen-1,3,2-dioxarsepane (89) lassen sich durch Umsetzung von Butandiol-1,4-bis(dimethylarsinigsäureester) mit AsCl_3 bzw. AsF_3 gewinnen /270/. Eine analoge Reaktion findet zwischen 2-Methyl-1,3,2-dioxarsepan und AsCl_3 bzw. AsF_3 statt /272/. Oxime reagieren mit 2-Methyl-1,3,2-dioxarsepan unter Ringspaltung [vgl. Gl. (116)] /217/.



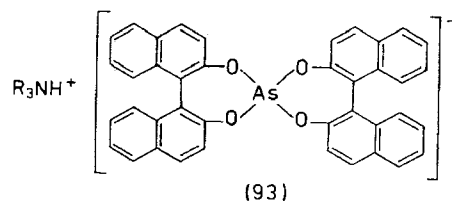
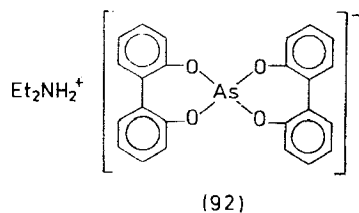
(89) liegt in Lösung in assoziierter Form vor. Die Massenspektren zeigen intensive M^+ - und $[M-X]^+$ -Peaks /272, 276/. Die 1H -NMR-Daten /272/ sind nicht näher interpretiert worden.

Dibenzo- und Dinaphtho-dioxarsepine

6-Chlor-6H-dibenzo [d, f] [1, 3, 2]dioxarsepin (90) und 8-Chlor-8H-dinaphtho[2, 1-d:1', 2'-f] [1, 3, 2]dioxarsepin (91) entstehen in guten Ausbeuten beim Verschmelzen von 2, 2'-Dihydroxydiphenyl bzw. 2, 2'-Dihydroxy-1, 1'-dinaphthyl mit überschüssigem $AsCl_3$. Die farblosen, kristallinen Verbindungen werden durch Wasser, verdünnte Säuren oder Basen hydrolysiert. Nimmt man die Umsetzungen in benzolischer Lösung in Gegenwart von Aminen und mit einem Molverhältnis Diol: $AsCl_3$ 2:1

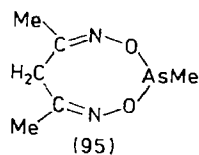
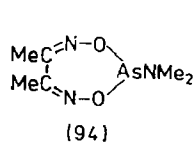


vor, so werden alle Chloratome substituiert und Ammoniumsalze des 6, 6'-Spirobi{6H-dibenzo [d, f] [1, 3, 2]dioxarsepin}-anions (92) bzw. des 8, 8'-Spirobi{8H-dinaphtho[2, 1-d:1', 2'-f] [1, 3, 2]dioxarsepin}-anions (93) gefunden /328/.



2H-1, 3, 4, 7, 2-Dioxadiazarsepine und 2H, 6H-1, 3, 4, 8, 2-Dioxadiazarsocine

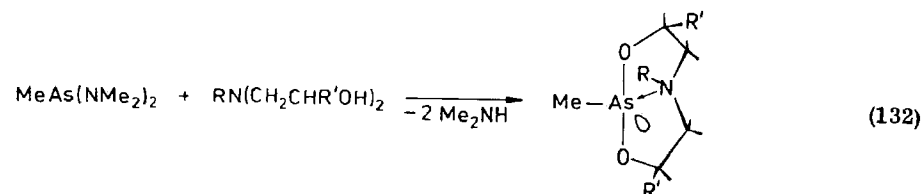
TAKAMURA berichtet in einer wenig zugänglichen Zeitschrift über fungizide Wirksamkeit von 5, 6-Dimethyl-2-dimethylamino-2H-1, 3, 4, 7, 2, -dioxadiazarsepin (94) /365/. Die Chemical Abstracts enthalten keine Angaben über die Synthese dieser Verbindung. KAUFMANN und KOBER /366/ konnten bei Umsetzungen von Bis(dimethylamino)methylarsin mit α -Diketodioximen keine Vertreter dieses Siebenringsystems erhalten. Sie isolierten nur in organischen Lösungsmitteln unlösliche Polymere. Dagegen resultiert aus Acetylacetonidoxim und Bis(dimethyl-



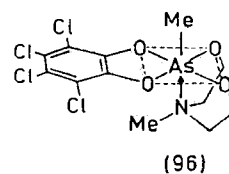
amino)methylarsin das achtegliedrige 2, 5, 7-Trimethyl-2H, 6H-1, 3, 4, 8, 2-dioxadiazarsocin (95), das durch IR- und 1H -NMR-Spektren identifiziert wurde.

1, 3, 6, 2-Dioxazarsocane

Verschiedene 1, 3, 6, 2-Dioxazarsocane wurden durch Umsetzung von Diethanolaminen oder Triethanolaminen mit Bis(dimethylamino)methylarsin gemäß Gl. (132) dargestellt /214, 367, 367a/. Aus Triethanolamin und Tris(dimethylamino)arsin resultiert ein polymeres Produkt /214/.

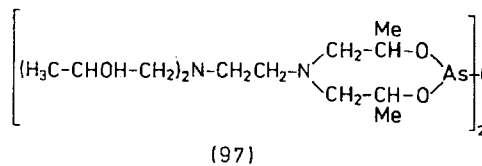


2, 6-Dimethyl-1, 3, 6, 2-dioxazarsocan wurde mittels 1H -NMR-Spektroskopie stereochemisch untersucht. Infolge Koordination zum Stickstoff besitzt es eine ψ -trigonalbipyramidale Atranstruktur. Oxydation mit Tetrachlor-o-chinon führt zu dem



Spirobicyclus (96), in dem sechsfach koordiniertes Arsen vorliegt. Die Struktur wurde durch Röntgenbeugung ermittelt /367, 367a/.

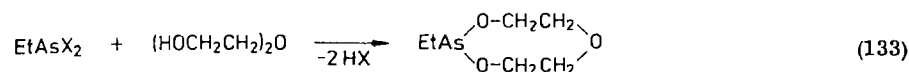
2, 2'-Oxo-bis{6-[2(di-2-hydroxypropyl)aminoethyl]-4, 8-dimethyl-1, 3, 6, 2-dioxazarsocan} (97) entsteht durch Erhitzen von As_4O_6 und Tetra(2-hydroxy-propyl)ethylen-diamin in Xylol bei azeotroper Wasserentfernung. Die Verbindung soll eine Verbesserung der Holzschutzeigenschaften von Kreosot bewirken /368, 369/.



1, 3, 6, 2-Trioxarsocane

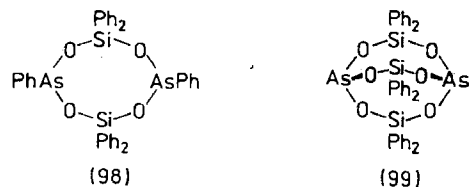
Die Synthese von 1, 3, 6, 2-Trioxarsocanen gelingt durch Umsetzung von Diethylenglykol mit Chlorarsinen /262, 263/, primären Arsinoxiden /261/ oder Arsonig-

säureoximestern /268, 370/ nach Gl. (133). Über Strukturuntersuchungen ist bisher noch nichts berichtet worden.



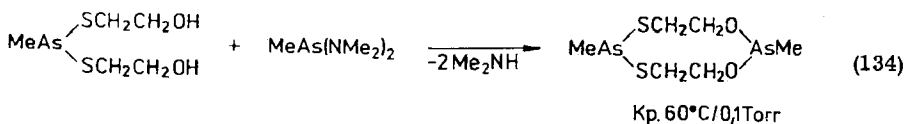
1,3,5,7-Tetraoxa-2,6-diarsa-4,8-disilacyclooctane

Kondensation von Diphenylsilandiol mit Phenyldiiodarsin in Gegenwart von Ammoniak führt zu 2,4,4,6,8,8-Hexaphenyl-1,3,5,7-tetraoxa-2,6-diarsa-4,8-disilacyclooctan (98). Die Struktur des achtegliedrigen anorganischen Heterocyclus wird aus Analysendaten und dem ebullioskopisch ermittelten Molekulargewicht abgeleitet /371/. Läßt man Diphenylsilandiol mit AsCl_3 reagieren, so resultiert wenig hydrolyseempfindliches kristallines 3,3,7,7,10,10-Hexaphenyl-2,4,6,8,9,11-hexaoxa-1,5-diarsa-3,7,10-trisilabicyclo[3.3.3.] undecan (99) vom Schmp. 195°C . Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt /372/.



1,3-Dioxa-6,8-dithia-2,7-diarsecane

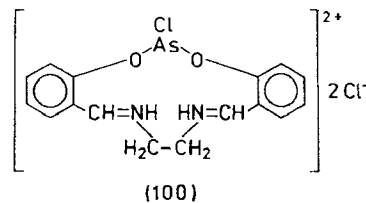
KOBER und RÜHL /214/ erhalten gemäß Gl. (134) bei Umsetzung von Bis(dimethylamino)methylarsin mit Methyl-S,S'-bis(2-hydroxyethyl)dithioarsenit, das aus $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)_2$ und 2-Mercaptoethanol im Molverhältnis 1:2 synthetisiert wurde, ein Produkt, das sie als 2,7-Dimethyl-1,3-dioxa-6,8-dithia-2,7-diarsecan ansehen. IR-, ^1H -NMR- und Molekulargewichtsdaten sind angegeben. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung der As^{2-} - und As^{7-} -Atome erwartet man



im ^1H -NMR-Spektrum für die $\text{As}-\text{CH}_3$ -Protonen mindestens zwei Signale. Tatsächlich findet sich jedoch nur ein CH_3 -Signal. Eine Erklärung dafür wird nicht gegeben.

Im Gegensatz zu der Reaktion nach Gl. (134) bilden sich aus S,S'-Bis(2-hydroxyethyl)arsonigsäuredithioestern und Dichlorarsinen oder Dialkoxyarsinen nur fünfgliedrige 1,3,2-Oxathiarsole /373/.

Bei Einwirkung von AsCl_3 auf das durch Kondensation von Salicylaldehyd und Ethylendiamin gewonnene Daldimin bzw. dessen Chelatkomplexe entstehen nach HOBDAV und SMITH /374/ 16-Chlor-7,8-dihydrodibenzo[d,1][1,3,7,10,2]dioxo-



diazarsa-cyclotridecin (100) bzw. verzerrt oktaedrische Co-, Ni- und Cu-Chelatkomplexe dieses vierzähligen Liganden. Es werden elektronen- und IR-spektroskopische Daten sowie die magnetische Suszeptibilität der Komplexe angegeben.

2.7.3. Heterocyclen mit As-O-Gerüst (Cycloarsinoxide)

Die Chemie der monosubstituierten Arsinoxide $(\text{RASO})_x$ läßt sich bis 1858 zurückverfolgen /375/. In neuerer Zeit wurden zahlreiche Vertreter im Hinblick auf trypanozide, fungizide und bakterizide Wirksamkeit synthetisiert und untersucht /376-380/. Die Ermittlung der Struktur fand dabei relativ wenig Beachtung. Primäre Arsinoxide stellen in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren und insbesondere von den As-Substituenten cyclische oder polymere Verbindungen dar, von denen uns hier nur erstere interessieren.

Die aufgeführten Literaturangaben über Synthesen und Reaktionen der Arsinoxide beziehen sich auf die in Tabelle 3 zusammengestellten cyclischen Vertreter. Die hier nicht aufgeführten Vertreter unbekannter Struktur werden nach analogen Darstellungsverfahren gewonnen und zeigen im wesentlichen das gleiche Reaktionsverhalten wie die zitierten cyclischen Derivate.

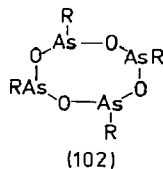
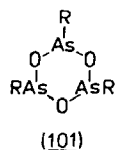
Synthesen

Die Synthese der Arsinoxide $(\text{RASO})_n$ gelingt durch Reduktion von Arsonsäuren mit SO_2/HCl oder Natriumbisulfit und anschließende Behandlung mit wäßrigem Alkali oder Ammoniak /381-384/, durch Oxydation von Arsenen /385-387/ oder Polyarsinen $(\text{RAS})_n$ /84, 388/, durch Hydrolyse von Organodihaloarsinen (RASX_2) /84, 225, 250, 375, 379, 381, 383, 389-396/ oder Arsonigsäureestern /225, 261/ mit Wasser bzw. wäßrigen alkalischen Lösungen (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NH_3 u. a.).

Strukturuntersuchungen

Für „lösliches“ Arsenoferrocen fanden SOLLITT und PETERSON /397/ ein dem Dimeren entsprechendes Molekulargewicht. Die meisten bekannten Alkylarsinoxide stellen 1,3,5-Trioxa-2,4,6-triarsenane (101) dar. Kristallines Methylarsinoxid ist dagegen wahrscheinlich wie die Arylarsinoxide ($\text{Ar} = \text{Ph}$; o-Tolyl) tetramer gebaut /398/ und besitzt eine 1,3,5,7-Tetraoxa-2,4,6,8-tetraarsocan-Struktur (102). Die Diarsenosoverbindungen $[\text{RCH}(\text{AsO})_2]_2$ und $[\text{OAs}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{AsO}]_2$ besitzen polycyclische Strukturen (vgl. Abschnitt 2.7.1.2.). Die Bestimmung der Molekulargewichte der Cycloarsinoxide erfolgte kryoskopisch oder ebullioskopisch.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Verbindungen, deren cyclische Struktur durch Molekulargewichtsbestimmung oder andere Untersuchungen nachgewiesen ist.



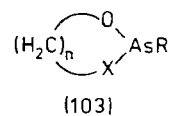
Im Rahmen von Strukturuntersuchungen an den Heterocyclen wurden Molrefraktion, Brechungsindex, Polarisierbarkeit und Dipolmomente ermittelt und diskutiert /399/. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen für $(\text{EtAsO})_3$ je ein Signal für die CH_2 - (Q) und die CH_3 -Protonen (T) /399/. Im Falle des Methylarsinoxids werden auch bei hohen Temperaturen vier Signale gefunden. Daraus folgerten MARS-MANN und VAN WAZER /398/, daß die Verbindung in gelöstem Zustand ein Gemisch bildet, das vorwiegend aus trimeren und tetrameren (mind. 90 %) sowie wenig dimeren und pentameren Einheiten (max. 10 %) besteht. Das Massenspektrum von Methylarsinoxid zeigt ebenfalls Peaks für Dimere, Trimere, Tetramere und Pentamere /398/. Zur Strukturuntersuchung von Arsinoxiden wurden auch UV- /400, 401/ und Raman-spektroskopische /402/ Studien durchgeführt.

Tabelle 3. Daten und Literaturangaben zu Cycloarsinoxiden

(RAsO) ₃				
R	Kp. [°C/Torr] (Lit.)		Literatur zur Synthese	Literatur zu Molekularge- wichtsangaben
Et	158/10	/392/	/379, 392, 393, 396, 403, 404/	/396, 399/
n-Pr	142-5/1		/394, 405/	/399/
n-Bu	177-8/1,5		/406, 407/	/399/
ClCH ₂ CH ₂			/225/	/225/
(RAsO) ₄				
R	Schmp. [°C] (Lit.)		Literatur zur Synthese	Literatur zu Molekularge- wichtsangaben
Me	95		/375, 379, 381, 388, 391/	/398/
Ph	140-3	/411/	/84, 250, 382-384, 387, 389, 395, 408-412/	/84, 250/
	144-6	/395/		
	119-20	/389/		
	129-30	/408/		
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	182-5	/411/	/84, 390, 395, 409-411, 413/	/84/
	156	/390/		
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	114-6	/395/	/395, 414/	/84/

Reaktionsverhalten

Primäre Arylarsinoxide disproportionieren bei $180-200^{\circ}\text{C}$ zu Triarylarsinen und As_4O_6 /413, 415/. Durch protonenaktive Reagenzien werden Cycloarsinoxide abgebaut. Mit Halogenwasserstoffen entstehen Organodihaloarsine /375, 393, 416/, mit Alkoholen Arsonigsäureester /260, 261, 287, 290, 291, 407, 417/. Durch H_2S /95, 375, 405/, Mercaptane /131, 418-430/ oder Thiocarbamidsäuren /431/ werden die Heterocyclen unter Bildung von Arsinsulfiden $(\text{RAS})_n$ bzw. Arsonigsäuredithioestern $\text{RAS}(\text{SR}')_2$ und $\text{RAS}(\text{S-CO-R}')_2$ gespalten. Iod, Disulfide, HNO_3 oder H_2O_2 oxydieren Arsinoxide zu Arsonsäuren /131, 406, 432/, konzentrierte Schwefelsäure zersetzt $(\text{MeAsO})_4$ in der Wärme ($150-210^{\circ}\text{C}$) zu As_4O_6 und CO_2 /388/. Durch Natrium werden Arsinoxide reduziert /433/. Mit gespannten drei- und viergliedrigen N-, O- und S-Heterocyclen sowie mit Glykolkohlensäureestern entstehen fünf- und sechsgliedrige Heterocyclen des Typs (103) mit $\text{X} = \text{NR}$, S, O /219/.



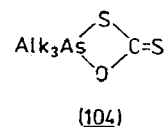
Die umfangreiche Chemie der rein anorganischen adamantanartig gebauten Verbindungen As_4O_6 und As_4O_{10} wird im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Dagegen sei hier noch erwähnt, daß bei der Reaktion von Arsensäuretrimethylester mit Propylamin unter bestimmten Bedingungen eine schwerlösliche Verbindung $[\text{As}^{\text{V}}_2\text{O}_3(\text{OMe})_3(\text{NHPr})]_x$ entsteht, für die ein Adamantangerüst angenommen wird /210/.

2.7.4. Heterocyclen mit O-As-S-Gruppierungen

2.7.4.1. Vierringstrukturen

1,3,2-Oxathiarsetane

Ein Verfahren zur Darstellung von 2,2,2-Trialkyl-1,3,2-oxathiarsetan-4-thionen (104) aus Arsinoxiden und CS_2 ließen sich BREINDEL und HERBSTMAN /205/ patentieren. Sie gaben dazu jedoch kein Synthesebeispiel an. Lediglich für die Antimonanaloga wurde die Reaktion näher beschrieben.

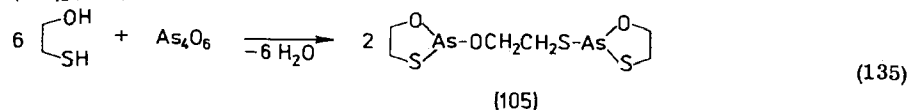


2.7.4.2. Fünfringstrukturen

1,3,2-Oxathiarsolane

Synthesen

2-Chlor-1,3,2-oxathiarsolan läßt sich durch Umsetzung von 2-Mercaptoethanol mit AsCl_3 darstellen /373/. Aus 2-Mercaptoethanol und As_4O_6 wird 1-(1,3,2-Oxathiarsolan-2-oxy)-2-(1,3,2-oxathiarsolan-2-thio)ethan (105) erhalten [Gl. (135)] /212/.



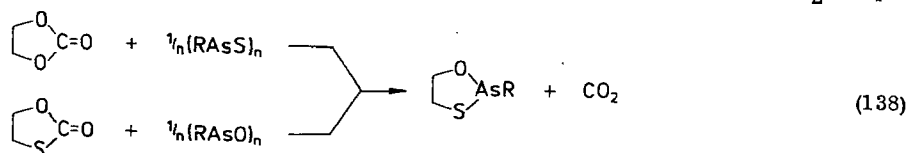
Ähnlich resultieren mit Organodihalogenarsinen in Gegenwart von Pyridin /373/, mit Arsonigsäureestern /373/ oder Aminoarsinen /266, 267/ entsprechend 2-substituierte 1,3,2-Oxathiarsolane [Gl. (136)]. Beim längeren Erhitzen von S,S'-Bis(2-hydroxyethyl)arsonigsäure-dithioestern erfolgt nach Gl. (137) unter



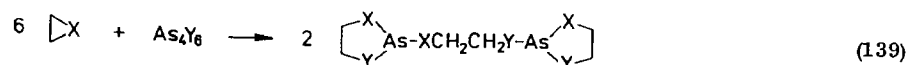
Abspaltung von 2-Mercaptoethanol Cyclisierung. Einwirkung von Dichlorarsinen oder Dialkoxyarsinen auf Bis(2-hydroxyethyl)arsonigsäure-dithioester führt ebenfalls zu 1,3,2-Oxathiarsolanen /373/.



Ein weiterer, in bezug auf die Ausbeuten sehr günstiger Zugang zu 1,3,2-Oxathiarsolanen besteht im Erhitzen von 1,3-Oxathiolan-2-on mit As_4O_6 bzw. Arsin-oxiden oder von cyclischen 1,2-Glykolcarbonaten mit As_4S_6 bzw. Arsinsulfiden [Gl. (138)]. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über eine primäre CO_2 -Abspal-



tung von den Kohlensäureestern und anschließende Addition der Thiirane bzw. Oxirane an Arsinoxide bzw. Arsinsulfide. 1,3,2-Oxathiarsolane lassen sich nach Gl. (139) auch direkt aus Thiiranen und As_4O_6 bzw. Arsinoxiden oder aus Oxiranen und As_4S_6 bzw. Arsinsulfiden gewinnen /219/.

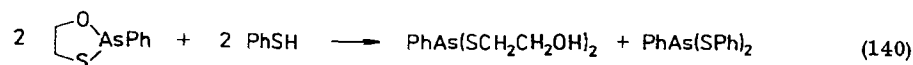


Strukturuntersuchungen

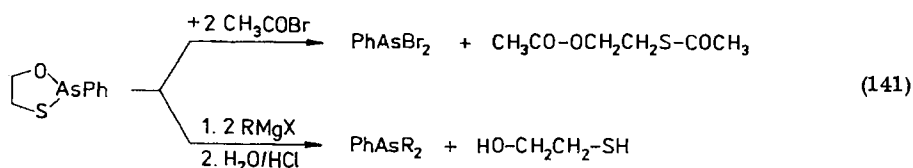
2-Alkoxy-1,3,2-oxathiarsolane sind in Lösung mehr oder weniger stark assoziiert. Die Assoziationsgrade liegen zwischen eins und zwei. Die 2-Dialkylaminoderivate bilden dimere Aggregate (vgl. 1,3,2-Dioxarsolane) /271, 272a, 434/. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, daß die 1,3,2-Oxathiarsolane in Abhängigkeit vom Typ der Substituenten in 2-Stellung unterschiedlich intensive Molekülionenpeaks (z. T. Basispeak) aufweisen. Die hohe Intensität der $[\text{M}-\text{R}^2]^+$ -Peaks demonstriert die große Stabilität des fünfgliedrigen Ringkations /215, 275, 276, 434/. Bei 2-Phenyl-1,3,2-oxathiarsolan tritt ein kräftiger Peak für ein Tropyliumion auf, der auf Umlagerungen bei der Fragmentierung hindeutet /215/. Aus ^1H -NMR-spektroskopischen Studien an 2-Chlor- /272, 278, 279/ und 2-Phenyl-1,3,2-oxathiarsolan /279/ sowie deren 5-methylierten Derivaten /282/ wird geschlußfolgert, daß im Ring Pseudorotation und bei den 2-Chlor-derivaten ein schneller, unter Inversion des Arsens verlaufender Chloraustausch stattfindet. Die O-C-C-S-Torsionswinkel liegen zwischen 55° und 62° . Das ^1H -NMR-Spektrum von 2-Diphenylamino-1,3,2-oxathiarsolan weist eine stabile Konfiguration am Arsenatom nach. Bei Zusatz von Diphenylamin findet keine Austauschreaktion statt /434a/.

Reaktionsverhalten

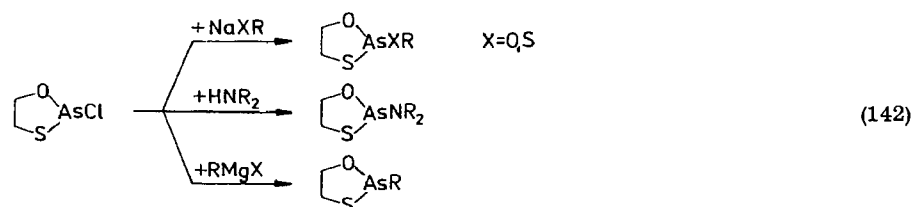
1,3,2-Oxathiarsolane sind hydrolyseempfindliche Substanzen. Mit Wasser erfolgt bei Raumtemperatur Abbau zu As_4O_6 bzw. Arsinoxiden. Mercaptane spalten den Ring unter Bildung von Arsonig- bzw. Arsenigsäurethioestern [Gl. (140)]. Aus 1,3,2-Oxathiarsolanen und Halogenen bzw. Acylhalogeniden entstehen Arsen-



halogenide, während die Umsetzung mit GRIGNARD-Reagenzien zu tertiären Arsinen führt [Gl. (141)] /435/.

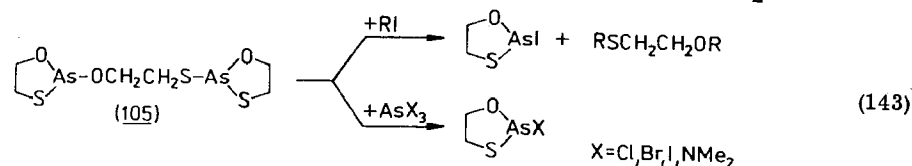


Oxime spalten die As-O-Bindung der 2-Alkyl-1,3,2-oxathiarsolane /217/. 2-Methyl-1,3,2-oxathiarsolan setzt sich mit AsCl_3 oder PCl_3 nach einem Ring-

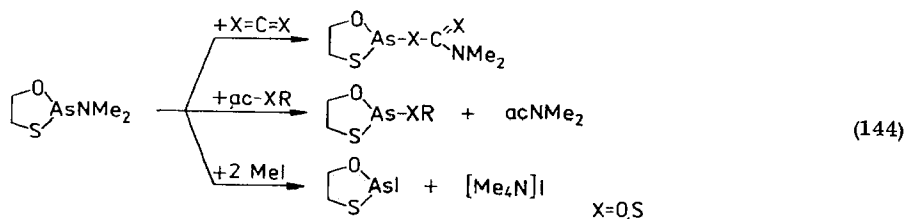


öffnungs-Ringschluß-Mechanismus [vgl. Gl. (115)] zu 2-Chlor-1,3,2-oxathiarso-
lan bzw. 2-Chlor-1,3,2-oxathiaphospholan um /272/. Unter schonenden Bedingun-
gen läßt sich das Chloratom des 2-Chlor-1,3,2-oxathiarso-lans durch GRIGNARD-
Verbindungen /212/, Alkoholate und Phenolate /436/, Mercaptide /289, 436/ oder
Amine /216, 219, 271/ substituieren [Gl. (142)].

Die exocyclischen As-O- und As-S-Bindungen in (105) werden bei Umsetzungen
mit Alkylidenen, Arsenetrihalogeniden oder $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ bevorzugt gespalten [Gl.
(143)] /212/. 2-Dialkylamino-1,3,2-oxathiarso-lane geben mit CO_2 , COS und CS_2

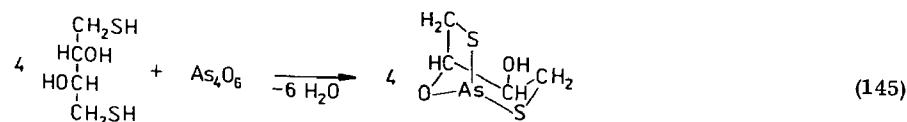


an der As-N-Bindung Einschubreaktionen /216/. Durch Acetylverbindungen, Me-
thylidiod oder Wasser /216/ sowie Alkohole, Mercaptane /271/, Oxime /267/ oder
Amine /434/ erfolgt Substitution der Dialkylaminogruppe [Gl. (144)].



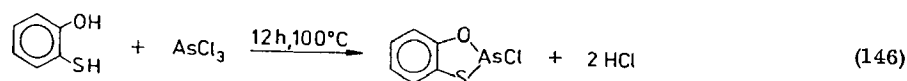
Bicyclische Systeme

Dithiothreitol bildet beim Erhitzen mit As_4O_6 nicht siebengliedrige Heterocylen,
wie von ZÄHLER und CLELAND /438/ angenommen wurde, sondern nach Gl. (145)
4-Hydroxy-8-oxa-2,7-dithia-1-arsabicyclo[3.2.1.]octan. Dies konnte durch
Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden /439/.



2H-Benz[1,3,2]oxathiarso-l

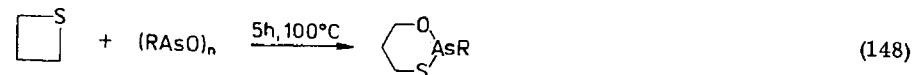
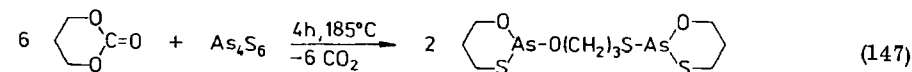
2-Chlor-benz[1,3,2]oxathiarso-l ist durch 12stündiges Erhitzen von o-Mercapto-
phenol mit AsCl_3 auf 100°C in 53%iger Ausbeute zugänglich [Gl. (146)] /328/.



2.7.4.3. Sechsringstrukturen

1,3,2-Oxathiarso-lane

1,3,2-Oxathiarso-lane resultieren bei der Umsetzung von As_4S_6 bzw. Arsinsul-
fiden mit 1,3-Dioxan-2-on [Gl. (147)] sowie bei der Reaktion von As_4O_6 oder
Arsinoxiden mit Thietan gemäß Gl. (148) /219/.



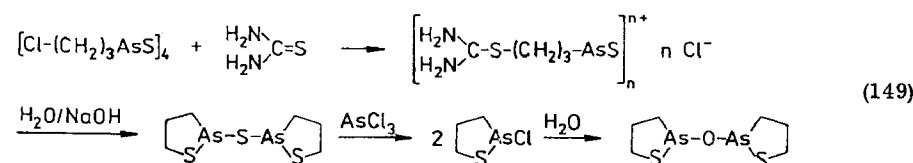
2.8. Heterocylen mit As-S-Bindungen

2.8.1. Ringsysteme mit C-As-S-Gruppierungen

2.8.1.1. Fünfringstrukturen

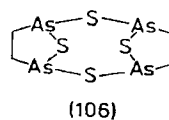
1,2-Thiarso-lane

2,2'-Di(1,2-thiarso-lanyl)sulfid entsteht bei der alkalischen Hydrolyse des aus
3-Chlorpropylarsinsulfid und Thioharnstoff erhältlichen Isothiuroniumsalzes. Die
Verbindung liefert beim Erhitzen mit AsCl_3 2-Chlor-1,2-thiarso-lan, welches
durch H_2O in 2,2'-Di(1,2-thiarso-lanyl)oxid überführt wird [Gl. (149)] /224,
225/.



1,2,5-Thiadithiarso-lane

Die Behandlung von Ethylenbis(arsinioxid) (51) (vgl. Abschnitt 2.7.1.1.) mit H_2S
führt zu Ethylen-1,2-bis(arsinsulfid) $(\text{C}_2\text{H}_4\text{As}_2\text{S}_2)_x$, für das eine dem Oxid anä-

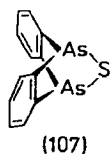


loge Struktur (106) angenommen wird. Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich wegen der geringen Löslichkeit nicht durchführen. Erhitzen mit AsCl_3 oder Ethylenbis(dichlorarsin) ergibt 2,5-Dichlor-1,2,5-thiadarsolan in Form gelblicher sublimierbarer Nadeln. 2,5-Dimethyl-1,2,5-thiadarsolan erhält man durch Umsetzung von Ethylenbis(methylchlorarsin) mit H_2S gemäß Gl. (150) /147/.

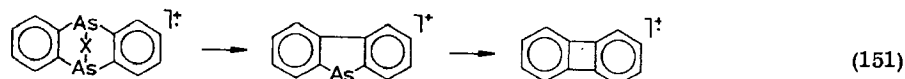


1,3-Dihydro-benzo[1,2,5]thiadarsole

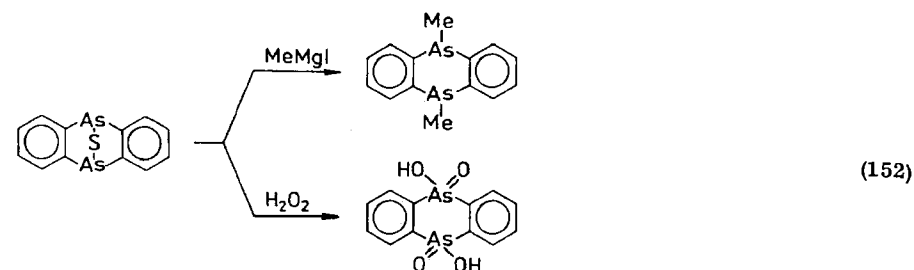
Reaktion von 5,10-Dichlor-5,10-dihydroarsanthren mit Na_2S in Wasser oder Thiolyse von 5,10-Epoxy-5,10-dihydroarsanthren (vgl. Abschnitt 2.7.1.1.) liefert 5,10-Epithio-5,10-dihydroarsanthren (107). Analog lassen sich mit H_2Se



bzw. H_2Te die Episeleno- bzw. Epitelluroanaloga herstellen. Die Struktur der kristallinen, sublimierbaren Verbindungen wurde durch IR-, UV-, ^1H -NMR- und Massenspektren sowie Röntgenstrukturanalyse untersucht. Sie besitzen eine Spiegelebene durch As-X-As. Der Winkel zwischen den As,As'-o-Phenylenebenen beträgt 104 – 113° , der As-X-As-Winkel liegt zwischen $80,8^\circ$ und $91,5^\circ$. Die bevorzugte Fragmentierung verläuft über das Dibenarsol-Kation und das Biphenyl-Kation, wie Gl. (151) veranschaulicht.

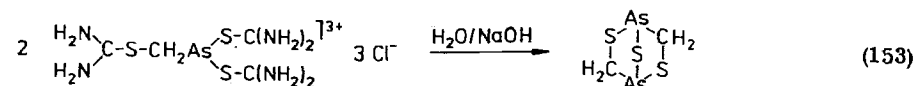


(107) wird durch Alkylhalogenide nicht angegriffen. Mit MeMgI erfolgt Reaktion zu 5,10-Dihydro-5,10-dimethyl-arsanthren. H_2O_2 oxydiert (107) zu Arsanthrensäure [Gl. (152)] /244, 245/.



1,3,2,4-Dithiadarsolane

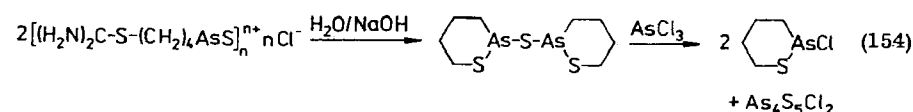
Bei der Hydrolyse des aus Chlormethyldichlorarsin und der dreifach äquimolaren Menge Thioharnstoff synthetisierten Thiuroniumsalzes resultiert entsprechend Gl. (153) 2,5,7-Trithia-1,4-diarsabicyclo[2.2.1.]heptan. Das Molekulargewicht der Verbindung wurde in Benzol bestimmt. Beim Erhitzen mit AsCl_3 erfolgt Abbau zu Mercaptomethyl-dichlorarsin /247/.



2.8.1.2. Sechsringstrukturen

1,2-Thiarsenane

Die Wechselwirkung von 4-Chlorbutyl-diphenylarsin mit AsCl_3 liefert neben Phenyldichlorarsin 4-Chlorbutyldichlorarsin. Das aus letzterem durch Überführung in 4-Chlorbutylarsinsulfid und anschließende Umsetzung mit Thioharnstoff erhältliche Isothiuroniumsalz bildet bei der Hydrolyse eine ölige Substanz $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{As}_2\text{S}_3$, die SOMMER aufgrund des mit AsCl_3 beobachteten Abbaus zu dem hydrolyseempfindlichen 2-Chlor-1,2-thiarsenan als 2,2'-Di(1,2-thiarsenanyl)-sulfid ansieht [Gl. (154)] /248/.

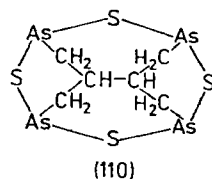
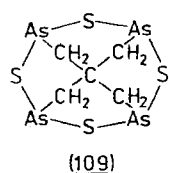


1,2,6-Thiadarsenane

Thiolyse von 3,7-Dichlor-3,7-diarsabicyclo[3.3.0.]octan liefert 2-Thia-1,3-diarsatricyclo[3.2.1.1^{3,6}]nonan (108) vom Kp. 124 – $8^\circ\text{C}/14$ Torr /150/ [vgl. Gl. (194)].

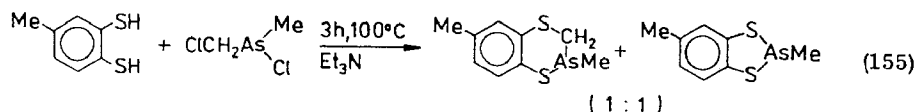


Die Thiolyse von Tetrakis(dichlorarsinomethyl)methan bzw. -ethan führt zu Verbindungen $C_5H_8As_4S_4$ (109) bzw. $C_6H_{10}As_4S_4$ (110), für die wie bei den analogen Sauerstoffverbindungen [vgl. (57), (58)] tetracyclische Strukturen angenommen werden /250/.



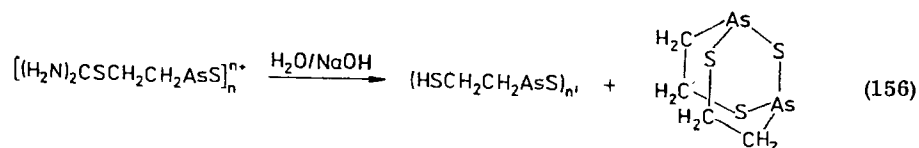
2,3-Dihydro-benzo[e][1,4,2]dithiarsenine

2,3-Dihydro-2,6-dimethyl-benzo[e][1,4,2]dithiarsenin bildet sich nach WIEBER und EICHHORN /323/ neben 2,5-Dimethyl-benzo[1,3,2]dithiarsol aus Chlormethylmethylchlorarsin und 3,4-Dimercaptotoluol in Gegenwart von Triethylamin [Gl. (155)].



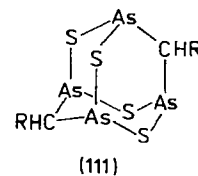
1,3,2,4-Dithiadiarsenane

Bei der alkalischen Hydrolyse des aus 2-Chlorethylarsinsulfid und Thioharnstoff präparierten Thiuroniumsalzes entsteht neben 2-Mercaptoethylarsinsulfid manchmal, vermutlich in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des 2-Chlorethylarsinsulfids, 2,6,9-Trithia-1,5-diarsabicyclo[3.3.1]nonan [Gl. (156)]. Die monomere Struktur der Verbindung wird durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dichlorethan belegt /225/.



1,3-Dithia-2,4,6-triarsenane

Umsetzung von Methylenbis(dichlorarsin) /69/ oder Ethan-1,1-bis(arsinioxid) /151, 254/ mit H_2S führt zu schwerlöslichen, nicht sublimierbaren Produkten

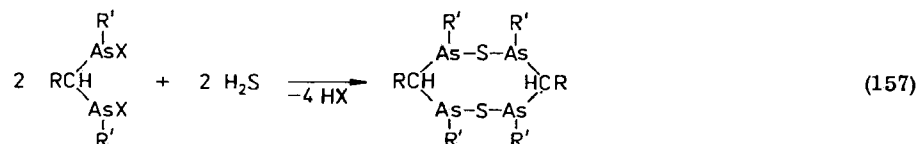


der Zusammensetzung $(RCHAs_2S_2)_n$, für die eine den O- und NMe-Analoga vergleichbare Adamantanstruktur (111) angenommen wird.

2.8.1.3. Achtringstrukturen

1,5-Dithia-2,4,6,8-tetraarsocane

1,5-Dithia-2,4,6,8-tetraarsocane lassen sich durch Thiolyse von disekundären Alkan-1,1-bis(haloarsinen) nach Gl. (157) synthetisieren /151/.

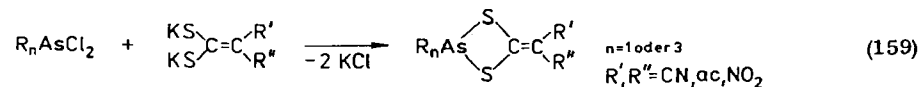
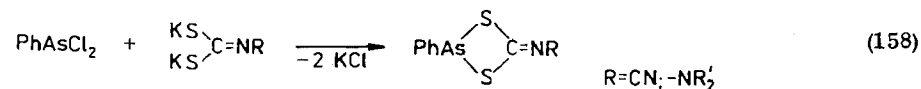


2.8.2. Heterocyclen mit S-As-S-Gruppierungen

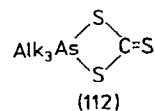
2.8.2.1. Vierringstrukturen

1,3,2-Dithiarsetane

Die Darstellung von 1,3,2-Dithiarsetanen mit drei- und fünfwertigem Arsen durch Umsetzung von Dihaloarsinen mit speziellen 1,1-Dimercaptiden nach den Gln. (158) und (159) wird von MOSBY /440, 441, 441a/ beschrieben. Die Verbindungen besitzen fungizide und bakterizide Wirksamkeit.



Nach einem Patent von BREINDEL und HERBSTMAN /205/ sollen Trialkylarsinsulfide ebenso wie ihre Antimonanaloga mit CS₂ viergliedrige Heterocyclen bilden. Während die Synthese eines 1,3,2-Dithiostibetan-4-thions beschrieben wird, ist kein Beispiel für ein 1,3,2-Dithioarsetan-4-thion (112) angegeben.



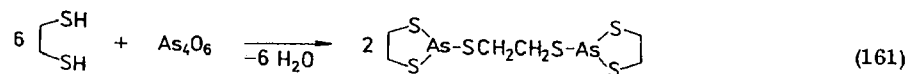
2.8.2.2. Fünfringstrukturen

1,3,2-Dithiarsolane

Die Entdeckung, daß bestimmte 1,2-Dithioglykole, insbesondere 1,2-Dithioglycerin (BAL „British Anti-Lewisite“), die als chemische Kampfstoffe in Betracht kommenden Dichlorarsine (z. B. primäres Lewisit ClCH=CHAsCl₂) sowie Arsenik oder Arsinoxide fest zu binden und damit zu entgiften vermögen /442-445/, führte zu einem sehr intensiven Studium des Reaktionsverhaltens verschiedenster 1,2-Dithiole mit derartigen Substanzen. Die hohe Reaktivität der Arsen-Halogen- und der Arsen-Sauerstoff-Verbindungen gegenüber Mercaptanen weist darauf hin, daß deren Giftwirkung weitgehend auf eine Blockierung essentieller SH-Gruppen in Enzymproteinen zurückgeht /444-446/.

Synthesen

Bei der Reaktion von 1,2-Dithioglykolen mit AsCl₃ /420, 447/, Dihaloarsinen /265, 420-424, 442, 446, 448, 449/, As₄O₆ /212, 420, 425, 438/, Arsinoxiden /131, 420-429, 450/ oder Aminoarsinen /266, 267/ entstehen 1,3,2-Dithiarsolane, wie die Gl. (160) und (161) demonstrieren. Die Heterocyclen lassen sich auch mit Arsonsäuren darstellen, wenn ein Überschuß an Dithioglykol /422-424, 426/ oder ein Zusatz von Ammonium-mercaptoacetat /424/ zur Reduktion des As^V angewandt wird.



ČADAJEVA u. a. /451/ berichten über eine thermische Disproportionierung von Ethylen-1,2-bis(diethylarsinsulfid) zu 2-Ethyl-1,3,2-dithiarsolan. In guten Ausbeuten bilden sich 1,3,2-Dithiarsolane beim Erhitzen von As₄S₆ bzw. Arsinsulfiden mit 1,3-Oxathiolan-2-on oder Thiiran [Gl. (162)] /219/.



P₄S₁₀ überführt 1,3,2-Oxathiarsolane nach Gl. (163) in 1,3,2-Dithiarsolane /437/.



Die Darstellung markierter 1,3,2-Dithiarsolane durch Umsetzung von ³⁵S-1,2-Dithioglykolen mit As₄S₆ beschreiben LYSENKO und Mitarbeiter /452/.

Strukturuntersuchungen

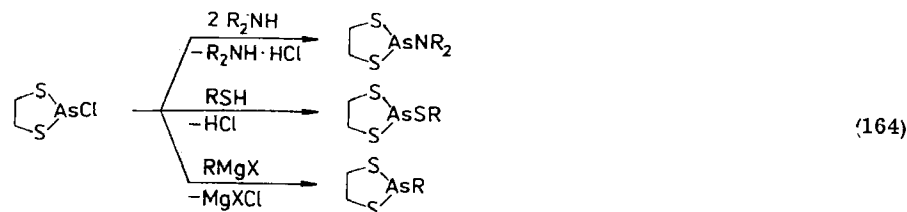
Zu Strukturuntersuchungen an 1,3,2-Dithiarsolanen wurden UV- /453/, IR- und Raman-Spektroskopie /267, 454/ herangezogen. Dampfdruckosmetrische Messungen verweisen auf eine dimere Struktur der 2-Dialkylaminoderivate. Auch die 2-Alkoxyverbindungen sind in Lösung assoziiert /271, 272a/. Die Massenspektren belegen durch intensive Molekülionen- und [M-R²]⁺-Peaks die hohe Stabilität des Fünfringes. Aus dem Auftreten eines Peaks bei m/e = 91 (Tropylumion) wird auf Umlagerungen beim Zerfall des 2-Phenyl-1,3,2-dithiarsolans geschlossen /215, 275, 276/. Stereochemische Studien auf ¹H-NMR-spektroskopischer Basis weisen nach, daß die Heterocyclen einer raschen Pseudorotation unterliegen /278, 279, 281, 282/ (vgl. 1,3,2-Dioxarsolane). Das Auftreten nur eines Singulets für die CH₂-Protonen des 2-Chlor-1,3,2-dithiarsolans /272, 277-279/ wird wegen der hohen As-Inversionsbarriere in den Ringen (>105 kJ/mol) /280/ mit einem unter Inversion des Arsens verlaufenden chemischen Austausch des Chlors interpretiert. Bei 2-Chlor-4-methyl-1,3,2-dithiarsolan erfolgt dieser Austausch erst bei erhöhter Temperatur oder in Gegenwart katalytischer Mengen Tetraphenylarsoniumchlorid /281, 282/. Das Auftreten nur eines Signals in 2-Methyl-1,3,2-dithiarsolan /265/ dürfte auf eine zufällige Äquivalenz der Protonen zurückgehen /455/. Bei Raum- oder wenig erhöhter Temperatur lassen sich cis- und trans-Isomere von 2-Chlor-4-methyl-1,3,2-dithiarsolan unterscheiden /281, 282, 456/. Der S-C-C-S-Torsionswinkel wurde aus den Kopplungskonstanten zu durchschnittlich 55° berechnet /278, 279/.

Reaktionsverhalten

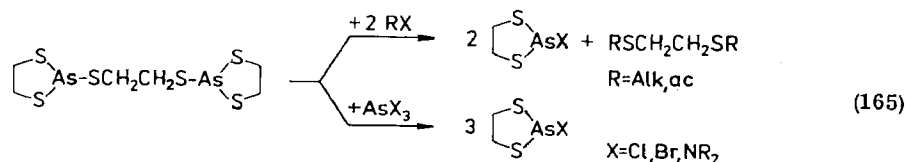
1,3,2-Dithiarsolane werden durch wäßrige Alkalien oder Mineralsäuren hydrolysiert /131/. 2-Methyl-1,3,2-dithiarsolan setzt sich mit AsCl₃ oder PCl₃ zu 2-Chlor-1,3,2-dithiarsolan bzw. 2-Chlor-1,3,2-dithiaphospholan um [vgl. Gl. (115)]. Auch im Überschuß der Elementchloride bilden sich nur die Ringverbindungen /272/.

2-Chlor-1,3,2-dithiarsolan reagiert mit Wasser je nach den Reaktionsbedingungen zu 2,2'-Di(1,3,2-dithiarsolan)oxid oder 2,2'-Ethyldithiobis(1,3,2-dithiarsolan) /212/. Letzteres entsteht infolge Symmetrisierung auch bei Einwirkung von Alkoholen, Alkoholaten oder Phenolaten auf 2-Chlor-1,3,2-dithiarsolan [vgl. Gl. (167)] /212, 289/. H₂S thiolysiert 2-Chlor-1,3,2-dithiarsolan zu As₄S₆ und 2,2'-Di(1,3,2-

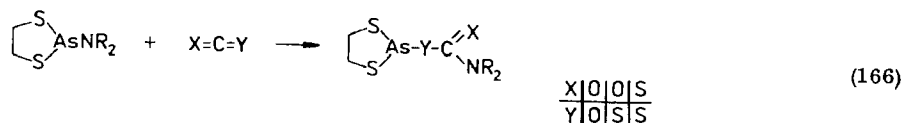
dithiarsolanyl)sulfid /212/. Eine einfache Substitution des Chlors ist bei den Umsetzungen mit LiBr oder NaI, Acetanhydrid /212/, Aminen /212, 216, 271/, Mercaptanen bzw. Mercaptiden /447, 457, 458/, Xanthogenaten /459/, Dithiocarbaminaten /460/ und 0,0'-Dialkyldithiophosphaten /461/ sowie mit GRIGNARD-Verbindungen /212/ zu erreichen [Gl. (164)].



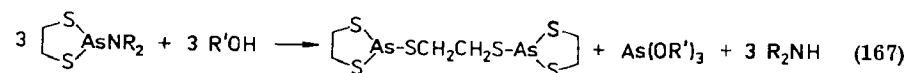
2,2'-Ethyldithiobis(1,3,2-dithiarsolan) wird durch Alkyl- und Acylhalogenide sowie Halo- und Aminoarsine bevorzugt an den exocyclischen As-S-Bindungen angegriffen. Dabei entstehen entsprechend substituierte 1,3,2-Dithiarsolane, wie die Gl. (165) demonstriert /212/.



2-Dialkylamino-1,3,2-dithiarsolane gehen gemäß Gl. (166) mit Carbonylverbindungen Einschubreaktionen an der As-N-Bindung ein. Methyljodid sowie Wasser spalten bevorzugt die As-N-Bindung /221/.



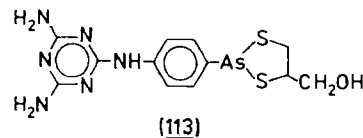
Ebenso entstehen mit Oximen 2-Alkylidenaminoxy-1,3,2-dithiarsolane /267, 268/, mit Mercaptanen oder Thiophenolen 2-Alkylthio- bzw. 2-Arylthio-1,3,2-dithiarsolane /271/. Dagegen führt die Einwirkung von Alkoholen oder Phenolen auf 2-Dialkylamino-1,3,2-dithiarsolane auch bei niedrigen Temperaturen (0 °C) und sterischer Hinderung nach Gl. (167) zu einer Symmetrisierung /271/.



Biologische Wirksamkeit und Applikationsgebiete

Wie bereits erwähnt, sind aufgrund der hohen Stabilität der 1,3,2-Dithiarsolane eine Reihe von 1,2-Dithioglykolen, insbesondere BAL, befähigt, mit Enzym-SH-Gruppen erfolgreich um eine Bindung des Arsens zu konkurrieren. Aus diesem

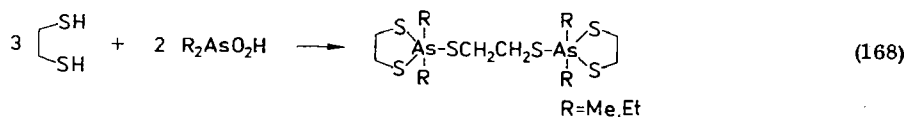
Grunde ist für 1,3,2-Dithiarsolane im allgemeinen eine im Vergleich zu As^{III}-Sauerstoff-Verbindungen geringere Toxizität und eine spezifischere biologische Wirksamkeit zu erwarten /422, 424, 450, 462, 463/. Dies führt dazu, daß eine große Zahl unterschiedlich substituierter Dithiarsolane synthetisiert und biologisch getestet wurden. Man fand für verschiedene Derivate spirochetozyde /464/, trypanozyde /422, 424, 428, 464, 465/, trichomonazyde /466/, anthelmintische /465/, filarizide /465/ und bakterizide /460, 467/ Wirkung. Bestimmte 1,3,2-Dithiarsolane sollen potentielle Chemotherapeutika gegen Leukämie und Tumoren darstellen /449/. Abbau und Ausscheidung von Melarsoprol (113) und ähnlichen Verbindungen wurden von CHRISTAU und PLACIDI /468, 469/ untersucht.



Schließlich lassen sich speziell substituierte 1,3,2-Dithiarsolane als Fungizide /365/, landwirtschaftliche Germizide /459/ oder post-emergent-Herbizide /470/ einsetzen.

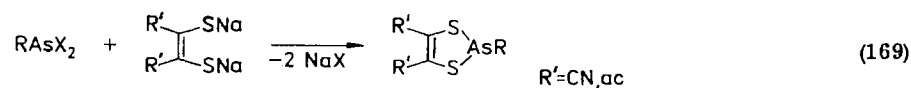
1,3,2-Dithiarsolane

1,3,2-Dithiarsolane werden beim Kochen von Arsinsäuren mit 1,2-Dithioglykolen in Benzol unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers gemäß Gl. (168) erhalten /470/.



2H-1,3,2-Dithiarsole

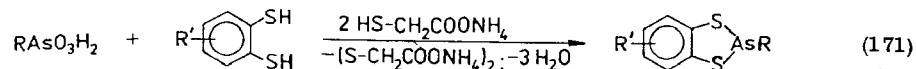
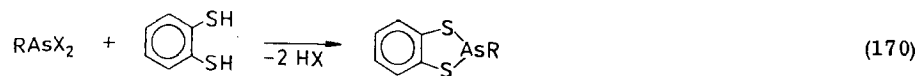
2H-1,3,2-Dithiarsole entstehen nach Gl. (169) bei der Umsetzung von Trihaloarsinen bzw. Organodihaloarsinen mit den Dinatriumsalzen spezieller 1,2-Dimercapto-ethylene /471, 472/.



Die Verbindungen zeigen fungizide Wirksamkeit /471/.

2H-Benzo[1,3,2]dithiarsole

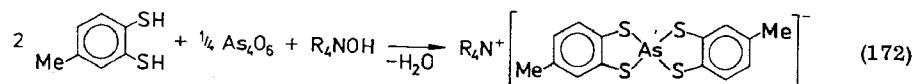
2H-Benzo[1,3,2]dithiarsole gewinnt man aus o-Dimercaptobenzolen und Haloarsinen /265, 422/, Arsinoxiden /421, 422, 424/ oder Arsonsäuren /424/ [Gln. (170) und (171)]. 2,5-Dimethyl-2H-benzo[1,3,2]dithiarsol bildet sich neben 2,3-Dihydro-2,6-dimethyl-benzo[e][1,4,2]dithiarsenin bei Umsetzung von 3,4-Dimer-



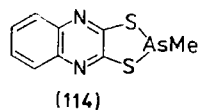
capto-toluol mit Chlormethylmethylarsinchlorid in Gegenwart von Triethylamin [vgl. Gl. (155)]/323/.

Die pyramidale Konfiguration des Arsenatoms in den 2H-Benzo[1,3,2]dithiar-solen konnte CAMPBELL /473/ durch Trennung der beiden optischen Antipoden des 2-Carboxyphenyl-5-methyl-2H-benzo[1,3,2]dithiar-sols über die (+)-1-Phenyl-ethylamin- bzw. Chininsalze nachweisen. Optische Isomerie ist in dem ebenen Bicyclus nur bei einer pyramidalen Konfiguration des Arsens (Asymmetriezentrum) möglich. Die rasche Racemisierung bei Behandlung mit 0,1 n NaOH wird durch eine basenkatalysierte As-S-Bindungsspaltung bewirkt.

Bei der Reaktion von 3,4-Dimercapto-toluol mit As_4O_6 und Tetraethylammoniumhydroxyd bzw. Tetraphenylammoniumhydroxyd in 2 n NaOH resultieren entsprechend Gl. (172) Salze des 2,2'-Spirobi[2H-1,3,2-benzodithiar-sol]-anions. Leitfähigkeit und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen werden angegeben /474/.



Das heterocyclisch anellierte 2H-Dithiar-sol (114) (2-Methyl-2H-1,3,2-dithiar-solo[4,5-b]chinoxalin) entsteht bei Umsetzung von 2,3-Dimercaptochinoxalin mit



Methylarsinoxid in DMF. Die Verbindung besitzt akarizide und fungizide Eigenschaften /475/.

2.8.2.3. Sechsringstrukturen

1,3,2-Dithiarsenane

Die Behandlung von 1,3-Dimercaptoalkanen mit Haloarsinen /422, 446, 449/ oder Arsinoxiden /421-424, 438, 449/ führt gemäß Gl. (173) zu 1,3,2-Dithiarsenanen. Die Heterocyclus entstehen auch beim Erhitzen von Thietan mit Arsin-sulfiden nach Gl. (174) /219/.



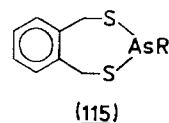
Zwischen S,S'-Bis(1,3,2-dithiarsen-2-yl)-1,3-dithioprop-2-yl)-1,3-dithioprop-2-yl) und AsCl_3 findet bei höherer Temperatur eine Umesterung zu 2-Chlor-1,3,2-dithiarsen-2-yl) statt /212/.

Aus $^1\text{H-NMR}$ -Studien wird geschlossen, daß 2-Chlor-1,3,2-dithiarsen-2-yl) in der Sesselform mit einem S-C-C-C-Torsionswinkel von $59,6^\circ$ vorliegt und daß das Chloratom die axiale Position stark bevorzugt /476/. Im 2-Phenyl-derivat ist der Ring stärker gefaltet (S-C-C-C-Torsionswinkel $69,5^\circ$) /348/.

2.8.2.4. Sieben- und höhergliedrige Ringsysteme

1,5-Dihydro-3H-benzo[e][1,3,2]dithiar-sepine

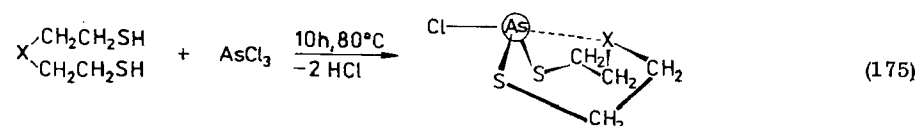
1,5-Dihydro-3H-benzo[e][1,3,2]dithiar-sepine (115) lassen sich durch Einwirkung von Dihaloarsinen, Arsinoxiden oder Arsonsäuren auf o-Di(mercaptomethyl)ben-



zol darstellen /421, 422, 424/. Die Arsonsäuren werden dabei zunächst zu Arsin-oxiden reduziert.

1,4,6,5-Oxadithiarsocane und 1,3,6,2-Trithiarsocane

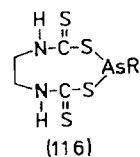
Di(2-mercaptoethyl)ether setzt sich mit AsCl_3 in siedendem Benzol oder Chloroform nach Gl. (175) zu 5-Chlor-1,4,6,5-oxadithiarsocan um /477/. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß in kristallinem Zustand zwei spiegelbildisomere Formen auftreten und daß das Arsenatom aufgrund koordinativer Wechselwirkungen zum Sauerstoff (As-O: 245 pm; As-O-Einfachbindung: 175 pm, VAN DER WAALS-Abstand: 340 pm) eine ψ -trigonal-bipyramidale Konfiguration aufweist /478/. Bei dem thioanalogen 2-Chlor-1,3,6,2-trithiarsocan, das aus Di(2-mercaptoethyl)thioether und AsCl_3 in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht /479/, wird eine noch stärkere Koordination zwischen Arsen und Schwefel (6) beobachtet. Der



durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte As-S(6)-Abstand (272 pm) ist nur 47 pm länger als die As-S(1,3)-Einfachbindung /480/. Dieser Befund erklärt auch zwanglos die für einen Achtring ungewöhnlich hohe Bildungstendenz.

1, 3, 5, 8, 2-Dithiadiazarsonane

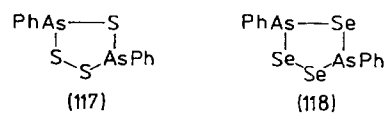
Die Darstellung einer Reihe kristalliner 2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-1, 3, 5, 8, 2-dithiadiazarsonan-4, 9-dithione (116) aus Ethylenbis(dithiocarbaminaten) und Organo-



dichlorarsinen berichten HIRATSUKA et al. /481/. Es werden jedoch keine Daten angegeben, die die Neunringstruktur näher charakterisieren. Die Verbindungen besitzen bakterizide Eigenschaften.

2.8.3. Ringsysteme mit As-S-Gerüst (Cycloarsinsulfide)

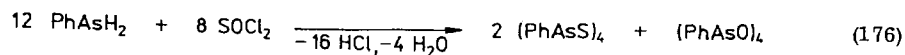
Bei der Reduktion verschiedener Arsonsäuren RASO_3H_2 ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{p-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$, $\text{p-CH}_3\text{CONH-C}_6\text{H}_4$, $\text{p-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$) mit H_2S /95, 482, 483/ bzw. CS_2 /484, 485/ bilden sich kristalline Sesquisulfide der Zusammensetzung $(\text{RAS})_2\text{S}_3$. Das Methylarsinsesquisulfid ist eine viskose, destillierbare Flüssigkeit /485/. $(\text{PhAs})_2\text{S}_3$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse als 3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-trithia-3, 5-diarsonan (117) identifiziert /486/. IR- und Raman-Untersuchungen des Heterocyclus



wurden von VOLKA et al. /487/ durchgeführt. Durch Oxydation von „Arsenobenzol“ mit Selen erhielt HERRMANN /132/ das selenanalogue 3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-triselen-3, 5-diarsolan (118).

Monosubstituierte Arsinsulfide $(\text{RAS})_n$ liegen als polymere oder cyclisch oligomere Verbindungen vor. Letztere besitzen vorwiegend Sechs- oder Achtringstruktur (1, 3, 5-Trithia-2, 4, 6-triarsenane; 1, 3, 5, 7-Tetrathia-2, 4, 6, 8-tetraarsocane).

Die Arsinsulfide entstehen bei Behandlung von Organodihaloarsinen /84, 92, 95, 250, 488/ oder Arsinoxiden /95/ mit H_2S bzw. Sulfiden und werden auch durch Oxydation von primären Arsinen mit Schwefel /489/ oder neben Arsinoxiden bei Umsetzung von Arsinen mit SOCl_2 [Gl. (176)] /412/ bzw. PhNSO /411/ erhalten.



Die hier angeführten Literaturangaben beziehen sich auf Arsinsulfide mit cyclischer Struktur. Für eine Reihe anderer Arsinsulfide /4, 13/, die besonders im Hinblick auf physiologische oder fungizide Wirksamkeit synthetisiert wurden, ist ebenfalls eine cyclische Struktur wahrscheinlich.

Die Ringgrößen der Cycloarsinsulfide wurden in der Regel durch kryoskopische oder ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung ermittelt. Bei Phenylarsinsulfid fanden KRETOW und BERLIN /488/ ein dem Trimeren entsprechendes Molekulargewicht, während verschiedene andere Autoren /84, 250, 411/ eine tetramere Struktur nachwiesen. Für Ethylarsinsulfid wurde kryoskopisch in Campher ein dem Hexameren zukommendes Molekulargewicht ermittelt, für die als gelbe Pulver anfallenden p-Cyanophenyl- und p-Nitrophenylarsinsulfide ein zwischen Dimerem und Trimerem liegendes Molekulargewicht. Bei β -Naphthylarsinsulfid fanden KRETOW und BERLIN /488/ eine dimere Struktur. Für verschiedene Bis- und Tetra-thioarsenoso-Verbindungen werden polycyclische Strukturen angenommen (vgl. Abschnitte 2.8.1.1.; 2.8.1.2.).

Das den Trithiatriarsenen analoge 2, 4, 6-Trimethyl-1, 3, 5-triselen-2, 4, 6-triarsen (119) wurde durch Oxydation von Pentamethyl-pentarsolan mit Selen dargestellt /132/.

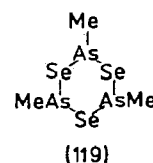


Tabelle 4. Daten und Literaturangaben zu Cycloarsinsulfiden

$(\text{RAS})_3$ R	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$] (Lit.)	Literatur zur Synthese	Literatur zu Molekulargewichtsangaben
CH_3	109-111	/375, 490/	/375/ /490/
ClCH_2CH_2	130-2	/225/	/225/ /225/
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	146 159-60	/63/ /491/	/63, 491/ /411/
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$	135	/488/	/488/ /488/
$\text{p-EtOC}_6\text{H}_4$	128-9	/488/	/488/ /488/
$(\text{RAS})_4$ R	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$] (Lit.)	Literatur zur Synthese	Literatur zu Molekulargewichtsangaben
C_6H_5	152 161-3 175-6	/95/ /489/ /411/	/84, 95, 250, 411, 412, 489, 490, 492/ /84, 250, 411/*)
C_6F_5	169	/92/	/92/ /92/

*) Von KRETOW und BERLIN /488/ wurde ein dem Sechsring entsprechendes Molekulargewicht gefunden.

Obwohl die Arsinsulfide $(\text{RASs})_n$ schon seit langem bekannt sind, gibt es kaum Mitteilungen über physikalisch-chemische und spektroskopische Studien. ZINGARO et al. /490/ berichten über IR-Untersuchungen an Arsinsulfiden. Sie ordnen der As-S-Streckschwingung Banden bei 565 cm^{-1} $(\text{MeAsS})_3$ bzw. 465 cm^{-1} (?) $(\text{PhAsS})_4$ zu. Für $(\text{C}_6\text{F}_5\text{AsS})_4$ werden IR-Absorptionen im Bereich $700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ sowie die ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebungen angegeben. Detaillierte ^{19}F -NMR-Untersuchungen sind wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht möglich /92/.

Die Arsinsulfide werden durch Säuren /411/ oder wäßrige Alkalien /225, 411/ hydrolysiert. Beim Erhitzen mit AsCl_3 resultieren Organodichlorarsine /225/. Mit cyclischen Glykol- oder Thioglykolkarbonaten sowie mit gespannten N-, O- und S-Heterocyclen (Aziridin, Oxiran, Thiiran, Oxetan und Thietan) bilden sich fünf- bzw. sechsgliedrige Heterocyclen /219/ (vgl. 1,3,2-Thiazarsolidine, 1,3,2-Thioxarsolane, 1,3,2-Dithiarsolane, 1,3,2-Thioxarsenane, 1,3,2-Dithiarsenane).

Quecksilberorganische Verbindungen $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{-CO-R})$ ($\text{R} = \text{Et, OEt}$) setzen sich mit Arsinsulfiden zu tertiären Arsinen $\text{RAs}(\text{CH}_2\text{-CO-R})_2$ um /493/.

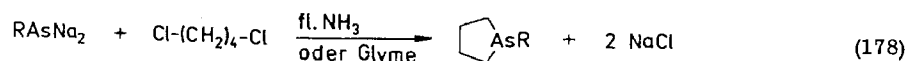
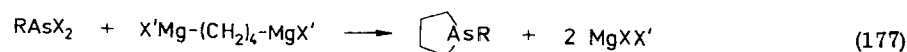
2.9. Heterocyclen mit C-As-C-Bindungen im Ring

2.9.1. Ringsysteme mit einem Arsenatom

2.9.1.1. Fünfringstrukturen

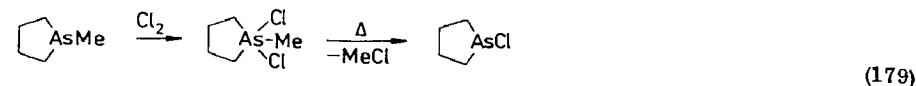
Arsolane

Arsolane lassen sich gemäß Gl. (177) durch Umsetzung von As_4O_6 /150/ oder Dihaloarsinen /150, 206, 494, 495/ mit aus 1,4-Dihalogenalkanen bereiteten GRIGNARD-Reagenzien gewinnen. Eine andere Methode geht entsprechend Gl. (178) von Alkyl- oder Aryl-dinatrium-arsiden und 1,4-Dihalogenbutan aus /60/.



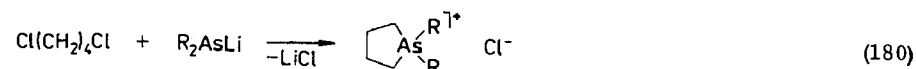
Die Heterocyclen werden durch Chlor zu den entsprechenden 1,1-Dichlorarsol-anen /494, 495/ und durch H_2O_2 zu den Arsolan-1-oxiden /150, 206/ oxydiert. Die elektrochemische Oxydation von 1-Phenylarsolan an der Kohlepastelektrode erfolgt bei +965 mV und damit bei höherem Potential als die der entsprechenden Phosphorverbindung /62/.

Das 1,1-Dichlor-1-methylarsolan verliert bei der thermischen Behandlung Methylchlorid und geht nach Gl. (179) in das synthetisch interessante 1-Chlorarsol über /495/. Die Verbindung wird auch beim Erhitzen von 1-Phenylarsolan mit



AsCl_3 (4h, 260°C) erhalten /60, 150/. Hydrolyse liefert 1,1'-Diarsolanyloxid /150/, durch Reduktion mit Lithiumboranat in Ether bei -60°C ist die Stammverbindung Arsolan erhältlich /496/. Mit GRIGNARD-Verbindungen resultieren 1-organosubstituierte Arsolane /497/.

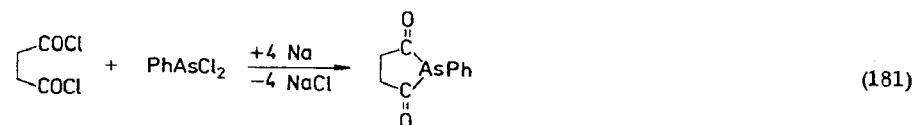
As-quartäre Arsolaniumsalze lassen sich aus R_2AsLi und 1,4-Dichlorbutan gemäß Gl. (180) synthetisieren /498, 499/.



1,1-Dicyclohexyl-arsolaniumchlorid wird bei der Vakuumdestillation in guter Ausbeute (86 %) zu 1-Cyclohexyl-arsolan abgebaut /498/.

Aus Arsolanen und HgCl_2 entstehen Komplexe /500/.

Bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phenylchlorarsin und Succinoylchlorid in Benzol in Gegenwart von CH_3COOEt resultiert nach Gl. (181) 2,5-Dioxo-1-phenylarsolan. Die Verbindung ist eine destillierbare Flüssigkeit. Sie geht mit



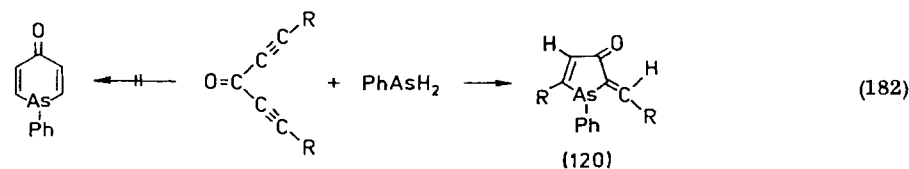
Alkylidiodiden Quarternisierungsreaktionen ein, mit Natrium in Ethanol/Toluol erfolgt Reduktion zu 1-Phenyl-arsolan /501/.

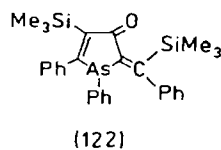
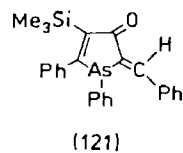
Die Inversionsbarriere von Arsolanen wurde zu $\Delta G^\ddagger = 205\text{ kJ/mol}$ berechnet /502/.

1-Phenylarsolan-1-oxid katalysiert die Trimerisation von Phenylisocyanat /503/.

4,5-Dihydro-1H-arsole

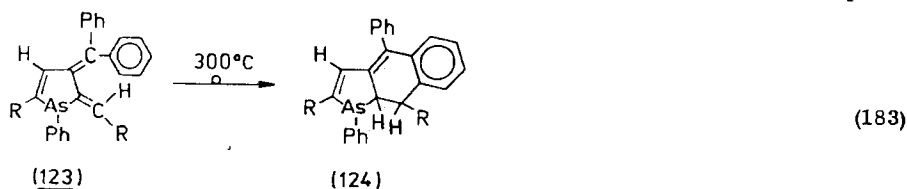
Nach MÄRKEL und HAUPTMANN /504/ addieren Dialkylketone unter radikalischen Bedingungen (AIBN-Katalyse) Phenylarsin, wobei gemäß Gl. (182) 4,5-Dihydro-5-methylen-1-phenyl-1H-arsol-4-one (120) entstehen. Analoge Reaktionen mit PhAsHSiMe_3 bzw. $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ führen zu (121) bzw. (122). Aus der Bildung von (121) wird geschlossen, daß das Arsinradikal primär an dem der





C=O-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom der Dreifachbindung angreift. Die Fünfringstrukturen von (120) und (122) folgen aus der chemischen Nichtäquivalenz der ^1H -NMR-Signale der beiden olefinischen Protonen bzw. der beiden SiMe_3 -Gruppen.

(120) setzen sich bei 150–200 °C in der Schmelze mit Diphenylketen (als Chino-*lin*-Addukt) zu 4,5-Dihydro-4,5-dimethylen-1H-arsolderivaten (123) um. Diese gehen nach Gl. (183) bei 300 °C thermische Cycloaddition zu 9,9a-Dihydro-1H-benz[f]arsindolen (124) ein, die sich durch DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-

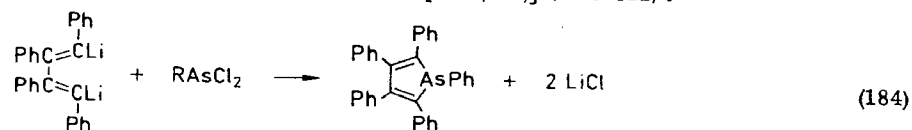


benzochinon) zu 1H-Benz[f]arsindolen dehydrieren lassen. Die Strukturzuordnung der Verbindungen gründet sich auf Analysen-, ^1H -NMR- und UV-Daten.

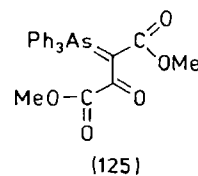
1H-Arsole

Synthesen

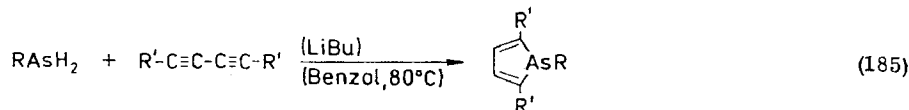
Pentasubstituierte Arsole entstehen in zum Teil sehr guten Ausbeuten durch Reaktion von Organodichlorarsinen mit 1,4-Dilithium-tetraphenylbutadien-1,3, das aus Lithium und Tolan bereitet wird [Gl. (184)] /505-511/.



Das mit AsCl_3 resultierende unreine 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylarsol läßt sich mit Phenyllithium oder PhMgBr in Pentaphenylarsol überführen /506/. Eine modifizierte Synthese geht von dem Diphenylacetylen-eisencarbonylkomplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2$ aus, der mit PhAsCl_2 Pentaphenylarsol liefert /511, 511a/. Bei dem aus Acetylendicarbonsäureester und Triphenylarsin erhaltenen und ursprünglich als 1,1,1-Triphenyl-2,3,4,5-tetracarboxymethoxy-ars^Vol angesehenen Produkt /512/ handelt es sich um 2-Oxo-3-(triphenylarsoranylid)bernsteinsäuredimethylester (125) /513/.



3,4-Unsubstituierte Arsole werden nach MÄRKL et al. /514, 514a/ durch Cycloaddition von primären Arsinen an disubstituierte Butadiene in Gegenwart von Lithiumbutyl gewonnen [Gl. (185)]. UV- und ^1H -NMR-Daten bestätigen die Struktur der Verbindungen.



Strukturuntersuchungen

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von Untersuchungen zur Frage nach der „Aromatizität“ von Phospholen und Arsolen durchgeführt. Die Arsole weisen ebenso wie die Pyrrole 4 π - und 2 einsame Elektronen auf. Während die Stickstoffheterocyclen planar gebaut sind, ist für die Arsole mit Sicherheit eine den Phospholen /515, 515a/ analoge pyramidale Konfiguration am Heteroatom anzunehmen. Nach CNDO/2-Berechnungen von HASE et al. /516/ ist dies darauf zurückzuführen, daß das HOMO des planaren Zustandes ($b_1\pi$ -MO) energetisch erheblich höher liegt als das des pyramidalen Zustandes (a_2 -MO) und sich die zweithöchsten MOs nur geringfügig unterscheiden (Bild 1).

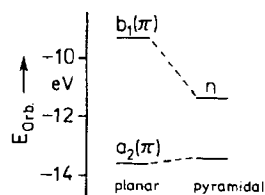


Bild 1

Vergleich der berechneten Orbitalenergien der beiden höchsten besetzten MOs von Arsol in planarer und pyramidalen Konformation /516/

Für die planare Anordnung ist nach HMO-Berechnungen von BROWN /517/ eine beträchtliche Konjugationsenergie zu erwarten. Die gleiche Schlußfolgerung zogen MISLOW et al. /502/ aus der signifikanten Erniedrigung der nach der CNDO/2-Methode berechneten As-Inversionsbarrieren von 1-Alkylarsolen ($\Delta G^\ddagger = 125$ –142 kJ pro mol) und 1-Silylarsol ($\Delta G^\ddagger$ etwa 71 kJ/mol) im Vergleich zur Inversionsbarriere der Arsolane. Der planare Übergangszustand der Inversion wird danach durch die gegenüber dem pyramidalen Zustand verstärkte Elektronendelokalisation stabilisiert.

Vergleichende He(I)-PE-spektroskopische Studien an Phosphol-, Phospholan-, Arsol- und Cyclopentadien-derivaten zeigen für die beiden obersten besetzten MOs der Phosphole und Arsole nahezu die gleichen Energielagen wie für die HOMOs der entsprechenden Cyclopentadiene bzw. die n-Orbitale der Phospholane /518, 518a/.

Daraus wurde zunächst auf ein völliges Fehlen konjugativer Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar und dem cis-Butadien- π -System geschlossen /518/. Später wurde diese Auffassung korrigiert /518a, 518b/. Unter Berücksichtigung gleichstarker Wechselwirkungen des freien (und des P-C- /518a/) Elektronenpaares mit den π_1 - und π_3 -MOs des 4π -Systems kommt es zu einer Absenkung bzw. Anhebung der mit den π_1 - bzw. π_3 -Butadien-MOs korrelierenden Molekülzustände Φ_1 und Φ_4 , während sich das von n ableitende MO Φ_3 energetisch kaum verändert (Bilder 2 und 3).

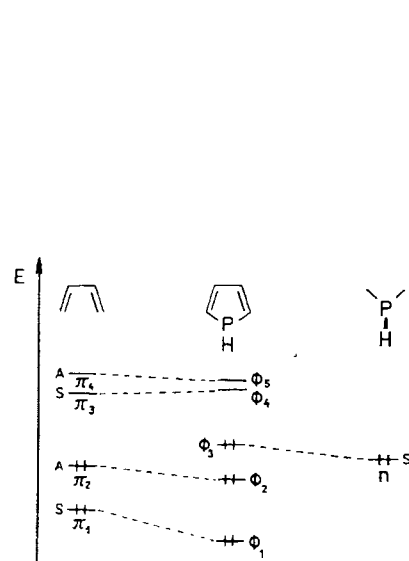


Bild 2
Wechselwirkungsdiagramm entsprechender Orbitale von cis-Butadien- und PH-Einheiten für pyramidales Phosphol (CNDO/2) /518b/

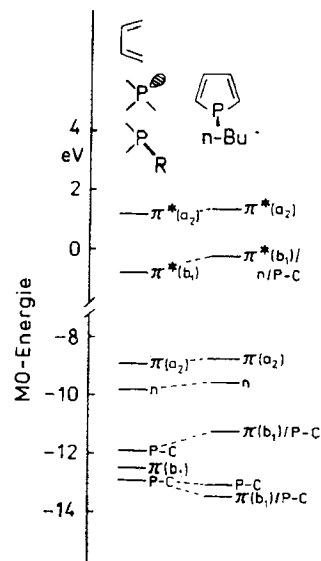


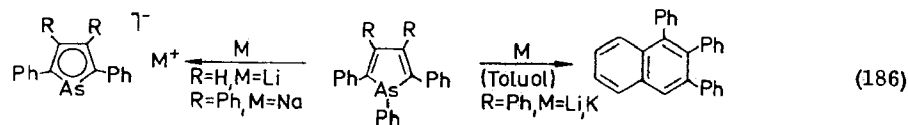
Bild 3
Wechselwirkungsdiagramm entsprechender Orbitale der cis-Butadien- und P-Bu-Einheiten für 1-Butylphosphol in pyramidalen Konformation (CNDO/S in sp-Basis) /518a/

Die MOs π_2 und π_4 des Butadienelektronensystems gehen aus Symmetriegründen keine Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar ein. Dies bedeutet, daß allein aus der Kenntnis der Lage der beiden obersten besetzten MOs der Phosphole und Arsole keine Aussagen über eine „Aromatizität“ dieser Ringsysteme getätigt werden können. Die „aromatische“ Stabilisierung folgt nach EPIOTIS /518b/ aus der n - π_1 -Wechselwirkung, nach SCHWEIG /518a/ aus einer schwachen konjugativen n - π_1 - und einer starken hyperkonjugativen (P-C)- π_1 -Wechselwirkung. Die pyramidale Konfiguration des Heteroatoms der Phosphole und Arsole wird durch die hohe Stabilität des σ -Gerüsts erzwungen, während die σ -Wechselwirkungen in Pyrrolen schwächer sind und die Aromatizität des π -Systems eine ebene Molekülgeometrie verursacht /518b/.

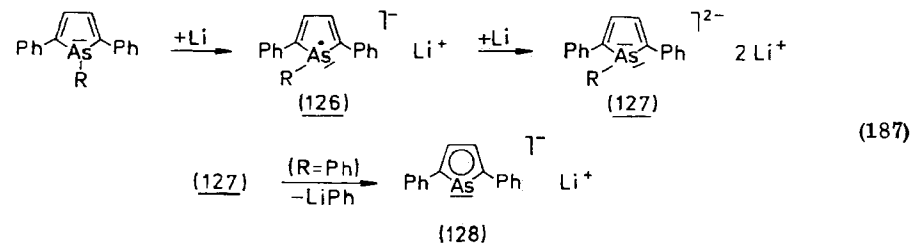
Über vergleichende Untersuchungen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Arsolen, Phospholen und Pyrrolen berichten RACISZEWSKI und BRAYE /519/.

Reaktionsverhalten

Arsole gehen eine Reihe interessanter Reaktionen ein. Bei Behandlung der 1-Phenylarsole mit Alkalimetallen wird in Abhängigkeit von Substituenten, Alkalimetall und Lösungsmittel entweder bevorzugt die Phenylgruppe abgespalten oder unter Ringabbau 1,2,3-Triphenyl-naphthalin gebildet [Gl. (186)] /514, 520-522/.

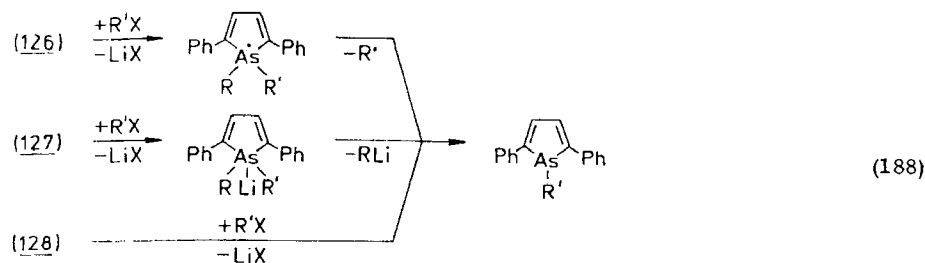


Die Abspaltung der 1-Phenylgruppe verläuft gemäß Gl. (187) über ein blaues Radikalanion (126) (λ_{max} 650 nm) zu dem rotvioletten Arsolanion (128) (λ_{max} 610 nm), dessen hohe Bildungstendenz sicherlich auf eine zunehmende Delokalisierung der Ring- π -Elektronen zurückzuführen ist. Das Dianion (127) konnte im Falle R = Ph nicht nachgewiesen werden, ist aber mit R = Me beständig. Das Radikalanion (126) (R = Ph) läßt sich auch durch Addition von Lithiumphenyl an 1,2,5-Triphenylarsol bei Raumtemperatur darstellen und zeigt dann ein gut aufgelöstes, linienreiches ESR-Spektrum /520/.

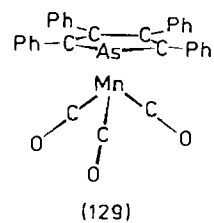


Bei der polarographischen Reduktion von Pentaphenylarsol in 1,2-Dimethoxyethan werden gut ausgebildete Wellen bei $E_{1/2} = -2,6$ und $-3,0$ V beobachtet (Elektrode $10^{-3} \text{ AgClO}_4/\text{Ag}$; Konzentration $2 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ in $0,1 \text{ n Bu}_4\text{NClO}_4$). Es entsteht zunächst das Dianion (127), das sofort mit Pentaphenylarsol zu dem blauen Radikalanion (126) weiterreagiert. Die Lebensdauer des auf diese Weise präparierten (126) (Halbwertszeit 1 Min.) war zu gering, um ESR-Untersuchungen durchzuführen /523/.

Die Arsolanionen (126) - (128) reagieren mit Alkylhalogeniden entsprechend Gl. (188) zu 1-Alkylarsolen /514, 520-522, 524/. Besonders interessant ist die Umsetzung mit Natrium-phenyldichloracetat. Das resultierende As-Substitutionsprodukt zersetzt sich bei etwa 140°C , wobei eine Carben-Ringerweiterung zum 2,3,6-Triphenylarsenin stattfindet /524/ [vgl. Abschnitt 2.9.1.2., Gl. (232)]. Bemerkenswert sind ferner die Bildungstendenz und Stabilität des 1,1'-Diarsolyls, das bei Behandlung von (126) oder (128) mit Tritylperchlorat oder 1-Chlor-1,5-diphenylarsol sowie bei Oxydation von (126) oder (128) resultiert. Mit Kalium wird es zu (128) gespalten /520/.

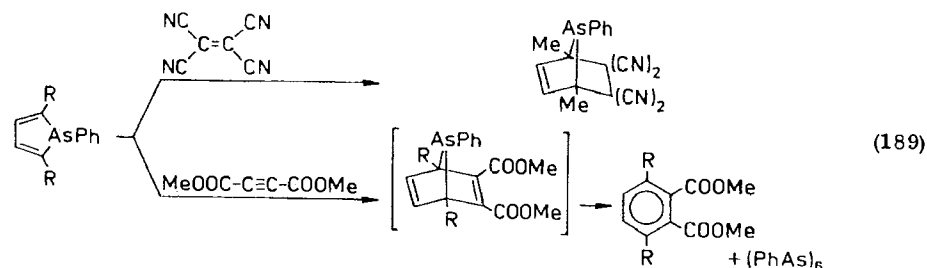


ABEL und Mitarbeiter /525/ berichten in einer vorläufigen Mitteilung über Untersuchungen an Mangan- und Rhenium-Carbonyl-Tetraphenylarsolatokomplexen. Die stabilen Verbindungen des Typs $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{As})\text{M}(\text{CO})_5$ verlieren beim Bestrahlen oder Erhitzen Kohlenmonoxid und gehen in dimere $[(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{As})\text{M}(\text{CO})_4]_2^-$ und nach



längerer Behandlung in monomere $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{As})\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe über. Aus den durch Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{As})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (129) ermittelten Bindungslängen und -winkeln ist zu schließen, daß das Arsolanion ähnlich wie das Cyclopentadienylanion eine delokalisierte Elektronenstruktur aufweist. Die Phenylsubstituenten sind aus der Arsolring-Ebene um 40–60° herausgedreht /525/. Bei 15stündigem Erhitzen von Pentaphenylarsol mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Isooctan auf 150 °C wird ein gelber kristalliner Komplex $(\text{Ph}_5\text{C}_4\text{As})\text{Fe}(\text{CO})_3$ erhalten /509/.

Tetracyanoethylen sowie Acetylendicarbonsäuredimethylester gehen mit Arsolen nach Gl. (189) DIELS-ALDER-Reaktionen ein, wobei 7-Arsabicyclo[2.2.1]heptene-2 bzw. über ein instabiles Addukt substituierte Phthalsäureester gebildet werden /386/. Dichlorcarben, erzeugt aus CHCl_3 und Kalium-*t*-butylat, addiert

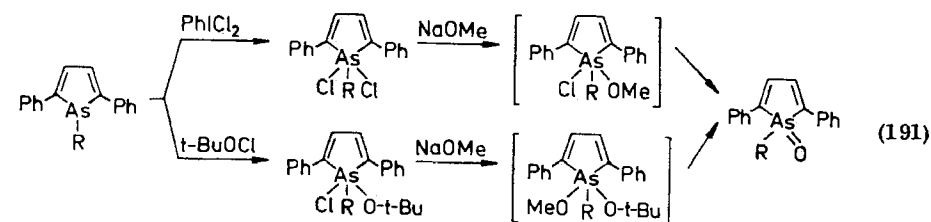


sich an 1-Alkyl- bzw. 1-Arylarsole in 2,3-Stellung gemäß Gl. (190) zu 2-Arsabicyclo[3.1.0]hex-3-enen, die bei Vorhandensein guter Abgangsgruppen am Arsen ($\text{R} = \text{t-Bu}$) zu 3-Chlorarseninen [vgl. Gl. (233)] zerfallen. 1-Unsubstituierte



Arsole werden durch Dichlorcarben zu 1-Dichlormethylarsolen umgesetzt /514a/.

Eine Alkylierung der Arsole mit Methyljodid konnte bisher nicht erreicht werden. Beim Einwirken von H_2O_2 auf Arsole bilden sich Arsol-1-oxide /509, 514/. Phenyljodid-dichlorid und *t*-Butoxychlorid oxydieren gemäß Gl. (191) zu 1,1-Dichlor- bzw. 1-Chlor-1-butoxyarsolen, die sich durch Natriummethylat über instabile Zwischenstufen zu Arsol-1-oxiden hydrolysieren lassen.

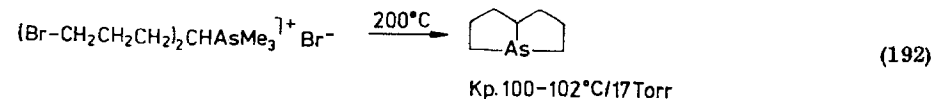


Die Umsetzung der 1-Chlor-1-butoxyarsole mit Lithiumorganylen führt nicht zu 1-Organyl-1-butoxy- λ^5 -arsolen, sondern zu 3-Organyl- λ^3 -arsolen /526/.

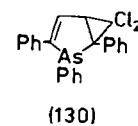
Für Pentaphenylarsol wurde eine Verwendung als Insektizid /508/, Treibstoffzusatz /508, 511/, Zwischenstufe für Farbstoffe und Pharmazeutika u. a. /511/ vorgeschlagen.

Bicyclische Arsolane

1-Arsabicyclo[3.3.0]octan (Perhydro-arsolo[1,2-a]arsol) entsteht in geringer Ausbeute nach Gl. (192) bei der Pyrolyse von 1,7-Dibromhept-4-yl-trimethylarsoniumbromid. Die Verbindung wurde durch ihr Methopiecat (Schmp. 232 °C) und einen dimeren 1:1-PdBr₂-Komplex charakterisiert. Die Darstellung der Ausgangsverbindung gelingt durch Umsetzung des aus 1,7-Diethoxy-4-bromheptan

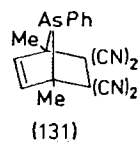


bereiteten GRIGNARD-Reagens mit Dimethyliodarsin, anschließende Alkylierung mit Methylbromid und Substitution der Ethoxygruppen durch Behandlung mit HBr /527/.

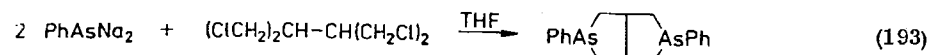


6,6-Dichlor-1,2,3-triphenyl-2-arsabicyclo[3.1.0]hex-3-en (130) entsteht durch Addition von Dichlorcarben an 1,2,5-Triphenylarsol /514a/.

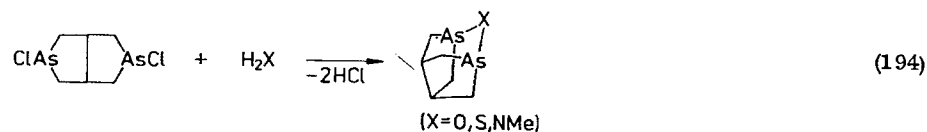
1,4-Dimethyl-7-phenyl-5,5,6,6-tetracyano-7-arsabicyclo[2.2.1.]hepten-2 (131) ist durch DIELS-ALDER-Reaktion von 2,5-Dimethyl-1-phenyl-arsol mit Tetra-cyanoethylen gemäß Gl. (189) zugänglich /514/.



Die Umsetzung von Dinatrium-phenylarsid mit 1,4-Dichlor-2,3-di(chlormethyl)-butan in stark verdünnter THF-Lösung führt nach Gl. (193) zu 3,7-Diphenyl-3,7-diarsabicyclo[3.3.0.]octan (3,7-Diphenyl-perhydro-arsolo[3,4-c]arsol), das bei

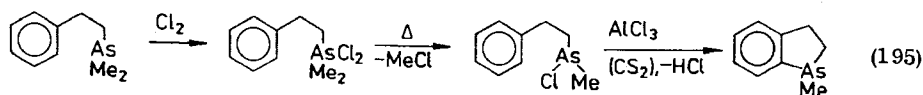


höherer Temperatur mit AsCl_3 zum 3,7-Dichlor-Derivat reagiert /250/. Letzteres liefert mit H_2O , H_2S oder Methylamin nach Gl. (194) tricyclische Verbindungen (vgl. bei entsprechenden Heterocyclen) /150/.



2,3-Dihydro-1H-benz[b]arsole (2,3-Dihydro-1H-arsindole)

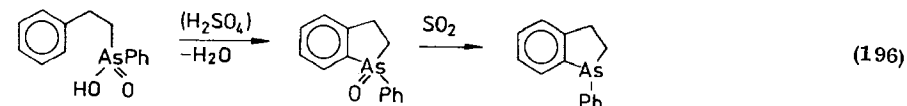
2,3-Dihydro-1-methyl-arsindol wurde von TURNER und BURRY /528/ gemäß Gl. (195) durch Oxydation von 2-Dimethylarsino-ethylbenzol mit Chlor zu Dimethyl-2-phenethyl-dichlorarsoran, anschließende thermische Methylidid-Abspaltung und Cyclisierung des Methyl-2-phenethyl-chlorarsins in $\text{CS}_2/\text{AlCl}_3$ dargestellt.



Alkylhalogenide überführen die farblose, destillierbare Flüssigkeit leicht in Arsoniumsalze.

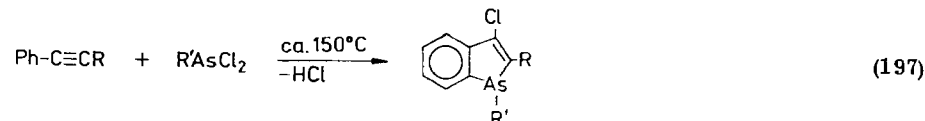
Die Synthese von 2,3-Dihydro-1-phenyl-arsindol gelingt entsprechend Gl. (196) durch kurzes Erwärmen der durch MEYER-Reaktion erhältlichen 2-Phenethyl-phenylarsinsäure in heißer konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgende Reduktion mit SO_2 . Es wurde nicht untersucht, ob der leichte Ringschluß auf aromatische Arsinsäuren beschränkt oder allgemein möglich ist. 2,3-Dihydro-1-phenyl-arsindol bildet ein kristallines Methoiodid /529/.

Die As-Inversionsbarriere der 2,3-Dihydro-1H-arsindole wurde zu $\Delta G^\ddagger = 192 - 205 \text{ kJ/mol}$ berechnet /502, 530/.

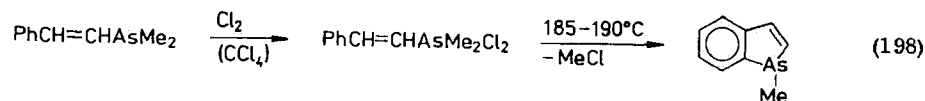


1H-Benz[b]arsole (Arsindole)

1H-Arsindole lassen sich auf verschiedenen Wegen gewinnen. Beim Erhitzen von Phenylacetylen mit AsCl_3 und/oder Phenyldichlorarsin auf 150°C resultieren nach Gl. (197) 3-Chlor-arsindole /531, 532/.

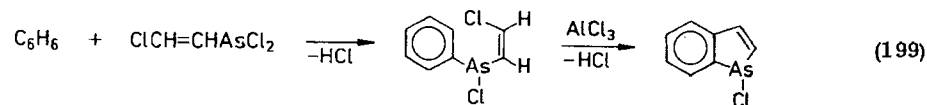


β -Bromstyrol setzt sich mit Phenyldichlorarsin in 33%iger alkoholischer Natronlauge zu Phenyl-styrylarsinsäure um, die bei Behandlung mit SO_2/HCl 1-Phenyl-arsindol liefert /533/. Erhitzen von aus β -Bromstyrol, AsCl_3 und Natrium zugänglichem Tristyrylarsin mit AsCl_3 führt zu 1-Chlor-arsindol /532/. 1-Methyl-arsindol wurde gemäß Gl. (198) durch Oxydation von β -Styryl-dimethylarsin mit Chlor und anschließende pyrolytische Methylchloridabspaltung dargestellt /533/.

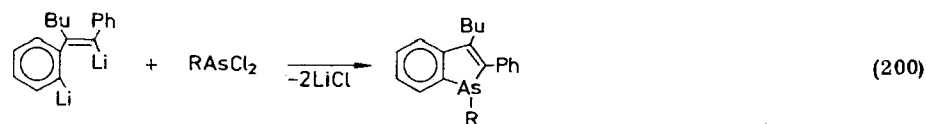


Bei all diesen Synthesen erfolgt der Ringschluß wahrscheinlich über leicht cyclisierende cis- β -Styryl-chlorarsine (vgl. /534/).

Weitere Methoden zur Darstellung von 1H-Arsindol-derivaten sind die Umsetzung von β -Chlorvinyl-dichlorarsinen mit Benzol und nachfolgende Cyclo-FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung gemäß Gl. (199) /535, 536/ sowie die Einwirkung von



Dichlorarsinen auf eine aus Diphenylacetylen und Lithiumbutyl präparierte 1,4-Dilithiumorganyllösung entsprechend Gl. (200) /530/.



Die Einführung spezieller As-Substituenten gelingt durch Umsetzung von 1-Chlor-arsindol mit GRIGNARD-Verbindungen /535, 536/ oder von 1-Lithio-arsindol mit

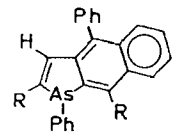
entsprechenden Halogenverbindungen. 1-Lithio-arsindol entsteht bei Lithiumspaltung von 1-Phenyl-arsindol /530/.

1H-Arsindole werden durch Alkylhalogenide As-quartärnisiert /532, 535, 536/, mit HgCl_2 resultieren Mercurikomplexe /535, 536/.

H_2O_2 baut 1-Phenyl-arsindol zu o-Carboxyphenyl-phenylarsinsäure ab /532/. Die im Vergleich zu acyclischen Aryldialkylarsinen signifikant niedrigere As-Inversionsbarriere von 3-Ethyl-1-[(d,l)-2-phenyl-2-methoxyethyl-1- d_2]-2-phenyl-arsindol ($\Delta G^\ddagger_{151} = 147,4 \text{ kJ/mol}$; $\text{PhEtAsMe} \Delta G^\ddagger_{218} = 180,4 \text{ kJ/mol}$) wird einer cyclischen 6π -Delokalisierung (Aromatizität) im planaren Übergangszustand der Inversion zugeschrieben /530/. Im Falle des 1-Trimethylsilyl-2-phenyl-3-ethyl-arsindols ($\Delta G^\ddagger_{161} = 101,7 \text{ kJ/mol}$ /530/; ber. $89,6 \text{ kJ/mol}$ /502/) ist die Inversionsbarriere weiter erniedrigt.

1H-Benz[f]arsindole

1H-Benz[f]arsindole (132) wurden durch Dehydrierung der 9,9a-Dihydroderivate mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon) in Benzol dargestellt. Die Dihydroderivate sind durch thermische Cyclisierung entsprechender 4,5-Dihydro-4-diphenylmethyl-5-methylen-1H-arsole [vgl. Gl. (183)] zugänglich. Eine direkte Synthese von (132) besteht in der Umsetzung des aus $(\text{Ph-C}\equiv\text{C})_2\text{C=O}$ und Diphenylketen erhaltenen $(\text{Ph-C}\equiv\text{C})_2\text{C=Ph}_2$ mit Phenylarsin in Gegenwart von



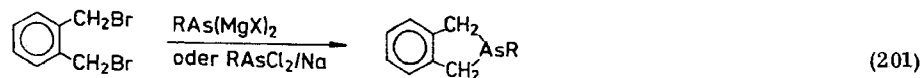
(132)

AIBN, wobei das primär entstehende Dihydroderivat (124) entweder disproportioniert oder durch $(\text{Ph-C}\equiv\text{C})_2\text{C=CPh}_2$ dehydriert wird.

(132) spaltet in Analogie zu den 1-Arylarsolen bei Behandlung mit Kalium in Dimethoxyethan die As-Phenylgruppe ab und gibt ein Kaliumsalz, das mit Alkylhalogeniden zu 1-Alkyl-benz[f]arsindolen reagiert /504/.

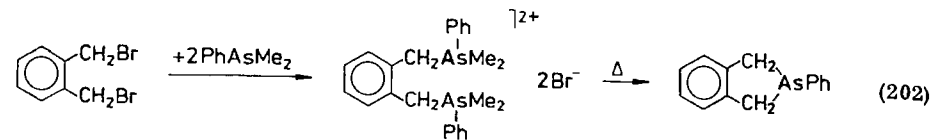
2,3-Dihydro-1H-benz[c]arsole (2,3-Dihydro-1H-isoarsindole)

o-Xylylendibromid setzt sich mit RAs(MgBr)_2 /118/ bzw. mit Organodichlorarsinen und Natrium in Gegenwart von Essigester /85/ zu 2,3-Dihydro-1H-isoarsindolen um [Gl. (201)]. Die Heterocyclen entstehen auch bei der thermischen

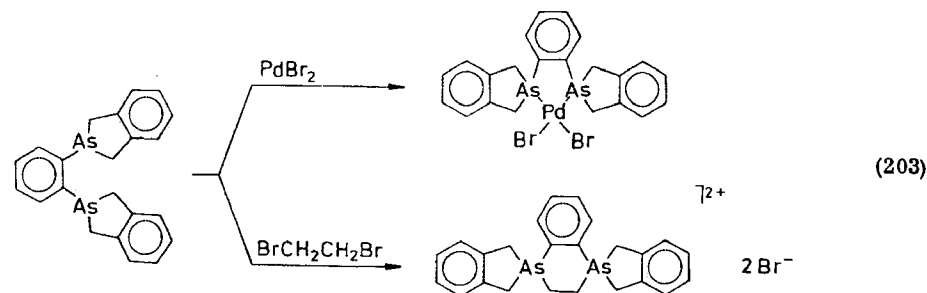


Behandlung methylsubstituierter o-Xylyldiarsoniumsalze, wie Gl. (202) veranschaulicht /537, 538/.

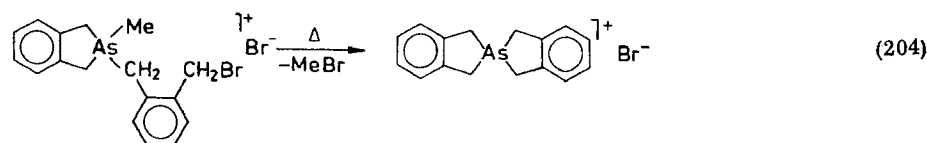
2,3-Dihydro-2-phenyl-isoarsindol wird durch Methyljodid As-methyliert.



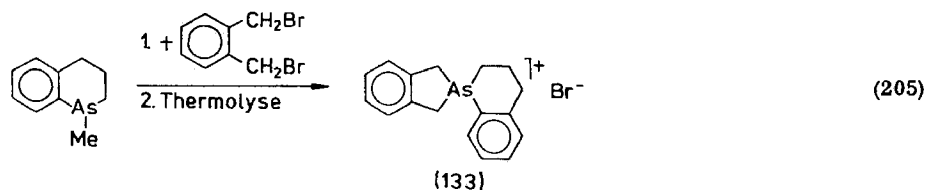
Bei Pyrolyse von 5,12-Dimethyl-5,12-ethano-dibenzo[b,f][1,4]diarsocinium-dibromid (vgl. Abschn. 2.9.2.5.) resultiert 2,2'-o-Xylylenbis(2,3-dihydro-isoarsindol), das nach Gl. (203) mit Ethylendibromid Hexahydro-dispiro{isoarsindolium-2,1'-[1,4]benzodiarsein-4',2''-isoarsindolium} $^{2+}$ -salze und mit PdBr_2 Chelatkomplexe bildet /538/.



o-Xylylendibromid reagiert mit 2,3-Dihydro-2-methyl-isoarsindol (1:1) zu dem entsprechenden Arsoniumsalz, das bei thermischer Behandlung im Vakuum gemäß Gl. (204) Methylbromid abspaltet und in Tetrahydro-2,2'-spirobi[isoarsindolium]-bromid übergeht /85, 537/.



Eine analoge Reaktion zu dem Spirobicyclus (133) wird bei der Umsetzung von 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-arsinolin mit o-Xylylendibromid nach Gl. (205) beobachtet /539/.



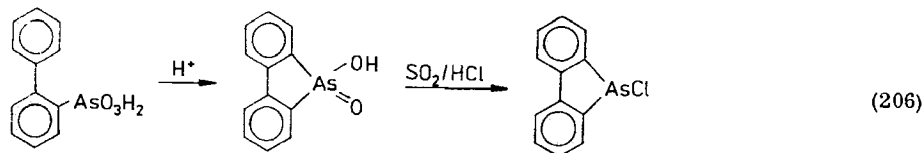
Beim Erhitzen von 2,3-Dihydro-2-phenyl-isoarsindol mit Iodwasserstoffsäure wird die Phenylgruppe unter Bildung von 2,3-Dihydro-2-iod-isoarsindol abgespalten, das als Ausgangsmaterial zur Einführung anderer As-Substituenten

durch Umsetzung mit GRIGNARD-Verbindungen dient /537, 540/. HNO_3 oxydiert 2,3-Dihydro-2-phenyl-isoarsindol zu 2,3-Dihydro-2-phenyl-isoarsindol-2-oxid /85, 537/. Der Erhalt des Ringsystems bei diesen Reaktionen demonstriert dessen hohe Stabilität.

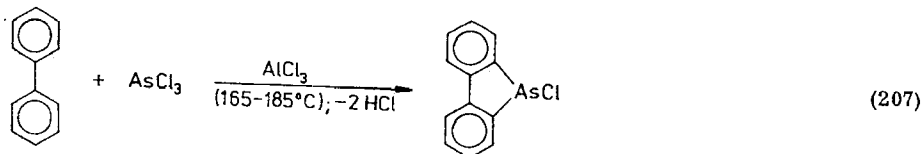
5H-Dibenzarsole (9-Arsafluorene)

Synthesen

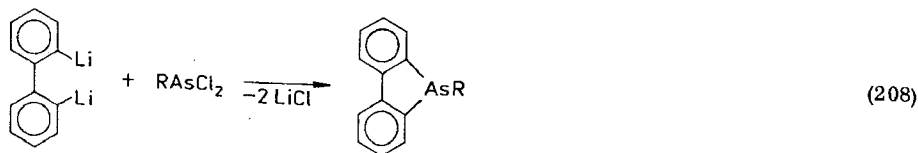
Für die Synthese der Dibenzarsole wurden verschiedene Wege beschrieben. o-Diphenylarsonsäuren, die durch BART-Reaktion hergestellt werden können, cyclisieren bei kurzem Erhitzen mit H_2SO_4 oder Polyphosphorsäure auf 100°C zu 5-Hydroxy-dibenzarsol-5-oxiden (Arsafluorensäuren), deren Reduktion mit SO_2/HCl oder $\text{PCl}_3/\text{Eisessig}$ 5-Chlor-dibenzarsole /541-545/ bzw. mit $\text{PBr}_3/\text{Eisessig}$ 5-Brom-dibenzarsole /543, 545/ liefert [Gl. (206)]. Prinzipiell kann auch



die o-Diphenylarsonsäure zunächst in o-Diphenyldichlorarsin überführt und dieses dann durch Erhitzen im Vakuum cyclokondensiert werden /541/. Nach BLICKE und Mitarbeiter /546/ werden Dibenzarsole nach einem der FRIEDEL-CRAFTS-Synthese analogen Verfahren aus Diphenyl, AsCl_3 und AlCl_3 gemäß Gl. (207) dargestellt.

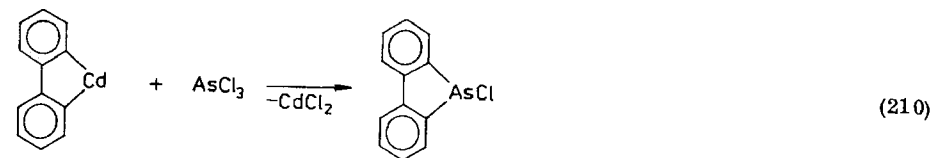
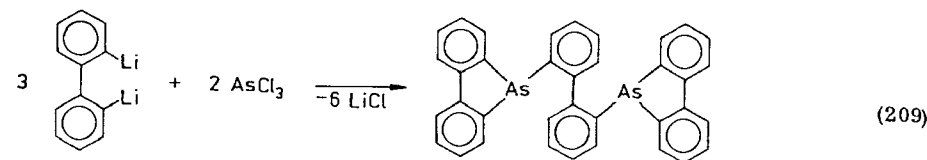


Organosubstituierte Dibenzarsole entstehen bei der Umsetzung von o, o'-Dilithium-diphenyl mit Organodichlorarsinen sowie auch mit AsCl_3 , wie die Gln. (208) und (209) verdeutlichen /547-549/.

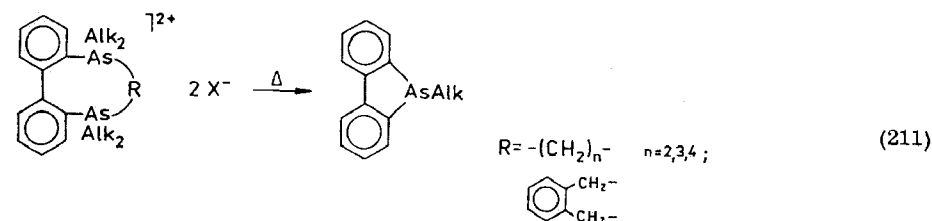


5-Chlor-dibenzarsol läßt sich durch eine analoge Reaktion zwischen AsCl_3 und einem weniger reaktiven metallorganischen o, o'-Diphenylderivat, z. B. Dibenzocadm, gewinnen [Gl. (210)] /548/.

Schließlich bilden sich Dibenzarsole gemäß Gl. (211) auch bei der thermischen Zersetzung von acht- bis zehngliedrigen cyclischen Diarsoniumsalzen, in denen eine o-As, o'-As-Diphenylgruppierung enthalten ist /549-552/ (vgl. Abschnitt



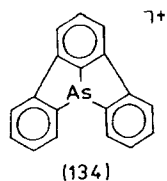
2.9.2.5.) sowie bei der Zersetzung oder Hydrolyse der 5, 5'-Spirobi[5H-dibenzarsol]e /548, 553, 554/.



Die Dibenzarsole sind, wie die Möglichkeit der direkten Nitrierung von 5-Hydroxy-dibenzarsol-5-oxid in 3- bzw. 3,7-Stellung, die Reduktion der Nitro- zu Amino-gruppen u. a. Reaktionen zeigen, sehr stabile Heterocyclen /542, 543, 545/.

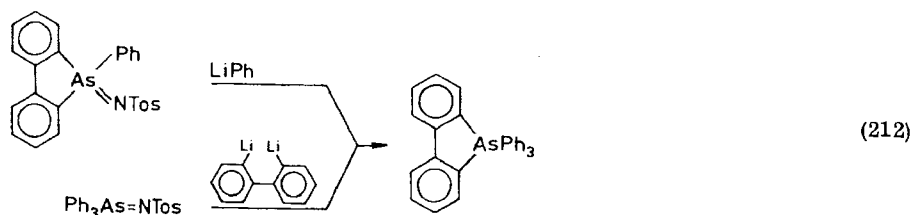
Strukturuntersuchungen

Durch Röntgenstrukturanalyse des 5-Phenyl-dibenzarsols wiesen SARTAIN und TRUTER /555/ nach, daß das Ringsystem eben gebaut ist und das Arsenatom pyramidale Konfiguration besitzt. Der As-Substituent ragt etwa senkrecht aus der Ringebene heraus. Zu gleichen Schlußfolgerungen führten UV-Untersuchungen /556/. Einen chemischen Beweis für eine derartige Molekülstruktur erbrachten CAMPBELL und POLLER /544/ durch Trennung der optischen Antipoden von 5-(p-Carboxy)phenyl-3-methoxy-dibenzarsol und 3-Amino-5-phenyl-dibenzarsol über die (+)- und (-)- α -Phenylethylaminsalze bzw. die (+)- und (-)-Tartrate. Optische Antipoden sind hier nur möglich, wenn der 5-Substituent nicht in der Ringebene liegt. In den Massenspektren zeigen die Dibenzarsole einfach und z. T. doppelt geladene Molekülionen, die in Abhängigkeit von den Substituenten recht unterschiedliche Intensität besitzen. Für das charakteristische $[\text{M}-2\text{H}]^+$ bzw. $[\text{M}-2\text{H}]^{2+}$ -Fragment des 5-Phenylderivates wird eine Struktur (134) diskutiert. Auffällig ist die allgemein hohe Intensität der $[\text{M}-\text{R}]^+$ -Fragmente /557, 558/. Sie deuten auf eine Stabilisierung des Dibenzarsoliumkations durch π -Wechselwirkungen zwischen Arsen und Diphenylengruppe hin.



Reaktionsverhalten

5-Chlor-dibenzarsol ist ein geeignetes Zwischenprodukt zur Darstellung der 5-Alkyl- bzw. 5-Arylderivate mittels lithiumorganischer oder GRIGNARD-Reagenzien /433, 541, 544, 560/ sowie zur Gewinnung anderer Derivate durch Reaktion mit Dithiocarbaminaten /561/ oder Dialkyldithiophosphaten /562/. Durch Umsetzung mit NaI in Aceton wird 5-Chlor-5H-dibenzarsol in das 5-Iod-Derivat überführt, das seinerseits mit Quecksilber das Biarsin 5,5'-Bis(dibenzarsol) liefert /546/. Methylidid reagiert mit Dibenzarsolen unter As-Quartärnierung /433, 549, 551, 552, 559/, H_2O_2 , $KMnO_4$ oder Chlor oxydieren zu Dibenzarsol-5-oxiden /433, 544, 559/ bzw. 5,5-Dichlor-dibenzarsolen /544/. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 5-Phenyl-dibenzarsol-5-oxid führt zu 5,5-Diphenyl-dibenzarsolium-bromid /433/. Dagegen setzen sich Lithiumorganyle mit 5-Organo-5(p-toluolsulfonimino)dibenzarsolen, die durch Oxydation der 5-Organo-dibenzarsole mit Chloramin T zugänglich sind, gemäß Gl. (212) zu entsprechenden Arsoranen um. Die gleichen Verbindungen lassen sich auch durch Behandlung von Triorgano(p-toluolsulfonimino)arsoranen mit, o,o'-Dilithium-diphenyl gewinnen /560, 569/.

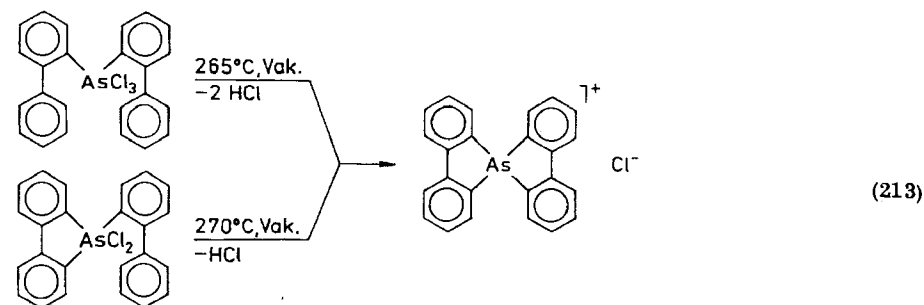


Für speziell substituierte Dibenzarsole wurde eine Verwendung als Fungizid, Bakterizid /561/ oder Beizmittel /562/ vorgeschlagen.

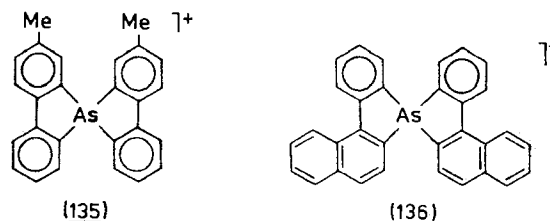
5,5'-Spirobi[5H-dibenzarsol]e

Synthesen

Bis(2-biphenyl)trichlorarsorane, dargestellt durch Umsetzung von 2-Biphenylmagnesiumiodiden mit As_4O_6 , Behandlung mit HCl und Oxydation mit Chlor, spalten beim Erhitzen auf $265^\circ C$ im Vakuum HCl ab und cyclisieren gemäß Gl. (213) zu 5,5'-Spirobi[dibenzarsolium]chloriden /553, 560, 563/. Die Arsoniumsalze sind auch aus 5-Chlor-dibenzarsolen durch Reaktion mit o-Lithium-diphenyl, Chlorierung zu 5-o-Diphenyl-5,5-dichlor-dibenzarsolen und HCl-Eliminierung bei $270^\circ C$ im Vakuum zugänglich /563/.

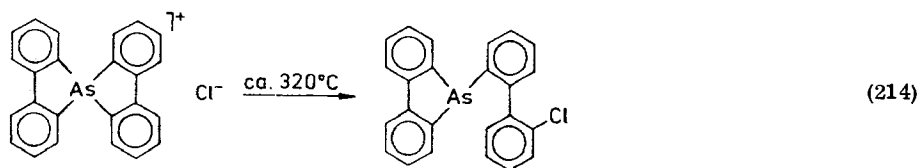


Das asymmetrische Spiroarsoniumkation (135) konnte über das D(-)-Hydrogendibenzoyltartrat in die optischen Antipoden gespalten werden. 7,7'-Spirobi{7H-naphtho[2,1-b]arsindolium}salze (136) wurden durch Umsetzung des aus 1-(o-Bromphenyl)naphthalin bereiteten GRIGNARD-Reagens mit As_4O_6 , anschließende

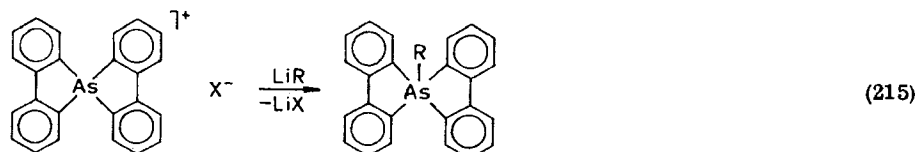


Behandlung mit HCl, Oxydation mit H_2O_2 und Cyclisierung der Arsinsäure durch Erhitzen mit Polyphosphorsäure erhalten /560/.

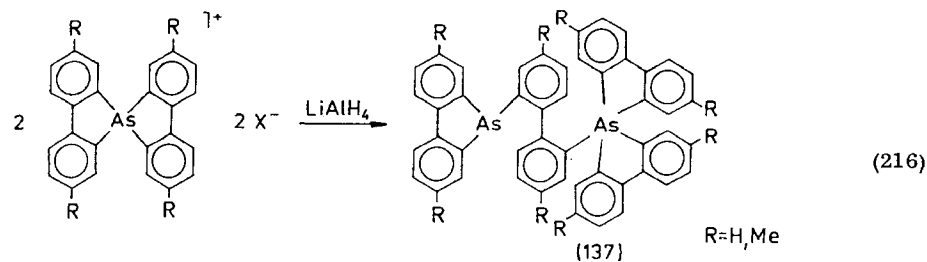
5,5'-Spirobi[dibenzarsolium]chlorid lagert sich beim Schmelzen nach Gl. (214) zu 5-(2'-Chlor-2-diphenyl)dibenzarsol um /563/.



Mit metallorganischen Verbindungen wie Lithiumorganylen, GRIGNARD-Verbindungen oder auch Triorganotelluriumhalogeniden liefert das Arsoniumsalz gemäß Gl. (215) 5-Organo-5,5'-spirobi[dibenzarsol]e /548, 553, 554, 560, 563-569/.

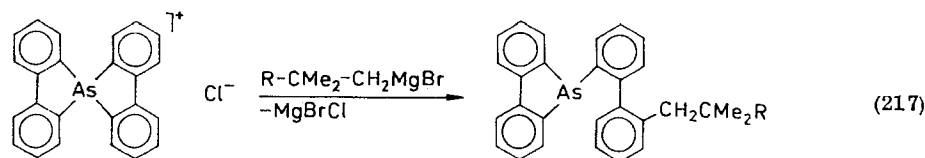


Lithiumalanat reduziert 5,5'-Spirobi[dibenzarsolium]salze in Ether nicht wie zunächst angenommen zu entsprechenden As-As-Derivaten /570/, sondern zu (137) [Gl. (216)]. Mit zunehmender Verdünnung entsteht daneben in steigendem Maße

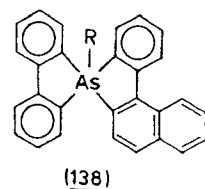


5-(o-Biphenyl)-5,5'-spirobi[dibenzarsol]. In THF stellt letzteres das einzige Produkt dar. Die Strukturzuordnung von (137) gründet sich auf massenspektrometrische und im Falle $R = CH_3$ auf 1H -NMR-Daten sowie auf das Reaktionsverhalten der Verbindung. (137) setzt sich in THF mit überschüssigem Lithiumbutyl in etwa 50%iger Ausbeute zu 5-Butyl-5,5'-spirobi[dibenzarsol] und zu 9% zu 5-(o-Biphenyl)-5,5'-spirobi[dibenzarsol] um /553/.

GRIGNARD-Reagenzien mit sperrigen organischen Gruppen, z. B. t -BuMgCl und c -HexMgBr, wirken auf 5,5'-Spirobi[dibenzarsolium]-kationen ebenfalls reduzierend und führen zu (137) und 5-(o-Diphenyl)dibenzarsol. Sind keine β -ständige Wasserstoffatome am GRIGNARD-Reagens vorhanden, so erfolgt eine Spaltung der As-C-Bindung und eine Substitution am aromatischen Rest gemäß Gl. (217) /554/.

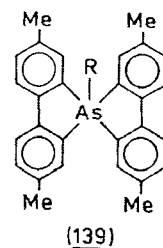


5-Organo-5,5'-spirobi[dibenzarsol]e lassen sich außer durch Umsetzung der 5,5'-Spirobi[dibenzarsolium]salze mit Organometallverbindungen auch aus 5-Organo-5-tosylimino-dibenzarsolen und o,o'-Dilithium-diphenyl analog zu Gl. (212) darstellen /548, 560, 569/. In gleicher Weise reagiert das 2,2'-Dilithiumderivat des 1-Phenyl-naphthalins zu 7-Organospiro{7H-naphtho[2,1-b]arsindol-7,5'-5H-dibenzarsol}en (138) /560/.



Strukturuntersuchungen

1H -NMR-Untersuchungen an dem p -methylsubstituierten Arsoran (139) zeigen, daß die Bicyclen im Grundzustand eine trigonal-bipyramidale Struktur besitzen

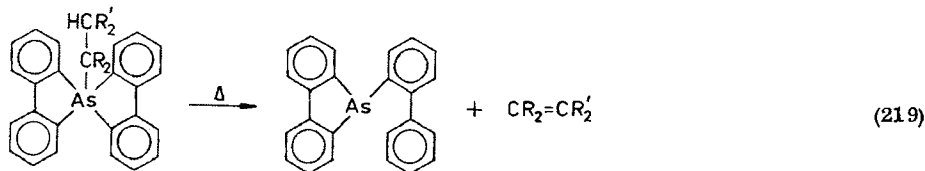
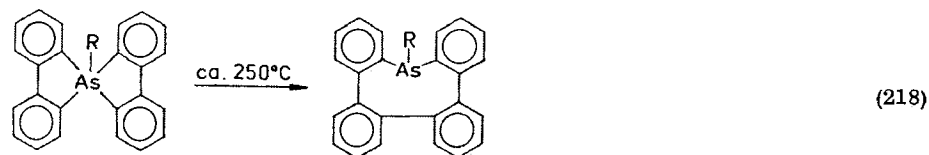


und daß bei Temperaturerhöhung eine Permutationsisomerisierung stattfindet, die zur Koaleszenz der CH_3 -Signale führt. Aus den Koaleszenztemperaturen wurden die freien Aktivierungsenergien bestimmt, die in Abhängigkeit von der Sperrigkeit der Substituenten R $\Delta G^\ddagger = 33 - 63$ kJ/mol betragen. Für den Prozeß wird eine Pseudorotation mit einem tetragonal-pyramidalen Übergangszustand diskutiert /567, 568, 571/.

In den Massenspektren der Verbindungen sind einfach und doppelt geladene Molekulationen vorhanden. Eine Diskussion der Zerfallswege ist sehr problematisch, da vor der Fragmentierung der Molekulationen Umlagerungen zu neungliedrigen Ringen möglich sind [vgl. Gl. (218)] /557, 558/.

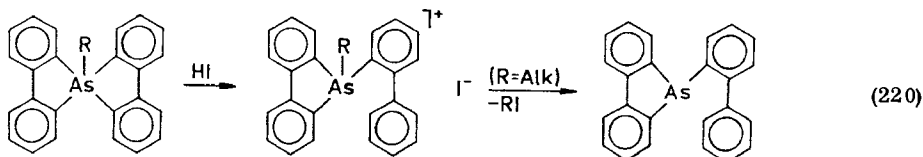
Reaktionsverhalten

5-Organo-5,5'-spirobi[dibenzarsol]e sind im allgemeinen beachtlich stabil. Bei erhöhten Temperaturen finden jedoch Umlagerungen nach Gl. (218) ($R = Me, Ph$) oder wenn die Substituenten β -ständige Wasserstoffatome enthalten, Eliminierungen gemäß Gl. (219) statt /548, 554, 560/. Mit zunehmender Raumerfüllung der Substituenten nehmen Stabilität und Zersetzungstemperatur ab. Das t -Butylderivat zerfällt schließlich schon bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden vollständig in 5-(o-Diphenyl)-dibenzarsol und Isobuten /554/.



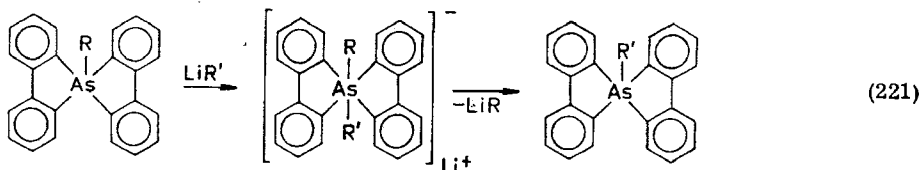
Durch elektrophile Reagenzien werden 5-Organo-5,5'-spirobi[dibenzarsol]e stets unter Ringöffnung angegriffen. Beim Erhitzen mit Säuren (HI) hydrolysieren sie zu 5-Organo-5-(o-diphenyl)dibenzarsoliumsalzen /548, 560/, die ihrerseits ($R = Alk$) bei erhöhten Temperaturen (100 - 150 °C) unter Abspaltung von RI nach

Gl. (220) weiter zerfallen. Das entsprechende t-Butylarsoniumsalz zersetzt sich schon unter den Reaktionsbedingungen vollständig zu 5-(o-Diphenyl)-dibenzarsol /554/. Alkohole hydrolysieren die 5-Organo-5,5'-spirobi[dibenzarsol]e zu 5-(o-Diphenyl)dibenzarsol. Der Organorest wird als Ether abgespalten /554/. Me-

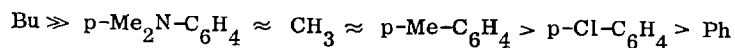


thylodid bzw. Brom bauen die 5-Phenyl-spirobicyclen zu 5-(2'-Methyl-2-diphenyl)-5-phenyl-dibenzarsoliumiodid bzw. zu 5-(2'-Brom-2-diphenyl)-5-phenyl-dibenzarsoliumbromid ab, Ph_3B gibt 2'-(5-Phenyldibenzarsolio)-2-diphenyl-triphenylborat /560/.

Lithiumorganyle reagieren mit 5-Organo-5,5'-spirobi[dibenzarsol]en in etherischer Suspension gemäß Gl. (221) über eine As-hexakoordinierte Zwischenstufe unter Austausch der 5-Organoreste. Dabei wird folgende Sequenz des Austauschs

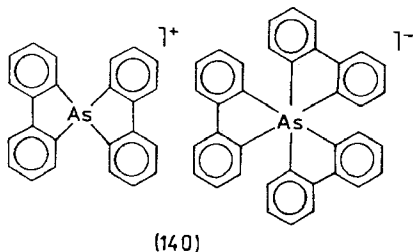


beobachtet:



Die links stehenden verdrängen die weniger fest gebundenen, weiter rechts stehenden Substituenten /548, 572/.

Bei Einwirkung von o,o'-Dilithium-diphenyl auf 5,5'-Spirobi[dibenzarsolium]iodid bildet sich 5,5'-Spirobi[dibenzarsolium]tris (2,2'-biphenylylen)arsenat (V) (140).

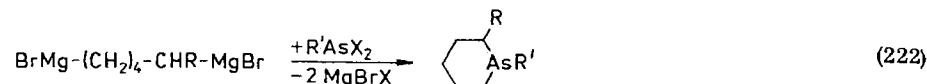


Die Konstitution der Verbindung wurde durch Umsetzung mit Lithiumphenyl bzw. mit Lithiummethyl zu einem Gemisch von 5-Phenyl- bzw. 5-Methyl-5,5'-spirobi[dibenzarsol] und 5-(2-Diphenyl)-5,5'-spirobi[dibenzarsol] nachgewiesen. Mit Methylbruciniumbromid gelang eine Auftrennung der oktaedrischen Anionen in die optischen Antipoden /565/.

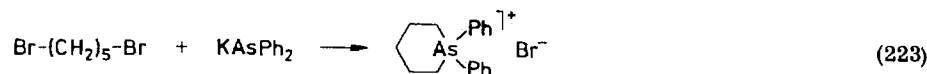
2.9.1.2. Sechsringstrukturen

Arsenane

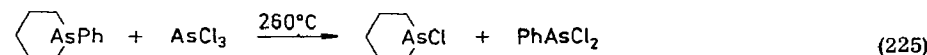
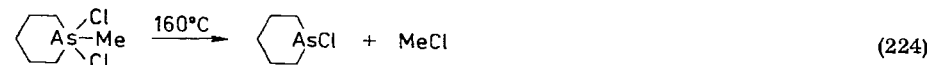
Arsenane werden durch Umsetzung der GRIGNARD-Verbindungen der 1,5-Dibromalkane mit Organodihaloarsinen /150, 573-577/, Arsinoxiden oder As_4O_6 /150/ gemäß Gl. (222) sowie durch Reaktion von Dialkali-organoarsiden mit 1,5-Dichlorpentan /60/ erhalten. Weniger günstig sind WURTZ-analoge Synthesen aus 1,5-Dibrompentan, Dichlorarsinen und Natrium in Ether /573/.



Alkylhalogenide reagieren mit den Arsenanen zu entsprechenden cyclischen Arsoniumsalzen /574, 577/. 1,1-Diphenylarsenaniumbromid entsteht nach Gl. (223) aus 1,5-Dibrompentan und Kalium-diphenylarsid /578/.

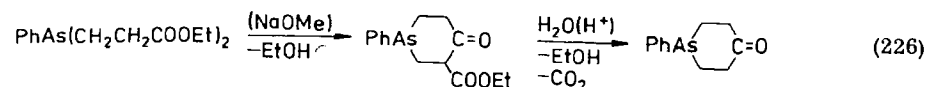


1-Phenylarsenan bildet mit HgCl_2 einen kristallinen 1:1-Mercurikomplex /574/. 1-Alkylarsenane sind im Gegensatz zu den Arylderivaten sehr luftempfindlich. Durch Halogene oder Bromcyan werden Arsenane zu entsprechenden 1,1,1-trisubstituierten Ars(V)enen oxydiert /495, 574, 575, 579, 579a/. 1,1,1-Tribromarsenan zersetzt sich bei thermischer Behandlung zu AsBr_3 und Kohlenwasserstoffen /579a/, 1-Phenyl-1,1-dichlorarsenan zu 1,5-Dichlorpentan /574/. 1-Methyl-1,1-dichlorarsenan verliert beim Erwärmen auf etwa 166 °C Methylchlorid und liefert gemäß Gl. (224) 1-Chlorarsenan /495, 574, 576/, das auch bei 4stündigem Erhitzen von 1-Phenylarsenan mit AsCl_3 auf 260 °C nach Gl. (225) erhalten wird /60, 150/.

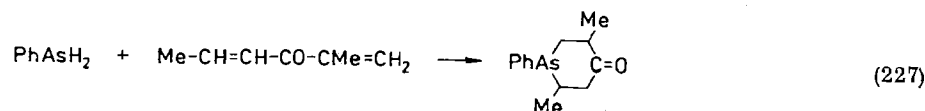


Die Verbindung eignet sich zur Darstellung anderer Arsenanderivate. Hydrolyse liefert 1,1'-Oxodiarsenan, das durch H_2O_2 zu der Arsinsäure 1-Hydroxyarsenan-1-oxid oxydiert wird /150, 576/, mit Natriumrhodanid entsteht 1-Thiocyanatoarsenan /495/. LiBH_4 oder LiAlH_4 reduzieren 1-Chlorarsenan bei -60 °C in guten Ausbeuten zu dem sehr luftempfindlichen Arsenan /496/. Stereochemische Studien an d_2 - bzw. d_4 -1-Methylarsenane mittels $^1\text{H-NMR}$ -Analysen zeigen für die Ringinversion eine Energiebarriere von $E_a = 32,7 \text{ kJ/mol}$. Die freie Aktivierungsenergie beträgt bei der Koaleszenztemperatur (-128 °C) $\Delta G^\ddagger_c = 28,5 \text{ kJ/mol}$. Axiale und äquatoriale Konformationen weisen bei -140 °C gleiche Populationen auf /580/.

1-Phenyl-3-carbethoxy-arsenan-4-on resultiert nach GALLAGHER und MANN /581/ bei Behandlung von Bis(2-carbethoxyethyl)-phenylarsin mit Natriummetholat in siedendem Benzol. Durch saure Hydrolyse wird nach Gl. (226) die Carbethoxygruppe abgespalten und 1-Phenyl-arsenan-4-on erhalten. Über eine Cycloaddition von Phenylarsin an 2-Methyl-hexadien-1, 4-3-on zu 1-Phenyl-2, 5-dimethyl-

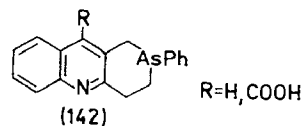
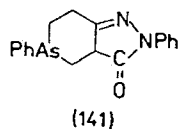


arsenan-4-on nach Gl. (227) berichten AZERBAEV und Mitarbeiter /582, 582a/. Die Reaktion versagt jedoch, wenn β -disubstituierte oder β -arylierte Divinylketone eingesetzt werden, obgleich diese mit Anilin oder Phenylphosphin Sechsringe ergeben /234/.



1-Phenyl-arsenan-4-on wird durch Methyliodid in das Methoiidid überführt. Erfolgt die Quartärnisierung in methanolischer Lösung, dann resultiert das Arsenanium-dimethylketal /581/.

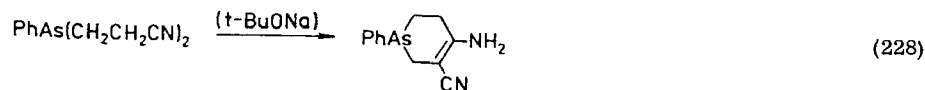
Heterocyclisch anellierte Arsenane (141) und (142) bilden sich durch Kondensationsreaktionen von Phenylhydrazin mit 1-Phenyl-3-carbethoxyarsenan-4-on bzw. von o-Aminobenzaldehyd oder Isatin mit 1-Phenylarsenan-4-on (vgl. Tabelle 5) /581/.



Das Methoiidid des 1-Phenyl-2, 5-dimethyl-arsenan-4-ons zeigt wachstumsregulatorische Eigenschaften /582b/.

Tetrahydroarsenine

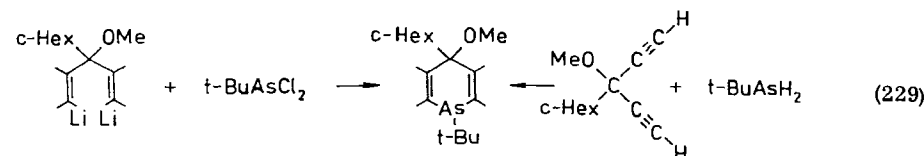
4-Amino-3-cyano-1-phenyl-1, 2, 5, 6-tetrahydroarsenin läßt sich gemäß Gl. (228) durch Erhitzen von Bis(2-cyanoethyl)phenylarsin mit Natrium-t-butylat in Benzol darstellen /233/.



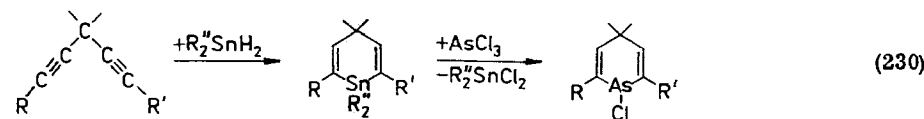
1, 4-Dihydroarsenine

Zur Synthese der 1, 4-Dihydroarsenine sind verschiedene Methoden beschrieben. 1-t-Butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1, 4-dihydroarsenin erhielten MÄRKEL und

Mitarb. /583/ durch Umsetzung von t-Butyldichlorarsin mit dem aus 4-Cyclohexyl-1, 1-dibutyl-4-methoxy-1, 4-dihydrostannabenzol und Lithiumbutyl präparierten Dilithiumsalz des 3-Cyclohexyl-3-methoxy-pentadiens-1, 4 sowie durch direkte radikalische oder basenkatalysierte Cycloaddition primärer Arsine an 3-Alkoxy-pentadiene-1, 4 [Gl. (229)].



1-Chlor-1, 4-dihydroarsenine resultieren nach Gl. (230) bei Einwirkung von AsCl_3 auf 1, 4-Dihydrostannabenzole, die durch Addition von Dibutylzinnhydrid an entsprechend substituierte Pentadiene-1, 4 zugänglich sind /584-587/.



Während 1-Chlor-4-alkoxy-4-diethoxymethyl-1, 4-dihydroarsenine /585, 586/ und 1-Chlor-4-alkoxy-1, 4-dihydroarsenin-4-carbonsäureester /587/ beständige Verbindungen sind, die sich durch Thermolyse bzw. Behandlung mit R_3SnH in Arsenine überführen lassen, gehen 1-Chlor-4-organo-4-alkoxy-1, 4-dihydroarsenine /584/ und 1-Chlor-1, 4-dihydroarsenine /588/ schon unter den Darstellungsbedingungen 1, 4-Eliminierungen zu Arseninen ein.

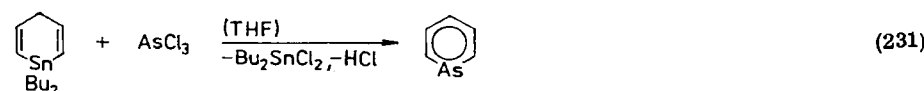
1-Alkyl-1, 4-dihydroarsenin-4-one sind durch As-Alkylierung von 4-Hydroxyarsenin (Arsaphenol) erhältlich (vgl. Arsenine, Reaktionsverhalten) /589, 589a/.

Arsenine (Arsabenzole)

Besonderes Interesse beanspruchten in den letzten Jahren die Synthesen der Arsenine, da in diesen dreibindiges Arsen der Koordinationszahl zwei enthaltenen Heterocyclen ein cyclisch konjugiertes 6π -Elektronensystem vorliegt und die „klassische Doppelbindungsregel“ durchbrochen wird.

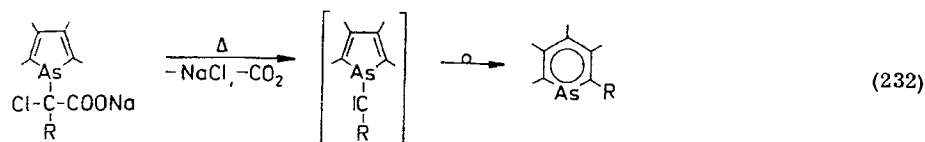
Synthesen

Die Darstellung von Arsenin (Arsabenzol) aus 1, 1-Dibutyl-1, 4-dihydrostannabenzol und AsCl_3 nach Gl. (231) berichtet ASHE /588/. Die Substanz stellt eine sehr luftempfindliche, zwiebelartig riechende Flüssigkeit dar, die sich bei kurzem Kontakt mit Luft leuchtend rot färbt. Synthesen substituierter Arsabenzole beschreiben MÄRKEL et al. /514a, 524, 584-587, 590, 591/ sowie ASHE /592, 593/.



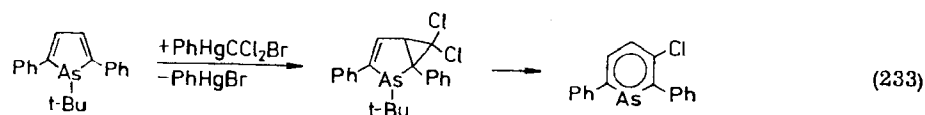
Sie wenden Ringerweiterungsreaktionen geeigneter Arsole bzw. Substitutions-Eliminierungs-Reaktionen an Dihydrostannabenzolen an. „Klassische aromatische“ Substitutionen am Arseninsystem sind bisher nicht bekannt. Versuche zur Darstellung der Arsenine aus AsH_3 und Pyryliumsalzen in Analogie zu entsprechenden Phosphorin-Synthesen /594/ erbrachten nicht die erwarteten Ergebnisse /595/.

2, 3, 6-Triaryl- und höhersubstituierte Arsenine entstehen durch intramolekulare 1,2-Carbeneinschiebung bei der Thermolyse von Arsolyl-1-phenylchloracetaten gemäß Gl. (232) /524/. Ganz analog lassen sich 2-Chlor- und 2-unsubstituierte



Arsenine durch Thermolyse von Arsolyldichloracetaten bzw. -monochloracetaten gewinnen. Mit 2, 3, 4, 5-Tetraphenylarsolyl-1-monochloracetat verläuft die Reaktion allerdings nicht in diesem Sinne, sondern es bildet sich das 1,1'-Diarsol /590/.

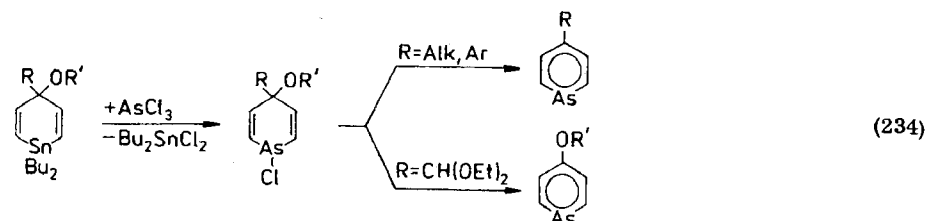
2, 3-Carbeneinschiebung in Arsole ermöglicht die Synthese von 3-Chlorarseninen. 1-t-Butyl-2, 5-diphenylarsol setzt sich in siedendem Benzol nach Gl. (233) mit $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ um. PhHgBr kann nach wenigen Minuten quantitativ isoliert werden. Chromatographische Aufarbeitung liefert 3-Chlor-2, 6-diphenylarsenin in Form



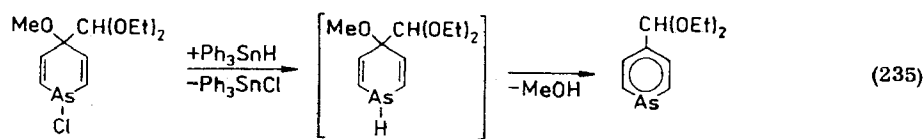
gelblicher Nadeln. Das intermediäre 2-t-Butyl-2-arsabicyclo[3.1.0]hex-3-en läßt sich im rohen Reaktionsgemisch ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen, zerfällt aber schon bei der Chromatographie an Al_2O_3 oder schwachem Erwärmen zum 3-Chlorarsenin. Mit 2, 5-Diphenylarsol gelingt eine analoge Reaktion nicht, da es sich mit Dichlorcarben zu 1-Dichlormethyl-2, 5-diphenylarsol umsetzt. Das mit 1, 2, 5-Triphenylarsol erhältliche Chlorcarbenaddukt (130) liefert bei der Thermolyse kein Arsenin, offenbar wegen der schlechten Abgangseigenschaften der Phenylgruppe /514a/.

Ein anderer Weg zu 4-substituierten /584-587, 591, 593/, 2-substituierten /592/ sowie 2, 6-disubstituierten /592/ Arseninen besteht in der Umsetzung von AsCl_3 mit entsprechend substituierten 1, 4-Dihydrostannabenzolen zu 1, 4-Dihydroarseninen, der sich eine Thermolyse bzw. partielle Reduktion und Alkoholeliminierung anschließen. So resultiert bei dreistündigem Erhitzen von 4-Acetoxy-1, 1-dibutyl-1, 4-dihydrostannabenzol mit AsCl_3 in THF ein Gemisch aus 4-Acetoxy-1-chlor-1, 4-dihydroarsenin und 4-Acetoxyarsenin. Letzteres gibt nach Hydrolyse mit methanolischer Natronlauge und Freisetzung mit Säure das stark phenolartig riechende, sublimierbare 4-Hydroxyarsenin (Schmp. 102-105°C), das im Gegensatz zu dem N-analogen γ -Pyridon keine Keto-Enol-Tautomerie zeigt /591/. 4-Hydroxy-1, 4-dihydrostannabenzole setzen sich mit AsI_3 im Sinne von Gl. (234) zu 4-Organoarseninen um, während mit AsCl_3 2, 5-Dihydro-1, 2-oxarsole (50)

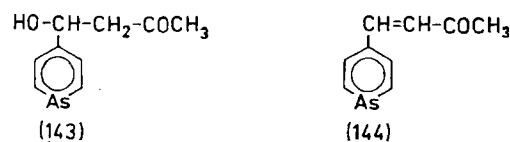
resultieren [vgl. Gl. (92)]. Letztere lagern sich beim Erhitzen auf 200-250°C unter Stickstoff in die entsprechenden 4-Organoarsenine um /235/. Während bei der thermischen Behandlung der 4-Alkyl(bzw. aryl)-4-alkoxy-1-chlor-1, 4-dihydroarsenine die Alkoxygruppe als Abgangsgruppe fungiert und gemäß Gl. (234) 4-Alkyl- bzw. 4-Arylarsenine entstehen /584/, wird von 4-Alkoxy-1-chlor-4-(diethoxymethyl)-1, 4-dihydroarseninen der Diethoxymethylrest abgespalten, so daß 4-Alkoxyarsenine resultieren /585/.



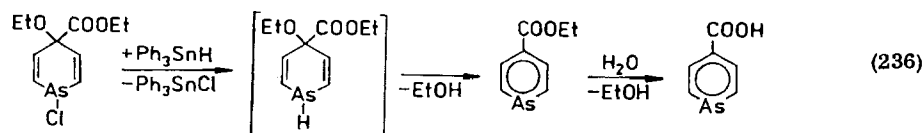
Durch Reduktion mit Zinnhydriden R_3SnH gelingt es, entsprechend Gl. (235) die Abgangsgruppen auszutauschen und das Diethylacetal des Arsabenzaldehyds darzustellen. Dieses hydrolysiert leicht zu Arsenin-4-carbaldehyd (Arsabenzaldehyd),



der sich durch Vakuumdestillation in reiner Form als schwach gelbes, unter Stickstoff beständiges und intensiv nach Benzaldehyd riechendes Öl isolieren läßt. Mit Aceton geht er in Abhängigkeit von der Basizität der Katalysatoren normale Aldoladdition bzw. Aldolkondensation zu (143) bzw. (144) ein /586/.



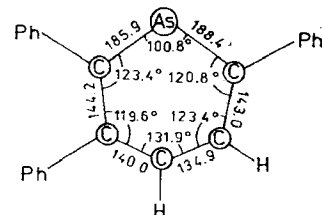
Arsenin-4-carbonsäureethylester (Arsabenzoesäureester) wird in Analogie zu Arsabenzaldehyd durch Reduktion von 1-Chlor-4-ethoxy-1, 4-dihydroarsenin-4-carbonsäureethylester mit Triphenylzinnhydrid nach Gl. (236) dargestellt. Durch Hochvakuumdestillation läßt sich das schwach gelbliche, fruchtartig wie Benzoesäureester riechende Öl von Ph_3SnCl abtrennen /587/. Hydrolyse mit wäbrig-methanolischer Natronlauge und Ansäuern mit HCl setzt daraus die Arsabenzoesäure frei, die nach Vakuumsublimation in Form gelblicher Nadeln



vom Schmp. 158–159°C vorliegt. Die scheinbare Dissoziationskonstante pK^*_{MCS} der Säure im System Methylcellosolve/H₂O (80:20–Gew. %) wurde mit den pK^*_{MCS} -Werten einiger substituierter Benzoesäuren und der Pyridin-4-carbonsäure verglichen /596/.

Strukturuntersuchungen

Die angeführten Arsenine sind durch UV-, IR-, ¹H-NMR- und massenspektrometrische Daten charakterisiert und in ihrer Struktur bestätigt /515, 524, 584–590, 595–597/. Hervorzuheben ist die starke Tieffeldverschiebung der Ringprotonen (δ_{CH} etwa 7,5–10 ppm) durch den Ringstromeffekt. Der Anisotropieeffekt des Heteroatoms verstärkt noch diese Tendenz, insbesondere bei den α -ständigen Protonen, die dadurch auch innerhalb der Reihe der Element^{VB}benzole mit zunehmender Ordnungszahl von E^{VB} am stärksten nach tiefem Feld verschoben werden /597/. Weiterhin ist die Ähnlichkeit der massenspektrometrischen Zerfallswege mit denen entsprechender Benzolverbindungen zu betonen. Es werden stets intensive Molekülionenpeaks, oft sogar als Basispeaks, gefunden. Die Struktur von Arsenin wurde mittels Elektronenbeugung untersucht /598/. Röntgenstrukturanalyse von 2,3,6-Triphenylarsenin (145) belegt, daß der Ring planar und die durchschnitt-



(145)

liche As-C-Bindungslänge kleiner als die Summe der Kovalenzradien einer einfachen As-C-Bindung ist /599, 599a/.

Aus den He(I)-PE-Spektren von Arsenin wurde die Orbitalsequenz abgeleitet /600/. Korrelation mit den entsprechenden Orbitalen des Pyridins, Phosphorins, Stibabenzols und Bismabenzols (Bild 4) zeigt eine Inversion von $a_2(\pi)$ - und $b_1(\pi)$ -Orbitalen zwischen Pyridin und seinen höheren Homologen. Die durch erweiterte CNDO/2- /602/ bzw. ab initio-Berechnungen /603/ ermittelten Orbitalenergien korrelieren gut mit den gemessenen Ionisierungspotentialen. Ein experimenteller Beweis für die Orbitalsequenzumkehr wurde durch Vergleich der $b_1(\pi)$ -Ionisierungspotentiale mit den HOMO-Ionisierungspotentialen der entsprechenden Dibenzoheterocyclen erbracht (s. Dibenz[b, e]arsenine). Ausgehend von der stärkeren Winkelabhängigkeit der PE-Bandenintensitäten bei höherer Anregungsenergie sprechen schließlich die relativen Intensitätsänderungen der ersten drei Banden der He(II)-PE-Spektren von Phosphorin und Arsenin, verglichen mit den relativen Intensitäten der entsprechenden He(I)-PE-Banden, für die Orbitalreihenfolge $b_1(\pi)$, $a_2(\pi)$, $a_1(n)$ /603a/.

Die Dipolmomente von Arsenin und 4-Methylarsenin betragen 1,02 bzw. 1,50 ($\pm 0,2$) Debye /593, 604/. Aus der Vergrößerung des Dipolmoments durch Einführung der Methylgruppe wird geschlossen, daß das negative Ende des Dipols zum Heteroatom zeigt. Der Hauptbeitrag wird in Anlehnung an das berechnete Ladungsverteilungsdiagramm des Arsenins (Bild 5) /602/ auf die Differenz

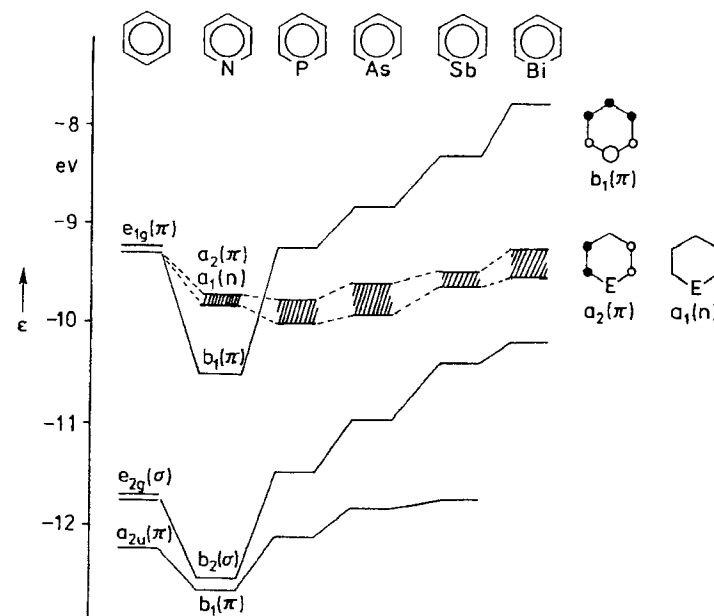


Bild 4. Orbitalionisierungsenergien von Pyridin, Phosphorin, Arsenin, Stibabenzol /600/ und Bismabenzol /601/

zwischen der negativen Ladung am α -C-Atom und der positiven Ladung am β -C-Atom zurückgeführt /593/.

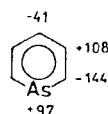
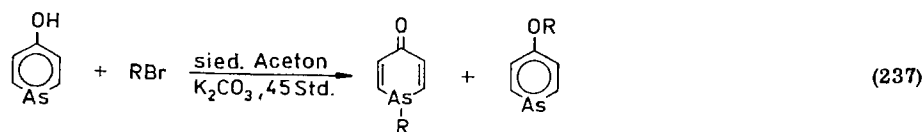


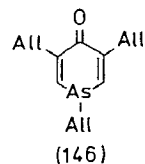
Bild 5
Gesamtladungsverteilungsdiagramm von Arsenin
in $10^{-3}e$

Reaktionsverhalten

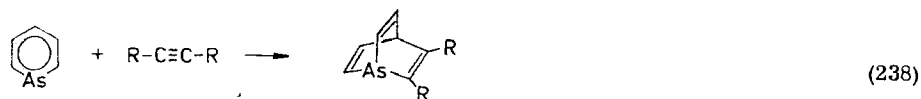
Kernsubstitutionsreaktionen der Arsenine unter Erhalt des aromatischen Systems sind bislang nicht bekannt. Während Alkyljodide sowie auch Bromessigsäuremethylester 4-Hydroxyarsenin ausschließlich am Arsenatom angreifen, erfolgt mit Alkylbromiden nach Gl. (237) sowohl As- als auch O-Alkylierung /589/. Eine



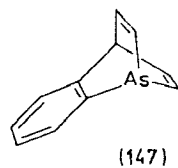
Ausnahme stellt Allylbromid dar, da 1-Allyl-1,4-dihydroarsenin-4-one unter den Reaktionsbedingungen sehr rasch Hetero-COPE-Umlagerungen, gefolgt von weiterer As-Allylierung zu (146) eingehen /589a/. Aliphatische Säurechloride setzen sich mit 4-Hydroxyarsenin ausschließlich zu 4-Acyloxyarseninen um /589/.



Arsenine zeigen mit Ausnahme des sterisch behinderten Pentaphenylarsenins in noch ausgeprägterem Maße als die Phosphorine die für schwach aromatische Systeme typische Dienreaktivität. Mit Hexafluorbutin-2, Acetylendicarbonsäureestern und Dicyanacetylen entstehen gemäß Gl. (238) 1-Arsabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene (Arsabarrelene) /584, 605, 606/.



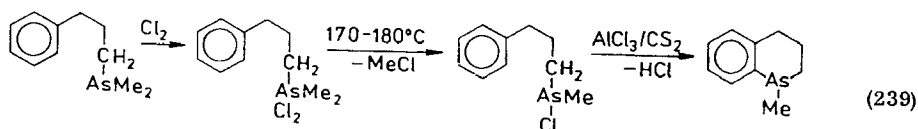
Mit Dehydrobenzol werden 1,4-Dihydro-1,4-etheno-arsinoline (147) gebildet. Die normalerweise sehr reaktiven olefinischen Dienophile wie Maleinsäureanhydrid u. a. setzen sich nicht um. Da auch Reaktionen mit nichtaktivierten Ace-



tylenen möglich sind, handelt es sich hier wahrscheinlich nicht um Synchronreaktionen, sondern um Mehrstufenprozesse über diradikalische Zwischenstufen /606/. Im Gegensatz zu Phosphorinen sind Arsenine nicht zur Bildung stabiler 1-substituierter Arsenin-anionen befähigt /596/.

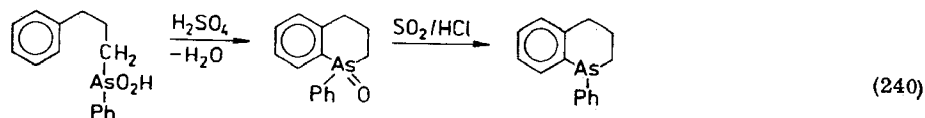
1,2,3,4-Tetrahydro-benz[b]arsenine (1,2,3,4-Tetrahydro-arsinoline)

1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-arsinolin wurde von BURROWS und TURNER /607/ durch Cyclisierung von 3-(Methyl-chlorarsino)propylbenzol unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen ($\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$) gemäß Gl. (239) dargestellt. Das Chlorarsin gewannen sie durch Oxydation von 3-(Dimethylarsino)propylbenzol mit Chlor und

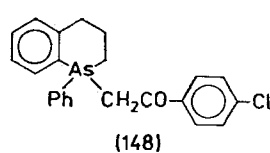


nachfolgende pyrolytische Methylchlorid-Abspaltung.

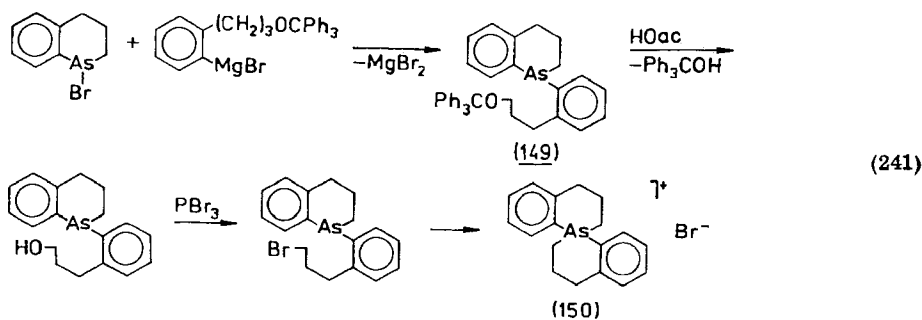
1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-arsinolin läßt sich durch Cyclisierung von Phenyl-(3-phenylpropyl)arsinsäure, die durch MEYER-Reaktion von 3-Brompropylbenzol mit PhAsCl_2 und NaOH erhältlich ist, und anschließende Reduktion mit SO_2/HCl nach Gl. (240) synthetisieren /539/.



Tetrahydro-arsinoline werden durch Halogene zu den Dihalogeniden oxydiert /539, 608/. Thermolyse von 1-Methyl-1,1-dichlor-1,2,3,4-tetrahydro- λ^5 -arsinolin liefert unter Abspaltung von Methylchlorid das synthetisch interessante 1-Chlor-tetrahydro-arsinolin /608/, das sich mit PhMgBr in guter Ausbeute (75 %) zum 5-Phenylderivat umsetzt /539/. Eine Dehydrohalogenierung zu 3,4-Dihydro-arsinolin durch Behandlung mit Diethylanilin gelingt nicht /608/. Alkylhalogenide alkylieren Tetrahydro-arsinoline zu den entsprechenden Arsoniumsalzen /539, 609/. Versuche zur Trennung des asymmetrischen Arsoniumions (148) in die optischen Antipoden erbrachten nicht die erwünschten Resultate.

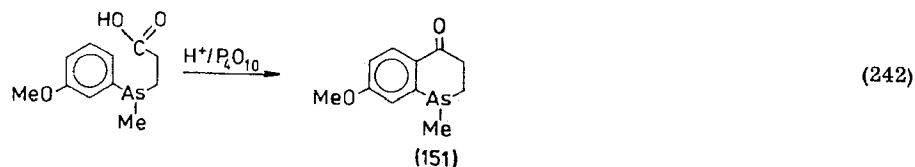


Die Synthese von 1,1', 2,2', 3,4-Hexahydro-1'H-spiro[arsinolin-1,2'-isoarsindolium]bromid (133) aus 1-Methyl-tetrahydro-arsinolin und Xylylendibromid wurde bereits bei den Isoarsindolen erfaßt /539/. Die Darstellung des 1,1'-Spirobi[arsinolinium]kations (150) wurde von MANN et al. /610/ durch die Reaktionsfolge gemäß Gl. (241) erreicht: 1-Methyltetrahydro-arsinolin wird in das Dibromid überführt und dieses thermisch zum 1-Bromderivat abgebaut. Die Umsetzung mit dem aus 3-(o-Bromphenyl)propyl-triphenylmethyl-ether bereiteten GRIGNARD-Reagens führt zu (149). Etherspaltung in siedender Essigsäure und Behandlung des rohen Alkohols mit PBr_3 bei 0°C gibt das reaktive 3-Brompropylderivat, das spontan zu dem Spiroarsoniumsalz (150) cyclisiert.



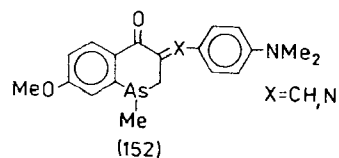
Eine Trennung der optischen Isomeren gelang durch fraktionierte Kristallisation der (-)-Menthylacetate.

3-[(m-Methoxyphenyl)methylarsino]propionsäure, dargestellt durch Addition von m-Methoxyphenyl-methylarsin an Acrylnitril und alkalische Hydrolyse des Addukts, cyclisiert beim sauer katalysierten Erhitzen in Gegenwart von P_4O_{10} gemäß Gl. (242) zu 7-Methoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-arsinolin-4-on (151) /611/. Die Position der Methoxygruppe (p-Cyclisierung) wird aus den IR-Daten von (151)

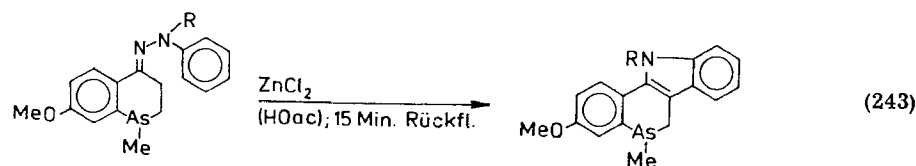


abgeleitet. Mit 3-Diphenylarsinopropionsäure oder dessen Säurechlorid /612/ und ebenso mit 3-(Phenyl-methylarsino)propionsäure /611/ kann ein Ringschluß nicht erreicht werden. Die Aktivierung des Aromaten durch die Methoxygruppe erweist sich hier also als reaktionsentscheidend.

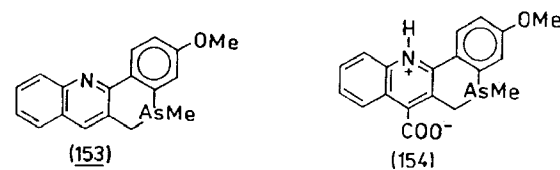
(151) zeigt die Eigenschaften eines tertiären Arsins und die eines Ketons. Es bildet mit Methyljodid bzw. Methyltosylat Arsoniumsalze, mit Semicarbazid und Hydrazinen Semicarbazone bzw. Hydrazone. Die der Keto-Funktion benachbarte CH_2 -Gruppe kondensiert im alkalischen Medium mit p-Dimethylaminobenzaldehyd bzw. mit p-Nitrosodimethylanilin zu (152) /611/. Beim Erhitzen der Phenyl-



hydrazone von (151) in Essigsäure/ $ZnCl_2$ entstehen in einer FISCHER-Reaktion nach Gl. (243) Derivate des 5,6-Dihydro-3-methoxy-5-methyl-11H-arsinolino-[4,3-b]indols /613/.



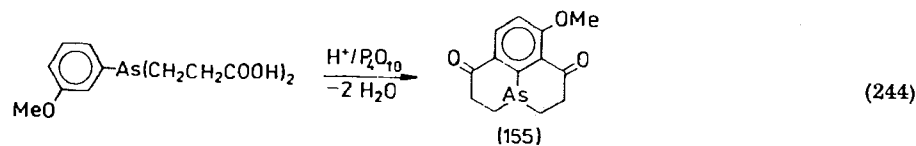
Kondensation von (151) mit o-Aminobenzaldehyd (FRIEDLÄNDER-Reaktion) bzw. Isatin (PFITZINGER-Reaktion) in alkalischem Medium führt zu den 3-Methoxy-5-methyl-5,6-dihydro-arsinolino[4,3-b]chinolin-Derivaten (153) und (154). Durch HCl wird (153) am Stickstoff protoniert, während mit Methyljodid Quartärnisierung am Arsen erfolgt. (154) liegt, wie der hohe Zersetzungspunkt ($220^\circ C$) und das IR-Spektrum (NH^+ 2040 cm^{-1} , COO^- 1603 und 1626 cm^{-1}) zeigen, in einer Betainstruktur vor /613/.



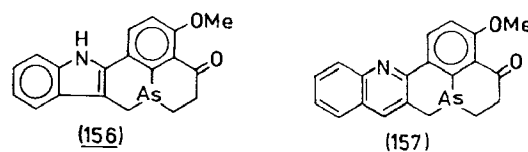
Polycyclische Arsinoline mit As-Brückenkopf

2,3,4,5,6,7-Hexahydro-1H-arsenino[1,2,3-ij]arsinoline
(2,3,5,6-Tetrahydro-1H,7H-benz[ij]arsinolinizine)

Der bisher einzige bekannte Vertreter dieses As-Brückenkopf-Ringsystems, das 8-Methoxy-1,7-dioxo-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-arsenino[3,2,1-ij]arsinolin (155), wurde in 11%iger Ausbeute bei 15minütigem Kochen von Di(2-carboxyethyl)-m-methoxyphenylarsin in Toluol mit P_4O_{10} und saurer Katalyse nach Gl. (244)

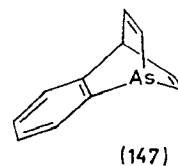


gewonnen. (155) gibt mit Hydrazinen und Hydroxylamin die für Ketone typischen Reaktionen /611/. Das Bis-phenylhydrazon geht beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ in Essigsäure FISCHER-Indolisierung zu (156) ein. Mit o-Aminobenzaldehyd setzt sich (155) in Gegenwart katalytischer Mengen NaOH bei Raumtemperatur zu (157) um. Eine Umsetzung von (155) mit Methyljodid konnte nicht erreicht werden /613/.



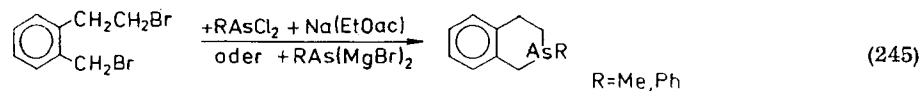
1,4-Dihydro-1,4-etheno-arsinoline

1,4-Dihydro-1,4-etheno-arsinoline (147) werden in guten Ausbeuten durch Cycloaddition von Arseninen an Dehydrobenzol gebildet /606/.

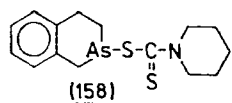


1, 2, 3, 4-Tetrahydro-benz[c]arsenine (1, 2, 3, 4-Tetrahydro-isoarsinoline)

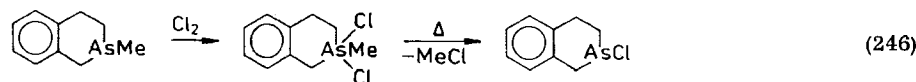
Tetrahydro-isoarsinoline lassen sich durch Erhitzen von o-(2-Bromethyl)benzylbromid, Organodichlorarsinen und Natrium in Gegenwart von Essigester /614/ oder in besseren Ausbeuten durch Einwirkung von digrignardierten bzw. dilithiierten Organoarsinen auf o-(2-Bromethyl)benzylbromid nach Gl. (245) synthetisieren /118, 609/.



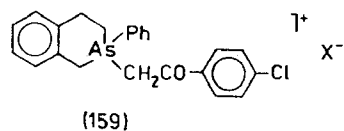
Siedende Iod- oder Bromwasserstoffsäure überführen 2-Phenyl-tetrahydro-isoarsinolin in die 2-Halogenderivate, die durch Umsetzung mit Piperidin-N-pentamethylendithiocarbamat zu dem kristallinen Dithiocarbamat (158) charakterisiert wurden /118, 539/.



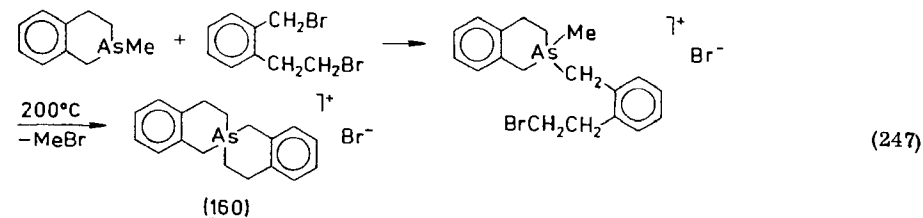
Methyliodid reagiert mit Tetrahydro-isoarsinolin zu den entsprechenden As-quartären Methiodiden /614/, konzentrierte HNO_3 liefert die Hydroxynitrate /118, 614/. Chlor oder Brom oxydieren Tetrahydro-isoarsinoline unter Bildung der heterocyclischen Dichlorarsorane. 2-Methyl-2,2-dichlor-tetrahydro-isoarsinolin verliert beim Erhitzen im Vakuum gemäß Gl. (246) Methylchlorid und liefert 2-Chlor-tetrahydro-isoarsinolin vom Kp. $157^\circ\text{C}/14$ Torr /614/.



Weitere HCl-Abspaltung zu Dihydro-isoarsinolin gelang nicht. 2-(p-Chlorphenacyl)-2-phenyl-tetrahydro-isoarsinolinium-bromid (159), dargestellt aus 2-Phenyl-tetrahydro-isoarsinolin und p-Chlorphenacylbromid, besitzt ein asymmetrisches quartäres Arsenatom. HOLLIMAN und MANN /615, 616/ konnten das Arsoniumsalz durch fraktionierte Kristallisation der (+)- bzw. (-)-3-Brom-8-campfersulfonate in die konfigurativen stabilen optischen Antipoden zer-

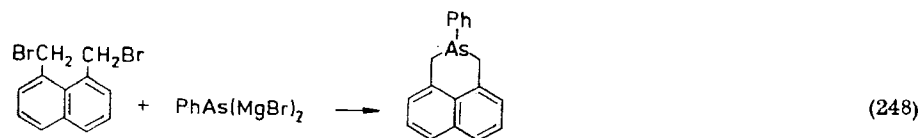


legen. Analog erfolgte die Trennung der optischen Antipoden des 2,2'-Spiro[tetrahydro-isoarsinolinium]kations (160), das gemäß Gl. (247) durch thermolytische Behandlung des aus 2-Methyl-tetrahydro-isoarsinolin und o-(2-Bromethyl)benzylbromid entstehenden Arsoniumsalzes erhältlich ist /617/.



2, 3-Dihydro-1H-benz[d, e]isoarsinoline

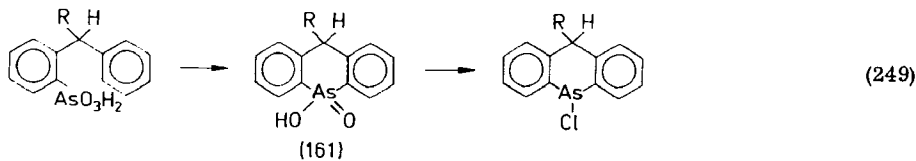
Reaktion von 1, 8-Bis(brommethyl)naphthalin mit Phenylarsin-bis(magnesiumbromid) liefert nach Gl. (248) 2-Phenyl-2,3-dihydro-1H-benz[d, e]isoarsinolin. Die Verbindung wird durch Methyliodid in das Methiodid, durch Kaliumtetrachlorpalladit in den Komplex $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{As})_2\text{PdCl}_2$ überführt. In siedender Iod-



wasserstoffsäure wird die Phenylgruppe gegen Iod ausgetauscht. Das resultierende Iodarsin ist zur Darstellung anderer Alkyl- oder Arylderivate durch Umsetzung mit GRIGNARD- oder lithiumorganischen Verbindungen geeignet /118/.

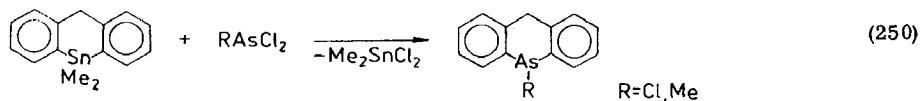
5,10-Dihydrodibenz[b, e]arsenine (5,10-Dihydroarsanthracene, 5,10-Dihydro-acridarsine)

Die Umsetzung von diazotiertem o-Benzylanilin mit Natriumarsenit im Sinne einer BART-Reaktion führt zu o-Benzylphenylarsonsäure, die beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure zu 5-Hydroxy-dihydroarsanthracen-5-oxid („Acridarsinsäure“) (161) cyclisiert. Reduktion mit SO_2/HCl liefert nach Gl. (249) 5-Chlor-5,10-dihydroarsanthracen, das mit GRIGNARD-Reagenzien zu



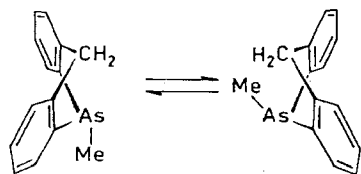
5-Organoderivaten reagiert. Zur direkten Darstellung der 5-Organoderivate setzt man in die BART-Reaktion Arsinoxide/ NaOH ein /618, 619/.

In 10-Stellung substituierte Dihydroarsanthracene werden durch Einsatz entsprechend substituierter 2-Aminodiphenylmethane gewonnen /620-622/.



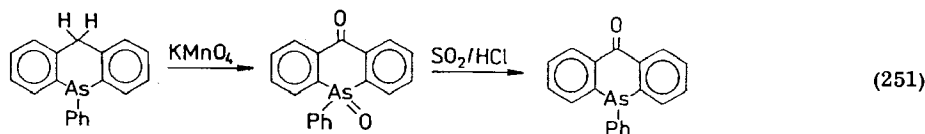
Eine Dihydroarsanthracensynthese über Verdrängung von >SnR_2 durch $\text{>AsR}'$ gemäß Gl. (250) beschreiben JUTZI u. a. /623, 624, 624a/. Die ^1H -NMR-Daten der Verbindungen lassen sich durch das Vorliegen nur eines Konformeren oder durch ein Konformerengleichgewicht [Schema (F)] der beiden schmetterlingsartig

Schema F

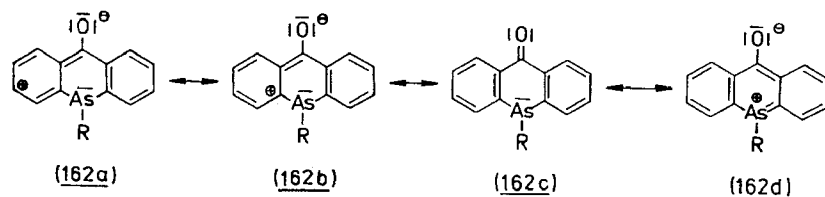


gebauten Formen interpretieren /624/. Das Arsenatom ist dabei konfiguratativ stabil, wie die Auftrennung der optisch aktiven Formen des 5-(p-Carboxyphenyl)-3-methyl-5,10-dihydroarsanthracens durch MISLOW und Mitarbeiter /619/ demonstriert.

5-Phenyl-5,10-dihydroarsanthracen wird durch eine wäßrige KMnO_4 -Lösung zu 5-Phenyl-5-oxo-5,10-dihydroarsanthracen-10-on oxydiert. Dieses läßt sich nach Gl. (251) mit SO_2/HCl zu 5-Phenyl-5,10-dihydroarsanthracen („5-Phenylacridarson“) reduzieren /625/. Die geringe Reaktivität der Carbonylgruppe gegenüber

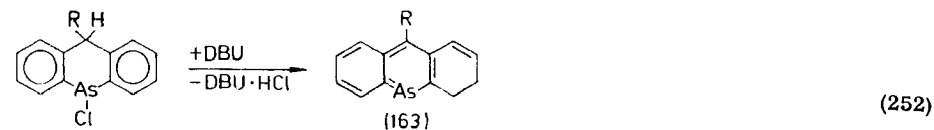


Nucleophilen bzw. des Arsens gegenüber elektrophilen Reagenzien und Oxydationsmitteln ist durch das Zusammenspiel mesomerer und induktiver Effekte zu erklären. Vier ausgewählte charakteristische Grenzstrukturen (162a-d) sollen die Delokalisation der positiven Partialladung des Carbonyl-C-Atoms auf die Benzolringe (162a, b) und in geringerem Maße auf das Arsenatom (162d) veranschaulichen. (Über Wechselwirkungen der As-R-Einheiten mit benachbarten π -Elektronen (162d) vgl. die Diskussion über die Elektronenstruktur der Arsole.)

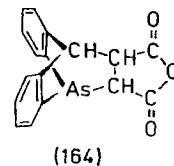


Dibenz[b,e]arsenine (Arsanthracene, Acridarsine)

Die Synthese von Arsanthracen (163) ($\text{R} = \text{H}$), der ersten bekannten As-aromatischen Verbindung, wurde 1969 unabhängig voneinander von JUTZI und DEUCHERT /623/ sowie von VERMEER und BICKELHAUPT /626/ beschrieben. Die gelbe, wenig stabile und nur in Lösung untersuchte Substanz entsteht durch



Dehydrohalogenierung von 5-Chlor-5,10-dihydroarsanthracen mit Triethylamin oder besser mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0.]undecen-5 (DBU) entsprechend Gl. (252). Der Nachweis erfolgte durch Vergleich der UV-Spektren mit denen des Anthracens und des Dibenzo[b,e]phosphorins /623, 626/ sowie durch Isolierung und Charakterisierung des Maleinsäureaddukts (164) /623/.



10-Substituierte Arsanthracene lassen sich in analoger Weise darstellen /622, 627, 628/. Die Reaktionen sind von zweiter Ordnung /628/. Die 10-Methyl- und Ethyl- /627/ sowie die 10-Chlor-, 10-Methoxy- und 10-Bromderivate /628/ sind wie die Stammverbindung instabil. Das 10-Bromarsanthracen zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb einer Minute und muß bei -60°C erzeugt werden. Die anderen Verbindungen zersetzen sich beim längeren Stehen in Lösung oder bei Entfernung des Lösungsmittels. Ihr Nachweis erfolgte UV-spektroskopisch oder über die DIELS-ALDER-Addukte. Dagegen läßt sich 10-Phenylarsanthracen in Form luftempfindlicher, orangeroter Kristalle isolieren /622/. Die vergleichsweise hohe Stabilität scheint dabei eher auf sterische als auf elektronische Einflüsse zurückzugehen /628/.

Die im Vergleich zu den Arseninen geringere Stabilität und Bildungstendenz der Arsanthracene (bei 1-Chlor-dihydroarseninen häufig spontane 1,4-Eliminierung) deuten auf eine Abnahme der Mesomeriestabilisierung im dibenzokondensierten System hin, einen Effekt, der auch beim Übergang von Benzol zu Anthracen gefunden wird.

Korrelation der PE-spektroskopisch ermittelten HOMO-Ionisierungsenergien von 9-Phenylanthracen, 10-Phenylacridin und dessen Phosphor- und Arsen-Homologen mit den Ionisierungspotentialen der symmetrieverwandten $b_1(\pi)$ -MOs von Benzol, Pyridin, Phosphorin und Arsenin bzw. deren symmetrischen Tri-t-butyl-derivaten (Bild 6) beweist eindeutig die Sequenzumkehr der $b_1(\pi)$ - und $a_2(\pi)$ -MOs zwischen Pyridin und seinen höheren Homologen. Die $b_1(\pi)$ -MOs liegen bei Phosphorinen und Arseninen im Gegensatz zu Pyridinen energetisch höher als die $a_2(\pi)$ -MOs. Bei den Anthracenderivaten stellt das MO mit dem größten Beitrag am Heteroatom (b_{2g}) (165) aus Symmetriegründen stets das HOMO dar, auch beim Acridin. Erwartungsgemäß ist aber die Energiedifferenz zum nächst niedrigeren MO bei Acridin am geringsten /629/.

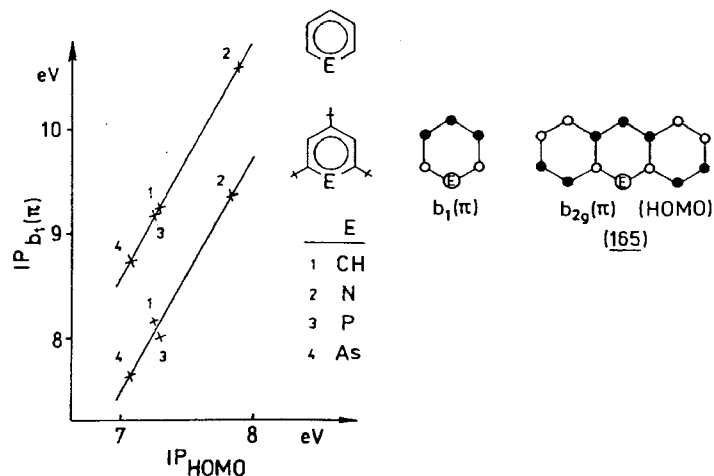
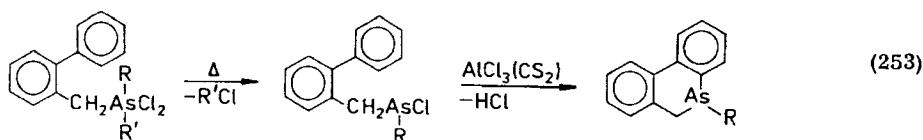


Bild 6

5, 6-Dihydro-dibenz[b, d]arsenine (5, 6-Dihydroarsanthridine)

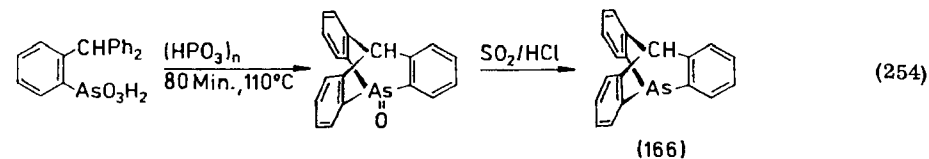
5-Methyl- und 5-Phenyl-5, 6-dihydro-arsanthridin wurden von COOKSON und MANN /630/ gemäß Gl. (253) durch Cyclisierung von o-(Organochlorarsinomethyl)-diphenyl beim Erwärmen mit $AlCl_3$ in CS_2 dargestellt. Das 5-Methylderivat isolierten sie als Methiodid.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen erfolgte durch Vakuumpyrolyse der Methyl-o-phenylbenzyl- bzw. Bis(o-phenylbenzyl)-dichlorarsorane.



5, 10-Dihydro-5, 10-o-benzolo-arsanthracene (Arsatriptycene)

Während kurzes Erhitzen (5 Minuten, $90^\circ C$) von Triphenylmethan-2-arsonsäure mit Polyphosphorsäure in 95%iger Ausbeute zu 5, 10-Dihydro-5-hydroxy-10-phenyl-arsanthracen-5-oxid /622/ führt, resultiert bei längerer Behandlung vorwiegend 5, 10-Dihydro-5, 10-o-benzolo-arsanthracen-5-oxid (69%). Durch SO_2/HCl wird letzteres zu 5, 10-Dihydro-5, 10-o-benzolo-arsanthracen (166) reduziert [Gl. (254)]. (166) lässt sich mit Methyliodid oder Benzylchlorid unter normalen Bedingungen nicht alkylieren. Erst bei 4stündigem Erhitzen mit Methyltosylat auf $180^\circ C$ oder bei Umsetzung mit Methylfluorsulfonat („magic methyl“) wird eine Methylierung erzielt. H_2O_2 oxydiert zu dem Arsinoxid /631/.



Heterocyclisch anellierte Arsenine

Eine Reihe heterocyclisch anellierter Arsenane bzw. Di- oder Tetrahydroarsenine entstehen durch Kondensation bestimmter Arsinoketone mit o-Aminobenzaldehyd (FRIEDLÄNDER-Reaktion) oder Isatin (PFITZINGER-Reaktion) bzw. durch Cyclisierung der Phenylhydrazone unter den Bedingungen der FISCHER-Indolisierung. Die Ringe sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Ihre Synthese ist bei den in der Spalte „Ausgangsarsin“ stehenden Heterocyclen beschrieben.

Das bis-o-dicarbadodecaboran-anellierte 1, 4-Dihydroarsenin (167) erhielten ZACHARKIN und ŠEMJAKIN /632/ durch Lithierung von $CH_3OCH(1, 2-CB_{10}H_{10}CH)_2$ und Umsetzung mit Methylidiiodarsin nach Gl. (255). (167) ist eine stabile, hochschmelzende kristalline Verbindung.

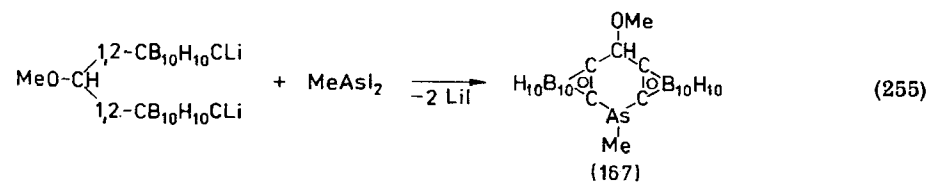


Tabelle 5. Heterocyclisch anellierte Arsenine

Ausgangsarsin	Verbindung
	2, 5-Diphenyl-4, 5, 6-7-tetrahydro-arsenino[4, 3-c]pyrazol-3(2H)-on /581/.
	2-Phenyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-arsenino[4, 3-b]chinolin(-10-carbonsäure) /581/.

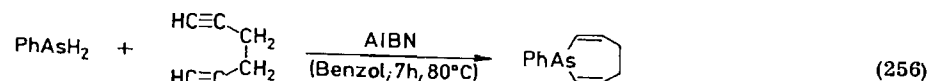
Tabelle 5 (Fortsetzung)

Ausgangsarsin	Verbindung
	5,6-Dihydro-3-methoxy-5-methyl-11-organo-11H-arsinolino[4,3-b]indol /613/.
	5,6-Dihydro-3-methoxy-5-methyl-arsinolino[4,3-b]chinolin(-7-carbonsäure) /613/.
	R=H (153) R=COOH (154)
	3-Methoxy-4-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-arsinolino[1',8a',8':1,2,3]arsenino[4,5-b]indol /613/.
	(156)
	3-Methoxy-4-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-arsinolino[1',8a',8':1,2,3]arsenino[4,5-b]chinolin /613/.
	(157)

2.9.1.3. Siebenringstrukturen

4,5-Dihydro-1H-arsepine

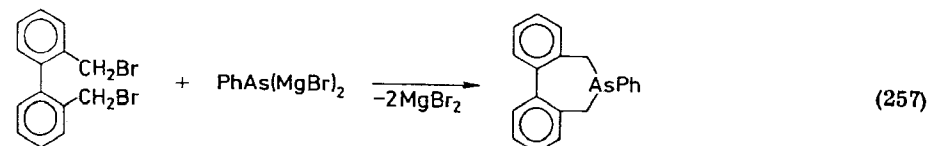
4,5-Dihydro-1-phenyl-1H-arsepine wurde von MÄRKL und DANNHARDT /633/ gemäß Gl. (256) durch cyclisierende Addition von Phenylarsin an Hexa-1,5-diin unter radikalischen Bedingungen dargestellt und durch IR-, ¹H-NMR- und Massen-



spektren strukturanalytisch untersucht. Mit Methyljodid oder Benzylbromid bilden sich die cyclischen Arsoniumsalze.

5,7-Dihydro-6H-dibenz[c,e]arsepine

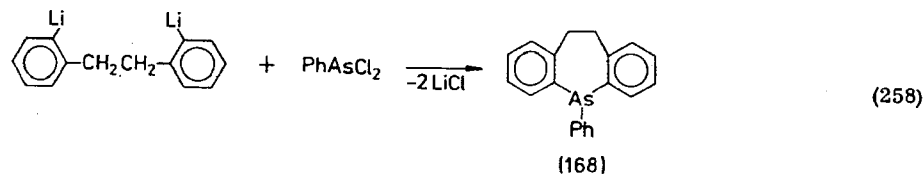
5,7-Dihydro-6-phenyl-6H-dibenz[c,e]arsepine entsteht nach Gl. (257) aus 2,2'-Bis(brommethyl)diphenyl und Phenylarsin-bis(magnesiumbromid) in Ether. MeI oder Phenacylchlorid quartärnieren die Verbindung zu den entsprechenden



Dibenzarsepiniumsalzen. Beim Erhitzen mit HI wird die Phenylgruppe durch Iod substituiert /634/.

10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]arsepine

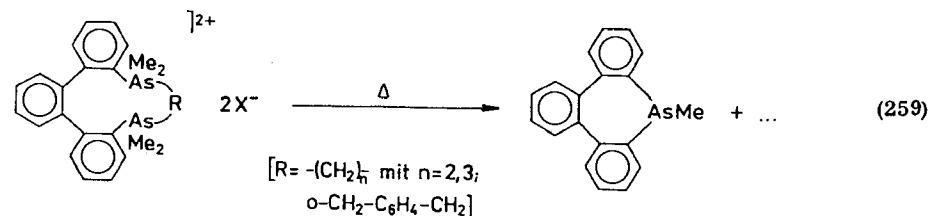
2,2'-Dilithiumdibenzyl, gewonnen aus 2,2'-Dibromdibenzyl und Lithiumbutyl, setzt sich mit Phenyldichlorarsin gemäß Gl. (258) zu 10,11-Dihydro-5-phenyl-5H-dibenz[b,f]arsepine (168) um. Die Substanz bildet eine niedriger und eine höher schmelzende Form (59°; 79 °C). (168) gibt mit Methyljodid ein Methojodid, das



bei Erhitzen (260 °C/0,01 Torr) unter Stickstoff vollständig in die Ausgangsstoffe dissoziiert. Ferner wurden das Arsinoxid und ein Palladiumkomplex (C₂₀H₁₇As)₂PdCl₂ · Dioxan beschrieben. Beim Erhitzen von (168) mit Iodwasserstoff erfolgt Abbau zu Dibenzyl und AsI₃ /635/.

9H-Tribenz[b,d,f]arsepine

9-Methyl-9H-tribenz[b,d,f]arsepine ist Pyrolyseprodukt verschiedener zehn- bis zwölfgliedriger cyclischer Diarsoniumsalze, in denen die Ph-O-C₆H₄-Ph-Gruppe enthalten ist [Gl. (259)]. Die Zersetzungstemperaturen sind von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig und liegen im Bereich 200–260 °C. Die Verbin-

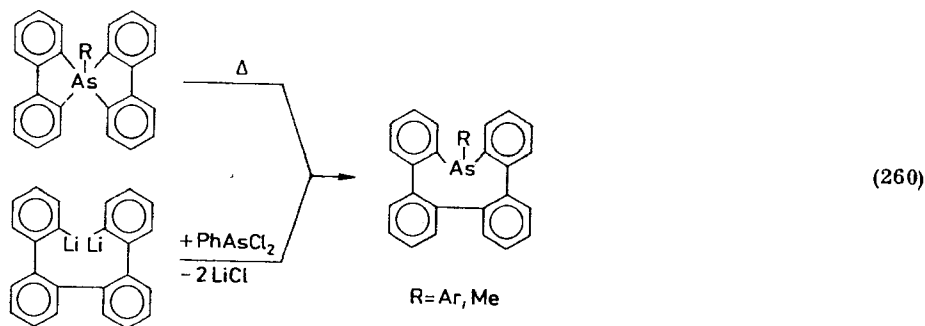


dung bildet ein wenig stabiles monohydratisiertes Methiodid und ein stabiles Methopikrat /636/.

2.9.1.4. Neunringstrukturen

17H-Tetrabenz[b, d, f, h]arsonine

17-Organ-17H-tetrabenz[b, d, f, h]arsonine resultieren gemäß Gl. (260) bei kurzzeitiger Thermolyse der 5-Organ-5,5'-spirobi[dibenzarsol]e /548, 560/. Die angewandten Temperaturen variieren mit den As-Substituenten und liegen im Bereich von 230 - 290 °C. Die Neunring-Struktur wurde durch eine Alternativsynthese ausgehend von 2,2'''-o-Quaterphenylen-dilithium und Phenylchlorarsin /560/ sowie $^1\text{H-NMR}$ - /548/ und massenspektrometrisch /558/ nachgewiesen. Das aus dem Methylderivat und Methyliodid präparierte Methiodid zeigt nur ein CH_3 -Signal /548/.

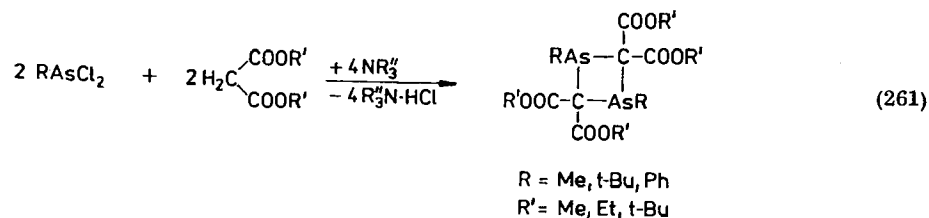


2.9.2. Ringsysteme mit zwei Arsenatomen

2.9.2.1. Vierringstrukturen

1,3-Diarsetane

Alkyl- oder Aryldichlorarsine setzen sich mit Malonsäureestern in Gegenwart von Triethylamin gemäß Gl. (261) zu 1,3-Diarsetanen um.



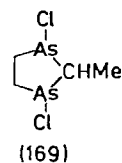
Die kristallinen Verbindungen sind thermisch bis etwa 200 °C stabil und werden an der Luft kaum verändert. Wasserfreies HI sowie Iod bauen die 1,3-Diphenylderivate

zu PhAsI_2 ab. Die Struktur der 1,3-Diarsetane ist durch Elementaranalysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen sowie IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren gesichert /637/.

2.9.2.2. Fünfringstrukturen

1,3-Diarsolane

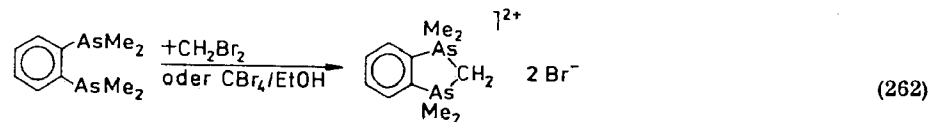
1,3-Dichlor-2-methyl-1,3-diarsolan (169) bildet sich nach SOMMER /150/ neben anderen Produkten beim Erhitzen (200 °C) eines aus Diboran und Acetylen gewonnenen Polymeren $[(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{B}_2]_n$ /638/ mit AsCl_3 im Bombenrohr. Eine Trennung



des Gemisches gelingt nur chromatographisch. Wie die Strukturzuordnung erfolgte ist unklar, da weder analytische noch spektroskopische Daten mitgeteilt werden.

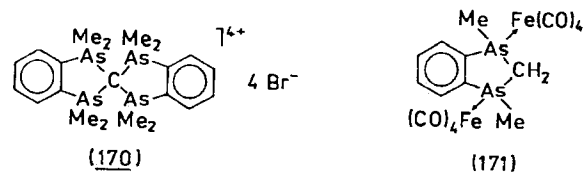
2,3-Dihydro-1H-benzo[1,3]diarsol

Nach 3stündigem Erhitzen einer Lösung von o-Phenylbis(dimethylarsin) (diars) in überschüssigem Dibrommethan scheidet sich nach Gl. (262) kristallines 1,1,3,3-Tetramethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[1,3]diarsolium-dibromid aus. Die Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von (diars) in einer Mischung aus CBr_4 und Alkohol. Es ist anzunehmen, daß der Wasserstoff aus dem Alkohol stammt



und dieser zusammen mit einem Teil des tertiären Arsins als Redoxsystem fungiert.

Setzt man o-Phenylbis(dimethylarsin) mit CBr_4 im Molverhältnis 2:1 um (3 Stunden, 100 °C), so resultiert 1,1,1',1',3,3,3',3'-Octamethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'-H-2,2'-spirobi[1,3-benzodiarsolium]tetrabromid (170) /639/.



o-Phenylbis(dimethylarsin) (diars) und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bilden nach CULLEN und HARBOURNE /640/ bei 4stündigem Erhitzen auf 130 °C oder bei

UV-Bestrahlung (6d) der Acetonlösung neben (diars)Fe(CO)₃ (Hauptprodukt) und wenig (diars)Fe₂(CO)₈ in geringer Menge (etwa 1 %) den nach chromatographischer Reinigung kristallinen Benzodiarsol-Eisencarbonylkomplex (171). Die Strukturzuordnung fußt auf IR- (CO), ¹H-NMR- und massenspektrometrischen Daten.

2.9.2.3. Sechsringstrukturen

In sechsgliedrigen Ringsystemen mit C-As-C-Bindungen können zwei Arsenatome in 1,3- oder in 1,4-Stellung angeordnet sein. 1,3-Diarsenine bzw. sich davon ableitende Heterocyclen sind bislang nicht bekannt.

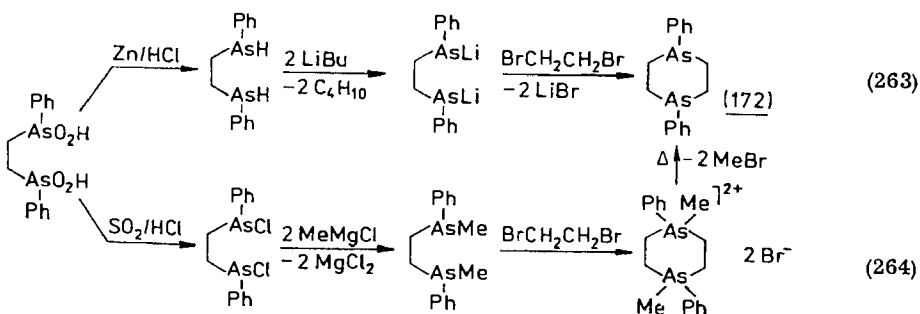
Versuche zur Darstellung von 1,3-Diarsenanen durch Kondensationsreaktionen von 1,3-Bis(phenylarsino)propan mit Aldehyden, Ketonen, Isocyanaten oder CS₂ bzw. durch Substitutionsreaktionen des dilithiierten 1,3-Bis(phenylarsino)propans mit Methylendichlorid oder Phenylisocyanatdichlorid verliefen nur unter Bildung von 1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan (vgl. Abschnitt 2.5.1.2.) im Sinne von Redoxprozessen oder Metall-Halogen-Austausch /53/.

1,4-Diarsenane

Synthesen

1,4-Diarsenane wurden ausgehend von Ethylenbis(phenylarsinsäure) auf mehreren Wegen synthetisiert. Nach Gl. (263) wird Ethylenbis(phenylarsinsäure) mittels Zn/HCl zu Ethylenbis(phenylarsin) reduziert, dieses mit LiBu metalliert und mit 1,2-Dibromethan cyclisiert /641/.

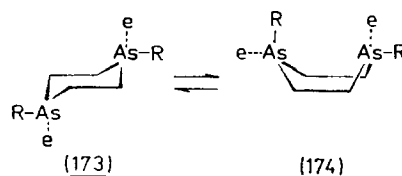
Nach einer zweiten Methode wird Ethylenbis(phenylarsinsäure) mit SO₂/HCl in Ethylenbis(phenylchlorarsin) überführt, dieses mit Methylmagnesiumiodid zu Ethylenbis(phenylmethylarsin) umgesetzt und mit 1,2-Dibromethan in allerdings recht niedrigen Ausbeuten (bis 21 %) zu 1,4-Dimethyl-1,4-diphenyl-1,4-diarsenanium-dibromid cyclisiert. Vakuumpyrolyse liefert 1,4-Diphenyl-1,4-diarsenan (172) [Gl. (264)] /237/.



Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse ist (172) zentrosymmetrisch gebaut und liegt somit in der Sesselform, wahrscheinlich mit äquatorial angeordneten Phenylgruppen vor /642/.

Reaktionsverhalten

(172) reagiert mit siedender Iodwasserstoffsäure unter Ringabbau. Dagegen ist mit siedender HBr kristallines 1,4-Dibrom-1,4-diarsenan erhältlich /150, 237/. 1,4-Dichlor-1,4-diarsenan resultiert beim Erhitzen von (172) mit AsCl₃ auf etwa 260 °C sowie neben anderen Produkten beim Erhitzen von [(C₂H₄)₃B₂]_n /638/ mit AsCl₃ auf 200 °C /150/. Die 1,4-Dihalogenderivate sind als Ausgangsmaterial zur Gewinnung verschiedener 1,4-Diarsenane geeignet. Hydrolyse von 1,4-Dichlor-1,4-diarsenan führt nach Gl. (110) zu bi- und polycyclischen As-O-Heterocyclen /150/ (vgl. Abschnitt 2.7.1.3.). 1,4-Dibrom-1,4-diarsenan reagiert mit MeMgI zu 1,4-Dimethyl-1,4-diarsenan /237/ und mit LiAlH₄ in THF ist 1,4-Diarsenan zugänglich. Alkylhalogenide alkylieren letzteres zu 1,1,4,4-Tetraalkyl-diarsenaniumdihalogeniden /641/. Versuche zur Darstellung bicyclischer Systeme durch Umsetzung von 1,4-Dimethyl- bzw. 1,4-Diphenyl-1,4-diarsenan mit 1,2-Dibromethan, 1,3-Dibrompropan oder o-Xylylendibromid ergaben nicht die erwünschten Resultate. Es wurden nur amorphe Substanzen erhalten /237/. Die Ursache hierfür dürfte allerdings nicht wie von MANN vermutet /237/ in einer konformativen Stabilität des Ringes (Sesselform), sondern in der konfigurativen Stabilität der Arsenatome (hohe Inversionsbarriere) liegen. Durch den Übergang der zentrosymmetrischen Sesselform (173) in die zur Cyclisierung notwendige Wannenform (174) wird jeweils ein Phenylrest in axiale, der andere in äquatoriale Position gedrängt. Der Ringschluß zum Bicyclus ist hier aber nur möglich, wenn beide Gruppen die äquatoriale Position einnehmen.

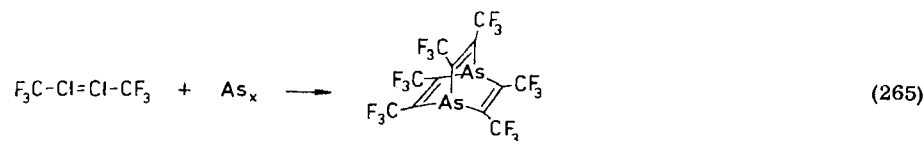


Versuche zur Synthese, Trennung und zum Nachweis der diastereomeren Formen des 1,4-Diphenyl-1,4-dimethyl-1,4-diarsenanium-dibromids waren erfolglos. Bei Umsetzung von reinem racemischen bzw. meso-Ethylenbis(methylphenylarsin) mit 1,2-Dibromethan resultierten in Ausbeuten um 10 % identische Diarsenaniumsalze (IR, ¹H-NMR) /643/.

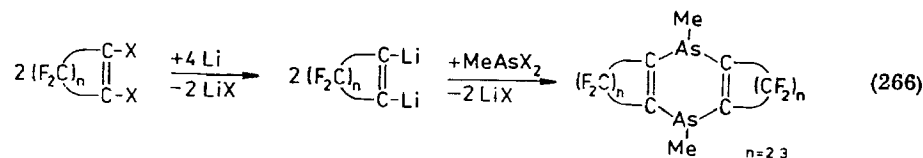
1,4-Diethyl-1,4-diarsenan-Pd-Komplexe lassen sich nach TAKAHASHI u. a. /644/ als Katalysatoren für die Reaktion zwischen konjugierten Dienen und α,γ-Dicarbonylverbindungen zu β-Alkenyl-α,γ-dicarbonylverbindungen einsetzen.

Bi- und tricyclische 1,4-Dihydro-1,4-diarsenine

2,3,5,6,7,8-Hexa(trifluormethyl)-1,4-etheno-1,4-dihydro-1,4-diarsenin konnte KRESPAN /645/ in 44%iger Ausbeute aus dem bei 10stündigem Erhitzen von 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-diiod-buten-2 mit Arsen auf 200 °C erhaltenen Reaktionsgemisch isolieren [Gl. (265)]. Der hochsymmetrische Bicyclus läßt sich ebenso wie sterisch ähnlich gebaute Verbindungen leicht sublimieren. Die Strukturzuordnung erfolgte auf Basis von Analysen, Molekulargewichtsbestimmung sowie IR-, UV- und ¹⁹F-NMR-Daten (Singulett).



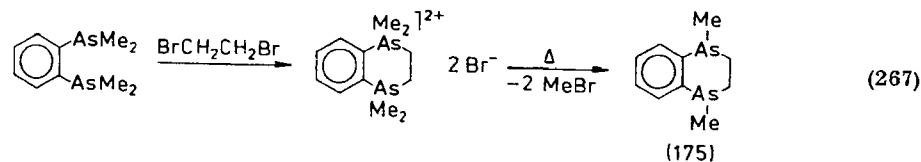
1,2-Dilithium-3,3,4,4-tetrafluor-cyclobuten wird aus dem 1,2-Diod- bzw. Dichlorderivat mit MeLi bzw. Li präpariert. Umsetzung mit MeAsX₂ (X = Cl, I) liefert Perfluor-3,6-dimethyl-3,6-dihydro-dicyclobuten-1,2-b:1,2-e]-diarsenin. Ganz analog läßt sich 4,8-Dihydro-4,8-dimethyl-perfluor-dicyclopenten-1,2-b:1,2-e]diarsenin nach Gl. (266) darstellen /646, 647/.



1,2,3,4-Tetrahydro-benzo[1,4]diarsenine

Synthesen

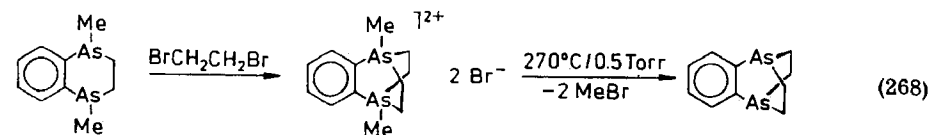
Beim Erhitzen von o-Phenylbis(dimethylarsin) mit 1,2-Dibromethan erhielten GLAUERT und MANN /648/ 1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[1,4]-diarseninium-dibromid, das bei raschem Erhitzen im Vakuum (0,03 mm) Methylbromid abgespalten und in 1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[1,4]diarsenin (175) übergeht [Gl. (267)]. Daneben wird noch etwas 1-Brom-4-methyl-benzo[1,4]diarsenin gebildet /648, 649/.



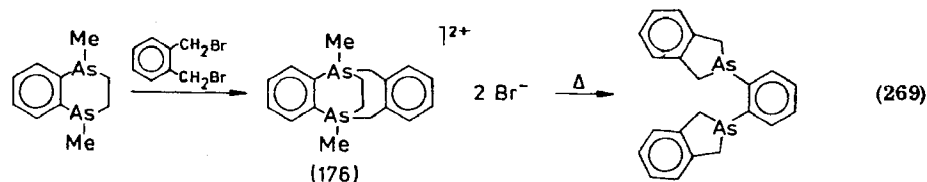
Reaktionsverhalten

(175) läßt sich durch Methyljodid unter milden Reaktionsbedingungen (etwa 20–50 °C) mono- und bei höheren Temperaturen (≥100 °C) dimethylieren /648/. Die Zweitalkylierung wird durch den -I-Effekt der zuerst entstandenen Arsonium-gruppierung erschwert. Mit 1,2-Dibromethan oder o-Xylylendibromid entstehen neue Heterocyklen, die nachfolgend behandelt werden /538, 649/. H₂O₂ oxydiert (175) zu dem leicht löslichen 1,4-Dioxid, das als Bis(hydroxypikrat) charakterisiert wurde. Mit K₂[PdBr₄] reagiert (175) zu dem orangefarbenen kristallinen (C₁₀H₁₄As₂)₂PdBr₂, in dem jeweils nur ein Arsenatom des Heterocyclus mit Palladium koordiniert /649/.

Beim Erhitzen von (175) mit der äquimolaren Menge 1,2-Dibromethan findet Cycloiodquartärnisterung zu 1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-ethano-benzo[1,4]-diarseninium-dibromid statt. Beim Erhitzen auf 270 °C (0,5 mm) verliert das Arsoniumsalz Methylbromid und liefert gemäß Gl. (268) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-ethano-benzo[1,4]diarsenin. Die Verbindung wird durch Methyljodid in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mono- (etwa 20–50 °C) oder disubstituiert (≥100 °C). Mit H₂O₂ entsteht das 1,4-Dioxid, das als Bis(hydroxypikrat) isoliert wurde /649/.



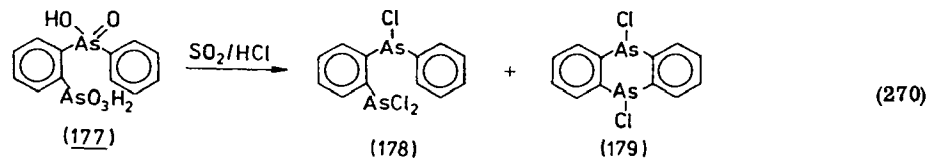
Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen (175) und o-Xylylendibromid bildet sich in exothermer Reaktion 5,12-Dimethyl-5,6,11,12-tetrahydro-5,12-ethano-dibenzo[b,f][1,4]diarsocinium-dibromid (176), das aus feuchtem Methanol als Monohydrat kristallisiert. Versuche, das disymmetrische Kation durch fraktionierte Kristallisation des Di(+)-camphersulfonates bzw. (+)-3-Brom-8-camphersulfonates in optisch aktive Formen zu zerlegen, scheiterten. Erhitzt man (176) bei 20 Torr auf 240–245 °C, resultiert 2,2'-o-Phenylbis(2,3-dihydro-1H-isoarsindol) [Gl. (269)]. Dieses von den oben beschriebenen Zersetzungsreaktionen abweichende Verhalten dokumentiert die hohe Bildungstendenz von fünfgliedrigen Arsenheterocyclen. Der Mechanismus dieser Thermolyse wird von JONES und MANN diskutiert /538/.



5,10-Dihydro-dibenzo[b,e]diarsenine (5,10-Dihydroarsanthrene)

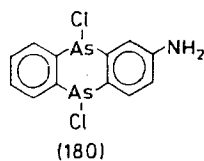
Synthesen

5,10-Dichlor-5,10-dihydro-arsanthren (179), zuerst von KALB /71/ beschrieben, erhält man neben (178) durch BART-Reaktion von diazotierter o-Arsanilsäure mit Phenylarsinoxid und Reduktion der hierbei gebildeten o-Arsono-diphenylarsinsäure (177) mit SO₂/HCl in Gegenwart einer Spur Iodid [Gl. (270)]. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte der Anteil an (179) beträchtlich erhöht werden.

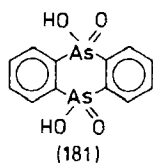


den /650/. Cyclisierung von (177) durch Erhitzen mit Schwefelsäure (bis 150 °C) gelang nicht /71/.

Zur Darstellung aminofunktioneller 5,10-Dichlor-5,10-dihydroarsanthrene wird (177) zur m-Nitrophenyl-o-arsonophenylarsinsäure nitriert, letztere mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in das Amin überführt und schließlich mit SO_2/HCl zum Hydrochlorid des 2-Amino-derivates (180) cycloreduziert. Die 2-Stellung der Aminogruppe ist nicht bewiesen, sondern nur aus allgemein chemischen Gesichtspunkten abgeleitet.

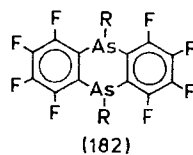


Eine direkte Nitrierung von (179) ist nicht möglich. Unter energischen Bedingungen wird lediglich Arsanthrensäure (181) erhalten /651/.



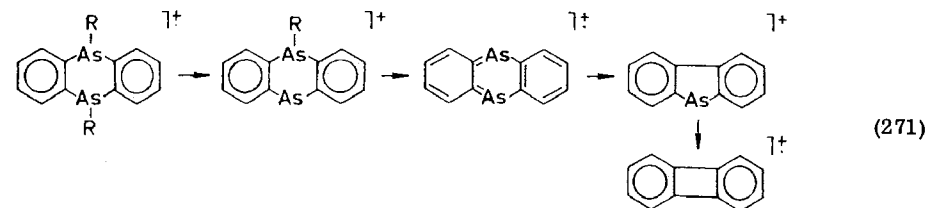
Die 5,10-Dichlor-dihydroarsanthrene (179) sind wertvolle Ausgangsprodukte zur Gewinnung anderer 5,10-substituierter Derivate. Mit wäßriger Sodalösung oder Na_2S -Lösung bilden sich As-X-As-Brücken ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) aus /71, 244/, wie durch Molekulargewichtsbestimmungen /72, 244/ und Röntgenstrukturanalyse /244/ der resultierenden 5,10-Epoxi (54) bzw. Epithio-dihydroarsanthrene (107) (s. C-As-X-Heterocyclen) gezeigt wurde. Mit AgCN liefert (179) das 5,10-Dicyanoderivat /652/. Durch Umsetzung mit GRIGNARD-Reagenzien können organische Reste in die 5,10-Stellung eingeführt werden /650, 653/. Reduktion von (179) mit Zink in alkoholischer Salzsäure liefert das Biarsin (13) (vgl. Abschnitt 2.5.1.4.).

Zur Darstellung von 5,10-Diorgano-5,10-dihydroarsanthrenen können auch die 5,10-heteroelementverbrückten Dihydroarsanthrene (54) und (107) mit GRIGNARD-Reagenzien umgesetzt werden /244/. Die im Kern perfluorierten Derivate (182) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) lassen sich recht günstig aus o-Dilithio-perfluorbenzol und Organodiodarsinen gewinnen /653a/. Bei Reaktion von Dinatriumphenylarsid mit o-Dichlorbenzol bildet sich als Nebenprodukt in geringer Ausbeute 5,10-Dihydro-5,10-dimethyl-arsanthren (183) /654/.

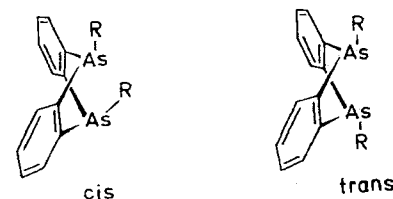


Strukturuntersuchungen

Im Massenspektrum zeigt (179) schwache Peaks für M^+ - und $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ -Ionen (2% bzw. 1%). Die Fragmentierung verläuft gemäß Gl. (271) weiter. Das Dibenzarsol liefert den Basispeak. Für (183) wird ein analoges Zerfallsmuster gefunden. Allerdings bilden die M^+ - und $[\text{M}-\text{Me}]^+$ -Ionen hierbei die intensivsten Peaks /244/.



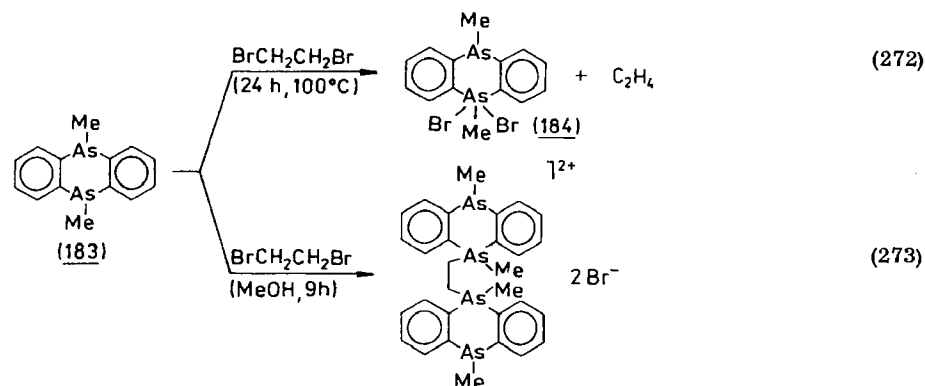
5,10-Dihydroarsanthrene sind schmetterlingsartig gebaute Verbindungen /650, 655, 656/, für die aufgrund der konfigurativen Stabilität zwei Isomere (cis, trans) zu erwarten sind. Während CHATT und MANN /650/ 5,10-Di-o-tolyl-5,10-dihydroarsanthren, dargestellt über die GRIGNARD-Verbindung, durch langwierige fraktionierte Kristallisation in zwei Formen (α -Form Schmp. 178-179 °C; β -Form 179-181 °C; Mischschmelzpunkt 144-158 °C) trennen konnten, wurde für das auf analogem Wege präparierte (183) /653/ durch Röntgenstrukturanalyse das ausschließliche Vorliegen des cis-Isomeren mit einem Faltungswinkel von 117° nachgewiesen /656/.



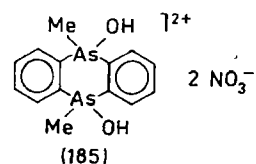
Reaktionsverhalten

(183) wird durch Alkylhalogenide bei Temperaturen bis etwa 50 °C mono-, bei höheren Temperaturen (≥ 100 °C) dialkyliert. Durch den induktiven Effekt der primär gebildeten Arsoniumgruppierung wird die Zweitsubstitution erschwert.

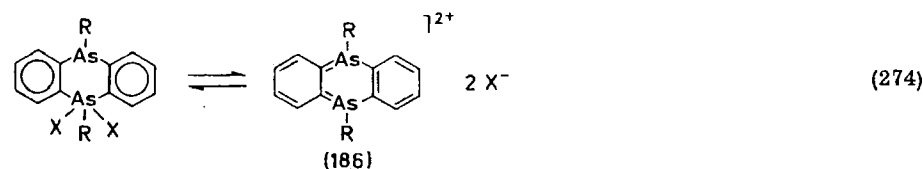
Mit Dibrommethan wird ein recht differenziertes Reaktionsverhalten beobachtet. Bei 24stündigem Erhitzen äquimolarer Mengen der Komponenten auf 100 °C (oder 6 h, 125 °C) entsteht unter Ethyleneliminierung das Dibromid (184) [Gl. (272)]. Führt man die Umsetzung in Methanol durch (9 h, 100 °C), so werden zwei Moleküle (183) über eine Ethylenbrücke verknüpft. Bei der Vakuumpyrolyse spaltet dieses Diarsoniumsalz in (183) und 5-Brom-10-methyl-5,10-dihydro-arsanthren auf [Gl. (273)]. Schließlich lassen sich unter geeigneten Bedingungen 5,10-Dihydro-5,10-ethano-arsanthrene herstellen [vgl. Gl. (275)] /653/.



Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure oxydiert (183) bei 100 °C zu dem Bis(hydroxynitrat) (185) /653/. Brom bildet mit cis- und trans-5,10-Dihydro-5,10-di-o-tolyl-arsanthren ein identisches Tetrabromid, das mit H₂S zum Monosulfid und Dibromid reagiert /650/.

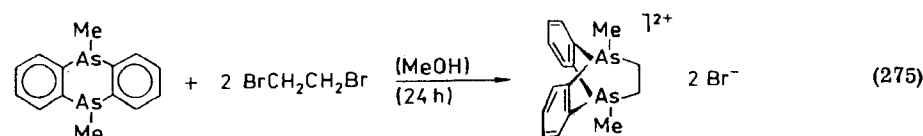


Das Dibromid (184) läßt sich durch Oxydation von (183) mit der äquimolaren Menge Brom in Ethanol darstellen. (184) und ebenso das entsprechende Diiodid besitzen, wie durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde /655, 657/, in kristallinem Zustand ein verzerrt trigonal-bipyramidal konfiguriertes Arsenatom. Der Faltungswinkel wird dadurch auf etwa 157° aufgeweitet. In Lösung sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Aus den Löslichkeitseigenschaften (löslich in polaren Lösungsmitteln wie Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Ether und Benzol) und dem Reaktionsverhalten (rascher Austausch des Bromids gegen Iodid oder Pikrat; keine Bildung von Hydroxybromid beim Umkristallisieren aus heißem wäßrigen Alkohol, wie für R₃AsBr₂ typisch; sehr langsame Reaktion mit H₂S zum Monosulfid) schlußfolgert MANN /650, 653/ ein Gleichgewicht zwischen kovalenter und Diarsoniumstruktur (186) [Gl. (274)].

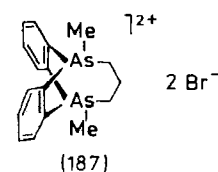


Bicyclische 5,10-Dihydroarsanthrene

Erhitzt man (183) mit der doppelt molaren Menge 1,2-Dibromethan in Methanol 24 Stunden auf 100 °C, so resultiert nach Gl. (275) in 63%iger Ausbeute 5,10-Dihydro-5,10-dimethyl-5,10-ethano-arsanthrenium-dibromid. Beim Erhitzen im Vakuum erfolgt Rückreaktion /653/.

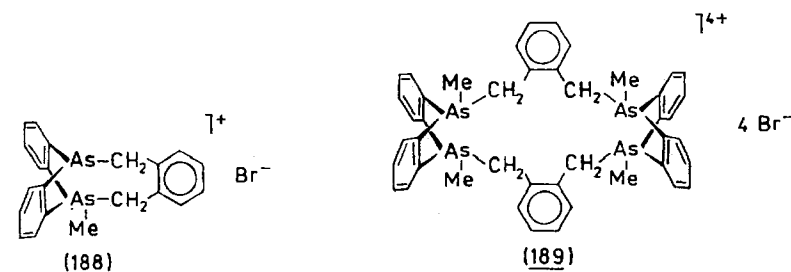


5,10-Dihydro-5,10-dimethyl-5,10-propano-arsanthrenium-dibromid (187) entsteht schon bei 1,5stündigem Erhitzen äquimolarer Mengen (183) und 1,3-Dibrompropan auf 155–160 °C.



Nebenreaktionen, wie sie bei 1,2-Dibromethan beobachtet werden [vgl. Gln. (272) und (273)], treten hier nicht auf. Bei thermischer Behandlung im Vakuum (0,1 Torr) dissoziiert das Dibromid wieder in die Komponenten /653/.

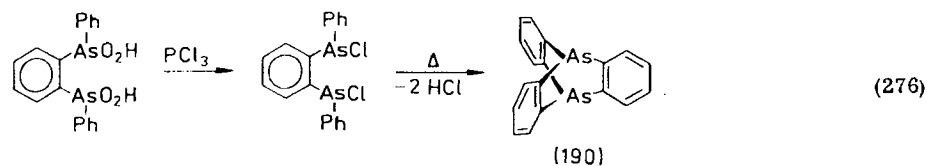
Die Umsetzung von (183) mit o-Xylylendibromid liefert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zwei Produkte, das etwas leichter lösliche 5-Methyl-5,6,11,12-tetrahydro-5,12-o-benzolo-dibenzo[b,f][1,4]diarsocinium-bromid (188) und das weniger lösliche 5,12,17,24-Tetrahydro-6,11:18,23-di-o-benzolo-tetrabenzob[b,f,j,n][1,4,9,12]tetraarsacyclohexadecinium-dibromid (189). Die Bildung von (188), dessen Struktur durch Röntgenstrukturuntersuchungen gesichert ist /653, 658/, ist vermutlich aus sterischen Gründen mit der Abspaltung eines Moleküls Methylbromid verbunden /653/.



5,10-Dihydro-5,10-o-benzolo-arsanthrene (Diarsatriptycene)

5,10-Dihydro-5,10-o-benzolo-arsanthren (190) entsteht nach McCLELAND und WHITWORTH /246/ beim Erhitzen von aus o-Phenylbis(phenylarsinsäure) und

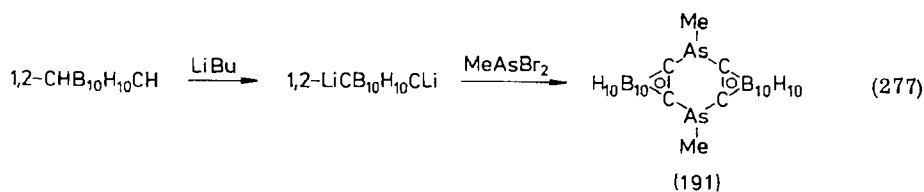
PCl_3 gewonnenem o-Phenylbis(phenylchlorarsin) [Gl. (276)]. Es ist auch Nebenprodukt der KALBSchen Dihydroarsanthren-Synthese /71, 650/. McCLELAND und WHITWORTH /246/ berichten ferner über eine Bildung von (190) durch thermische Zersetzung von 5,10-Dihydro-5,10-epoxy-arsanthren (54) beim Erhitzen unter schwach vermindertem Druck. Dagegen stehen Beobachtungen von MANN et al. /244/, nach denen (54) unter diesen Bedingungen sublimiert.



(190) lässt sich durch Methyljodid (10 h, 100 °C) nicht methylieren. Eine Quartärnisierung eines Arsenatoms erreicht man durch 4stündiges Erhitzen mit Methyltosylat auf 180 °C. Diquartärnisierung gelingt nicht /649/. Siedende Salpetersäure sowie Brom oxydieren (190) zu 5,10-Dihydro-5,10-o-benzolo-arsanthren-5,10-dioxid bzw. -5,5,10,10-tetrabromid /246, 650/. Perfluor-5,10-dihydro-5,10-o-benzolo-arsanthren ist durch mehrtägiges Erhitzen von o-Diodperfluorbenzol mit Arsen auf 300 °C zugänglich /654a/. In wesentlich höherer Ausbeute entsteht es aus o-Dilithioperfluorbenzol und AsCl_3 /653a/.

Dihydro-bis(o-dicarbadodecaborano) [b, e]diarsenine

Das o-dicarbadodecaboran-anellierte 1,4-Dihydro-1,4-diarsenin (191) wurde von ZABOROWSKI und COHN /659/ gemäß Gl. (277) durch Metallierung von o-Dicarbadodecaboran (12) mit Lithiumbutyl und Umsetzung mit Methylidibromarsin in Form farbloser Kristalle (Schmp. 218 °C) dargestellt. Die Strukturzuordnung stützt sich u. a. auf IR-, NMR- und Molekulargewichtsdaten.



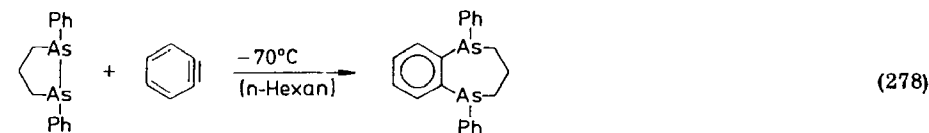
2.9.2.4. Siebenringstrukturen

Siebgliedrige Heterocyclusen mit zwei Arsenatomen sind nur in Form benzokon-densierter Ringe bekannt.

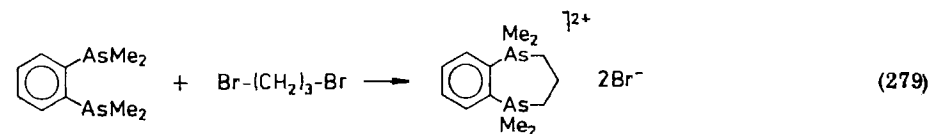
2,3,4,5-Tetrahydro-1H-benzo[b] [1,4]diarsepine

1,5-Diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[b] [1,4]diarsepin konnte in 73%iger Ausbeute gemäß Gl. (278) durch Einschubreaktion von Dehydrobenzol in die As-As-Bindung von 1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan bei -70 °C synthetisiert werden. Die

Strukturzuordnung erfolgte auf Basis analytischer und massenspektrometrischer Daten /53/.

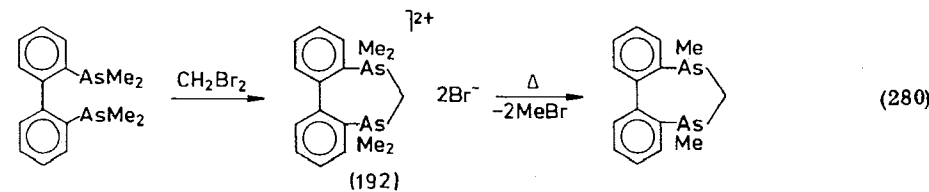


1,1,5,5-Tetramethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1,5-benzo[b] [1,4]diarsepinium-dibromid entsteht gemäß Gl. (279) beim Erhitzen von o-Phenylbis(dimethylarsin) mit der äquimolaren Menge 1,3-Dibrompropan auf etwa 160 °C /648/.

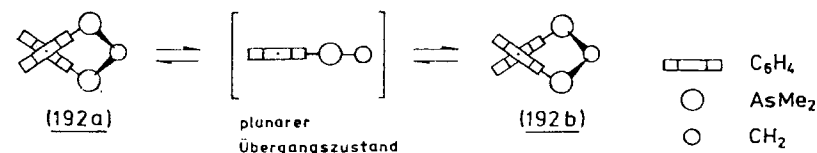


6,7-Dihydro-5H-dibenzo[d, f] [1,3]diarsepine

In einer analogen Reaktion lässt sich aus 2,2'-Diphenylenbis(dimethylarsin) und Methylendibromid 5,5,7,7-Tetramethyl-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d, f] [1,3]diarsepinium-dibromid (192) gewinnen /551/, das bei 250 °C/0,15 Torr im Gegensatz zu den homologen höhergliedrigen Ringen (vgl. Abschnitt 2.9.2.5.) Methylbromid abspaltet und nach Gl. (280) in 5,7-Dimethyl-6,7-dihydro-5H-dibenzo[d, f] [1,3]diarsepin übergeht /551, 552/.



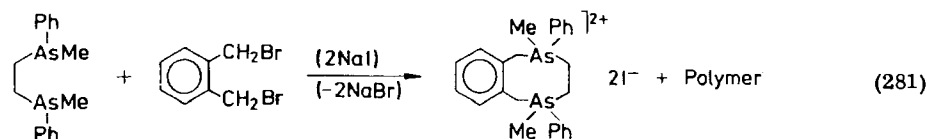
Bedingt durch eine Verdrehung der o-Phenylengruppe existiert (192) in zwei optisch aktiven Formen (a) und (b), die durch unterschiedliche Löslichkeit der diastereomeren (+)-Dibenzoyltartrate in Acetonitril bei Raumtemperatur getrennt werden konnten. Die optisch aktiven Kationen racemisieren jedoch bei Raumtemperatur langsam, bei 70 °C rasch /552/. Durch kinetische Studien wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A \approx 109 \text{ kJ/mol}$ ermittelt /660/.



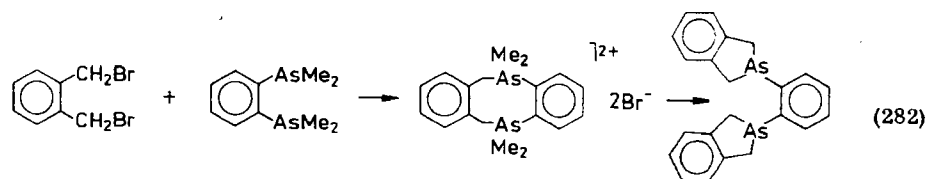
2.9.2.5. Acht- bis Zwölfringstrukturen

Die bekannten 8- bis 12-gliedrigen, zwei Arsenatome enthaltenden Heterocyclen sind durchweg benzokondensierte Systeme, meist Di- oder Tribenzoverbindungen.

Ethylenbis(methyl-phenylarsin) und o-Xylylendibromid setzen sich rasch zu einer festen Masse um, aus deren alkoholischem Extrakt nach Zugabe von alkoholischer NaI-Lösung 2,5-Dimethyl-2,5-diphenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[f][1,4]-diarsocinium-difiodid ausfällt [Gl. (281)] /237/.



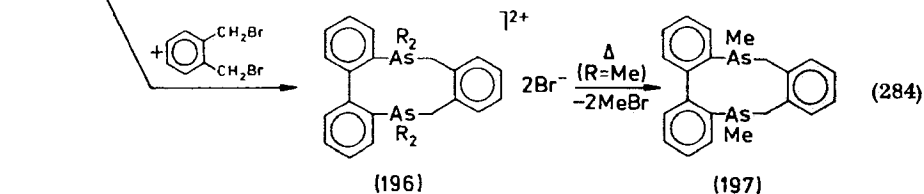
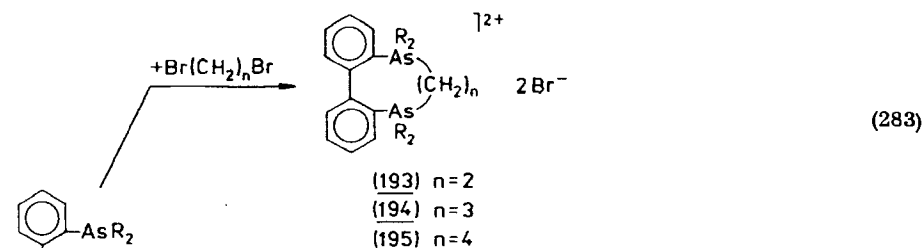
Ganz analog resultiert aus o-Phenylbis(dimethylarsin) und o-Xylylendibromid 5,5,12,12-Tetramethyl-5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo[b,f][1,4]diarsocinium-dibromid. Dieses wird bei 20 Torr kurz oberhalb seines Schmelzpunktes (Monohydrat: 214 - 6 °C) zu 2,2'-o-Phenylbis(2,3-dihydro-1H-isoarsindol) abgebaut [Gl. (282)] /538/.



8- bis 10-gliedrige, konjugiert dibenzokondensierte Systeme (193) - (195) entstehen beim Erhitzen der 2,2'-Diphenylenbis(dialkylarsine) mit α, ω -Dibromalkanen, wie Gl. (283) veranschaulicht. Mit o-Xylylendibromid wird nach Gl. (284) eine analoge Reaktion zu (196) beobachtet /549, 551/.

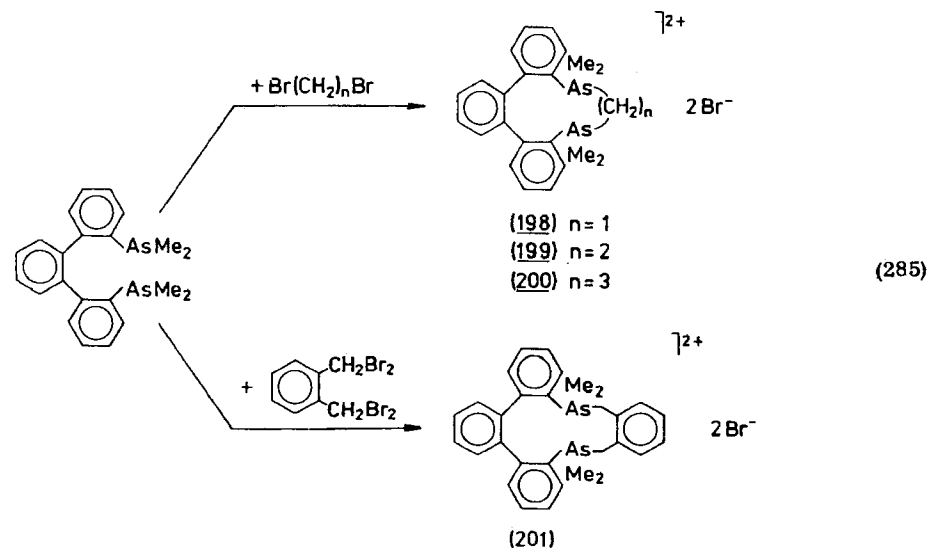
Tabelle 6. Nomenklatur und Literaturangaben zu (193) - (195)

(193): R = Me	5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-dibenzo[e,g]-[1,4]diarsocinium-dibromid /550, 552/: therm. Zers. /551/.
R = Et	/549/.
(194)	5,5,9,9-Tetramethyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-dibenzo[f,h]-[1,5]diarsonium-dibromid /551/; therm. Zers. /551/; UV /552/.
(195)	5,5,10,10-Tetramethyl-5,6,7,8,9,10-hexahydro-dibenzo[b,d][1,6]diarsecinium-dibromid /552/; therm. Zers. /552/.

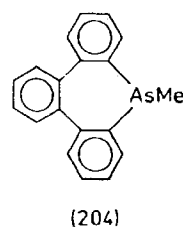
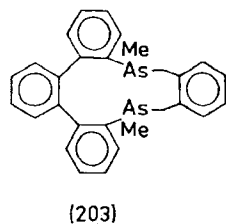
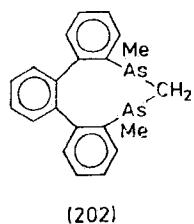


Aufgrund der Verdrehung der Ebenen der beiden Benzolringe bilden (193) - (196) ähnlich wie das 7-gliedrige Analoge (192) zwei optisch aktive Formen, die bei (193), (194) und (196) über die Di-(+)-3-brom-8-campfersulfonate getrennt wurden. Beim Erhitzen von (+)-(193) findet eine Racemisierung statt, jedoch wesentlich langsamer als bei (192). Die 9- bzw. 10-gliedrigen Dikationen (194) und (196) sind optisch stabil /660/.

9- bis 12-gliedrige konjugiert tribenzokondensierte Arsenheterocyclen (198) - (201) wurden von MANN et al. /636/ durch Diquartärnisierung von o-Terphenyl-2,2''-ylenbis(dimethylarsin) mit α, ω -Dibromalkanen bzw. o-Xylylendibromid



gemäß Gl. (285) dargestellt. (198) und (201) verlieren beim Erhitzen im Vakuum Methylbromid und liefern 9,11-Dimethyl-10,11-dihydro-9H-tribenzo[d,f,h][1,3]-diarsonin (202) bzw. 9,16-Dimethyl-9,10,15,16-tetrahydro-tetrabenzo[c,g,i,k]-[1,6]diarsadodecin (203). Dagegen zersetzen sich (199) und (201) ($X = \text{I}$) bei $200^\circ\text{C}/15$ Torr bzw. $150^\circ\text{C}/14$ Torr zu 9-Methyl-9H-tribenz[b,d,f]arsepin (204). Bei der Thermolyse von (200) (200°C) entstehen je nach dem angewandten Vakuum verschiedene Produkte /636/.

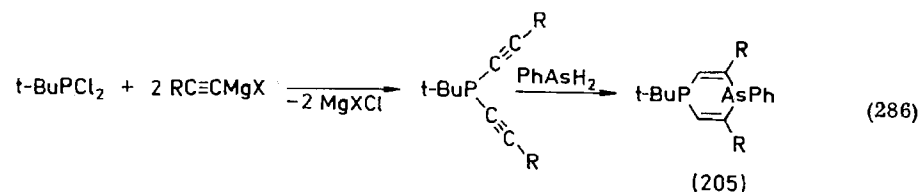


2.9.3. Phosphorhaltige C-As-C-Ringsysteme

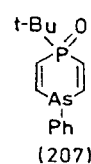
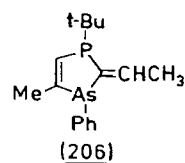
2.9.3.1. Sechsringstrukturen

1,4-Dihydro-1,4-phospharsenine

Durch Umsetzung von *t*-Butyl-dichlorphosphin mit Alkynyl-magnesiumbromiden entstehen *t*-Butyl-dialkynylphosphine, die Phenylarsin gemäß Gl. (286) zu 1-*t*-Butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-phospharseninen (205) addieren. Die Anlage- rung lässt sich radikalisch oder alkalisch katalysieren. Bei radikalischer Kata- lyse wurde das 2,3-Dihydro-1H-1,3-phospharsol (206) als Nebenprodukt nach- gewiesen /661/.



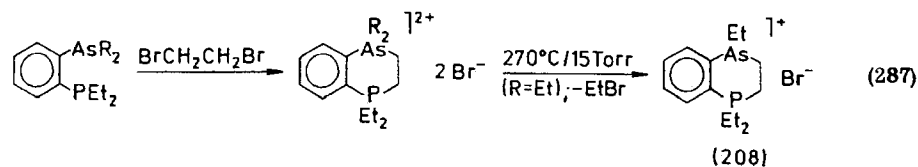
(205) ($R = \text{H}$) entsteht in sehr mäßiger Ausbeute auch bei Einwirkung von Phenyl- dichlorarsin auf 1-*t*-Butyl-4,4-di-*n*-butyl-1,4-phosphastannacyclohexadien-2,5.



Das *trans*-Isomere kann durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril rein erhalten werden /661a/. Sauerstoff oxydiert (205) zu den *cis*- und *trans*-Phosphin- oxiden (207). Die Verbindungen werden durch ^1H -NMR- und Massenspektren näher charakterisiert /661/.

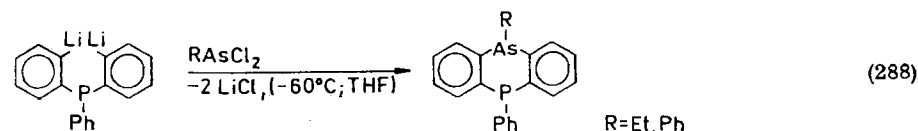
1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[1,4]phospharsenine

(*o*-Diethylphosphino)phenyl-dialkylarsine ($R = \text{Me}, \text{Et}$), dargestellt durch Lithie- rung von *o*-Bromphenyldialkylarsin und Umsetzung mit Diethylchlorphosphin, rea- gieren mit 1,2-Dibromethan gemäß Gl. (287) zu 1,1-Diethyl-4,4-dialkyl-1,2,3,4- tetrahydro-benzo[1,4]phospharseninumdibromiden. Beim Erhitzen des 4,4-Diethyl- derivatives im Vakuum wird Ethylbromid abgespalten, und es resultiert das Phospho- niumsalz (208) /662/.



5,10-Dihydro-dibenzo[b,e]phospharsenine

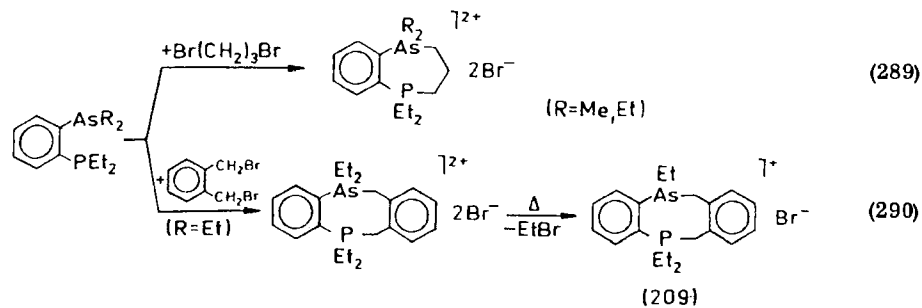
5,10-Dihydro-10-organo-5-phenyl-dibenzo[b,e]phospharsenine erhält man nach DAVIS und MANN /663, 664/ durch Umsetzung von Phenyl-di(*o*-lithiophenyl)- phosphin mit Organodichlorarsinen nach Gl. (288) bei -60°C in THF. Das 5,10- Diphenylderivat wird durch Alkylhalogenide in der Regel nur am Phosphoratom



quartärnisiert. Lediglich mit Benzylbromid erfolgt unter energischeren Bedin- gungen auch ein Angriff am Arsenatom. Durch alkalische Hydrolyse lässt sich das P-Methiodid in 5,10-Dihydro-5,10-diphenyl-dibenzo[b,e]phospharsenin-5- oxid überführen, das durch H_2O_2 zum Dioxid weiteroxydiert wird. Mit PdBr_2 ent- steht ein orangefarbener kristalliner Komplex.

2.9.3.2. Sieben- und Achtringstrukturen

Durch Cyclodiquartärnisierung von (*o*-Diethylphosphino)phenyldialkylarsinen mit 1,3-Dibrompropan werden gemäß Gl. (289) 5,5-Dialkyl-1,1-diethyl-2,3,4,5- tetrahydro-1H-benzo[b][1,4]phospharsepinumdibromide erhalten, mit *o*-Xylen- dibromid führt die Reaktion nach Gl. (290) zu 5,5-Diethyl-12,12-dialkyl-5,6,11,12- tetrahydrodibenzo[b,f][1,4]phospharsocinumdibromiden. Das As-Diethylderivat verliert beim Erhitzen Ethylbromid und bildet das Phosphoniumsalz (209) /662/.

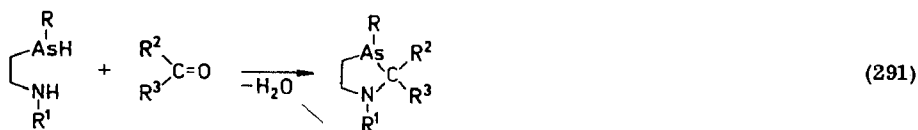


2.9.4. Stickstoffhaltige C-As-C-Ringsysteme

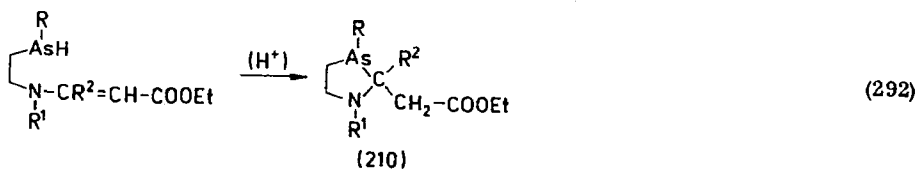
2.9.4.1. Fünfringstrukturen

1,3-Azarsolidine

1,3-Azarsolidine lassen sich durch Cyclokondensation von primären /665, 666/ und sekundären /666-671/ 2-Aminoethylarsinen mit Aldehyden und Ketonen im Sinne eines modifizierten MANNICH-Mechanismus nach Gl. (291) gewinnen.

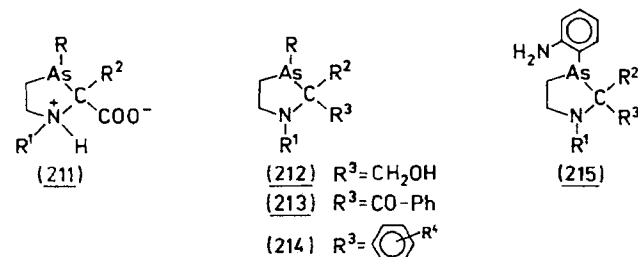


Bei Einsatz primärer 2-Aminoalkylarsine ($\text{R} = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{H, Et}$) wird diese Reaktion durch Redoxprozesse zwischen AsH_2 - und Ketogruppen z. T. erheblich gestört oder sogar verhindert /665, 666/. Zur Synthese von 1,3-Azarsolidin-2-carbonsäureestern bzw. 1,3-Azarsolidin-2-yl-essigsäureestern (210) aus sekundären 2-Aminoethylarsinen und α - bzw. β -Ketocarbonsäureestern ist saure Katalyse erforderlich, um die Bildung von Amidinen bzw. Enaminoestern zu vermeiden. Die N-2-Arsinoethyl-enaminoester können nach Gl. (292) durch Behandlung mit Säuren nachträglich cyclisiert werden.



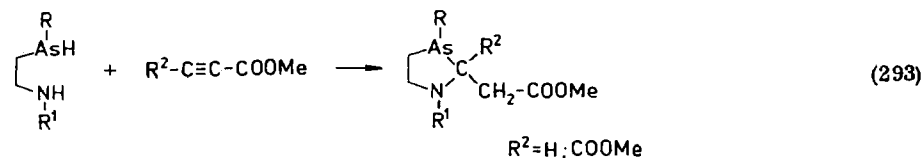
1,3-Azarsolidin-2-carbonsäuren (211), erhältlich aus 2-Aminoethylarsinen und α -Ketocarbonsäuren, liegen in der für Aminosäuren typischen Betainstruktur vor /666, 670, 671/. Weitere funktionell substituierte 1,3-Azarsolidine (212) - (215) wurden durch Kondensation von 2-Aminoethylarsinen mit α -Hydroxyketonen, α -Diketonen, α -Ketoaldehyden oder substituierten Benzaldehyden ($\text{R} = \text{OH, NO}_2$,

Cl) sowie durch Einsatz spezieller 2-Aminoethylarsine, z. B. o-Aminophenyl-2-ethylaminoethylarsin, dargestellt.



Dagegen führen die Reaktionen von sekundären 2-Aminoalkylarsinen mit β -Hydroxyaldehyden und -ketonen, mit β -Diketonen sowie mit α, β -ungesättigten Ketoverbindungen in der Regel nicht zu 1,3-Azarsolidinen /666/.

Speziell substituierte 1,3-Azarsolidine lassen sich durch cyclisierende Addition von 2-Aminoethylarsinen an Propiolsäureester oder Acetylendicarbonsäureester gemäß Gl. (293) synthetisieren. Dabei erfolgt primär eine Bildung von 2-Arsinoethyl-enaminoestern, die dann spontan ($\text{R} = \text{Alk}$, $\text{R}^2 = \text{COOMe}$) oder in Gegenwart saurer Katalysatoren [vgl. Gl. (292)] Ringschluß eingehen /666, 672/.



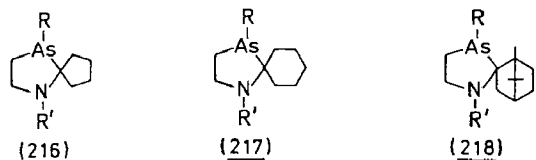
Nicht oder schwach aktivierte Acetylene wie Phenylacetylen oder Isopropenylacetylen lassen sich zur Synthese von 1,3-Azarsolidinen nicht verwenden, da sie lediglich die AsH-Funktion der 2-Aminoalkylarsine addieren und eine nachträgliche intramolekulare Addition der Aminogruppe an die Doppelbindung der α -Arsinoolefine auch bei längerem Erhitzen in Gegenwart alkalischer Katalysatoren (LiBu, Na) nicht erreicht werden konnte /666, 673/.

1,3-Azarsolidine sind hydrolysebeständige, meist luftempfindliche und bis etwa 200°C stabile farblose Flüssigkeiten oder Festkörper. Durch HCl werden sie in kristalline Hydrochloride (Ammoniumstrukturen) überführt. NH-funktionelle Vertreter setzen sich mit Isocyanaten, Senfölen oder Säurechloriden zu den entsprechenden Derivaten um /666-668/. As-H-funktionelle 1,3-Azarsolidine ($\nu_{\text{As-H}} 2060\text{-}5\text{ cm}^{-1}$) lassen sich mit Lithiumbutyl unter schonenden Bedingungen lithilieren und dann mit Alkylhalogeniden zu 3-Alkyl-1,3-azarsolidinen umsetzen /665/.

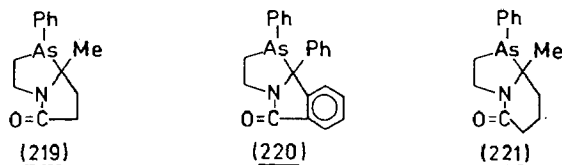
1,3-Azarsolidine, die am C^2 -Atom zwei verschiedene Substituenten tragen, besitzen zwei asymmetrische Zentren (As; C^2) und können damit in zwei diastereomeren Formen vorliegen. In den untersuchten Fällen (meist 2H, 2-Aryl-1,3-azarsolidine) wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch Diastereomerenverhältnisse von etwa 1 : 1 bis 1 : 2 gefunden.

Molekulargewichte von 1,3-Azarsolidinen wurden massenspektrometrisch ermittelt /666/.

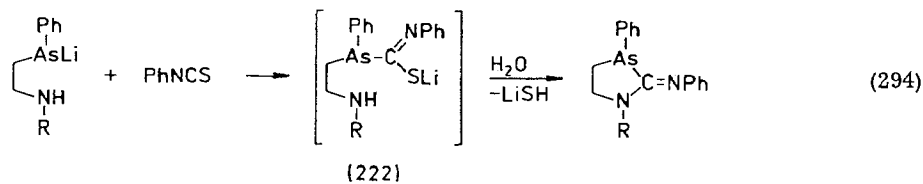
Die Spirocyclen (216) - (218) erhält man durch Kondensation von 2-Aminoethylarsinen mit Cyclopentanon, Cyclohexanon bzw. Campher /666-669/. Die heterocyclisch anellierten 1,3-Azarsolidine (219) - (221) resultieren aus N-primären



2-Aminoethylarsinen und γ - oder δ -Ketocarbonsäuren bzw. deren Estern /666, 670/.



1,3-Azarsolidin-2-phenylimine sind gemäß Gl. (294) durch Umsetzung von sekundären 2-Aminoethyl-lithiumarsiden mit Phenylsenföhl und nachfolgende hydrolytische Aufarbeitung des Produktes zugänglich. Der Reaktionsablauf wurde durch Isolierung des Zwischenproduktes (222) ($R = Et$) bewiesen /667/.

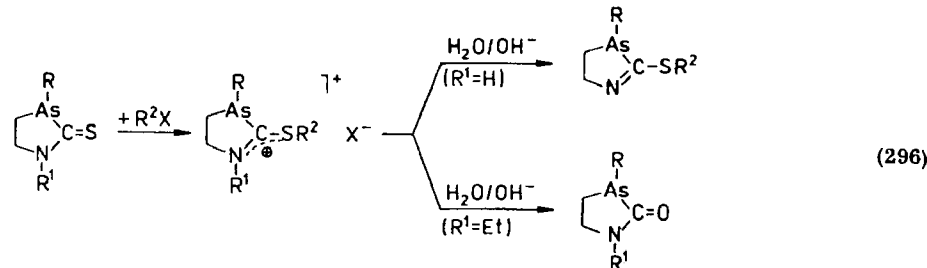


1,3-Azarsolidin-2-thione resultieren bei Einwirkung von CS_2 auf sekundäre 2-Aminoethylarsine nach Gl. (295). Während die Kondensation mit Alkyl-2-aminoethylarsinen unter relativ milden Bedingungen in Benzol gelingt, erfordert die Cyclisierung der aus Aryl-2-aminoethylarsinen primär entstehenden Addukte energiereichere Bedingungen.

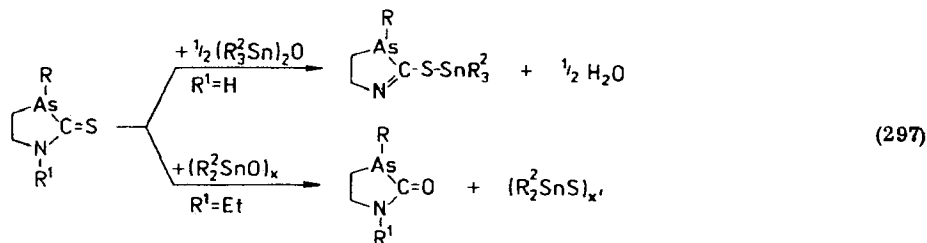


1,3-Azarsolidin-2-thione liegen, wie UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, weitestgehend in der Thioamidform vor.

Sie sind gegenüber Wasser, verdünnten Säuren und Basen beständig, werden aber durch elektrophile Substanzen leicht am Schwefelatom angegriffen. Mit Alkylhalogeniden resultieren 2-Alkylmercapto-1,3-azarsoliniumsalze, deren Hydrolyse in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad des Stickstoffatoms 2-Alkylthio-1,3-azarsoline ($R^1 = H$) oder 1,3-Azarsolidin-2-one ($R = Et$) [Gl. (296)] liefert.



Organozinnoxide setzen sich mit 1,3-Azarsolidin-2-thionen in analoger Weise zu 2-Organostannylthio-1,3-azarsolidinen bzw. 1,3-Azarsolidin-2-onen um, wie Gl. (297) zeigt.

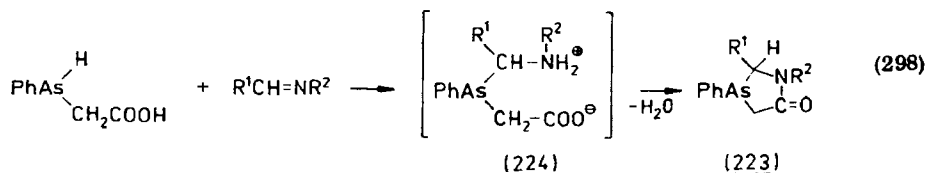


1,3-Azarsolidin-2-one sind gegenüber Wasser hydrolysebeständig.

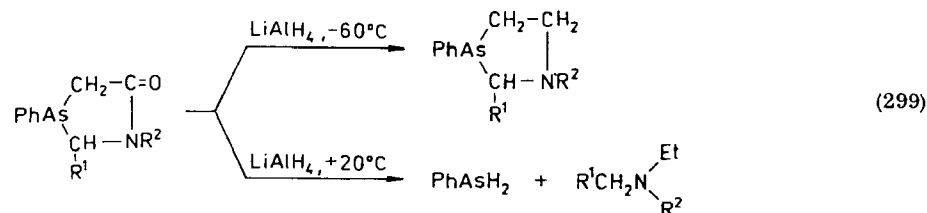
Das As-Butylderivat läßt sich im Gegensatz zu dem As-Phenylvertreter mit Methyljodid in das Arsoniumjodid überführen. Analog ist das As-Phenylderivat durch den -I-Effekt der Phenylgruppe polarographisch schwerer zu oxydieren als das 3-Butyl-azarsolidin-2-on /666, 674/.

Die Struktur der Verbindungen wurde mittels IR-, 1H -NMR- und massenspektrometrischer Daten nachgewiesen. Bemerkenswert ist die für 5-Ringe ungewöhnlich niedrige Lage der „Amidbande I“ ($1625 - 35 \text{ cm}^{-1}$) in den Azarsolidin-2-onen.

1,3-Azarsolidin-5-one (223) sind durch sauer katalysierte Additions-Cyclokondensations-Reaktion zwischen Phenylarsinoessigsäure und Aldiminen gemäß Gl. (298) zugänglich. Mit Ketiminen bleibt die Umsetzung auf der Stufe des Additionsproduktes (224) stehen. (223) sind gegenüber Wasser und verdünnter HCl relativ stabil, werden aber durch alkoholische Kalilauge leicht hydrolysiert. Lithium-



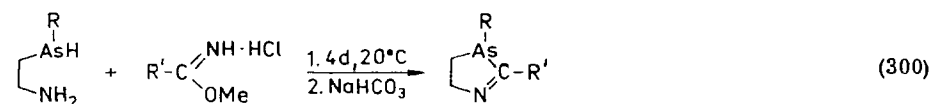
alanat reduziert (223) bei -60°C zu 1,3-Azarsolidinen, bei Raumtemperatur ist die Reduktion jedoch mit einer Ringspaltung verbunden [Gl. (299)].



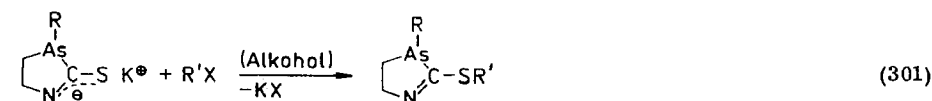
Der Strukturnachweis der 1,3-Azarsolidin-5-one erfolgte durch IR- ($\nu_{\text{C=O}} 1645\text{--}87\text{ cm}^{-1}$), ^1H -NMR- und Massenspektren. Ähnlich wie bei den 1,3-Azarsolidinen selbst wurden ^1H -NMR-spektroskopisch die Diastereomerenverhältnisse ermittelt, die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Stereoisomeren war jedoch nicht möglich /226/.

1,3-Azarsoline

Nach mehrtägiger Einwirkung von Imidesterhydrochloriden auf N-primäre 2-Aminoalkylarsine in Methanol und anschließender Alkalisierung (NaHCO_3 in Wasser) lassen sich 2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-1,3-azarsoline ($\nu_{\text{C=N}} 1605\text{--}37\text{ cm}^{-1}$) als farblose, destillierbare Flüssigkeiten isolieren [Gl. (300)]. Das ^1H -NMR-Spektrum von 2-Methyl-3-phenyl-1,3-azarsolin liefert den eindeutigen Strukturbeweis /666, 675/.



2-Alkylthio-1,3-azarsoline ($\nu_{\text{S-C=N}} 1560\text{--}70\text{ cm}^{-1}$) resultieren bei Hydrolyse der aus N-sekundären 1,3-Azarsolidin-2-thionen und Alkylhalogeniden präparierten 2-Alkylthio-1,3-azarsoliniumsalze oder direkt bei Umsetzung der Alkalisalze N-sekundärer 1,3-Azarsolidin-2-thione mit Alkylhalogeniden in Alkohol, wie Gl. (301) veranschaulicht.

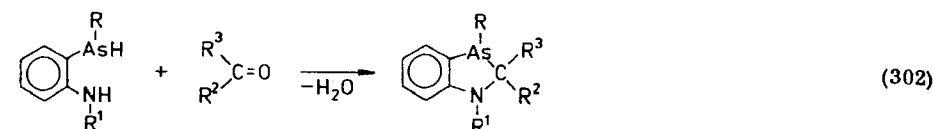


2-Triorganostannylthio-1,3-azarsoline ($\nu_{\text{S-C=N}} 1540\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) bilden sich beim Erhitzen N-sekundärer 1,3-Azarsolidin-2-thione mit Triorganozinnnoxiden [vgl. Gl. (297)] /666, 674/.

Benz[1,3]azarsoline

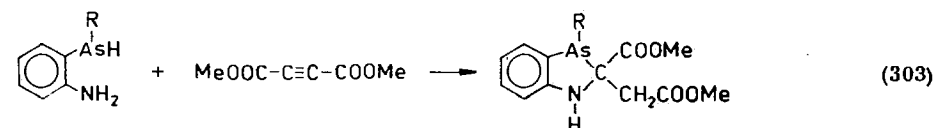
Primäre und sekundäre o-Aminophenylarsine kondensieren mit Ketonen sowie β - und γ -Ketocarbonsäureestern zu entsprechend substituierten Benz[1,3]azarsolinen. Eine Bildung von Enaminoestern oder γ -Lactamen, wie sie bei 1,3-Azar-

solidinen auftritt, wird dabei nicht beobachtet. Weiterhin gelingt die Synthese von Benz[1,3]azarsolinen aus As-sekundären o-Aminophenylarsinen und Aldehyden oder α -Ketocarbonsäureestern /676/ sowie aus dem N-sekundären o-(n-Butylamino)phenylarsin und aliphatischen Aldehyden /676a/ [Gl. (302)]. Dagegen finden zwischen dem As- und N-primären o-Aminophenylarsin und Aldehyden bzw. Brenztraubensäureester Redoxreaktionen unter Arsenabscheidung statt.



2-(Ethylamino)ethyl-o-aminophenylarsin verhält sich gegenüber Ketoverbindungen wie ein 2-Aminoethylarsin; es bildet keine Benz[1,3]azarsoline, sondern 3-o-Aminophenyl-1,3-azarsolidine /676/.

Spezielle Benz[1,3]azarsoline lassen sich durch cyclisierende Addition von sekundären o-Aminophenylarsinen an Acetylendicarbonsäureestern gemäß Gl. (303) darstellen /666, 672/. Acetylene ohne α -ständige (-)M-Substituenten reagieren nur unter Addition der AsH-Funktion /666, 673/.



Die Benz[1,3]azarsoline sind thermisch bis etwa 200°C sowie gegen Wasser stabil. Mineralsäuren zersetzen die Heterocyklen unter Abspaltung von elementarem Arsen. Hydrochloride sind daher, auch unter Ausschluß von Wasser, nicht herstellbar. Die Instabilität des Benz[1,3]azarsolin-Kations, die in erster Linie auf die As-Aromat-Bindungsschwächung durch die stark elektronenabziehende o-Ammoniumgruppierung zurückgeführt wird, dokumentiert sich auch darin, daß Benz[1,3]azarsolin-2-carbonsäuren, die wie ihre Phosphoranaloga /677/ eine Betainstruktur aufweisen sollten, nicht synthetisierbar sind.

3-Unsubstituierte Benz[1,3]azarsoline lassen sich mit Lithiumbutyl in Ether oder mit Natrium in flüssigem Ammoniak metallieren und anschließend mit Alkylhalogenid zu 3-Alkylderivaten umsetzen.

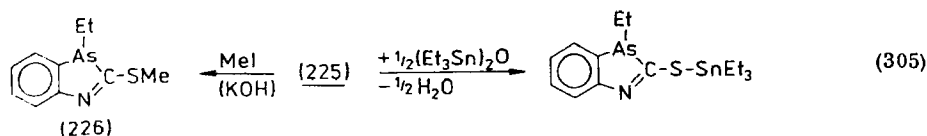
Phenylisocyanat addiert sich an die NH-Funktion der Benz[1,3]azarsoline /676/.

Beim Erhitzen von As-Ethyl-o-aminophenylarsin mit CS_2 tritt gemäß Gl. (304) Kondensation zu 3-Ethyl-benz[1,3]azarsolin-2-thion (225) ein. (225) wird durch elektrophile Reagenzien am Schwefelatom angegriffen /666/.

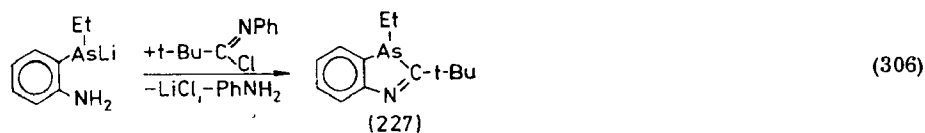


3H-Benz[1,3]azarsole

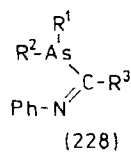
3-Ethyl-2-methylthio-benz[1,3]azarsol (226) entsteht nach Gl. (305) bei Einwirkung von Methyljodid auf (225) in alkoholischer Kalilauge. Bis(triethylzinn)oxid reagiert mit (225) zu dem 2-Triethylstannylthioderivat /666/.



2-t-Butyl-3-ethyl-benz[1,3]azarsol (227) ist durch Umsetzung von Lithium-Äthyl-o-aminophenylarsid mit N-Phenyl-pivaloylimidchlorid gemäß Gl. (306) erhältlich. Mit N-Butyl-benzimidchlorid bleibt die Reaktion auf der Stufe des o-Aminophenylarsino-benzimids stehen.



Die Struktur von (227) wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Daten belegt /676a/. Die stark bathochrome Verschiebung der C=N-Valenzschwingungsbanden in (226) ($\nu_{\text{S-C=N}} 1500 \text{ cm}^{-1}$) und (227) ($\nu_{\text{C=N}} 1550 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber denen entsprechender acyclischer Verbindungen (228) /678, 676a/ läßt sich mit der ebenen Fixierung der π -Elektronen der N-Phenyl- und der N=C-S- bzw. N=C-Gruppierungen in (226) bzw. (227) erklären.

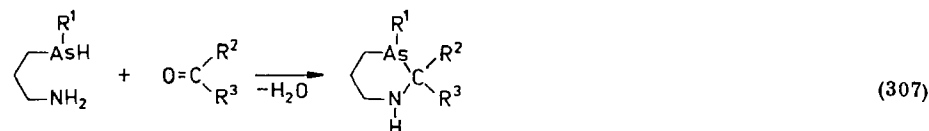


Damit ist eine stärkere Delokalisierung als in (228) gegeben, wo die π -Bindungsebenen von Phenyl- und S-C=N- bzw. C=N-Gruppen gegeneinander verdreht sind. Möglicherweise geht ein kleiner Beitrag auch auf eine Wechselwirkung des π -Systems mit den As-C- und n-Elektronenpaaren des Arsens zurück (vgl. Diskussion der Elektronenstruktur der Arsole, Abschnitt 2.9.1.1.) /676a/.

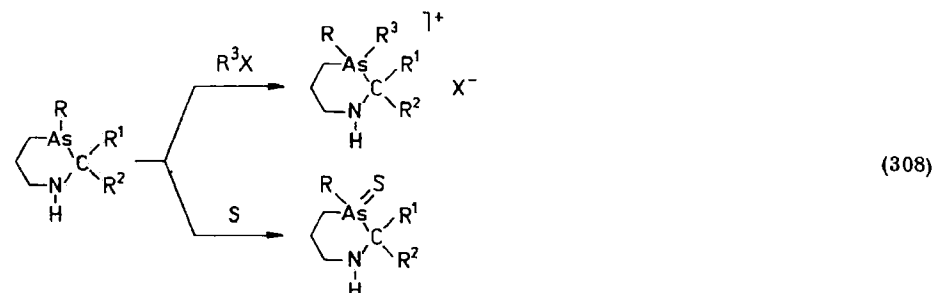
2.9.4.2. Sechsringstrukturen

Hexahydro-1,3-azarsenine

Perhydro-1,3-azarsenine wurden durch Cyclokondensation von sekundären 3-Aminopropylarsinen mit Aldehyden und Ketonen gemäß Gl. (307) dargestellt. Analog zur 1,3-Azarsolidin-Kondensation wird für die Reaktion ein modifizierter MANNICH-Mechanismus diskutiert. Die Heterocyclus sind hydrolysebestän-



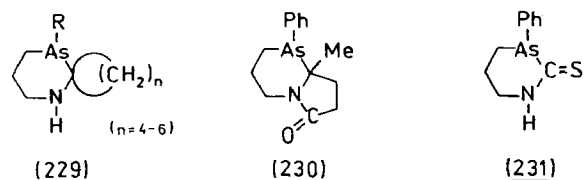
dig und bilden kristalline Hydrochloride. Phenylisocyanat addiert sich an die NH-Funktion. Perhydro-1,3-azarsenine werden durch Alkylhalogenide in As-quartäre Perhydro-1,3-azarseniniumsalze, durch Schwefel in Perhydro-1,3-azarsenin-3-sulfide überführt [Gl. (308)].



Spirocyclische Verbindungen (229) sind durch Kondensation sekundärer 3-Aminopropylarsine mit Cycloalkanonen zugänglich /679, 680/.

Reaktion mit Lävulinsäureethylester führt zu Perhydro-8a-methyl-1-phenyl-6H-pyrrolo [1,2-a][1,3]azarsenin-6-on (230).

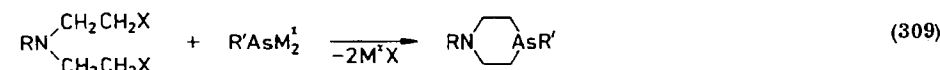
3-Phenyl-perhydro-1,3-azarsenin-2-thion (231) läßt sich aus Phenyl-3-aminopropylarsin und CS_2 gewinnen.



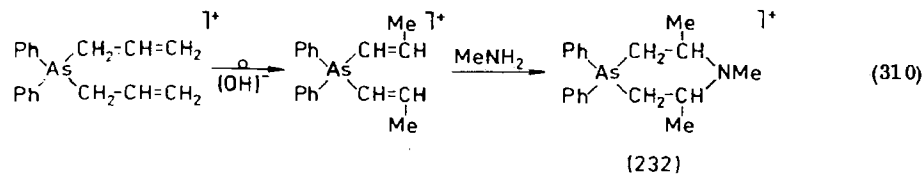
Die Strukturen der Verbindungen werden durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren belegt /680/.

Hexahydro-1,4-azarsenine

Perhydro-1,4-azarsenine resultieren bei Umsetzungen von tertiären Di(2-halogenethyl)aminen mit Organoarsinbis(magnesiumbromiden) /681/ oder Organodinitriumsarsiden /60/ gemäß Gl. (309).

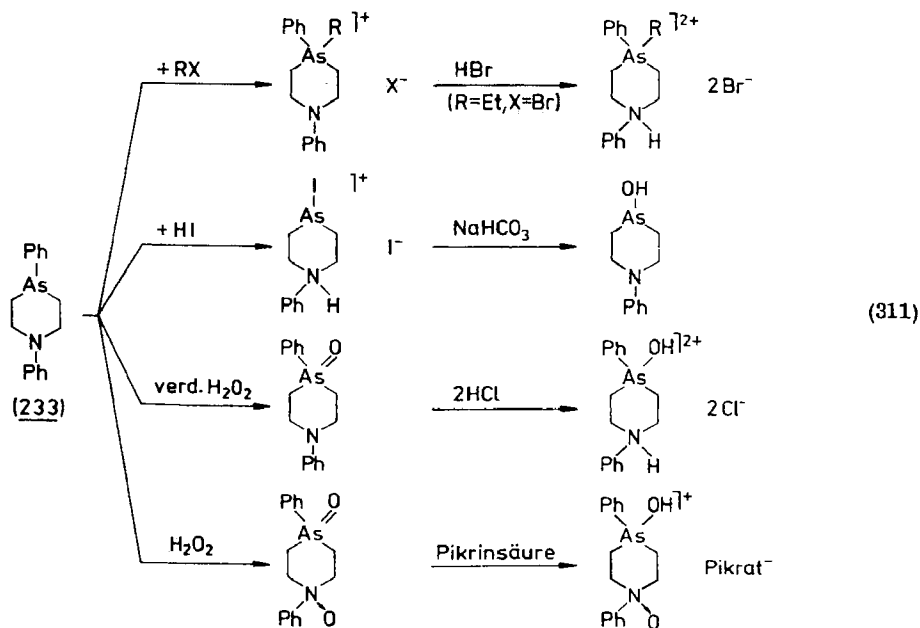


As-Quartäre Perhydro-1,4-azarseniniumsalze sind durch Behandlung von Diallylarsoniumbromiden mit primären Aminen bei 25–40 °C zugänglich. Dabei findet zunächst eine alkalisch-katalysierte Allyl-Propenyl-Umlagerung /682/ statt, der eine cyclisierende Addition des nucleophilen Amins nach Gl. (310) zu (232) folgt /683/. Durch katodische Reduktion oder Spaltung mit LiAlH_4 läßt sich (232) zu 4-Phenyl-1,2,6-trimethyl-perhydro-1,4-azarsenin abbauen /683/.



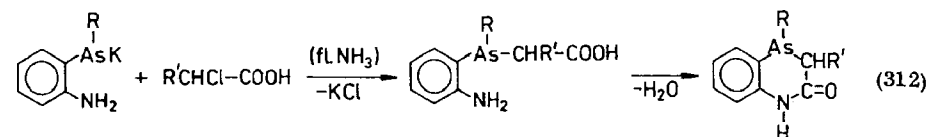
1,4-Diphenyl-perhydro-1,4-azarsenin (233) zeigt vielfältige Reaktionsmöglichkeiten [Gl. (311)]. Es wird durch Alkylhalogenide am Arsenatom angegriffen, wie die Bildung eines kristallinen Dibromids aus dem Monoethobromid und HBr unterstreicht. Eine As,N-Diquartärnierung gelingt mit Alkylhalogeniden auch unter drastischen Bedingungen nicht. Beim Kochen von (233) mit Iodwasserstoffsäure wird die Phenylgruppe durch Iod substituiert. Das Freisetzen der Base aus dem Hydroiodid mit Bicarbonatlösung ist mit einem Ersatz des 4-Iodatoms durch eine Hydroxylgruppe verbunden.

Verdünntes Wasserstoffperoxid oder Chloramin T oxydieren (233) zu 1,4-Diphenyl-perhydro-1,4-azarsenin-4-oxid. Konzentriertes H_2O_2 oxydiert dagegen sowohl am Arsen- als auch am Stickstoffatom /681/.

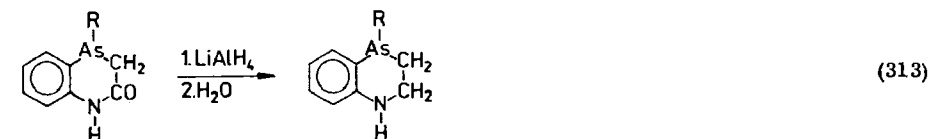


1,2,3,4-Tetrahydro-benz[1,4]azarsenine

Metallierung von sekundären o-Aminophenylarsinen mit Kalium in flüssigem Ammoniak und Umsetzung mit α -Chlorcarbonsäuren liefert α -(o-Aminophenylarsino)-carbonsäuren, die nach Gl. (312) bei Protonenkatalyse zu 1,2,3,4-Tetrahydro-benz[1,4]azarsenin-2-onen cyclokondensieren. Die Heterocyclen stellen farblose, kristalline Substanzen ($\nu_{\text{C=O}}$ 1655 cm^{-1}) dar, die mit HCl Hydrochloride



($\nu_{\text{C=O}}$ 1735 cm^{-1}), mit H_2O_2 in Aceton Arsinoxide bilden. Lithiumalanat reduziert sie nach Gl. (313) zu 1,2,3,4-Tetrahydro-benz[1,4]azarseninen, die als farblose, destillierbare Öle anfallen. Mit HCl tritt Zersetzung unter Arsenabscheidung ein (vgl. Benz[1,3]azarsoline). Für die Verbindungen werden IR-, ^1H -NMR- und massenspektrometrische Daten angegeben /684/.

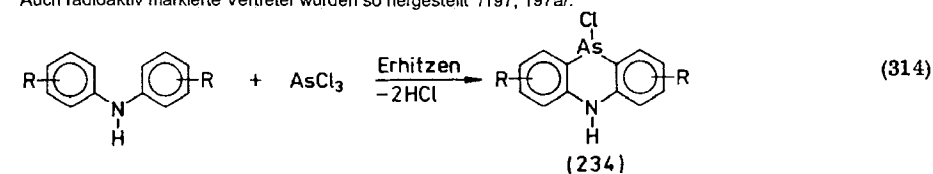


5,10-Dihydro-dibenz[b,e]azarsenine (5,10-Dihydrophenarsazine)

Synthesen

Zur Darstellung von 5,10-Dihydrophenarsazinen wurden verschiedene Verfahren aufgefunden.

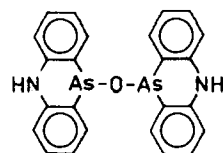
Die zuerst /651, 685, 686/ und bei weitem am häufigsten angewandte, zugleich einfachste Synthese besteht in der Umsetzung von Diphenylamin oder kernsubstituierten Diphenylaminen mit AsCl_3 zu 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin (234) bzw. entsprechend substituierten Derivaten gemäß Gl. (314) /651, 685–699/. Auch radioaktiv markierte Vertreter wurden so hergestellt /197, 197a/.



Als Lösungsmittel wurde o-Dichlorbenzol empfohlen /688/. Zur Synthese von 10-Brom-5,10-dihydrophenarsazinen /685, 688/ und 5,10-Dihydrophenarsazin-oxid (235) /688/ kann man sich analoger Reaktionen zwischen Diphenylamin und AsBr_3 bzw. $\text{As}_4\text{O}_6/\text{P}_4\text{O}_{10}$ bedienen. Verschiedene C-substituierte Diphenylamine kondensieren jedoch nicht mit AsCl_3 /695/. Ebenso scheint eine Direktsynthese As- oder N-substituierter 5,10-Dihydrophenarsazine durch Einsatz entsprechend

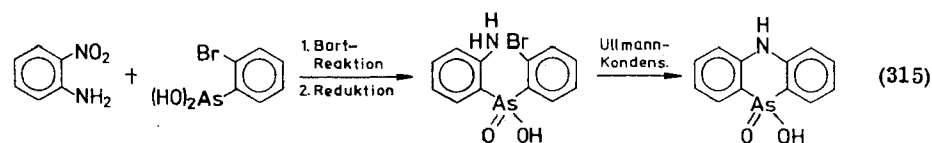
substituierter Dichlorarsine und Diphenylamine entgegen früheren Berichten /651, 700/ nicht möglich zu sein /688, 701-705/. N-Methyl-diphenylanilin gibt mit AsCl_3 nicht 5-Methyl-5,10-dihydrophenarsazin, wie von WIELAND und RHEINHEIMER /651/ beschrieben, sondern unter Abspaltung der Methylgruppe in geringer Ausbeute (234) /688, 705/. ClCH=CHAsCl_2 setzt sich mit Diphenylamin im Gegensatz zu einer Mitteilung von LEWIS und STIEGLER /700/ zu (234) um /701, 703, 704/. Auch andere Organodichlorarsine reagieren mit Diphenylamin zu (234) /701, 704, 706, 707/. Umsetzungen von Diphenylamin mit Triphenylarsin in Gegenwart von AlCl_3 oder P_4O_{10} (150–180°C) führen ebenfalls zu (234) /708/.

5,10-Dihydrophenarsazinoxid (235) resultiert nach SCHMIDT /709/ bei der thermischen Zersetzung eines aus Anilin und AsCl_3 erhaltenen Additionsproduktes $(\text{PhNH}_2)_3 \cdot \text{AsCl}_3$.

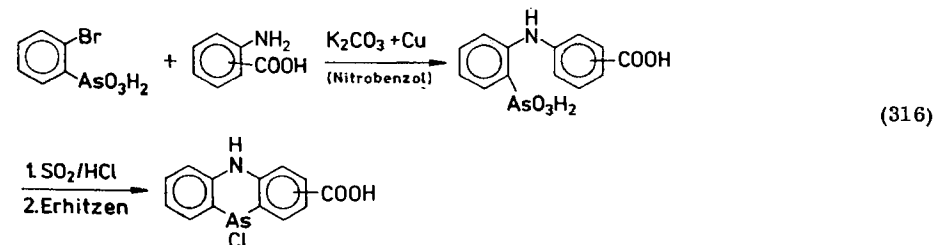


(235)

Zwei weitere Verfahren dienen als Alternativsynthese zum Strukturbeweis bzw. zur Darstellung speziell substituierter Derivate. So kuppelt man nach Gl. (315) diazotiertes o-Nitroanilin mit o-Bromphenylarsinoxid zu o-Nitrophenyl-o-bromphenylarsinsäure, reduziert diese zur Aminoverbindung und erhitzt mit Pottasche und Kupferbronze. Dabei findet eine cyclisierende ULLMANN-Kondensation zu „Phenarsazinsäure“ statt, die sich mit SO_2/HCl zu 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin (234) reduzieren läßt /688, 710/.



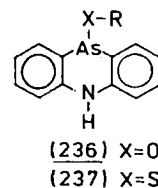
In einem weiteren Verfahren wird durch ULLMANN-Kondensation von o-Bromphenylarsonsäure mit o- bzw. m-Anthranilsäure N-(o'/m'-Carboxyphenyl)-o-aminophenylarsonsäure präpariert. Diese reduziert man mit SO_2/HCl zu dem Dichlorarsin, das beim Erhitzen in Eisessig zu 10-Chlor-dihydrophenarsazin-1-



bzw. -2-carbonsäure cyclisiert [Gl. (316)] /711/. Auf analogem Wege lassen sich eine Reihe anderer substituierter 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazine darstellen /691, 693, 696, 702, 712-715/. Dagegen gelang eine Cyclisierung von N-Methyl-N-phenyl-o-aminophenyldichlorarsin zu 5-Methyl-10-chlordihydrophenarsazin nicht /702/.

Reaktionsverhalten

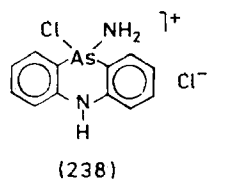
5,10-Dihydrophenarsazinchloride dienen als Ausgangsmaterial für eine Vielzahl As- und N-substituierter Derivate. Durch Erhitzen mit wäbrigem Aceton erhält man das 10-Hydroxyd /716/ oder 10,10'-Oxo-bis-dihydrophenarsazin (235) /717/. Wäbriges Alkali hydrolysiert zu (235) /651/. Alkoholate bzw. Phenolate geben 10-Alkoxy- bzw. 10-Aroxy-5,10-dihydrophenarsazine /380, 651, 717, 718/. Durch Umsetzung von (234) mit Mercaptiden bzw. Thiophenolaten /447, 458, 459, 719, 720/, Monothiocarbonsäuresalzen /431/, Dithiocarbamaten /721–723/, Xanthogenaten /459/, Thioharnstoffen /724/, Thiosulfonaten /725/, Rhodaniden /380, 695/, AgCN /726/, Phosphorigsäureestern /727/ oder O,O'-Dialkyl-dithiophosphaten /461/ entstehen entsprechend As-substituierte Dihydrophenarsazine. Beim Erhitzen von (234) mit NH-funktionellen Aminen resultieren die Aminoarsine. Von NH_3 lassen sich alle drei Wasserstoffatome substituieren /651, 718/. Beim Kochen mit tertiären Aminen kondensiert (234) mit sich selbst, mit Pyridin über ein Pyridiniumsalz $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}[(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NAsCl})_2\text{Cl}]$ zum Trimeren /651, 728/, mit Et_3N zum Dimeren /728/. Phthalimidkallium liefert mit (234) 10-Phthalimido-dihydrophenarsazin /698, 718/. Ein Austausch des Chlors gegen Brom oder Iod erfolgt bei Reaktion mit Acetylenbis(magnesiumbromid bzw. iodid) /729/, durch Reduktion und anschließende Bromierung und Iodierung /730/ oder durch Oxydation und nachfolgende Behandlung mit SO_2/HBr bzw. SO_2/HI /691, 712/. 10-Alkyl- oder 10-Arylderivate resultieren bei Einwirkung von GRIGNARD-Verbindungen /145, 690, 697, 707, 708, 717, 731–735/ oder anderen metallorganischen Reagenzien, z. B. Quecksilberarylen /708/. $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ setzt sich mit (234) zum 10-Methylderivat um /736/. Säurechloride und -anhydride greifen (234) unter Bildung von 5-Acyl-5,10-dihydrophenarsazinen an /687, 701, 717/ (Lit. kor.). Es sind auch eine Reihe von As-Substitutionsreaktionen ausgehend von Dihydrophenarsazinoxid (235), 10-Alkoxy- (236) und 10-Alkylthiodihydrophenarsazinen (237) untersucht worden. (235) gibt beim Erhitzen mit Alkoholen oder Phenolen 10-Alkoxy- bzw. 10-Aroxydihydrophenarsazine /651, 688/, mit Carbonsäuren bzw. Thiocarbonsäuren die Ester des 10-Hydroxyderivates /380, 651, 688, 695, 737, 738/ bzw. des 10-Mercaptoderivates /431/. Mercaptane und Thiophenole verdrängen die Alkoxygruppe in (236) unter Bildung von (237) /739/. Alkylthio- oder Arylthiogruppen von (237) werden durch Behandlung mit schwerer flüchtigen Mercaptanen oder Thiophenolen ausgetauscht /720/. Alkylhalogenide ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)



sowie Acylchloride reagieren mit (237) zu 10-Halogendihydrophenarsazinen und Thioethern /740/ bzw. Monothiocarbonsäureestern /458, 720/. Schließlich werden (235) - (237) durch H_2S in Dihydrophenarsazinsulfid /458, 651, 688, 720, 726, 739/, durch Halogenwasserstoffsäuren in 10-Halo-dihydrophenarsazine ($X = F$ /741, 742/; $X = Cl$ /651/; $X = Br$ /688/; $X = I$ /688, 701/ überführt.

Beim Erhitzen mit wasserfreien Halogenwasserstoffen oder Behandlung mit flüsigem HCl werden (234) sowie auch 10-Alkyl- und 10-Aryl-dihydrophenarsazine zu $AsCl_3$ bzw. Organodichlorarsinen und Diphenylamin-hydrochlorid gespalten /707, 731-734, 743/. Die Ursache dürfte ähnlich wie bei den 1,3-Benzazarsolinen in einer C-As-Bindungslockerung durch die stark elektronenziehende Ammoniumgruppierung zu suchen sein. S_2Cl_2 reagiert mit (234) unter Bildung von $AsCl_3$ Kernchlorierung zu 2,4,5,7-Tetrachlorphenothiazin /697/.

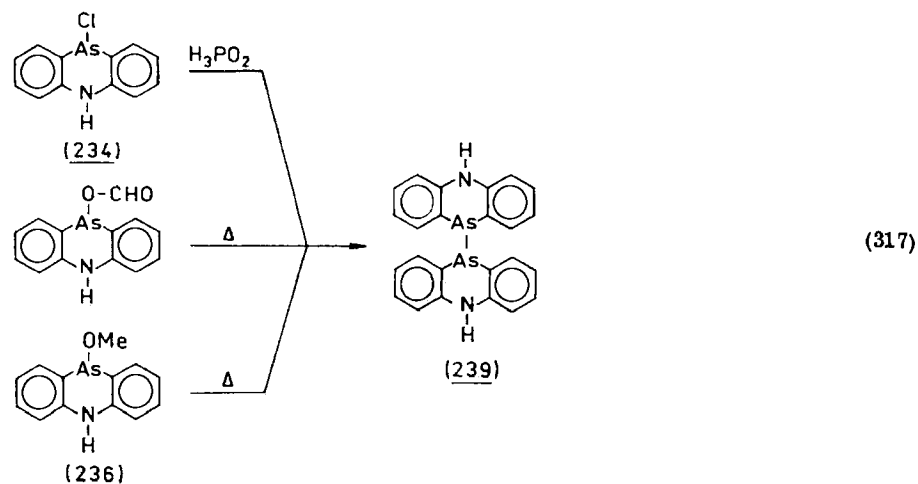
Wasserstoffperoxid, Chloramin T oder Iod oxydieren (234) und (235) sowie auch deren N-Acylderivate zu Dihydrophenarsazinsäuren /651, 687, 691, 693, 696, 701, 709, 712, 713, 715, 744, 745/, die mit $SOCl_2$ die Trichloroderivate liefern /695, 705, 744/. Für das aus (234) und Chloramin erhaltene Produkt wird eine ionische Struktur (238) angenommen /746/. Bromoxydation führt dagegen unter Ringabbau zu Bis(2,4-dibromphenyl)amin /744, 747/.



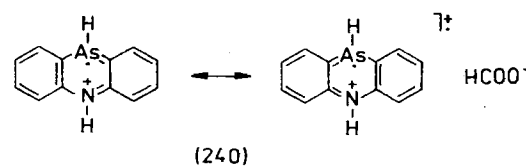
Phosphorige Säure reduziert (234) zu farbigen, diamagnetischen /748/ 10,10'-Bis(5,10-dihydrophenarsazinen) (239) /689, 749/. Unsubstituiertes (239) entsteht ferner bei Thermolyse des aus (235) und Ameisensäure gebildeten 10-Formoxy-dihydrophenarsazins /695, 730/.

Nach Untersuchungen von VERMEER, LOURENS und BICKELHAUPT /750/ besitzt das durch Erhitzen von 10-Methoxy-5,10-dihydrophenarsazin in N-Methyldiphenylamin oder durch Vakuumpyrolyse von 10-Amino-, 10-Alkoxy- oder 10-Acyloxy-5,10-dihydrophenarsazinen unter Schutzgas erhaltene orangerote Produkt /651/ ebenfalls Struktur (239) [Gl. (317)] und ist nicht aromatisches Phenarsazin. Eine der Dibenzarseninsynthese /622/ analoge 1,4-Eliminierung durch Behandlung von (234) mit DBU gelang ebenfalls nicht. Dagegen konnte die Bildung des Phenarsazins durch thermische Eliminierung von HCl bzw. Methanol aus (234) bzw. (236) im Einlaßsystem des Massenspektrometers nachgewiesen werden /750/. Bei der Luftoxydation von (239) entsteht nicht (235) /651/, sondern „Phenarsazinsäure“ /750/.

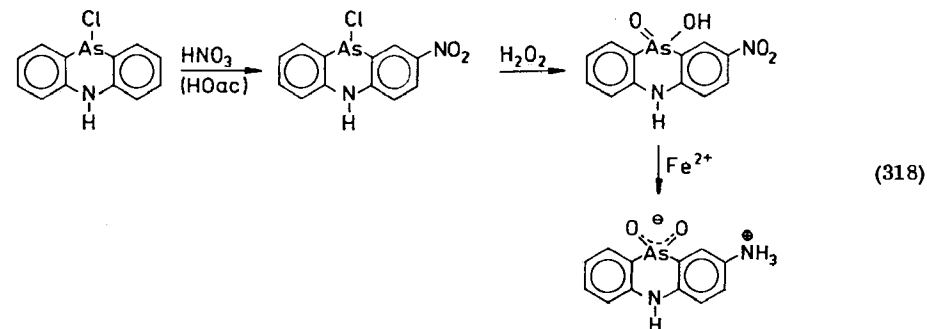
Zink/Eisessig reduziert (234) über eine rotviolette Zwischenstufe zu einer gelben, luftempfindlichen Substanz, in der 5,10-Dihydrophenarsazinhydrochlorid vermutet wird /651, 751/. Die intensiv rotgefärbten Lösungen bilden sich auch bei der Reduktion von (234) und anderen 10-substituierten Dihydrophenarsazinen mit Ameisensäure. Die den elektrischen Strom leitenden „merichinoiden“ Produkte /694, 695, 730, 752-754/ besitzen, wie durch Bestimmung der molaren magnetischen Suszeptibilität (k) und des magnetischen Moments ermittelt wurde, ein ungepaartes Elektron /755/. Da k nicht konzentrationsabhängig ist, ist eine monomere



λ^5 -Azarsenin-Radikalkationen-Struktur (240) zu diskutieren, die hier durch zwei der zahlreichen möglichen Grenzformeln symbolisiert sei.

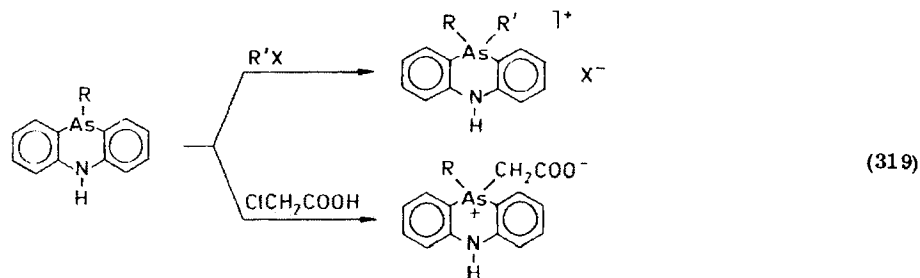


Durch vorsichtige Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig läßt sich (234) nitrieren. Man erhält die 2- und 4-Nitroderivate sowie das 2,8-Dinitroderivat /651, 709/. Oxydation mit H_2O_2 liefert daraus die Nitro-dihydrophenarsazinsäuren, die durch $Fe(OH)_2$ zu zwitterionischen Amino-dihydrophenarsazinsäuren reduziert werden [Gl. (318)] /651/.



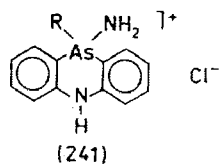
10-Alkyl- und 10-Aryl-5,10-dihydrophenarsazine setzen sich mit Alkylhalogeniden sowie auch Chloressigsäure gemäß Gl. (319) zu As-quartären Dihydrophenars-

aziniumsalzen um /690, 707, 756 - 758/. Beim Erhitzen des Methiodids im Vakuum tritt Rückreaktion ein /707/. Versuche zur Darstellung von 10,10'-Spirobi[dihydrophenarsazinium]-salzen waren ohne Erfolg /705/.



N-Alkyl-10,10-dialkylphenarsaziniumsalze resultieren bei Behandlung von 10-Alkyl-5,10-dihydrophenarsazin-5-yl-magnesiumhalogeniden mit Alkylhalogeniden /759/ oder mit Alkylestern /760/.

Beim Mischen der Lösungen von 10-Methyl- oder 10-Hydroxy-dihydrophenarsazin mit Tetrahalogenopalladium(II)- bzw. -platin(II)salzen scheiden sich fast quantitativ Komplexe der Zusammensetzung MX_2L_2 ab. Aus 1H -NMR- und IR-Untersuchungen wird auf planar-quadratische cis-Konfiguration geschlossen /716/. Durch H_2O_2 , Halogene oder Chloramin werden 10-Alkyl- und 10-Aryldihydrophenarsazine zu entsprechenden Oxiden /745, 761 - 763/, Dihalogeniden /707, 751, 761/ oder (241) /746/ oxydiert. Die Arsinoxide bilden mit Säuren Salze /761, 763/.



Durch heiße alkoholische Iodwasserstoffsäure jedoch werden die As-Alkylderivate zu 10-Iod-dihydrophenarsazin, 10-Arylderivate zu Diphenylamin abgebaut /762/. Die Dihalogenderivate spalten beim Erhitzen Alkylchloride unter Bildung von (234) ab /707/.

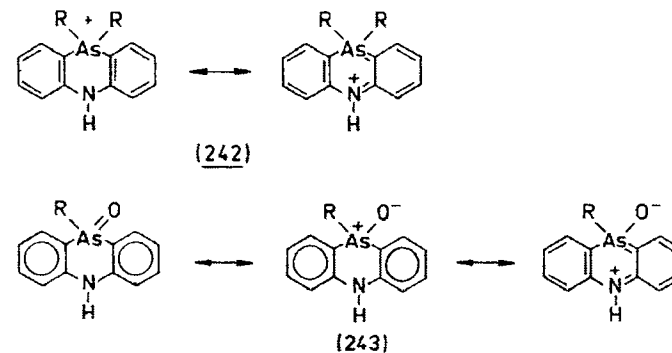
10-Alkyl- und 10-Aryl-dihydrophenarsazine werden im Gegensatz zu (234) durch salpetrige Säure nitrosiert. Die 5-Nitrosoderivate sind wenig stabile, leicht verzehende Substanzen /764/.

Strukturuntersuchungen

10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin (234) existiert in mehreren stabilen bzw. metastabilen Kristallformen /765, 766/. Die Molekülstruktur wurde durch Röntgenbeugung ermittelt /766, 767/.

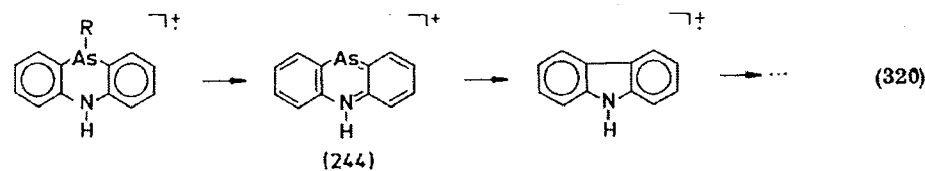
(234) ist nicht, wie von KAPPELMEIER /744, 768/ vorgeschlagen, das Hydrochlorid des aromatischen Dibenz[b,e]azarsenins, sondern ein kovalent gebautes Chlorarsin. Es ist um die As-N-Achse schwach gefaltet (169°), und die C-As-C-

bzw. C-As-Cl-Winkel liegen bei 96 - 97°. Bei dem 10-Bromderivat bildet das Ringsystem fast eine Ebene, aus der nur das Bromatom herausragt /767/. Für die As-quartären Dihydrophenarsaziniumsalze beobachtet man eine im Vergleich zu den As-tertiären Heterocyclen starke Tieffeldverschiebung des NH-Signals im 1H -NMR-Spektrum ($\Delta\delta = 4,12 - 4,16$ ppm) sowie das Auftreten einer langwelligen Bande im UV-Spektrum (λ_{max} 300 nm). Zur Erklärung dieser Befunde wird in Anlehnung an Untersuchungsergebnisse an analogen Phosphoniumsalzen /769/ eine beträchtliche Elektronendelokalisierung durch (p-d) π -Wechselwirkung [λ^5 -Azarsenin-Struktur (242)] angenommen /705, 758/. Auch bei Dihydrophenarsazinsäure wird die langwellige UV-Bande beobachtet und läßt auf (p-d) π -Bindung schließen (Struktur 243) /705/.

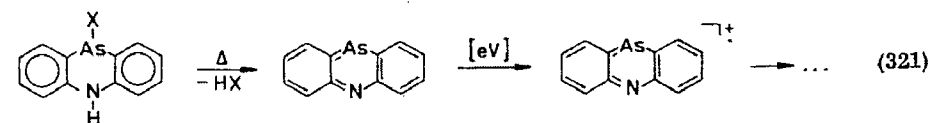


Über UV-Spektren von (234) siehe ferner /750, 770-773/, über Dipolmomentmessungen /774/.

Der massenspektrometrische Zerfall der 5,10-Dihydrophenarsazine sowie ihrer Oxide verläuft gemäß Gl. (320) über Abspaltung der exocyclischen Substituenten zu dem stabilen Phenarsazinium-ion (244) (Basispeak), das dann über das Carbazolium-Kation weiterfragmentiert /146, 750, 775 - 777/.



Die um ein Wasserstoffatom ärmeren Ionen sind nach den Untersuchungen von VERMEER u. a. /750/ Molekülon bzw. Fragmente des Phenarsazins, das im Einlaßsystem durch thermische Eliminierung von HCl bzw. Methanol aus (234) bzw. (236) [Gl. (321)] entsteht. Durch massenspektrometrischen Vergleich mit den entsprechenden N-deutierten Verbindungen wird für letztere auf eine etwa 94%ige Eliminierung von DCl bzw. CH_3OD geschlossen.



Die pK_a -Werte einer Reihe 10-Aryl-5,10-dihydrophenarsazine wurden durch potentiometrische Titration mit HCl in wäßrigem Alkohol bestimmt und mit HAMMETT'schen σ -Konstanten korreliert. Bei 10-Organo-5,10-dihydrophenarsazin-10-oxiden erfolgt die Protonierung zuerst am Sauerstoff, dann am Stickstoff /735, 778, 779/.

Biologische Wirksamkeit und Applikationsgebiete

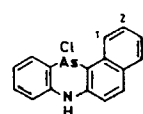
10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin wurde aufgrund seiner Reizwirkung während des ersten Weltkrieges als chemischer Kampfstoff (Adamsit) eingesetzt. Später erschienen eine Reihe Publikationen über die Eignung als chemische Waffe, über Nachweis- und Schutzmöglichkeiten /221, 743, 771, 772, 780-789/ sowie über Toxizität und spezielle physiologische Effekte /462, 697, 790-792/. Die verschiedenen 10-substituierten 5,10-Dihydrophenarsazine weisen eine breite Palette biozider Wirkungen auf. In zahlreichen Arbeiten und Patenten wird über Verwendungsmöglichkeiten als Fungizide /365, 698, 719, 721, 738, 793/, Herbizide /723-725/, Bakterizide /365, 380, 459, 460, 698/, Parasitizide /724, 725/, Beizmittel für Saatgut /431/, Insektizide /749, 794/, Anthelminthica /795/ oder Antifouling-Farben für Schiffsanstriche /722, 727, 741, 742, 796-801/ berichtet. Für spezielle schwefelhaltige Derivate wird auch ein Einsatz als Vulkanisationsbeschleuniger vorgeschlagen /719/.

Anellierte Phenarsazine

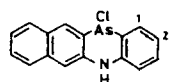
Von 5,10-Phenarsazin sind eine größere Anzahl carbocyclisch und heterocyclisch kondensierter Systeme sowie einige heterocyclische Analoga bekannt. Die Untersuchungen wurden hauptsächlich von BUU-HOI et al. im Rahmen eines Krebsforschungsprogramms durchgeführt. Die Synthesen erfolgten meist aus $AsCl_3$ und dem erforderlichen Diarylamin, andernfalls durch reduzierende Cyclisierung entsprechender Diarylamin- δ -arsonsäuren. In den näher untersuchten Fällen, dies gilt besonders für die 7,12-Dihydrobenzophenarsazine, fand man ein den Dihydrophenarsazinen analoges Reaktionsverhalten. Häufig wurden die Heterocyclen jedoch nur in Form der Chlorarsine hergestellt und pharmazeutisch getestet.

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die bekannten Ringsysteme (als Chlorarsine) mit chemischer Bezeichnung und Literaturzitaten (Beginn und Richtung der Zählung wird durch die Indizes 1 und 2 angegeben).

Tabelle 7. Anellierte Dihydrophenarsazine



12-Chlor-7,12-dihydrobenzo-
[a]phenarsazin /689, 699, 702,
802-813/

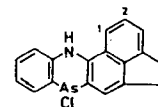


12-Chlor-5,12-dihydrobenzo-
[b]phenarsazin /814, 815/

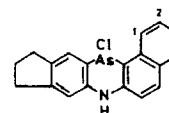
Tabelle 7 (Fortsetzung)



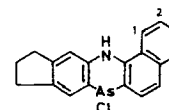
7-Chlor-7,12-dihydrobenzo-
[c]phenarsazin /689, 699-702,
802, 805, 809,
810, 812, 815-818/



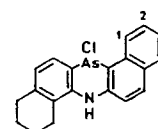
7-Chlor-4,5,7,12-tetrahydro-
indeno[1,7-b,c]phenarsazin /819/



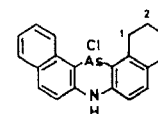
13-Chlor-7,9,10,13-tetrahydro-
11H-benzo[a]cyclopentano[i]-
phenarsazin /820/



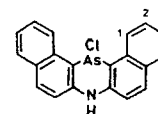
7-Chlor-7,9,10,13-tetrahydro-
11H-benzo[h]cyclopentano[b]-
phenarsazin /820/



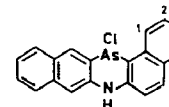
14-Chlor-7,8,9,10,11,14-hexa-
hydro-dibenzo[a,h]phenarsazin /820/



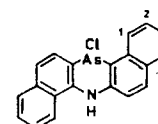
7-Chlor-1,2,3,4,7,14-hexahydro-
dibenzo[c,h]phenarsazin /820/



14-Chlor-7,14-dihydro-
dibenzo[a,j]phenarsazin /685, 688, 821 bis
823/

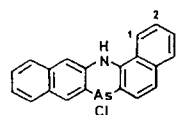


14-Chlor-7,14-dihydro-dibenzo-
[a,i]phenarsazin /824/

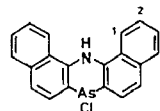


14-Chlor-7,14-dihydro-dibenzo-
[a,h]phenarsazin /802, 821, 822/

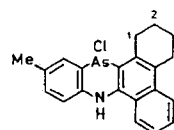
Tabelle 7 (Fortsetzung)



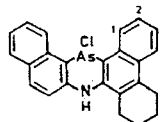
7-Chlor-7,14-dihydro-dibenzo-
[b,h]phenarsazin /824/



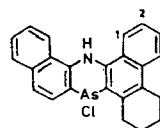
7-Chlor-7,14-dihydro-dibenzo-
[c,h]phenarsazin /685, 688/



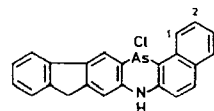
14-Chlor-12-methyl-1,2,3,4,9,
14-hexahydro-dibenzo[a,c]-
phenarsazin /825/



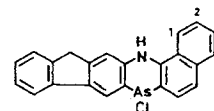
16-Chlor-5,6,7,8,9,16-
hexahydro-tribenzo[a,c,j]-
phenarsazin /825/



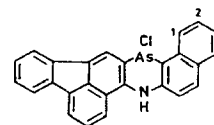
9-Chlor-5,6,7,8,9,16-
hexahydro-tribenzo [a,c,h]-
phenarsazin /825/



15-Chlor-7,15-dihydro-9H-
benz[a]indeno[2,1-i]phenarsazin /826/

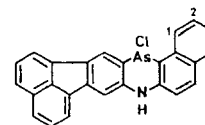


7-Chlor-7,15-dihydro-13H-
benz[h]indeno[1,2-b]phenarsazin /826/

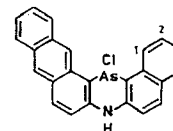


16-Chlor-7,16-dihydro-benzo-
[a]fluoreno[1,9-h,i]phenarsazin /827/

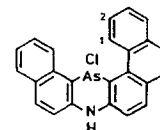
Tabelle 7 (Fortsetzung)



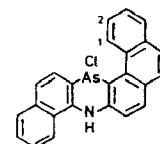
16-Chlor-7,16-dihydro-ace-
naphtho[1,2-i]benzo[a]phen-
arsazin /827/



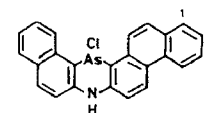
16-Chlor-7,16-dihydrobenzo-
[a]naphtho[2,3-j]phenarsazin /828/



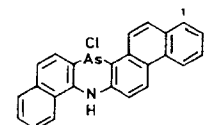
16-Chlor-9,16-dihydrobenzo-
[a]naphtho[2,1-j]phenarsazin /829/



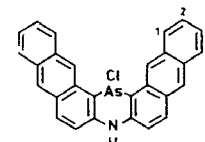
16-Chlor-9,16-dihydrobenzo-
[h]naphtho[1,2-a]phenarsazin /829/



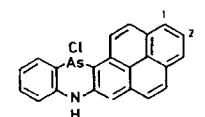
14-Chlor-7,14-dihydrobenzo-
[a]naphtho[1,2-j]phenarsazin /830/



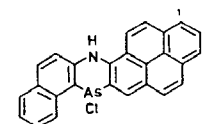
14-Chlor-7,14-dihydrobenzo-
[h]naphtho[2,1-a]phenarsazin /830/



17-Chlor-8,17-dihydrodinaphtho-
[2,3-a:2',3'-j]phenarsazin /831/

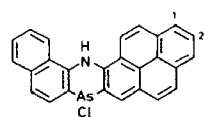
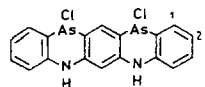


12-Chlor-7,12-dihydro-phen-
aleno[1,9-h,i]phenarsazin /832/



7-Chlor-7,14-dihydro-benzo-
[a]phenaleno[1,9-h,i]phenarsazin /833/

Tabelle 7 (Fortsetzung)

7-Chlor-7,14-dihydro-benzo-
[h]phenaleno[1,9-b,c]phenarsazin /833/12,14-Dichlor-5,7,12,14-
tetrahydro-1,4-benzazarsenino-
[3,2-b]phenarsazin

oder /691/

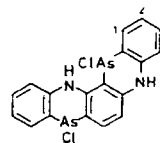
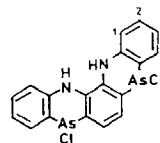
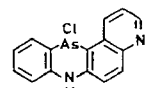
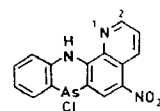
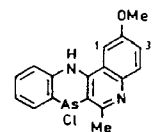
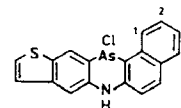
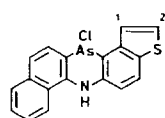
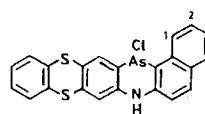
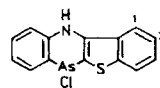
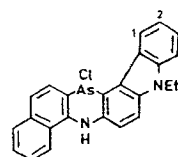
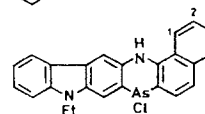
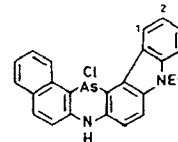
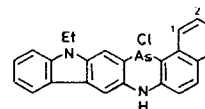
8,14-Dichlor-5,8,13,14-tetrahydro-
1,4-benzazarsenino[2,3-b]-
phenarsazin5,8-Dichlor-5,8,13,14-tetrahydro- /691/
1,4-benzazarsenino[3,2-c]-
phenarsazin12-Chlor-7,12-dihydro-pyrido- /834/
[3,2-a]phenarsazin5-Nitro-7-chlor-7,12-dihydro- /835/
chino[8,7-b]-1,4-benzazarsenin2-Methoxy-6-methyl-7-chlor- /836/
7,12-dihydro-chino[4,3-b]-1,4-
benzazarsenin13-Chlor-7,13-dihydrobenzo- /837/
[j]thieno[3,2-b]phenarsazin

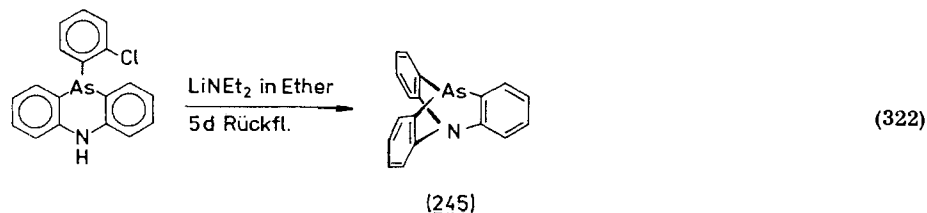
Tabelle 7 (Fortsetzung)

13-Chlor-6,13-dihydrobenzo- /837/
[h]thieno[3,2-a]phenarsazin14-Chlor-7,14-dihydrobenzo- /838/
[f]thianthreno[2,3-b]-1,4-benz-
azarsenin6-Chlor-6,11-dihydrobenzo- /839, 840/
thieno[3,2-b]-1,4-benzazarsenin5-Ethyl-15-chlor-8,15-dihydro- /841/
5H-indolo[2,3-j]benzo[c]phen-
arsazin7-Chlor-9-ethyl-7,15-dihydro- /841/
9H-indolo[2,3-i]benzo[c]phen-
arsazin5-Ethyl-15-chlor-8,15-dihydro- /841/
5H-indolo[2,3-j]benzo[a]phen-
arsazin13-Ethyl-15-chlor-7,15-dihydro- /841/
13H-indolo[2,3-i]benzo[a]phen-
arsazin

5,10-Dihydro-5,10-o-benzolo-phenarsazin (Azarsatriptycen)

10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin setzt sich mit o-Chlorphenylmagnesiumbromid zu 10-o-Chlorphenyl-5,10-dihydrophenarsazin um, das bei längerem Erhitzen mit Lithiumdiethylamid in Ether zu dem leicht sublimierbaren 5,10-Dihydro-5,10-o-benzolo-phenarsazin (245) cyclisiert [Gl. (322)]. (245) ist recht reaktionsträge. Eine Alkylierung konnte auch bei 180°C mit Methyltosylat nicht erreicht werden.

Dagegen gelingt eine Oxydation mit Brom oder HNO_3 zu 5,10-Dihydro-5,10-o-benzolo-phenarsazin-10,10-dibromid bzw. -10-oxid. Während (245) gegenüber 48%iger Bromwasserstoffsäure oder alkoholischem Natriumethylat stabil ist, erfolgt bei Behandlung mit RANEY-Nickel oder Natriumamid in HMPT ein Ring-

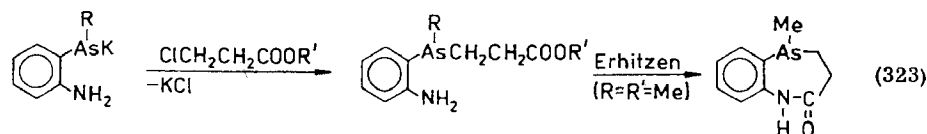


abbau zu Triphenylamin bzw. zu 10,10'-Bis(5-phenyl-5,10-dihydrophenarsazin)oxid /145/. Auf Basis massenspektrometrischer Studien wurden die Molekulargewichte der Verbindungen bestimmt und Fragmentierungsschemata aufgestellt /842/.

2.9.4.3. Siebenringstrukturen

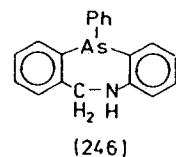
1,2,3,4-Tetrahydro-5H-benz[b][1,4]azarsepine

Durch Metallierung von Alkyl-o-aminophenylarsinen mit Kalium in flüssigem Ammoniak und Umsetzung mit 3-Chlorpropionsäureester sind 3-(As-Alkyl-o-aminophenylarsino)propionsäureester erhältlich. Beim Erhitzen des 3-(o-Aminophenylmethylarsino)propionsäuremethylesters findet gemäß Gl. (323) intramolekulare Esteraminolyse unter Bildung von 5-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-5H-benz[b][1,4]-azarsepin-2-on statt, das durch Analysen, IR- ($\nu_{\text{C=O}}$ 1685 cm^{-1}) und Massenspektren identifiziert wurde /684/.



10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,e][1,4]azarsepine

5-Phenyl-10,11-dihydro-5H-dibenz[b,e][1,4]azarsepin (246) entsteht in geringer Ausbeute (4,5 %) neben 1,2-Diphenyl-1H-benz[c][1,2]azarsolin bei Behandlung von N-(o-Brombenzyl)-o-bromanilin mit überschüssigem Lithiumbutyl und Umsetzung mit Phenyldichlorarsin [vgl. Gl. (59)].



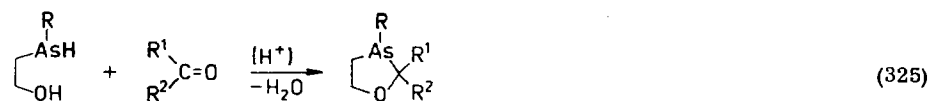
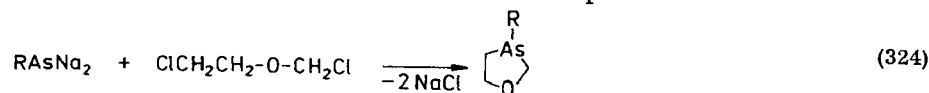
Methyliodid überführt (246) in das Methoiodid /145/. ^1H -NMR- und massenspektrometrische Daten charakterisieren (246) und dessen Methoiodid /145, 146/. Aus UV- (λ_{max} > 300 nm) und ^1H -NMR-Daten wurde auf (p-d) π -Wechselwirkungen geschlossen /758/.

2.9.5. Sauerstoffhaltige C-As-C-Ringsysteme

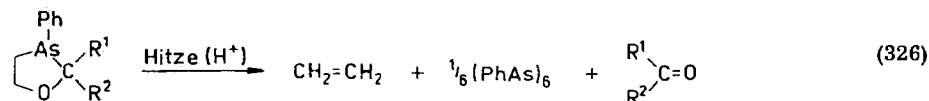
2.9.5.1. Fünfringstrukturen

1,3-Oxarsolane

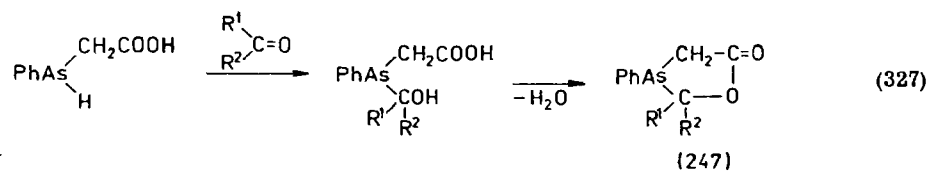
Zur Darstellung der 1,3-Oxarsolane sind zwei Methoden beschrieben. SOMMER /60/ setzte Dialkali-organoarside mit 2-Chlorethyl-chlormethylether nach Gl. (324) zu 3-Organ-1,3-oxarsolanen um. TZSCHACH und GROTH /843/ berichten über die sauer katalysierte Cyclokondensation von Aldehyden oder Ketonen mit sekundären 2-Hydroxyethylarsinen nach Gl. (325). 2-Hydroxyethylarsine sind in guten Ausbeuten aus Ethylenchlorhydrin und Natrium-phenylarsid in flüssigem Ammoniak /843/ bzw. durch Reduktion As-sekundärer 3-Arsino-propionsäureester mit LiAlH_4 /226/ erhältlich.



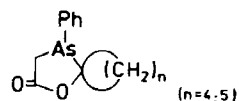
3-Phenyl-1,3-oxarsolane lassen sich in etherischer Lösung zu 1,3-Oxarsolan-3-oxiden oxydieren. Hervorzuheben ist die geringe Säurebeständigkeit der Heterocyclen. Beim Erwärmen in Gegenwart von Säurespuren tritt Fragmentierung in Carbonylverbindung, Arsenobenzol und Ethylen ein, wie Gl. (326) verdeutlicht /843/.



1,3-Oxarsolan-5-one (247) werden durch sauer katalysierte Umsetzung von Phenylarsinoessigsäure mit Aldehyden (1 h) oder Ketonen (30 h) im Sinne einer Additions-Cyclokondensations-Reaktion gemäß Gl. (327) erhalten. Das bei der Cyclokondensation freigesetzte Wasser wird azeotrop entfernt. Mit einigen

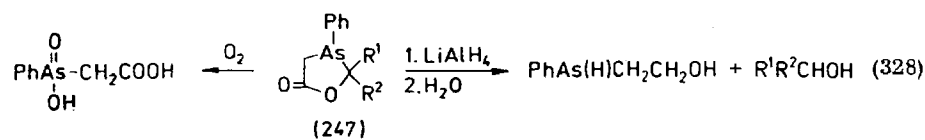


weniger reaktiven Ketonen erfolgt keine Ringbildung, sondern Zerfall der Phenylarsinoessigsäure. Bei Einsatz von Cycloalkanonen resultieren spirocyclische Derivate (248).



(248)

(247) und (248) sind im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeiten, die leicht alkalisch hydrolysieren. HCl spaltet die Ringe beim Erhitzen. Durch Luftoxydation sowie Reduktion mit Lithiumalanat wird der Heterocyclus nach Gl. (328) ebenfalls abgebaut.

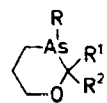


IR- ($\nu_{C=O}$ 1745-56 cm^{-1}), ^1H -NMR- und Massenspektren belegen die Struktur der Verbindungen (247). Die diastereomeren Formen der in 2-Stellung unterschiedlich substituierten 1,3-Oxarsolan-5-one (vgl. Diastereomerie der 1,3-Azarsolidine) wurden ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen /226/.

2.9.5.2. Sechsringstrukturen

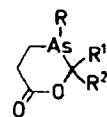
1,3-Oxarsenane

1,3-Oxarsenane (249) wurden durch sauer katalysierte Cyclokondensation As-sekundärer 3-Hydroxypropylarsine mit Aldehyden und Ketonen analog Gl. (325) synthetisiert /844/.

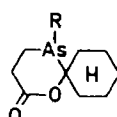


(249)

Sekundäre 3-Arsinopropionsäuren reagieren mit Aldehyden in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure analog Gl. (327) zu 1,3-Oxarsenan-6-onen (250), die durch Hochvakuumdestillation gereinigt werden. Mit Ketonen beobachtet man, abgesehen von Cyclohexanon, das Spirobicyclen (251) liefert, lediglich Redoxreaktionen.



(250)

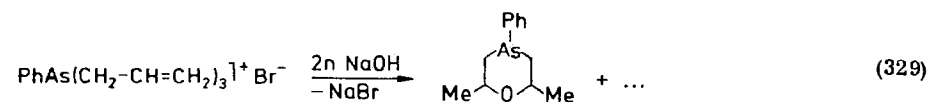


(251)

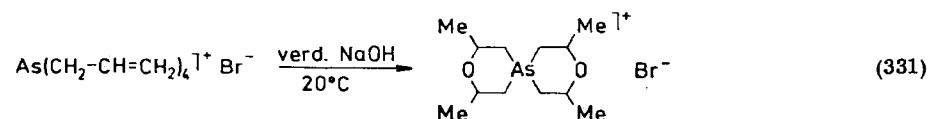
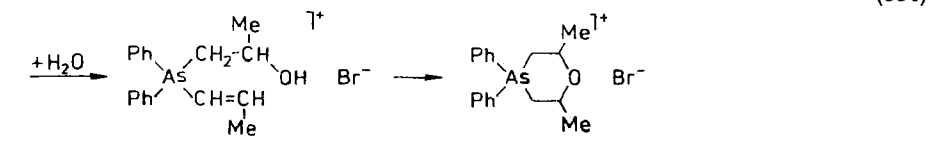
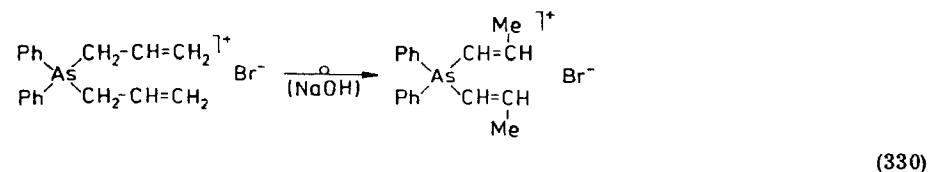
Die Sechsringe sind bedeutend hydrolyseempfindlicher als ihre fünfgliedrigen Analoga. Durch Luftoxydation oder Reduktion mit Lithiumalanat erfolgt Abbau zu dem entsprechenden Arsinsäureanhydrid bzw. 3-Hydroxypropylarsin. IR- ($\nu_{C=O}$ 1725-40 cm^{-1}), ^1H -NMR- und massenspektrometrische Daten sind mit den Sechsringstrukturen im Einklang /226/.

1,4-Oxarsenane

Umsetzung von Di-2-haloethylether mit Phenylarsinbis(magnesiumbromid) in Ether bzw. mit Organodinatriumarsiden in flüssigem Ammoniak oder Glyme liefert analog Gl. (324) 4-substituierte 1,4-Oxarsenane /60, 681/. 2,6-Dimethyl-4-phenyl-1,4-oxarsenan entsteht in 91%iger Ausbeute durch Hydrolyse von Phenyltriallylarsoniumbromid mit 2 n Natronlauge nach Gl. (329). Mit dem As-Methylanalogon gelingt die Reaktion nicht. Durch Hydrolyse von Diallylarsoniumsalzen



bzw. Tetraallylarsoniumbromid mit verdünnter Natronlauge bei Raumtemperatur (14d) lassen sich gemäß Gl. (330) neben anderen Produkten As-quartäre 1,4-Oxarsenaniumsalze (bis 90%) und nach Gl. (331) 4,4'-Spirobi[1,4-oxarsenanium]salze (20%) gewinnen. HORNER und SAMAN /683, 845/ schlagen einen Mechanismus gemäß Gl. (330) vor.



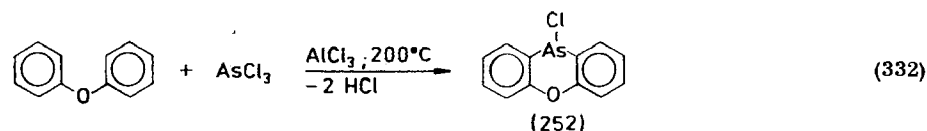
Danach erfolgt zunächst eine basenkatalysierte Umlagerung der Allyl- in Propenylarsoniumsalze (vgl. /682/), an die dann Nucleophile nach Art der MICHAEL-Addition anlagern.

1,4-Oxarsenane geben mit PdCl_2 , L_2PdCl_2 -Komplexe, mit Methyljodid As-quartäre 1,4-Oxarsenaniumiodide /681/. Die 1,4-Oxarsenaniumsalze liefern bei der elektrochemischen Reduktion 1,4-Oxarsenane, daneben noch Ringspaltungsprodukte /845/. H_2O_2 oxydiert die Heterocyklen zu 1,4-Oxarsenan-4-oxiden, die mit Säuren Salze bilden und mit Schwefelwasserstoff in Sulfide übergehen /681/. Durch Röntgenstrukturanalysen wurde nachgewiesen, daß die 2,6-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,4-oxarsenaniumkationen im Kristall die Sesselkonformation einnehmen und beide Methylgruppen äquatoriale Positionen besetzen. Aus dem As-O-Abstand von 311 pm wird auf elektrostatische As-O-Wechselwirkungen geschlossen /846, 847/.

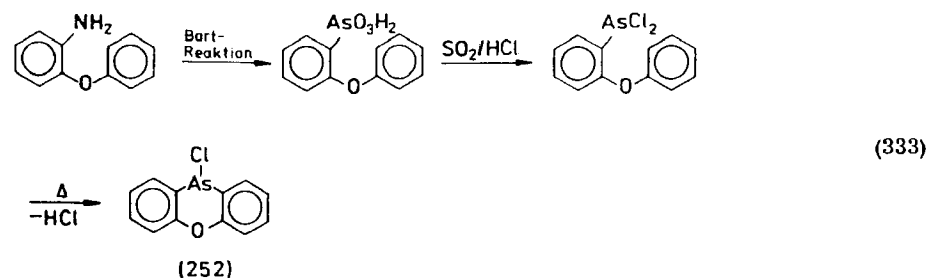
10H-Dibenz[b,e]oxarsenine (Phenoxarsine)

Synthesen

10-Chlorphenoxarsine (252) werden am einfachsten durch Erhitzen von Diphenylethern mit AsCl_3 in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach Gl. (332) erhalten /848–854/. Anstelle von AsCl_3 läßt sich auch As_4O_6 verwenden /855, 856/. Im Gegensatz zu der analogen Dihydrophenarsazin-Synthese ist hier ein Katalysator (LEWIS-Säure) erforderlich /857, 858/.

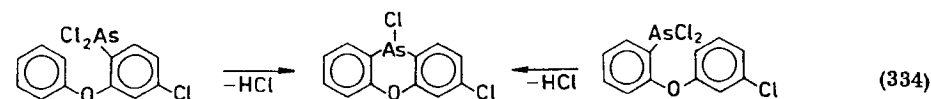


Eine Alternativsynthese geht gemäß Gl. (333) von o-Phenoxyanilinen aus, die durch BART-Reaktion zu o-Phenoxyphenylarsonsäuren umgesetzt werden. SO_2/HCl reduziert diese zu o-Phenoxyphenyldichlorarsinen, die beim Erhitzen im Vakuum HCl abspalten und zu (252) cyclisieren /857–860/. Die Geschwindigkeit des Ringschlusses hängt von Art und Stellung der Substituenten in der o-Phenoxygruppe ab /859, 860/. Bei o-(m'-Chlorphenoxy)phenyldichlorarsin erfolgt die Cyclisierung



wahrscheinlich aus sterischen Gründen ausschließlich in p-Stellung zum Chloratom, wie durch unabhängige Synthese des Produkts nach Gl. (334) aus 2-Phenoxy-4-chlorphenyldichlorarsin nachgewiesen wurde /859/.

Während in der Phenoxygruppe substituierte o-Phenoxyphenylarsonsäuren beim Erwärmen mit Schwefelsäure zu entsprechenden Phenoxarsinsäuren reagieren, die sich durch SO_2/HCl zu den 10-Chlor-phenoxarsinen reduzieren lassen /859,



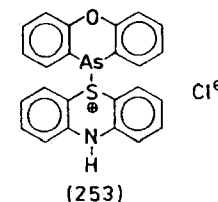
861/, erfolgt bei unsubstituierter o-Phenoxyphenylarsonsäure kein Ringschluß, sondern Sulfonierung /859/.

Die direkte Darstellung As-alkyl- oder arylsubstituierter Phenoxarsine ist ähnlich wie bei den Dihydrophenarsazinen nicht möglich. Phenyldichlorarsin setzt sich mit Diphenylether in Gegenwart von AlCl_3 nicht zu dem 10-Phenylderivat, sondern zu (252) um /862/. Ähnlich konnte eine Cyclisierung von o-Phenoxyphenylmethylchlorarsin nicht erreicht werden /863/.

Reaktionsverhalten

(252) ist für die Herstellung As-substituierter Phenoxarsine besonders geeignet. Durch Wasser wird es kaum angegriffen. Mit Alkalien erfolgt Hydrolyse zu 10,10'-Oxodiphenoxarsin, aus dem sich mit Halogenwasserstoffen leicht die entsprechenden 10-Halogenderivate /849/, mit Alkoholen 10-Alkoxyphenoxarsine /864/ und mit Carbonsäuren 10-Acyloxy-derivate /737, 865–867/ gewinnen lassen. Phenole bzw. Phenolate substituieren (252) zu 10-Phenoxyphenoxarsinen /868–870/. H_2S fällt aus einer alkoholischen Lösung von (252) das schwerlösliche 10,10'-Thiodiphenoxarsin aus /849/.

10-(2-Benzimidazolyl-, 2-Benzoxazolyl- und 2-Benzthiazolyl)thiophenoxarsine entstehen beim Erhitzen von 10,10'-Oxodiphenoxarsin mit den entsprechenden heterocyclischen Thioamiden in Benzol /871/.



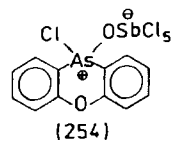
(252) bildet mit Phenothiazin eine ungewöhnliche Additionsverbindung (253) mit As-S-Bindung /872/.

Die Einführung weiterer Substituenten am Arsenatom erreicht man durch Umsetzung von (252) mit NaBr, NaI und NaSCN /849/ sowie mit Mono- und Dithiocarbonsäuren /873, 874/, Xanthogenaten /459, 873–875/, Dithiocarbaminaten /876/, Trialkylphosphiten /877/ und O,O-Dialkyldithiophosphaten /878/. 10,10'-Oxodiphenoxarsin reagiert mit Mercapto-Verbindungen wie Thiocarbonsäuren /874/, ω-Mercaptocarbonsäuren /879/, 2-Mercaptoalkylaminen und Aminothiophenolen. /880/ zu entsprechend substituierten Derivaten.

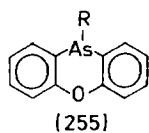
10-Thiocyano-phenoxarsin setzt sich mit Trialkylphosphiten bei 10 bis 40°C in Benzol zu 10-Dialkoxyphosphoryl-phenoxarsinen um /881/. Die Einführung organischer Reste in 10-Position gelingt durch Einwirkung von GRIGNARD-Reagenzien oder anderen Organometallverbindungen auf (252) in Ether /559, 690, 861–863, 882–891/.

(252) wird durch Brom zu 10-Chlor-10,10-dibromphenoxarsin oxydiert, das in siedendem Wasser zu Phenoxarsinsäure hydrolysiert /849/. Phosphorige Säure re-

duziert (252) bzw. 10,10'-Oxo-diphenoxarsine zu 10,10'-Diphenoxarsinen /546, 849, 892/.



Beim Erhitzen mit SbCl_5 an der Luft bildet (252) das Oxydations-Additions-Produkt (254), dessen Konstitution durch Einkristall-Röntgenbeugung aufgeklärt wurde /893/.

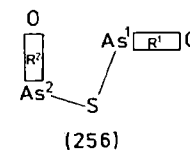
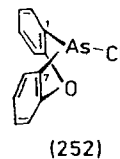


10-Alkyl- oder 10-Arylphenoxarsine (255) werden durch Methylidid oder Bromessigsäure in Phenoxarsiniumsalze überführt /690, 862, 882, 894/. Phenoxarsiniumsalze resultieren auch bei Umsetzung von GRIGNARD-Verbindungen mit 10-Organo-phenoxarsin-10-oxiden /894/, die durch Oxydation von (255) mit H_2O_2 oder KMnO_4 erhältlich sind /559, 690, 862, 884, 885, 894, 895/. Die Alkylphenoxarsinoxide fallen dabei in hydratisierter Form an. Schwefel oxydiert (255) ($\text{R} = \text{Alk}$) in Schwefelkohlenstoff zu 10-Alkyl-phenoxarsin-10-sulfiden /690/. Unter energischen Bedingungen läßt sich 10-Methylphenoxarsin FRIEDEL-CRAFTS-acylieren. In Ausbeuten um je 10% können 2-Acetyl- und 2,8-Diacetyl-10-methylphenoxarsin isoliert werden /891/. Pyrolyse von 10-Arylphenoxarsinen führt zu Dibenzofuran /896/.

Strukturuntersuchungen

LESSLIE und TURNER konnten verschiedene 10-Organo-phenoxarsin-2-carbonsäuren /861, 883, 884, 897/ und 10-(p-Carboxy)phenyl-2-chlorphenoxarsin /885/ über die Strychninsalze sowie 10-Phenyl-phenoxarsin-10-oxid-2-carbonsäure über das Morphin-Salz /898/ in stabile optische Isomere trennen. As-Quartärnisierung durch Behandlung der Verbindungen mit Methylidid oder durch Reduktion oder Stehenlassen des 2-Carboxyphenoxarsinoxids in wäßrigem Ammoniak (Hydratisierung) ist jedoch mit Racemisierung verbunden. Eine Trennung des asymmetrischen 2,10-Dimethyl-10-phenyl-phenoxarsiniumions in die optischen Antipoden gelang nicht /882/. Das Auftreten stabiler optischer Isomere in den obigen Verbindungen ist allerdings nicht auf den schmetterlingsartigen Bau, sondern auf die auch in anderen asymmetrischen Arsenen gefundene konfigurative Stabilität /899/ zurückzuführen /619/. Erst durch Röntgenstrukturanalyse von 10-Chlor-phenoxarsin (252) /900/, dessen SbCl_5 -„Addukt“ (254) /893/ und von 10,10'-Thiodiphenoxarsin (256) /901/ wurde nachgewiesen, daß das Ringsystem mehr oder weniger stark um die As-O-Achse gefaltet ist [(252) 156° ; (254) 168° ; (256) $175/178,5^\circ$]

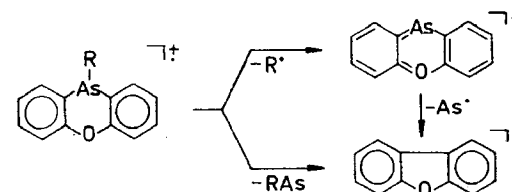
(As $\square$ O symbolisiert die nahezu planaren Phenoxarsinringe).



$\angle$	$[\alpha]$
C^1AsCl	96,7 (5)
C^7AsCl	98,2 (5)
$\text{O} \cdots \text{AsCl}$	86,6 (2)

$\angle$	$[\alpha]$
Ebene As^1SAs^2 /Ebene R^1	88,2
Ebene As^1SAs^2 /Ebene R^2	89,9
Ebene R^1 /Ebene R^2	86,4
As^1SAs^2	99,9(6)

Massenspektrometrische Untersuchungen an Phenoxarsinen und Phenoxarsinsäuren /891, 902/ zeigen als charakteristische Fragmente das Phenoxarsinium- und das Dibenzofuran-Kation [Gl. (335)].



UV-Untersuchungen an Phenoxarsinen wurden von ŠAGIDULLIN u. a. /773/, IR-Studien von NYQUIST u. a. /903/ durchgeführt.

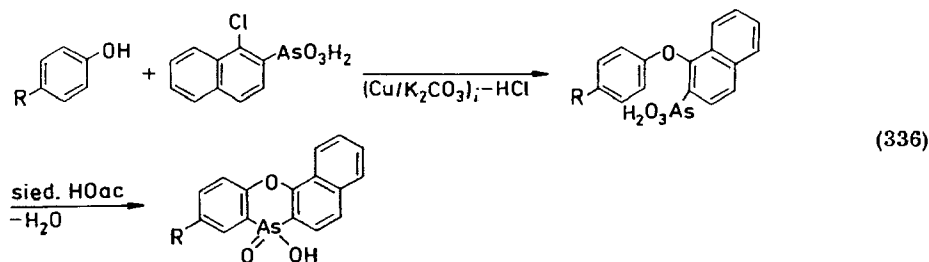
Biologische Wirksamkeit und Applikationsgebiete

10-Chlorphenoxarsin übt ähnlich wie 10-Chlordihydrophenarsazin, allerdings in schwächerem Maße, eine Reizwirkung auf Haut und Schleimhaut aus /849/. Die breite biozide Wirksamkeit der Phenoxarsinderivate dokumentiert sich in einer Reihe von Arbeiten, hauptsächlich Patenten, die Ansprüche auf Verwendung bestimmter Vertreter als Fungizide /365, 737, 851, 852, 864, 867, 869, 875, 887, 904-906/, Bakterizide /365, 851, 852, 867, 868, 905/, Insektizide /867, 869, 875, 879, 887/, Parasitizide /865, 872, 873, 878, 880/ oder allgemein als Pestizide /866, 871, 874, 876, 877, 886/ sowie als Herbizide /865, 867, 872, 878, 880, 886, 887/, Germizide /459/ oder Zusätze zu Holzschutzmitteln, Schutzanstrichen und Klebstoffen /801, 865, 892, 907-910/ erheben. Es sei noch darauf hingewiesen, daß Phenoxarsine viel effektivere Fungizide sind als Dihydrophenarsazine /365/. Die Auswirkungen des Einsatzes von 10,10'-Oxodiphenoxarsin enthaltenden Erzeugnissen auf den Gehalt an Arsenverbindungen in Boden, Nahrung und menschlichem Körper sowie deren Einflüsse wurden von MAEDA /911/ untersucht.

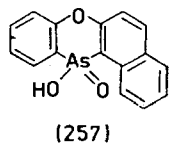
Anellierte Phenoxarsine

Von den Phenoxarsinen sind im Gegensatz zu den Dihydrophenarsazinen nur wenige höherkondensierte Systeme bekannt. 7-Chlor-7H-benzo[c]phenoxarsin bildet sich beim Erhitzen von Phenyl-1-naphthylether mit AsCl_3 in Gegenwart von Alu-

miniumchlorid /862/. Benzo[c]phenoxarsinsäuren entstehen durch sauer katalysierte Cyclisierung von 1-Phenoxy-naphthalin-2-arsonsäuren, die durch Kondensation von Phenolen mit 1-Chlor-naphthalin-2-arsonsäure erhältlich sind [Gl. (336)].

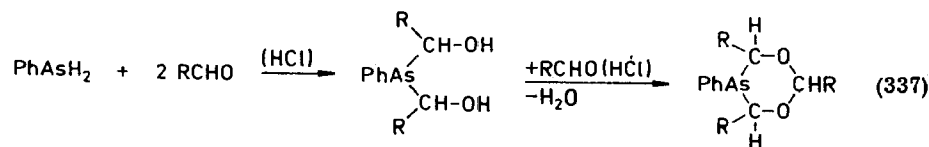


Zur Darstellung der Benzo[a]phenoxarsinsäure (257) bedient man sich eines der Gl. (336) analogen Verfahrens, ausgehend von 2-Chlor-naphthalin-1-arsonsäure /912/.



1, 3, 5-Dioxarsenane

Phenylarsin setzt sich mit Aldehyden in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu farblosen destillierbaren Flüssigkeiten um, für die kürzlich BUSSE und IRGOLIC /251/, entgegen der früheren Beschreibung als 1, 4, 2, 5-Dioxadiarsenane /106/, eine 1, 3, 5-Dioxarsenane-Struktur nachwiesen. Die Reaktion verläuft analog wie bei den entsprechenden Phosphorverbindungen /913/ zunächst zu α, α' -Bishydroxyarsinen, die dann mit einem weiteren Molekül Aldehyd cycloacetalisieren [Gl. (337)].

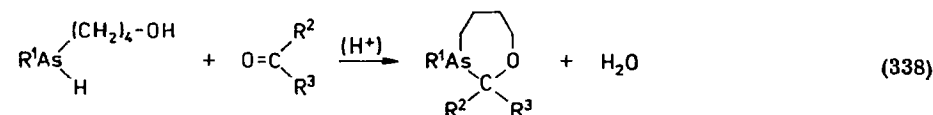


Die 1, 3, 5-Dioxarsenane sind gegenüber Wasser sowie verdünnten Säuren und Basen hydrolysebeständig. Mit GRIGNARD-Reagenzien findet keine Reaktion statt. Iod oder PCl_5 zerstören die Ringe unter Bildung von Phenyljodid- bzw. -dichlorarsin /106/. Für den Strukturnachweis wurden außer Analysen IR-, ^1H -NMR- und massenspektrometrische Daten herangezogen /251/.

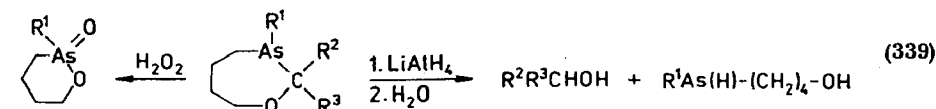
2. 9. 5. 3. Sieben- und Achtringstrukturen

1, 3-Oxarsepane

Sekundäre 4-Hydroxybutylarsine, dargestellt durch Umsetzung von Alkali-organosarsiden mit 4-Chlorbutanol in flüssigem Ammoniak oder durch Reduktion sekundärer 4-Arsinobuttersäureester mit Lithiumalanat, cyclokondensieren beim Erhitzen mit Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Säuren nach Gl. (338). Die Reaktionszeit beträgt bei Aldehyden etwa 1, 5 Stunden, bei Ketonen bis 24 Stunden. Bei Einsatz der niedrig siedenden Methylalkylketone lassen sich nur offenkettige Hemiketale und Ketale isolieren, die erst bei mehrstündigem Er-



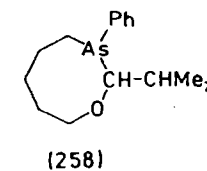
hitzen in Benzol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure cyclisieren. Die meist in guten Ausbeuten anfallenden 1, 3-Oxarsepane werden im Hochvakuum von undestillierbaren polymeren Anteilen abgetrennt. Die Heterocyclen sind gegenüber Wasser sowie verdünnten Säuren oder Basen stabil. Mit Lithiumalanat findet eine reduktive Ringspaltung zu sekundären 4-Hydroxybutylarsinen und Alkoholen statt. H_2O_2 oxydiert die Verbindungen zu den cyclischen Anhydriden der 4-Hydroxybutylarsonsäuren [Gl. (339)] (vgl. Abschnitt 2. 7. 1. 2.).



^1H -NMR- und massenspektrometrische Daten belegen die Strukturzuordnung der Verbindungen /226/.

1, 3-Oxarsocane

2-Isopropyl-3-phenyl-1, 3-oxarsocan (258) wurde durch Cyclokondensation von 5-Hydroxypentyl-phenylarsin mit Isobutyraldehyd synthetisiert und durch ^1H -NMR- und Massenspektren ($M^+ 6\%$ B. P.) identifiziert /226/.

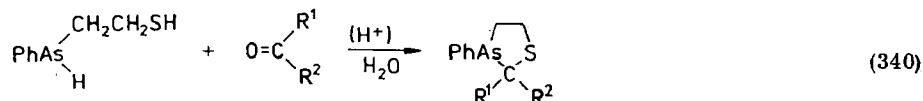


2.9.6. Schwefelhaltige C-As-C-Heterocyklen

2.9.6.1. Fünfringstrukturen

1,3-Thiarsolane

1,3-Thiarsolane lassen sich analog wie 1,3-Oxarsolane durch Umsetzung von Dinatrium-organoarsiden mit 2-Chlorethyl-chlormethyl-thioether /60/ oder durch sauer katalysierte Cyclokondensation sekundärer 2-Mercaptoethylarsine mit Aldehyden oder Ketonen /843/ nach Gl. (340) herstellen. Bei Einsatz von Cycloalkanonen $(\text{CH}_2)_n \text{C}=\text{O}$ ($n = 5, 6$) resultieren Spirobicyclen. Die 2-Mercaptoethylarsine erhält man aus den entsprechenden Natriumarsiden und Ethylensulfid in flüssigem Ammoniak.

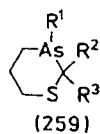


Die 1,3-Thiarsolane sind relativ wenig luftempfindliche und im Gegensatz zu den 1,3-Oxarsolanen säurebeständige Flüssigkeiten. Bei Einleiten von Luft in die etherische Lösung bzw. beim Erhitzen mit Schwefel erfolgt Oxydation zu 1,3-Thiarsolan-3-oxiden bzw. -sulfiden /843/.

2.9.6.2. Sechsringstrukturen

1,3-Thiarsenane

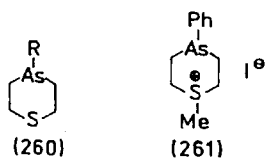
1,3-Thiarsenane (259) gewinnt man analog Gl. (340) durch sauer katalysierte Cyclokondensation von Aldehyden oder Ketonen mit sekundären 3-Mercaptopro-



pylarsinen, die aus Natriumarsiden und 3-Chlorpropylmercaptan präpariert werden können /844/.

1,4-Thiarsenane

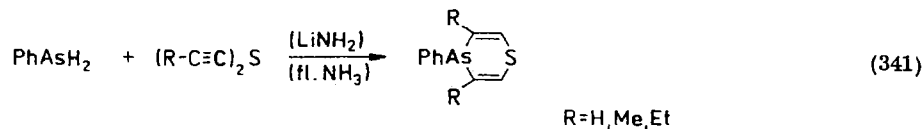
Bis(2-chlorethyl)sulfid setzt sich mit Phenylarsinbis(magnesiumchlorid) /117/ bzw. Dinatrium-organoarsiden /60/ zu 4-substituierten 1,4-Thiarsenanen (260)



um. 4-Phenyl-1,4-thiarsenane bildet mit Methyljodid eine farblose kristalline Verbindung, für die eine Sulfoniumstruktur (261) angenommen wird /117/.

4H-1,4-Thiarsenine

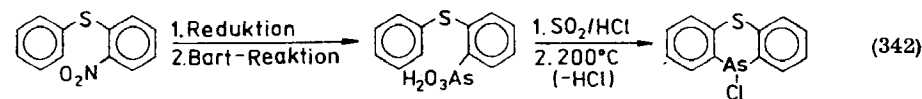
Phenylarsin addiert sich gemäß Gl. (341) in Gegenwart von Lithiumamid in guten Ausbeuten an Di-1-alkinylsulfide. Als Lösungsmittel empfiehlt sich flüssiger Ammoniak. In Ether/THF wurden weniger günstige Resultate erzielt. Mit Bis(3,3-di-



methyl-butin-1-yl)sulfid gelingt die Reaktion aus sterischen Gründen ($\text{R} = t\text{-Bu}$) nicht. Die 4H-1,4-Thiarsenine geben kristalline Oxide und Sulfide. Die Strukturen der Verbindungen folgen aus $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren /914/.

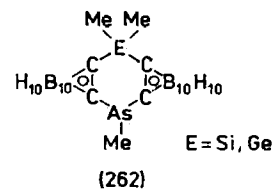
10H-Dibenzo[b,e]thiarsenine (Phenothiarsine)

Die Synthese von 10-Chlor-phenothiarsin gelang ROBERTS und TURNER /863/. Sie setzten Kaliumthiophenolat mit o-Nitrochlorbenzol zu o-Nitro-diphenylthioether um. Dieser wurde zur Aminoverbindung reduziert und anschließend in o-Phenylthio-phenylarsonsäure überführt (BART-Reaktion). Behandlung mit SO_2/HCl ergab o-Phenylthio-phenyldichlorarsin, das bei 200°C in maximal 20%iger Ausbeute zu 10-Chlor-phenothiarsin cyclisierte [Gl. (342)].

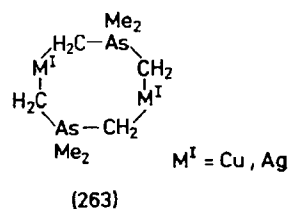


2.9.7. C-As-C-Heterocyklen mit Silicium- oder Metallatomen im Ring

Die Untersuchungen zur Synthese o-carboran-anellierter sechsgliedriger Heterocyklen (vgl. /632, 695/) dehnten ZACHARKIN und SEMJAKIN /915/ kürzlich auf metallhaltige Systeme aus. Durch Umsetzung von Lithium-o-dicarbadodecaborat mit Dimethyldichlorsilan bzw. -german bilden sich Bis(o-carboranyl)dimethylsilan bzw. das Germaniumanaloge, die nach Dilithiierung mit Lithiumbutyl und Reaktion mit Methyljodidarsin bis-o-dicarbadodecaboran-anellierte 1,4,4-trimethylsub-



stituierte 1-Arsa-4-element^{IVb}cyclohexane (262) liefern. Die Verbindungen sind durch Analysen und ¹H-NMR-Daten charakterisiert. Cyclisch dimere Methylidenarsoran-Komplexe (263) wurden von SCHMIDBAUR und RICHTER /916/ durch Umsetzung von in situ aus Trimethylsilylmethylen-trimethylarsoran und Methanol hergestelltem Trimethylmethylenarsoran mit CuCl bzw. AgCl·Me₃As bei -30 °C erhalten. Die Heterocyclen lassen sich als farblose kristalline Substanzen isolieren. Der Silberkomplex ist sowohl thermisch als auch chemisch stabiler als der Kupferkomplex (ab 98 °C Zers.) und kann im Vakuum unter nur geringer Zersetzung bei 150 °C sublimiert werden.



Die IR- und ¹H-NMR-Daten sowie die massenspektrometrischen Zerfallswege sind denen entsprechender Phosphorverbindungen /917/ sehr ähnlich. Von dem Cu(I)-Phosphorylid-Komplex wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt und der Nachweis für die Brückenfunktion der Methylengruppe erbracht /918/.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ RAIZISS, G. W.; GAVRON, J. L.: Organic Arsenical Compounds; New York: Chemical Catalog Co. 1923
- /2/ GODDARD, A. E.: Derivatives of Arsenic, in A Textbook of Inorganic Chemistry, Vol. XI, Part II (Herausgeber: J. N. Friend); London: Griffin u. Co., Ltd. 1930
- /3/ KRAUSE, E.; VON GROSSE, A.: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen; Berlin: Verlag Bornträger 1937
- /4/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth; New York: John Wiley & Sons, Inc. 1970
- /5/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: Organometal. Chem. Rev. B4 (1968) 405
- /6/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: Organometal. Chem. Rev. B5 (1969) 128
- /7/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: Organometal. Chem. Rev. B6 (1970) 556
- /8/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: Organometal. Chem. Rev. B8 (1971) 171
- /9/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: J. organometal. Chem. 48 (1973) 195
- /10/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: J. organometal. Chem. 68 (1974) 295
- /11/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: J. organometal. Chem. 89 (1975) 81

- /12/ DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: J. organometal. Chem. 106 (1976) 115
- /13/ DUB, M.: Organometallic Compounds, Vol. III; New York, 1. Ed. 1964, 2. Ed. 1968, 1. Ergänzg. 1972; Springer Verlag
- /14/ MANN, F. G.: The Heterocyclic Derivates of Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth and Silicon; New York: Interscience 1950
- /15/ MANN, F. G.: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 1, Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth; New York, 2. Ed.: Interscience 1970
- /16/ SMITH, L. R.; MILLS, J. L.: J. organometal. Chem. 84 (1975) 1
- /17/ JUTZI, P.: Angew. Chem. 87 (1975) 269
- /18/ McAULIFFE, C. A., ed.: Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands; New York: Macmillan 1973
- /19/ KRAIHANZEL, Ch. S.: J. organometal. Chem. 73 (1974) 137
- /20/ KOBER, F.: Chem.-Ztg. 100 (1976) 313
- /21/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.: Z. Chem. 16 (1976) 278
- /22/ COATES, G. E.; LIVINGSTONE, J. G.: J. chem. Soc. (1961) 1000
- /23/ BECKER, W.; NÖTH, H.: Chem. Ber. 105 (1972) 1962
- /24/ GOETZE, R.; NÖTH, H.: Z. Naturforsch. B30 (1975) 875
- /15/ HAMILTON, W. C.: Acta Cryst. 8 (1955) 199
- /26/ ABEL, E. W.; ILLINGWORTH, S. M.: J. chem. Soc. A (1969) 1094
- /27/ GOETZE, R.; NÖTH, H.: Z. Naturforsch. B30 (1975) 343
- /28/ STONE, F. G. A.; BURG, A. B.: J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 386
- /29/ BURG, A. B.: Angew. Chem. 72 (1960) 183
- /30/ SCHWARTZ, L. D.; KELLER, P. C.: Inorg. Chem. 12 (1973) 947
- /31/ COATES, G. E.; GRAHAM, J.: J. chem. Soc. (1963) 233
- /32/ BEACHLEY, O. T.; COATES, G. E.: J. chem. Soc. (1965) 3241
- /33/ SIEDLE, A. R.; TODD, L. J.: Chem. Comm. (1973) 914
- /34/ SMITH jr., H. D.; HAWTHORNE, M. F.: Inorg. Chem. 13 (1974) 2312
- /35/ TODD, L. J.; BURKE, A. R.; SILVERSTEIN, H. T.; LITTLE, J. L.; WIKHOLM, G. S.: J. Amer. chem. Soc. 91 (1969) 3376
- /36/ TODD, L. J.; BURKE, A. R.; GARBER, A. R.; SILVERSTEIN, H. T.; STORHOFF, B. H.: Inorg. Chem. 9 (1970) 2175
- /37/ ZACHARKIN, L. I.; KYSKIN, V. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1970) 2142
- /38/ VINOGRADOVA, L. E.; KYSKIN, V. I.; LEJTES, L. A.; ZACHARKIN, L. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1972) 2436
- /39/ FEDIN, E. I.; ANTONOVICH, V. A.; RYS, E. G.; KALININ, V. N.; ZACHARKIN, L. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1975) 801
- /40/ BRJUCHOVA, E. V.; KYSKIN, V. I.; ZACHARKIN, L. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1972) 532
- /41/ ECHEJSTOVA, A. N.; SYRKIN, Ja. K.; KYSKIN, V. I.; ZACHARKIN, L. I.: Ž. strukt. Chim. 12 (1971) 728
- /42/ ZACHARKIN, L. I.; KYSKIN, V. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1971) 2052
- /43/ KRUGLIJAK, L. I.; PETROV, E. S.; KALININ, V. N.; RYS, E. G.; ZACHARKIN, L. I.; SHATENSTEJN, A. I.: Ž. obšč. Chim. 42 (1972) 2670

/44/ ZACHARKIN, L. I.; KYSKIN, V. I.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* (1972) 214

/45/ JAKOVLEVA, E. A.; ISAEVA, G. G.; KYSIN, V. I.; ZACHARKIN, L. I.; SHATENSTEJN, A. I.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* (1971) 2797

/46/ FEDOROV, L. A.; KYSKIN, V. I.; ZACHARKIN, L. I.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* (1972) 536

/47/ ZACHARKIN, L. I.; KYSKIN, V. I.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* (1971) 2053

/48/ SILVERSTEIN, H. T.; BEER, D. C.; TODD, L. J.: *J. organometal. Chem.* 21 (1970) 139

/49/ BEER, D. C.; TODD, L. J.: *J. organometal. Chem.* 36 (1972) 77

/50/ BEER, D. C.; TODD, L. J.: *J. organometal. Chem.* 50 (1973) 93

/51/ LITTLE, J. L.; PAO, S. S.; SUGATHAN, K. K.: *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1752

/52/ YAMAMOTO, T.; TODD, L. J.: *J. organometal. Chem.* 67 (1974) 75

/53/ RESO, M.: Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation 1974

/54/ ABEL, E. W.; CROW, J. P.: *J. organometal. Chem.* 17 (1969) 337

/55/ ISSLEIB, K.; BÖTTCHER, W.: *Synth. React. inorg. met.-org. Chem.* 6 (1976) 179

/56/ STEINKOPF, W.; DUDEK, H.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62 (1929) 2494

/57/ MILLS, J. L.: *Ref. /23/ in /16/*

/58/ BASTOW, T. J.; ELMES, P. S.: *Austr. J. Chem.* 27 (1974) 413

/59/ TZSCHACH, A.; PACHOLKE, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* 336 (1965) 270

/60/ SOMMER, K.: *Z. anorg. allg. Chem.* 377 (1970) 278

/61/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.: unveröffentlichte Ergebnisse

/62/ MATSCHNER, H.; KRAUSE, L.; KRECH, F.: *Z. anorg. allg. Chem.* 373 (1970) 1

/63/ MATSCHNER, H.; KRECH, F.; STEINERT, A.: *Z. anorg. allg. Chem.* 371 (1969) 256

/64/ ELLERMANN, J.; SCHÖSSNER, H.: *Angew. Chem.* 86 (1974) 646

/64a/ ELLERMANN, J.; SCHÖSSNER, H.: *J. organometal. Chem.* 118 (1976) C 69

/65/ VOLKA, K.; HOLZBECHER, Z.: *Coll. Czech. chem. Commun.* 35 (1970) 1924

/66/ BARBER, H. J.: *J. chem. Soc.* (1930) 2047

/67/ BARBER, H. J.: *J. chem. Soc.* (1930) 2725

/68/ SCHMIDT, U.; BOIE, I.; OSTERROHT, Ch.; SCHROEER, R.; GRÜTZ-MACHER, H. F.: *Chem. Ber.* 101 (1968) 1381

/69/ SOMMER, K.: *Z. anorg. allg. Chem.* 377 (1970) 120

/70/ KOBER, F.: *Z. anorg. allg. Chem.* 412 (1975) 202

/71/ KALB, L.: *Liebigs Ann. Chem.* 423 (1921) 39

/72/ VERMEER, H.; BICKELHAUPT, F.: *Tetrahedron Letters* (1970) 1007

/73/ JONGSMA, C.; VAN DER MEER, H.: *Tetrahedron Letters* (1970) 1323

/74/ AUGER, V.: *Compt. rend. Acad. Sci. Paris* 138 (1904) 1705

/75/ BERTHEIM, A.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 47 (1914) 271

/76/ BINZ, A.; BAUER, H.; HALLSTEIN, A.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 53 (1920) 416

/77/ PALMER, C. S.; SCOTT, A. B.: *J. Amer. chem. Soc.* 50 (1928) 536

/78/ STENKOPF, W.; DUDEK, H.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 61 (1928) 1906

/79/ REESOR, J. W. B.; WRIGHT, G. F.: *J. org. Chemistry* 22 (1957) 382

/80/ BADGER, G. M.; DREWER, R. J.; LEWIS, G. E.: *Austr. J. Chem.* 16 (1963) 285

/81/ ELMES, P. S.; MIDDLETON, S.; WEST, B. O.: *Austr. J. Chem.* 23 (1970) 1559

/82/ RHEINGOLD, A. L.; BELLAMA, J. M.: *J. organometal. Chem.* 102 (1975) 445

/83/ DRP 475937; BINZ, A.; RÄTH, C. (Schering-Kahlbaum AG); *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige*; 16 (1927-29) 2589; *Zentralblatt* 100 II (1929) 487

/84/ BLICKE, F. F.; SMITH, F. D.: *J. Amer. chem. Soc.* 52 (1930) 2946

/85/ LYON, D. R.; MANN, F. G.: *J. chem. Soc.* (1945) 30

/86/ TZSCHACH, A.; KIESEL, V.: *J. prakt. Chem.* 313 (1971) 259

/87/ KIESEL, V.: Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation 1970

/88/ BLICKE, F. F.; SMITH, F. D.: *J. Amer. chem. Soc.* 52 (1930) 2937

/89/ COWLEY, A. H.; BURG, A. B.; CULLEN, W. R.: *J. Amer. chem. Soc.* 88 (1966) 3178

/90/ GREEN, M.; KIRKPATRICK, D.: *Chem. Comm.* (1967) 57

/91/ CAVELL, R. G.; DOBBIE, R. C.: *J. chem. Soc. A* (1967) 1308

/92/ GREEN, M.; KIRKPATRICK, D.: *J. chem. Soc. A* (1968) 483

/93/ WELLS, E. J.; FERGUSON, R. C.; HALLETT, J. G.; PETERSON, L. K.: *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2733

/94/ MICHAELIS, A.; SCHULTE, C.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 14 (1881) 912

/95/ MICHAELIS, A.; SCHULTE, C.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 15 (1882) 1952

/96/ MICHAELIS, A.; RABNERSON, J.: *Liebigs Ann. Chem.* 270 (1892) 139

/97/ MICHAELIS, A.; SCHÄFER, A.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 46 (1913) 1742

/98/ DEHN, W. M.: *Amer. chem. J.* 33 (1905) 120

/99/ DEHN, W. M.: *Amer. chem. J.* 40 (1908) 88

/100/ STEINKOPF, W.; SCHMIDT, S.; SMIE, P.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 59 (1926) 1463

/101/ STEINKOPF, W.; SMIE, P.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 59 (1926) 1453

/102/ BLICKE, F. F.; POWERS, L. D.: *J. Amer. chem. Soc.* 54 (1932) 3353

/103/ BLICKE, F. F.; POWERS, L. D.: *J. Amer. chem. Soc.* 55 (1933) 315

/104/ NESMEJANOV, A. N.; FREIDLIN, R. C.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67 (1934) 735

/105/ ADAMS, R.; PALMER, C. S.: *J. Amer. chem. Soc.* 42 (1920) 2375

/106/ PALMER, C. S.; ADAMS, R.: *J. Amer. chem. Soc.* 44 (1922) 1356

/107/ ANDERSON, J. W.; DRAKE, J. E.: *Chem. Comm.* (1971) 1372

/108/ KRAFT, M. Ja.; BORODINA, G. M.; STREL'COVA, I. N.; STRUČKOV, Ju. T.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 131 (1960) 1074

/109/ RASMUSSEN, S. E.; DANIELSEN, J.: *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1862

/110/ HEDBERG, K.; HUGHES, E. W.; WASER, J.: *Acta Cryst.* 14 (1961) 369

/111/ DOBBIE, R. C.; CAVELL, R. G.: *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1450
 /112/ WASER, J.; SCHOMAKER, V.: *J. Amer. chem. Soc.* 67 (1945) 2014
 /113/ ELMES, P. S.; WEST, B. O.: *Coord. Chem. Rev.* 3 (1968) 279
 /114/ KRANNICH, L. K.; SISLER, H. H.: *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1032
 /115/ KNOLL, F.; MARSMANN, H. C.; VAN WAZER, J. R.: *J. Amer. chem. Soc.* 91 (1969) 4986
 /116/ WATKINS, C. L.; KRANNICH, L. K.; SISLER, H. H.: *Inorg. Chem.* 8 (1969) 385
 /117/ JOB, A.; REICH, R.; VERGNAUD, P.: *Bull. Soc. chim. France* 4/35 (1924) 1404
 /118/ BEEBY, M. H.; COOKSON, G. H.; MANN, F. G.: *J. chem. Soc.* (1950) 1917
 /119/ PETTIT, L. D.; TURNER, D.: *Spectrochim. Acta A* 24 (1968) 999
 /120/ MICHAELIS, A.: *Liebigs Ann. Chem.* 320 (1902) 327
 /121/ BURNS, J. H.; WASER, J.: *J. Amer. chem. Soc.* 79 (1957) 859
 /122/ DONOHUE, J.: *Acta Cryst.* 15 (1962) 708
 /123/ MANDEL, N.; DONOHUE, J.: *Acta Cryst.* B 27 (1971) 476
 /124/ PRASAD, M.; MULAY, L. N.: *J. chem. Phys.* 19 (1951) 1051
 /125/ PRASAD, M.; MULAY, L. N.: *J. chem. Phys.* 20 (1952) 201
 /126/ VALEUR, A.; GAILLOT, P.: *Compt. rend. Acad. Sci. Paris* 185 (1927) 956
 /127/ MASCHMANN, E.: *Ber. dtsch. chem. Ges.* 59 (1926) 1143
 /128/ KRAFT, M. Ja.; KATYSKINA, V. V.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 66 (1949) 207
 /129/ RHEINGOLD, A. L.; LEWIS, J. E.; BELLAMA, J. M.: *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2845
 /130/ SMITH, L.; MILLS, J.: *Ref. /51/ in /16/*
 /131/ COHEN, A.; KING, H.; STRANGEWAYS, W. I.: *J. chem. Soc.* (1931) 3043
 /132/ HERRMANN, D.: *Z. anorg. allg. Chem.* 416 (1975) 50
 /133/ RHEINGOLD, A.: *University of Maryland; Ph. D. Dissertation* 1970 zit. in /16/
 /134/ NEWBERY, G.; PHILLIPPS, M. A.: *J. chem. Soc.* (1928) 2375
 /135/ DUPONT, T. J.; MILLS, J. L.: *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2487
 /136/ WITTIG, G.; JESAITIS, M. A.; GLOS, M.: *Liebigs Ann. Chem.* 577 (1952) 1
 /137/ ANG, H. G.; WEST, B. O.: *Austr. J. Chem.* 20 (1967) 1133
 /138/ FOWLES, W. A.; JENKINS, D. K.: *Chem. Comm.* (1965) 61
 /139/ ELMES, P. S.; WEST, B. O.: *Austr. J. Chem.* 23 (1970) 2247
 /140/ WEST, B. O.: *Rec. chem. Progr.* 30 (1969) 249
 /141/ ELMES, P. S.; GATEHOUSE, B. M.; LLOYD, D. J.; WEST, B. O.: *Chem. Comm.* (1974) 953
 /142/ ELMES, P. S.; WEST, B. O.: *J. organometal. Chem.* 32 (1971) 365
 /143/ GATEHOUSE, B. M.: *Chem. Comm.* (1969) 948
 /144/ ELMES, P. S.; LEVERETT, P.; WEST, B. O.: *Chem. Comm.* (1971) 747
 /144a/ ELMES, P. S.; SCUDDER, M. L.; WEST, B. O.: *J. organometal. Chem.* 122 (1976) 281
 /145/ EARLEY, R. A.; GALLAGHER, M. J.: *J. chem. Soc. C* (1970) 158

/146/ EARLEY, R. A.; GALLAGHER, M. J.: *Org. Mass. Spektrom.* 3 (1970) 1287
 /147/ SOMMER, K.: *Z. anorg. allg. Chem.* 376 (1970) 150
 /148/ MÄRKL, G.; MARTIN, C.: *Tetrahedron Letters* (1973) 4503
 /149/ MÄRKL, G.; BAIER, H.; MARTIN, C.: *Tetrahedron Letters* (1974) 1977
 /150/ SOMMER, K.: *Z. anorg. allg. Chem.* 383 (1971) 136
 /151/ SOMMER, K.; BECKE-GOEHRING, M.: *Z. anorg. allg. Chem.* 370 (1969) 31
 /152/ KOBER, F.: *J. organometal. Chem.* 94 (1975) 393
 /153/ CHISWELL, B.; VERRALL, K. A.: *J. prakt. Chem.* 312 (1970) 751
 /154/ SCHERER, O. J.; SCHNABL, G.: *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 142
 /155/ SCHERER, O. J.; SCHMIDT, M.: *Angew. Chem.* 76 (1964) 787
 /156/ ABEL, E. W.; BUSH, R. P.: *J. organometal. Chem.* 3 (1965) 245
 /156a/ AKSNES, D. W.; AMER, F. A.; BERGESEN, K.: *Acta Chem. Scand. A* 30 (1976) 109
 /157/ SCHERER, O. J.; WOKULAT, J.: *Z. anorg. allg. Chem.* 361 (1968) 296
 /158/ SOMMER, K.; LAUER, W.; BECKE-GOEHRING, M.: *Z. anorg. allg. Chem.* 379 (1970) 48
 /159/ SCHERER, O. J.; GLÄSSEL, W.; HUTTNER, G.; FRANK, A.; FRIEDRICH, P.: *Angew. Chem.* 88 (1976) 768
 /160/ WANNAGAT, U.; SCHLINGMANN, M.; AUTZEN, H.: *Chem.-Ztg.* 98 (1974) 372
 /160a/ WANNAGAT, U.; SCHLINGMANN, M.: *Abh. Braunschweig. wiss. Ges.* 24 (1975) 79; *C. A.* 83 (1975) 70836
 /160b/ WANNAGAT, U.; SCHLINGMANN, M.; AUTZEN, H.: *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 621
 /160c/ WANNAGAT, U.; SCHLINGMANN, M.: *Z. anorg. allg. Chem.* 424 (1976) 87
 /161/ BÜRGER, H.; SCHLINGMANN, M.; PAWELKE, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* 419 (1976) 121
 /162/ LAUBE, B. L.; BERTRAND, R. D.; CASEDY, G. A.; COMPTON, R. D.; VERKADE, J. G.: *Inorg. Chem.* 6 (1967) 173
 /163/ WANNAGAT, U.; BOGUSCH, E.; BRAUN, R.: *J. organometal. Chem.* 19 (1969) 367
 /163a/ WANNAGAT, U.; RABET, F.: *Inorg. nucl. Chem. Letters* 6 (1970) 155
 /164/ SINGER, R. J.; EISENHUT, M.; SCHMUTZLER, R.: *J. Fluorine Chem.* 1 (1971) 193
 /165/ SCHERER, O. J.; WIES, R.: *Angew. Chem.* 83 (1971) 882
 /166/ SCHERER, O. J.; WIES, R.: *Angew. Chem.* 84 (1972) 585
 /167/ SOMMER, K.; LAUER, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* 378 (1970) 310
 /168/ ZUCKERMAN, J. J.; DAS, M. K.: *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1028
 /169/ VETTER, H. J.; NÖTH, H.: *Angew. Chem.* 74 (1962) 943
 /170/ VETTER, H. J.; NÖTH, H.; JAHN, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* 328 (1964) 144
 /171/ VETTER, H. J.; NÖTH, H.; HAYDUK, U.: *Z. anorg. allg. Chem.* 331 (1964) 35
 /172/ VETTER, H. J.; STRAMETZ, H.; NÖTH, H.: *Angew. Chem.* 75 (1963) 417

- /173/ VETTER, H. J.; NÖTH, H.: Z. Naturforsch. B 19 (1964) 167
 /174/ HUGOT, M. C.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 139 (1904) 54
 /175/ SCHENK, P. W.; TRIPATHI, I. P. B.: Angew. Chem. 74 (1962) 116
 /176/ OHLAH, G.; OSWALD, A.: Canad. J. Chem. 38 (1960) 1428, 1431
 /177/ HASS, D.; CECH, I.: Z. Chem. 9 (1969) 456
 /178/ HASS, D.: Z. anorg. allg. Chem. 325 (1963) 139
 /179/ HASS, D.: Z. anorg. allg. Chem. 326 (1963) 192
 /180/ NÖTH, H.; VETTER, H. J.: Naturwissenschaften 48 (1961) 553
 /181/ U.S.-Pat. 3,350,435 vom 31.10.1967; VAN WAZER, J. R.;
 MOEDRITZER, K.; RAUSCH, M. D.; C. A. 68 (1968) 39085
 /182/ NIECKE, E.; BITTER, W.: Synth. React. inorg. met.-org. Chem.
5 (1975) 231
 /183/ NIECKE, E.; FLICK, W.: Angew. Chem. 85 (1973) 583
 /184/ SCHERER, O. J.; KUHN, N.: Chem. Ber. 107 (1974) 2123
 /185/ MICHAELIS, A.: Liebigs Ann. Chem. 320 (1902) 291
 /186/ IPATIEV, V.; RASUVAEV, G.; STROMSKI, V.: Ber. dtsch. chem.
 Ges. 62 (1929) 598
 /187/ HAMILTON, C. S. u. a.: J. Amer. chem. Soc. 69 (1947) 927
 /188/ WEISS, J.; EISENHUT, W.: Z. Naturforsch. B 22 (1967) 454
 /189/ WEISS, J.; EISENHUT, W.: Z. anorg. allg. Chem. 350 (1967) 9
 /190/ STEC, W. J.; MORGAN, W. E.; ALBRIDGE, R. G.; VAN WAZER,
 J. R.: Inorg. Chem. 11 (1972) 219
 /191/ WOLFF, A.; CAMBON, A.; RIESS, J.: Org. Mass Spectrom. 9
 (1974) 594
 /192/ RIESS, J.; VAN WAZER, J. R.: Bull. Soc. chim. France (1966) 1846
 /193/ RIESS, J.; VAN WAZER, J. R.: J. organometal. Chem. 8 (1967) 347
 /194/ HASS, D.: Z. anorg. allg. Chem. 347 (1966) 123
 /195/ HASS, D.; CECH, I.: Z. Chem. 9 (1969) 432
 /196/ UL HAGUE, R.; DIN, B.: Pakistan J. sci. ind. Res. 9 (1966) 121
 /197/ SISLER, H. H.; STRATTON, C.: Inorg. Chem. 5 (1966) 2003
 /198/ PREISS, H.; HASS, D.: Z. anorg. allg. Chem. 404 (1974) 190
 /199/ KRANNICH, L. K.; THEWALT, U.; COOK, W. J.; JAIN, S. R.;
 SISLER, H. H.: Inorg. Chem. 12 (1973) 2304
 /200/ REICHLE, W. T.: Tetrahedron Letters (1962) 51
 /201/ KRIEG, V.; WEIDLEIN, J.: Angew. Chem. 83 (1971) 504
 /202/ REVITT, D. M.; SOWERBY, D. B.: Inorg. nucl. Chem. Letters 5
 (1969) 459
 /203/ GLICK, M. D.: Diss. Abstr. 25 (1965) 5546
 /204/ FLUCK, E.; MAAS, K.: Themen zur Chemie des Phosphors; Heidel-
 berg: Dr. Alfred-Hüthig-Verlag 1973, S. 47-52
 /205/ U.S.-Pat. 3,317,575 vom 2.5.1967; BREINDEL, A. W.; HERBSTMAN,
 Sh. (Stauffer Chemical Co.); C.A. 67 (1967) 32780
 /206/ MONAGLE, J. J.: J. org. Chemistry 27 (1962) 3851
 /207/ FRØYEN, P.: Acta Chem. Scand. 23 (1969) 2935
 /208/ FRØYEN, P.: Acta Chem. Scand. 25 (1971) 983
 /209/ FRØYEN, P.: Acta Chem. Scand. 27 (1973) 141
 /210/ HASS, D.: Z. Chem. 7 (1967) 465
 /211/ PREISS, H.; JANCKE, H.: Z. anorg. allg. Chem. 404 (1974) 199
 /212/ SOMMER, K.; BECKE-GOEHRING, M.: Z. anorg. allg. Chem. 355
 (1967) 182
 /213/ MARONI, P.; MADAULE, Y.; WOLF, J. G.: Bull. Soc. chim. France
 (1973) 668
 /214/ KOBER, F.; RÜHL, W. J.: Z. anorg. allg. Chem. 420 (1976) 74
 /215/ ANDERSON, R. H.; CRAGG, R. H.: Chem. Comm. (1971) 1414
 /216/ SOMMER, K.; BECKE-GOEHRING, M.: Z. anorg. allg. Chem. 355
 (1967) 192
 /217/ KAUFMANN, J.; KOBER, F.: Z. anorg. allg. Chem. 420 (1976) 177
 /217a/ ADLER, O.; KOBER, F.: Z. Naturforsch. B 31 (1976) 246
 /218/ HUISGEN, R.; WULFF, J.: Tetrahedron Letters (1967) 917
 /219/ SOMMER, K.: Z. anorg. allg. Chem. 370 (1969) 227
 /220/ TARBELL, D. S.; BUNNETT, J. F.: J. Amer. chem. Soc. 69 (1947)
 263
 /221/ PUPKO, L. S.; PEL'KIS, P. S.: Ž. obšč. Chim. 33 (1963) 3635
 /222/ KEMULA, W.; GANKO, T.: Roczn. Chem. 46 (1972) 387
 /223/ JENSEN, K. A.; NIELSEN, P. H.: Acta Chem. Scand. 20 (1966) 597
 /224/ SOMMER, K.: Z. anorg. allg. Chem. 375 (1970) 55
 /225/ SOMMER, K.: Z. anorg. allg. Chem. 377 (1970) 273
 /226/ VOIGTLÄNDER, W.: Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation
 1976
 /227/ HANDS, A. R.; MERCER, A. J. H.: J. chem. Soc. C (1967) 1099
 /227a/ SCHMIDBAUR, H.; HOLL, P.: Chem. Ber. 109 (1976) 3151
 /228/ FERGUSON, G.; RENDLE, D. F.; LLOYD, D.; SINGER, M. I. C.:
 Chem. Comm. (1971) 1647
 /229/ HARRIS, G. S.; LLOYD, D.; PRESTON, N. W.; SINGER, M. I. C.:
 Chem. u. Ind. (London) (1968) 1483
 /230/ LLOYD, D.; SINGER, M. I. C.: J. chem. Soc. C (1971) 2941
 /231/ LLOYD, D.; SINGER, M. I. C.: Tetrahedron 28 (1972) 353
 /232/ BRAUNHOLTZ, J. T.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1957) 3285
 /233/ COOKSON, R. C.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1947) 618
 /234/ AZERBAEV, I. N.; ABRAMOVA, Z. A.; BOSJAKOV, Ju. G.;
 ALEKSEEVA, N. N.: Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Chim. 25
 (1975) 49; C. A. 83 (1975) 147557
 /235/ MÄRKL, G.; HOFMEISTER, P.; KNEIDL, F.: Tetrahedron Letters
 (1976) 3125
 /236/ AESCHLIMANN, J. A.; McCLELAND, N. P.: J. chem. Soc. 125
 (1924) 2025
 /236a/ PUSHKARNA, S. K.; PANNU, M. S.; PARMAR, S. S.: Indian J. Chem.
13 (1975) 195
 /237/ JONES, E. R. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1955) 401
 /238/ HAMILTON, C. S.; LUDEMAN, C. G.: J. Amer. chem. Soc. 52
 (1930) 3284
 /239/ CHATT, J.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1939) 610, 1622
 /240/ EBERLY, K. C.; SMITH jr., G. E. P.: J. org. Chemistry 22 (1957)
 1710
 /241/ HENRICK, K.; KEPERT, D. L.; SHEWCHUK, E.; TRIGWELL, K. R.;
 WILD, S. B.: Austr. J. Chem. 27 (1974) 727
 /242/ CULLEN, W. R.; TROTTER, J.: Can. J. Chem. 40 (1962) 1113
 /243/ DEWAN, J. C.; HENRICK, K.; WHITE, A. H.; WILD, S. B.: Austr.
 J. Chem. 28 (1975) 15

- /244/ ALLEN, D. W.; COPPOLA, J. C.; KENNARD, O.; MANN, F. G.; MOTHERWELL, W. D. S.; WATSON, D. G.: J. chem. Soc. C (1970) 810
- /245/ KENNARD, O.; WAMPLER, D. L.; COPPOLA, J. C.; MOTHERWELL, W. D. S.; MANN, F. G.; WATSON, D. G.; MCGILLAVRY, C. H.; STAM, C. H.; BENCI, P.; J. chem. Soc. C (1971) 1511
- /246/ McCLELAND, N. P.; WHITWORTH, J. B.: J. chem. Soc. (1927) 2753
- /247/ SOMMER, K.: Z. anorg. allg. Chem. 377 (1970) 128
- /248/ SOMMER, K.: Z. anorg. allg. Chem. 376 (1970) 101
- /249/ BHATIA, M. S.; CHADHA, D. K.; BAJAJ, K. L.: Chem. u. Ind. (London) (1975) 400
- /250/ SOMMER, K.; ROTHE, A.: Z. anorg. allg. Chem. 378 (1970) 303
- /251/ BUSSE, P. J.; IRGOLIC, K. J.: J. organometal. Chem. 93 (1975) 107
- /252/ BLICKE, F. F.; WEBSTER, G. L.: J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 534
- /253/ POPP, F.: Chem. Ber. 82 (1949) 152
- /254/ TITOV, A. I.; LEVIN, B. B.: Statej Sb. obšč. Chim. 2 (1953) 1469, 1473; C. A. 49 (1955) 4503, 4504
- /255/ KAMAJ, G. Ch.; CHISAMOVA, Z. L.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 76 (1951) 535
- /256/ KAMAJ, G. Ch.; CHISAMOVA, Z. L.: Ž. obšč. Chim. 23 (1953) 1323
- /257/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 81 (1951) 837
- /258/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk (1952) 908
- /259/ KAMAJ, G. Ch.; CHISAMOVA, Z. L.: Ž. obšč. Chim. 24 (1954) 816, 821
- /260/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Ž. obšč. Chim. 23 (1953) 1431
- /261/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Ž. obšč. Chim. 26 (1956) 2468
- /262/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 86 (1952) 71
- /263/ KAMAJ, G. Ch.; CHISAMOVA, Z. L.; ČADAeva, N. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 89 (1953) 1015
- /264/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Izv. Kazan. Filiala Akad. Nauk SSSR; Ser. chim. Nauk (1955) 19; C. A. 52 (1958) 292
- /265/ WIEBER, M.; WERTHER, A. U.: Monatshefte Chem. 99 (1968) 1159
- /266/ ANDERSON, R. H.; CRAGG, R. H.: Chem. Comm. (1970) 425
- /267/ KAUFMANN, J.; KOBER, F.: Z. anorg. allg. Chem. 416 (1975) 152
- /268/ KAMAJ, G. Ch.; MIFTACHOVA, R. G.; GAZETDINOVA, N. G.: Ž. obšč. Chim. 39 (1969) 1798
- /268a/ ANAND, K. L.; BOHRA, R.; SRIVASTAVA, G.; MEHROTRA, R. C.: Synth. React. inorg. met.-org. Chem. 6 (1976) 79
- /268b/ MARONI, P.; MADAULE, Y.; WOLF, J. G.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris Ser. C 278 (1974) 191
- /268c/ MARONI, P.; MADAULE, Y.; WOLF, J. G.: Phosphorus 6 (1975) 43
- /269/ RÜHL, W. J.; KOBER, F.: Z. Naturforsch. B 31 (1976) 190
- /270/ KOBER, F.; RÜHL, W. J.: Z. anorg. allg. Chem. 416 (1975) 57
- /271/ ADLER, O.; KOBER, F.: Z. anorg. allg. Chem. 420 (1976) 109
- /272/ KOBER, F.; RÜHL, W. J.: J. organometal. Chem. 101 (1975) 57
- /272a/ KOBER, F.: Z. Chem. 16 (1976) 151
- /273/ KAMAJ, G. Ch.; KUZ'MIN, K. I.: Ž. obšč. Chim. 24 (1959) 128
- /274/ ŠAGIDULLIN, R. R.; PAVLOVA, T. E.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1966) 2091
- /275/ FRØYEN, P.; MØLLER, J.: Acta Chem. Scand. B 29 (1975) 61
- /276/ KOBER, F.; RÜHL, W. J.; ZIMMER, L.: Chem. Ber. 109 (1976) 493
- /277/ FOSTER, R.; FYFE, C. A.: Spektrochim. Acta 21 (1965) 1785
- /278/ AKSNES, D. W.; VIKANE, O.: Acta Chem. Scand. 27 (1973) 1337
- /279/ SAMITOV, Ju. Ju.; TAZEEVA, N. K.; ČADAeva, N. A.: Ž. strukt. Chim. 16 (1975) 34
- /280/ CASEY, J. P.; MISLOW, K.: Chem. Comm. (1970) 999
- /281/ AKSNES, D. W.; VIKANE, O.: Acta Chem. Scand. 27 (1973) 2135
- /282/ AKSNES, D. W.; BJØRØY, M.: Acta Chem. Scand. A 29 (1975) 672
- /283/ AKSNES, D. W.; VIKANE, O.: Acta Chem. Scand. 26 (1972) 835
- /284/ AKSNES, D. W.; VIKANE, O.: Acta Chem. Scand. 26 (1972) 2532
- /284a/ JUGIE, G.; SMITH, J. A. S.; DURAND, M.; LAURENT, J.-P.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris C 283 (1976) 191
- /285/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 109 (1956) 309
- /286/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 95 (1954) 81
- /287/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Izv. vysš. učeb. Zaved., Chim. chim. Technol. 2 (1959) 601; C. A. 54 (1960) 7606
- /288/ KAMAJ, G. Ch.; CHISAMOVA, Z. L.: Ž. obšč. Chim. 24 (1954) 821
- /289/ ČADAeva, N. A.; KAMAJ, G. Ch.; MAMAKOV, K. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1971) 1726
- /290/ Kamaj, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Ž. obšč. Chim. 32 (1962) 1130
- /291/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk, (1960) 1779
- /292/ WIEBER, M.; EICHHORN, B.; GÖTZ, J.: Chem. Ber. 106 (1973) 2738
- /293/ U.S.-Pat. 3,457,237 vom 22.7.1969; DOBINSON, F.; RINGWALD, E. L. (Monsanto Co.); C. A. 71 (1969) 71832
- /294/ S. Afrikan. Pat. 69 04, 276 vom 7.1.1970; GEIGER, M. (CIBA, Ltd.); C. A. 73 (1970) 65438
- /295/ DALE, A. J.; FRØYEN, P.: Acta Chem. Scand. B 29 (1975) 741
- /296/ ENGLUND, B.: J. prakt. Chem. 120 (1929) 179
- /297/ BACKER, H. J.; VAN OOSTEN, R. P.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940) 41
- /298/ MOESCHLIN, S.: Klinik und Therapie der Vergiftungen; Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1964, S. 186
- /299/ MITSCHERLICH, E.: Lehrbuch der Chemie II; Berlin: 1835, S. 480
- /300/ PELOUZE, J.: Liebigs Ann. Chem. Pharm. 44 (1842) 100
- /301/ WERTER, H. U.: J. prakt. Chem. I 32 (1844) 409
- /302/ ADAMS, R.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 118 (1894) 1274
- /303/ HENDERSON, G. G.; EWING, A. R.: J. chem. Soc. 67 (1895) 102
- /304/ REID, I. K.; SARGESON, A. M.: Inorg. Synth. 9 (1967) 167

/305/ SCHLESSINGER, G.: Inorg. Synth. 12 (1970) 267
 /306/ KAWAGUCHI, H.; MATSUMOTO, K.; KUROYA, H.; KAWAGUCHI, Sh.: Chem. Letters (1972) 125; C. A. 76 (1972) 104996
 /307/ MATSUMOTO, K.; KAWAGUCHI, H.; KUROYA, H.; KAWAGUCHI, Sh.: Bull. chem. Soc. Jap. 46 (1973) 2424
 /308/ SALMI, E. J.; MERIVUORI, K.; LAAKSONEN, E.: Suomen Kemistilehti B 19 (1946) 102; C. A. 41 (1947) 5440
 /309/ GAMAJUROVA, V. S.; KUZ'MIN, V. K.; ČERNOKAL'SKIĖ, B. D.; ŠAGIDULLIN, R. R.: Ž. obšč. Chim. 43 (1973) 1937
 /309a/ GAMAJUROVA, V. S.; KUZ'MIN, V. K.; ČERNOKAL'SKIĖ, B. D.: Ž. obšč. Chim. 46 (1976) 2065
 /310/ GOLDWHITE, H.: Chem. Comm. (1970) 651
 /311/ MISLOW, K.; CASEY, J. P.: Chem. Comm. (1970) 1410
 /312/ SAMITOV, Ju. Ju.; TAZEEVA, N. K.; ČERNOKAL'SKIĖ, B. D.: Ž. obšč. Chim. 45 (1975) 1498
 /312a/ GOLDWHITE, H.; GREY, J.; TELLER, R.: J. organometal. Chem. 113 (1976) C1
 /313/ WOLFROM, M. L.; HOLM, M. J.: J. org. Chemistry 26 (1961) 273
 /314/ PICTET, A.; BON, A.: Bull. Soc. chim. France 33 (1905) 1139
 /315/ PASCAL, P.; DUPIRE, A.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 195 (1932) 14
 /316/ FUNK, H.; KÖHLER, H.: J. prakt. Chem. 285 (1961) 322
 /317/ JOHANSON, R.: J. appl. Chem. 19 (1969) 204
 /318/ ROSENHEIM, A.; PLATO, W.: Z. anorg. allg. Chem. 200 (1932) 188
 /319/ ANTIKAINEN, P. J.; ROSSI, V. M. K.: Suomen Kemistilehti B 32 (1959) 185; C. A. 54 (1969) 10627e
 /320/ ANTIKAINEN, P. J.; OKSANEN, H.: Acta Chem. Scand. 22 (1968) 2867
 /321/ MICHAELIS, A.: Liebigs Ann. Chem. 320 (1902) 271
 /322/ EISENHUT, M.; SCHMUTZLER, R.: Phosphorus 4 (1974) 73
 /323/ WIEBER, M.; EICHHORN, B.: Chem. Ber. 106 (1973) 2742
 /323a/ DAVENPORT, D. V.; FARRIS, F. F.; ROBINSON, W. R.: Inorg. nucl. Chem. Letters 7 (1971) 613
 /323b/ GÖTZ, J.; WIEBER, M.: Z. anorg. allg. Chem. 423 (1976) 235
 /323c/ GÖTZ, J.; WIEBER, M.: Z. anorg. allg. Chem. 423 (1976) 239
 /324/ FUNK, H.; KÖHLER, H.: J. prakt. Chem. 285 (1961) 226
 /325/ ARSENE, A.; PARASCHIV, M.; BALABAN, A. T.: Rev. Roum. Chim. 15 (1970) 247
 /326/ D. R. P. 536, 081 vom 19.10.1931; LEGLER, H.: Zentralblatt I (1932) 102
 /327/ ŠAGIDULLIN, R. R.; ČADAĖVA, N. A.; ZARUBINA, N. I.; KAMAJ, G. Ch.: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Chim. (1966) 1543
 /328/ ANDRÄ, K.; MARTSCHEI, L.: Z. anorg. allg. Chem. 396 (1973) 123
 /329/ SKAPSKI, A. G.: Chem. Comm. (1966) 10
 /329a/ WIEBER, M.; GÖTZ, J.: Z. anorg. allg. Chem. 424 (1976) 56
 /329b/ WIEBER, M.; MALLON, T.: Z. anorg. allg. Chem. 424 (1976) 27
 /330/ ENGLUND, B.: Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 2669
 /331/ WEINLAND, R.; HEINZLER, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. 52 (1919) 1316
 /332/ REIHLEN, H.; SAPPER, A.; KALL, G. A.: Z. anorg. allg. Chem. 144 (1925) 218

/333/ MASON, J.; MASON, S. F.: Tetrahedron 23 (1967) 1919
 /334/ ITO, T.; KOBAYASHI, A.; MARUMO, F.; SAITO, Y.: Inorg. nucl. Chem. Letters 7 (1971) 1097
 /334a/ KOBAYASHI, A.; ITO, T.; MARUMO, F.; SAITO, Y.: Acta Crystallogr. B 28 (1972) 3446
 /335/ KYUNO, E.; BOUCHER, L. J.; BAILAR jr., J. C.: J. Amer. chem. Soc. 87 (1965) 4458
 /336/ LARKINS jr., T. H.; JONES, M. M.: Inorg. Chem. 2 (1963) 142
 /337/ WEINLAND, R.; SEUFFERT, H.: Arch. Pharm. 266 (1928) 455
 /338/ LARKINS jr., T. H.; JONES, M. M.: J. inorg. nucl. Chem. 25 (1963) 1487
 /339/ MANN, F. G.; WATSON, J.: J. chem. Soc. (1947) 505
 /340/ DAVIS, M.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1964) 3791
 /341/ RYSCHKEVITSCH, G. E.; GARRETT, J. M.: J. Amer. chem. Soc. 90 (1968) 7234
 /342/ AKSNES, D. W.; TÖGERSEN, S.: Acta Chem. Scand. A 29 (1975) 376
 /342a/ AKSNES, D. W.; ANDERSEN, J.; BERGESEN, K.: Acta Chem. Scand. A 30 (1976) 327
 /343/ RÜHL, W. J.; KOBER, F.: Z. Naturforsch. B 31 (1976) 307
 /343a/ ANONIMOVA, I. V.; ČADAĖVA, N. A.; JULDAŠĖVA, L. K.; VUL'FSON, S. G.; VEREŠČAGIN, A. N.; ARBUZOV, B. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1976) 2707
 /344/ FRØYEN, P.; MØLLER, J.: Org. Mass Spectrom. 7 (1973) 691
 /345/ REMIZOV, A. B.; ŠAGIDULLIN, R. R.; FAZLIEV, D. F.; MANNAFOV, T. G.: Opt. Spektroskop. 34 (1973) 252; C. A. 78 (1973) 110420
 /345a/ FAZLIEV, D. F.; ŠAGIDULLIN, R. R.; ČADAĖVA, N. A.; MAKAROVA, N. A.; MUKMENEV, E. T.: Ž. obšč. Chim. 46 (1976) 1832
 /346/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAĖVA, N. A.; SAIDAŠEV, I. I.; TAZEEVA, N. K.: Vopr. Stereochim. (1971) 127; C. A. 77 (1972) 113730
 /347/ SAMITOV, Ju. Ju.; TAZEEVA, N. K.; ČADAĖVA, N. A.; KAMAJ, G. Ch.: Chim. geterocikl. Soedin. (1973) 457
 /348/ AKSNES, D. W.: Acta Chem. Scand. A 28 (1974) 1175
 /349/ ARBUZOV, B. A.; ANONIMOVA, I. V.; VUL'FSON, S. G.; YULDASEVA, L. K.; CHADAĖVA, N. A.; VERESHCHAGIN, A. N.: Phosphorus 5 (1974) 17
 /350/ ANONIMOVA, I. V.; JULDAŠĖVA, L. K.; ČADAĖVA, N. A.; VEREŠČAGIN, A. N.; ARBUZOV, B. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1975) 1757
 /351/ ARBUZOV, B. A.; JULDAŠĖVA, L. K.; ČADAĖVA, N. A.; ARŠINOVA, R. P.; ANONIMOVA, I. V.; KAMAJ, G. Ch.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 200 (1971) 97
 /352/ KUZ'MIN, K. I.: Trudy Kasan. chim.-technolog. Instituta 19/20 (1954-5) 217; C. A. 51 (1957) 11245
 /353/ SAMITOV, Ju. Ju.; TAZEEVA, N. K.; ČADAĖVA, N. A.: Vopr. Stereochim. 4 (1974) 31
 /354/ ENGLUND, B.: J. prakt. Chem. 124 (1930) 191
 /355/ STEVENS, T. E.: J. org. Chemistry 24 (1959) 1715
 /356/ VERKADE, J. G.; REYNOLDS, L. T.: J. org. Chemistry 25 (1960) 663

/357/ U.S.-Pat. 3,351,649 vom 7.11.1967; GRADSTEN, M. A. (Tenneco Chemicals, Inc.); C. A. 68 (1968) 86355

/358/ U.S.-Pat. 3,411,895 vom 19.11.1968; GRADSTEN, M.A.; C. A. 70 (1969) 37487

/359/ U.S.-Pat. 3,621,044 vom 16.11.1971; DEFFNER, J. F. (Gulf Research and Development Comp.); C. A. 76 (1972) 34405

/360/ U.S.-Pat. 3,706,836 vom 19.12.1972; DEFFNER, J. F. (Gulf Research and Development Comp.); C. A. 78 (1973) 72228

/361/ VERKADE, J. G.; KING, R. W.; HEITSCH, C. W.: Inorg. Chem. 3 (1964) 884

/362/ BERTRAND, R. D.; COMPTON, R. D.; VERKADE, J. G.: J. Amer. chem. Soc.: 92 (1970) 2702

/363/ BROWN, T. L.; VERKADE, J. G.; PIPER, T. S.: J. phys. Chem. 65 (1961) 2051

/364/ ARONEY, M. J.; LeFEVRE, R. J. W.; SAXBY, J. D.: J. chem. Soc. (1963) 4938

/365/ TAKAMURA, Sh.: Oyo Yakuri 1 (1967) 36; C. A. 68 (1968) 94457

/366/ KAUFMANN, J.; KOBER, F.: J. organometal. Chem. 81 (1974) 59

/367/ MARONI, P.; HOLEMAN, M.; WOLF, J. G.; RICARD, L.; FISCHER, J.: Tetrahedron Letters (1976) 1193

/367a/ MARONI, P.; HOLEMAN, M.; WOLF, J. G.: Bull. Soc. chim. Belg. 86 (1977) 199

/368/ U.S.-Pat. 3,764,377 vom 9.10.1973; KEMP, W. E. (Koppers Co., Inc.); C. A. 80 (1974) 72239

/369/ U. S.-Pat. 3,819,670 vom 25.6.1974; KEMP, W. E. (Koppers Co., Inc.); C. A. 81 (1974) 136199

/370/ MIFTACHOVA, R. G.; MAKSIMENKO, S. G.; KUSOV, Ju. I.: Ž. obšč. Chim. 42 (1972) 1969

/371/ CHAMBERLAND, B. L.; McDIARMID, A. G.: J. Amer. chem. Soc. 83 (1961) 549

/372/ CHAMBERLAND, B. L.; McDIARMID, A. G.: J. Amer. chem. Soc. 82 (1960) 4542

/373/ ČADAĚVA, N. A.; MAMAKOV, K. A.; ŠAGIDULLIN, R. R.; KAMAJ, G. Ch.: Ž. obšč. Chim. 43 (1973) 824

/374/ HOBDAV, M. D.; SMITH, Th. D.: J. chem. Soc. A (1970) 1085

/375/ BAEYER, A.: Liebigs Ann. Chem. 107 (1858) 281

/376/ FLURY, F.: Z. exp. Med. 13 530, 567; Zentralblatt 92 III (1921) 565

/377/ VOEGTLIN, C.; THOMPSON, J. W.: J. Pharmacol. exp. Therap. 20 (1922) 85; Zentralblatt 94 I (1923) 1195

/378/ VOEGTLIN, C.; SMITH, H. W.: J. Pharmacol. exp. Therap. 16 (1921) 199, 449; Zentralblatt 92 I (1921) 467

/379/ Jap.-Pat. 2200 (1961); NAGASAWA, M. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 56 (1962) 10637

/380/ Jap.-Pat. 8549 vom 22.9.1959; FUKUNAGA, K.; TAKITA, K.; MATSUO, M.; YAMATANI, W. (Mitsubishi Chemical Ind. Ltd.); C. A. 54 (1960) 7056

/381/ AUGER, V.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 137 (1903) 925

/382/ HIRATUKA, K.: J. chem. Soc. Japan 58 (1937) 935; C. A. 32 (1938) 516

/383/ BARKER, R. L.; BOOTH, E.; JONES, W. E.; MILLIDGE, A. F.; WOODWARD, F. N.: J. Soc. chem. Ind. (London) 68 (1949) 289; C. A. 44 (1950) 3451

/384/ KANEHORI, T.: Ann. Report. Takamine Lab. 10 (1958) 39; C. A. 55 (1961) 1488

/385/ PALMER, A. W.; DEHN, W. M.: Ber. dtsh. chem. Ges. 34 (1901) 3597

/386/ DEHN, W. M.: Amer. chem. J. 33 (1905) 124

/387/ WIBERG, E.; MÖDRITZER, K.: Z. Naturforsch. B 12 (1957) 127

/388/ PETIT, G.: Ann. Chim. 16 (1941) 5; C. A. 36 (1942) 2524

/389/ MICHAELIS, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. 10 (1877) 623

/390/ LaCOSTE, W.; MICHAELIS, A.: Liebigs Ann. Chem. 201 (1880) 257

/391/ AUGER, V.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 142 (1906) 1151

/392/ STEINKOPF, W.; MIEG, W.: Ber. dtsh. chem. Ges. 53 (1920) 1013

/393/ McKENZIE, A.; WOOD, J. K.: J. chem. Soc. 117 (1920) 406

/394/ STEINKOPF, W.; DUDEK, H.; SCHMIDT, S.: Ber. dtsh. chem. Ges. 61 (1928) 1911

/395/ BLICKE, F. F.; SMITH, F. D.: J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 3479

/396/ KHARASCH, M. S.; JENSEN, E. V.; WEINHOUSE, S.: J. org. Chemistry 14 (1949) 429

/397/ SOLLOTT, G. P.; PETERSON jr., W. R.: J. org. Chemistry 30 (1965) 389

/398/ MARSMANN, H. C.; VAN WAZER, J. R.: J. Amer. chem. Soc. 92 (1970) 3969

/399/ DURAND, M.; LAURENT, J.-P.: J. organometal. Chem. 77 (1974) 22

/400/ JAFFÉ, H. H.: J. chem. Phys. 22 (1954) 1430

/401/ MADDOCK, A. G.; SUTIN, N.: Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 184

/402/ PETIT, G.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 218 (1944) 414

/403/ NORRIS, J. F.: Ind. Engng. Chem. 11 (1919) 817

/404/ KUSKOV, V. K.; VASIL'EV, V. N.: Ž. obšč. Chim. 21 (1951) 90

/405/ Jap.-Pat. 8115 vom 5.6.1963; NAGASAWA, M.; NAGAMIZU, K.; KUBOTA, R. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 59 (1963) 11567

/406/ TIFFENEAU, J.: Bull. Sci. Pharmacol. 29 (1922) 440; Zentralblatt 94 I (1923) 508

/407/ KUS'MIN, K. I.: Ž. obšč. Chim. 26 (1956) 675

/408/ GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, E.; MATEYAK, L.; ZABLOTSKI: Bull. Soc. chim. France 4/ 41 (1927) 1327

/409/ PATHAK, B.: Science and Culture 16 (1951) 331; C. A. 46 (1952) 1482

/410/ REUTOV, O. A.; BUNDEL, Ju. G.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk (1952) 1041

/411/ ANSCHÜTZ, L.; WIRTH, H.: Chem. Ber. 89 (1956) 1530

/412/ ANSCHÜTZ, L.; WIRTH, H.: Naturwissenschaften 43 (1956) 59

/413/ LaCOSTE, W.; MICHAELIS, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. 11 (1878) 188

/414/ MICHAELIS, R.; WEITZ, L.: Ber. dtsh. chem. Ges. 20 (1887) 51

/415/ LaCOSTE, W.; MICHAELIS, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. 11 (1878) 1887

/416/ UHLINGER, R. H.; COOK, R. V.: J. ind. engng. Chem. 11 (1919) 105

/417/ Zentralblatt 90 III (1919) 597

CHWALINSKI, S.: Roczn. Chem. 18 (1938) 443

- /418/ JITSU, Y.; IDE, H.: Noyaku Seisan Gijutsu 1 (4) (1961) 20; C. A. 56 (1962) 1799
- /419/ Belg.-Pat. 621,008 vom 4.2.1963; FUSCO, R.; PERI, C. A.; CORRADINI, V. („Montecatini” Societa per l'Industria Mineraria e Chimica): C. A. 59 (1963) 10125
- /420/ U.S.-Pat. 3,035,052 vom 15.5.1962; FRIEDHEIM, E. A. H.; C. A. 57 (1962) 11240
- /421/ Brit.-Pat. 655,435 vom 18.7.1951; FRIEDHEIM, E. A. H.; C. A. 47 (1953) 144
- /422/ U.S.-Pat. 2,659,723 vom 17.11.1953; 2,664,432 vom 29.12.1953; FRIEDHEIM, E. A. H.; C. A. 49 (1955) 1816
- /423/ PETRUN'KIN, V. E.: Ukr. chim. ž. 22 (1956) 608; C. A. 51 (1957) 5693
- /424/ U.S.-Pat. 2,772,303 vom 27.11.1956; FRIEDHEIM, E. A. H.; C. A. 51 (1957) 5836
- /425/ FRIEDHEIM, E. A. H.; BRD.-Pat. 1,229,543 vom 1.12.1966; C. A. 66 (1967) 28895
- /426/ U.S.-Pat. 2,593,434 vom 22.4.1952; FRIEDHEIM, E. A. H.; C. A. 46 (1952) 7291
- /427/ PETERS, R. A.; STOCKEN, L. A.: Biochem. J. 41 (1947) 53
- /428/ Brit.-Pat. 736,816 vom 14.9.1955; AINLEY, A. D. (Imperial Chemical Industries Ltd.); U.S.-Pat. 2,803,626 vom 20.8.1957; C. A. 50 (1956) 8724
- /429/ Frz.-Pat. 1,274,729 vom 28.2.1962; GAILLIOT, P.; DEBAUE, F. (Rhône-Poulenc AG); C. A. 57 (1962) 5956
- /430/ AINLEY, A. D.; DAVEY, D. G.: Brit. J. Pharmacol. Chemother. 13 (1958) 244
- /431/ U. S.-Pat. 2,767,114 vom 16.10.1956; URSCHAT, E.; BROHBERGER, P. E. (Farbenfabriken Bayer AG); C. A. 51 (1957) 5354
- /432/ BOUGAULT, J.: J. Pharm. Chim. /6/ 26 (1907) 103; Zentralblatt 78 (1907) 1359
- /433/ BLICKE, F. F.; CATALINE, E. L.: J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 419
- /434/ ADLER, O.; KOBER, F.: Z. Naturforsch. B 31 (1976) 304
- /434a/ ADLER, O.; KOBER, F.: Z. Naturforsch. B 31 (1976) 472
- /435/ ČADAĖVA, N. A.; MAMAKOV, K. A.; KAMAJ, G. Ch.: Ž. obšč. Chim. 43 (1973) 821
- /436/ MAMAKOV, K. A.; ČADAĖVA, N. A.; ŠAGIDULLIN, R. R.; FAZLIEV, D. F.; KAMAJ, G. Ch.: Sb. nekot. Probl. org. Chim., Mater. nauč. Sess., Inst. org. fiz. Chim., Akad. Nauk SSSR (1972) 70; C. A. 78 (1973) 29679
- /437/ ČADAĖVA, N. A.; MAMAKOV, K. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1975) 482
- /438/ ZÄHLER, W. L.; CLELAND, W. W.: J. biol. Chem. 243 (1968) 716
- /439/ CRUSE, W. B. T.; JAMES, M. N. G.: Acta Cryst. B 28 (1972) 1325
- /440/ U.S.-Pat. 3,365,478 vom 23.1.1968; MOSBY, W. L. (American Cyanamid Co.); C. A. 68 (1968) 95978
- /441/ U.S.-Pat. 3,429,905 vom 25.2.1969; MOSBY, W. L. (American Cyanamid Co.); C. A. 70 (1969) 115333
- /441a/ U. S.-Pat. 3,936,481 vom 3.2.1976; MOSBY, W. L. (American Cyanamid Co.)
- /442/ PETERS, R. A.; STOCKEN, L. A.; THOMPSON, R. H. S.: Nature (London) 156 (1945) 616
- /443/ STOCKEN, L. A.; THOMPSON, R. H. S.: Physiol. Rev. 29 (1949) 168
- /444/ WATERS, L. L.; STOCK, C.: Science 102 (1945) 601
- /445/ DIXON, M.; WEBB, E. C.: Enzymes; London, Longmans Green & Co. 2. Ed. 1964, S. 343
- /446/ STOCKEN, L. A.: J. chem. Soc. (1947) 592
- /447/ RUEGGERBERG, W. H. C.; GINSBURG, A.; COOK, W. A.: J. Amer. chem. Soc. 68 (1946) 1860
- /448/ DREHFAHL, G.; STANGE, G.: J. prakt. Chem. 282 (1960) 257
- /449/ CHOU, Ts. T.; MEI, F.; CHANG, H.-L.: Yao Hsüeh Hsüeh Pao 10 (1963) 5; C. A. 60 (1964) 545
- /450/ BARDOS, T. J.; DATTA-GUPTA, N.; HEBBORN, P.: J. med. Chem. 9 (1966) 221
- /451/ ČADAĖVA, N. A.; MAMAKOV, K. A.; ARSENT'ĖVA, T. V.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1975) 1833
- /452/ LYSENKO, N. M.; FEDOSEĖVA, V. N.; KRIVENČUK, V. E.: Fiziol. aktiv. Vesčestva (1969) 103; C. A. 73 (1970) 3588
- /453/ CHRISTAU, B.; SOYFER, J. C.; ODDO DE GARIDEL-THORON, M. F.: Ann. Pharm. Fr. 30 (1972) 65
- /54/ GATES, P. N.; POWELL, P.; STEELE, D.: J. mol. Struct. 8 (1971) 477; C. A. 75 (1971) 82072
- /455/ RAUK, A.; ALLEN, L. C.; MISLOW, K.: Angew. Chem. 82 (1970) 453
- /456/ CASEY, J. P.; MISLOW, K.: Ref. /139/ in /455/
- /457/ BRD.-Pat., Auslegeschrift 1,094,746 (1960); SCHICK, A. G.; SCHRA-DER, G.; C. A. 55 (1961) 25744
- /458/ ČADAĖVA, N. A.; KAMAJ, G. Ch.; MAMAKOV, K. A.: Ž. obšč. Chim. 37 (1967) 1402
- /459/ Jap.-Pat. 17,132 (1960); NAGASAWA, M.; NAGAMIZU, K.; IMAMIYA, S.; MAEDA, T. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 54 (1960) 5000
- /460/ Jap.-Pat. 4400 vom 28.4.1961; NAGASAWA, M.; NAGAMIZU, K. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 55 (1961) 23941
- /461/ ČADAĖVA, N. A.; KAMAJ, G. Ch.; MAMAKOV, K. A.: Ž. obšč. Chim. 36 (1966) 1994
- /462/ NEKLESOVA, I. D.; EGOROVA, N. V.; KUDRINA, M. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1967) 1998
- /463/ SAWYERS, J. L.; BURROWS, B.; MAREN, T. H.: Proc. Soc. exp. biol. Med. 70 (1949) 194; C. A. 43 (1949) 3931
- /464/ FRIEDHEIM, E. A. H.; VOGEL, H. J.: Proc. Soc. exp. biol. Med. 64 (1947) 418
- /465/ Frz.-Pat. M 854 vom 6.11.1961; (Rhône-Poulenc-AG); C. A. 58 (1963) 3460
- /466/ FRIEDHEIM, E. A. H.; BERMAN, R. L.: Proc. Soc. exp. biol. Med. 65 (1947) 180

- /467/ Jap.-Pat. 8700 vom Sept. 1958; NAGASAWA, M.; NAGAMIZU, K.; YAMAMOTO, F. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 54 (1960) 5000
- /468/ CHRISTAU, B.; PLACIDI, M.; AUDIBERT, P.: Med. Trop. (Marseilles) 32 (1972) 275; C. A. 78 (1973) 37846
- /469/ CHRISTAU, B.; PLACIDI, M.: Med. Trop. (Marseilles) 32 (1972) 477; C. A. 78 (1973) 105880
- /470/ U.S.-Pat. 3, 152, 159 vom 6.10.1964; EPSTEIN, P. F.; WILLSEY, G. P. (Stauffer Chemical Co.); C. A. 61 (1964) 14713
- /471/ U.S.-Pat. 3, 485, 860 vom 23.12.1969; KLINGSBERG, E. (American Cyanamid Co.); C. A. 72 (1970) 55461
- /472/ U.S.-Pat. 3, 397, 217 vom 13.8.1968; MOSBY, W. L.; KLINGSBERG, E. (American Cyanamid Co.); C. A. 69 (1968) 77502
- /473/ CAMPBELL, I. G. M.: J. chem. Soc. (1956) 1976
- /474/ GAGLIARDI, E.; DURST, A.: Monatshefte Chem. 103 (1972) 292
- /475/ Brit.-Pat. 919,248 vom 20.2.1963; SASSE, K.; WEGLER, R.; UNTERSTENHÖFER, G. (Farbenfabriken Bayer AG); C. A. 60 (1964) 1775
- /476/ AKSNES, D. W.; VIKANE, O.: Acta Chem. Scand. 26 (1972) 4170
- /477/ ENGLER, R.: Z. anorg. allg. Chem. 407 (1974) 35
- /478/ DRÄGER, M.: Z. anorg. allg. Chem. 411 (1975) 79
- /479/ ENGLER, R.: Z. anorg. allg. Chem. 406 (1974) 74
- /480/ DRÄGER, M.: Chem. Ber. 107 (1974) 2601
- /481/ Jap.-Pat. 8566 vom 5.10.1956; HIRATSUKA, K.; INOUE, Ch.; NAGAE, Y.; UMEDA, K. (Toa Agricultural Drugs Co.); C. A. 52 (1958) 11912
- /482/ MICHAELIS, A.; LOESNER, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. 27 (1894) 263
- /483/ D.R. P. 205,617 vom 23.11.1907; (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst); Zentralblatt 80 I (1909) 807
- /484/ EVERETT, J. G.: J. chem. Soc. (1930) 1691
- /485/ REICHLE, W. T.: Inorg. Chem. 1 (1962) 650
- /486/ CORDES, A. W.; GWINUP, P. D.; MALMSTROM, M. C.: Inorg. Chem. 11 (1972) 836
- /487/ VOLKA, K.; ADAMEK, P.; SCHULZE, H.; BARBER, H. J.: J. mol. Struct. 21 (1974) 457
- /488/ KRETOW, A. E.; BERLIN, A. Ja.: Ž. obšč. Chim. 1 (1931) 411; Zentralblatt I 3048 (1932)
- /489/ BLICKE, F. F.; POWERS, L. D.: J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 1161
- /490/ ZINGARO, R. A.; McGLOTHLIN, R. E.; HEDGES, R. M.: Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 798
- /491/ MICHAELIS, A.: Liebigs Ann. Chem. 320 (1902) 302
- /492/ HIRATUKA, K.: J. chem. Soc. Japan 58 (1937) 1069; C. A. 33 (1939) 158
- /493/ KUDINOVA, V. V.; FOSS, V. L.; LUTSENKO, I. F.: Ž. obšč. Chim. 36 (1966) 1863
- /494/ GRÜTTNER, G.; KRAUSE, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. 49 (1916) 437

- /495/ STEINKOPF, W.; SCHUBART, I.; ROCH, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932) 409
- /496/ WIBERG, E.; MÖDRITZER, K.: Z. Naturforsch. B 12 (1957) 135
- /497/ U.S.-Pat. 3, 010, 983 vom 12.6.1957; RAMSDEN, H. E. (Metal and Thermit Corp.); C. A. 56 (1962) 8750
- /498/ TZSCHACH, A.; FISCHER, W.: Z. Chem. 7 (1967) 196
- /499/ TZSCHACH, A.; NINDEL, H.: Z. Chem. 10 (1970) 118
- /500/ EVANS, R. C.; MANN, F. G.; PEISER, H. S.; PURDIE, D.: J. chem. Soc. (1940) 1209
- /501/ DAS-GUPTA, H. N.: J. Indian chem. Soc. 15 (1938) 498
- /502/ ANDOSE, J. D.; RAUK, A.; MISLOW, K.: J. Amer. chem. Soc. 96 (1974) 6904
- /503/ U.S.-Pat. 3, 278, 492 vom 11.10.1966; HERBSTMAN, Sh. (Stauffer Chemical Co.); C. A. 66 (1967) 66142
- /504/ MÄRKEL, G.; HAUPTMANN, H.: Tetrahedron 32 (1976) 2131
- /505/ LEAVITT, F. C.; MANUEL, T. A.; JOHNSON, F.: J. Amer. chem. Soc. 81 (1959) 3163
- /506/ LEAVITT, F. C.; MANUEL, T. A.; JOHNSON, F.; MATTERNAS, L. U.; LEHMAN, D. S.: J. Amer. chem. Soc. 82 (1960) 5099
- /507/ U.S.-Pat. 3, 116, 307 vom 31.12.1963; LEAVITT, F. C.; JOHNSON, F. (Dow Chemical Co.); C. A. 60 (1964) 6872
- /508/ U.S.-Pat. 3, 412, 119 vom 19.11.1968; LEAVITT, F. C.; JOHNSON, F. (Dow Chemical Co.); C. A. 70 (1969) 106658
- /509/ BRAYE, E. H.; HÜBEL, K. W.; CAPLIER, I. H.: J. Amer. chem. Soc. 83 (1961) 4406
- /510/ U.S.-Pat. 3, 151, 140 vom 29.9.1964; HÜBEL, K. W.; BRAYE, E. H.; CAPLIER, I. H. (Union Carbide Corp.); C. A. 61 (1964) 16097
- /511/ U.S.-Pat. 3, 426, 052 vom 4.2.1969; HÜBEL, K. W.; BRAYE, E. H. (Union Carbide Corp.); C. A. 66 (1967) 2462
- /511a/ U.S.-Pat. 3, 280, 017 vom 18.10.1966; HÜBEL, K. W.; BRAYE, E. H. (Union Carbide Corp.); C. A. 66 (1967) 2462
- /512/ HENDRICKSON, J. B.; SPENGER, R. E.; SIMS, J. J.: Tetrahedron Letters (1961) 477
- /513/ HENDRICKSON, J. B.; SPENGER, R. E.; SIMS, J. J.: Tetrahedron 19 (1963) 707
- /514/ MÄRKEL, G.; HAUPTMANN, H.: Tetrahedron Letters (1968) 3257
- /514a/ MÄRKEL, G.; ADVENA, J.; HAUPTMANN, H.: Tetrahedron Letters (1974) 203
- /515/ COGGON, P.; ENGEL, J. F.; McPHAIL, A. T.; QUIN, L. O.: J. Amer. chem. Soc. 92 (1970) 5779
- /515a/ HUGHES, A. N.; KLEEMOLA, D.: J. heterocycl. Chem. 13 (1976) 1
- /516/ HASE, H. L.; SCHWEIG, A.; HAHN, H.; RADLOFF, J.: Tetrahedron 29 (1973) 469
- /517/ BROWN, D. A.: J. chem. Soc. (1962) 929
- /518/ SCHÄFER, W.; SCHWEIG, A.; MÄRKEL, G.; HAUPTMANN, H.; MATHEY, F.: Angew. Chem. 85 (1973) 140
- /518a/ SCHÄFER, W.; SCHWEIG, A.; MATHEY, F.: J. Amer. chem. Soc. 98 (1976) 407
- /518b/ EPIOTIS, N. D.; CHERRY, W.: J. Amer. chem. Soc. 98 (1976) 4365

/519/ RACISZEWSKI, Z.; BRAYE, E. H.: Photochem. Photobiol. 12 (1970) 429; C. A. 74 (1971) 41560

/520/ MÄRKEL, G.; HAUPTMANN, H.: Angew. Chem. 84 (1972) 438

/521/ BRAYE, E. H.; CAPLIER, I.; SAUSSEZ, R.: Tetrahedron 27 (1971) 5523

/522/ U.S.-Pat. 3,338,941 vom 29.8.1967; BRAYE, E. H. (Union Carbide Corp.); C. A. 68 (1968) 39816

/523/ DESSY, R. E.; POHL, R. L.: J. Amer. chem. Soc. 90 (1968) 1995

/524/ MÄRKEL, G.; HAUPTMANN, H.; Advena, J.: Angew. Chem. 84 (1972) 440

/525/ ABEL, E. W.; NOWELL, I. W.; MODINOS, A. G. J.; TOWERS, Ch.: Chem. Comm. (1973) 258

/526/ MÄRKEL, G.; HAUPTMANN, H.: Angew. Chem. 84 (1972) 439

/527/ HEINEKEY, D. M.; MILLAR, I. T.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1963) 725

/528/ TURNER, E. E.; BURY, F. W.: J. chem. Soc. 123 (1923) 2489

/529/ JONES, E. R. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1958) 1719

/530/ BOWMAN, R. H.; MISLOW, K.: J. Amer. chem. Soc. 94 (1972) 2861

/531/ MANNICH, C.: Arch. Pharm. 273 (1935) 275

/532/ DAS-GUPTA, H. N.: J. Indian chem. Soc. 15 (1938) 495

/533/ DAS-GUPTA, H. N.: J. Indian chem. Soc. 14 (1937) 397, 400

/534/ PETERSON, W. J.; PIZEY, J. S.: Synth. Commun. 5 (1975) 393

/535/ DAS-GUPTA, H. N.: J. Indian chem. Soc. 12 (1935) 627

/536/ DAS-GUPTA, H. N.: J. Indian chem. Soc. 14 (1937) 231, 349

/537/ LYON, D. R.; MANN, F. G.; COOKSON, G. H.: J. chem. Soc. (1947) 662

/538/ JONES, E. R. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1955) 405

/539/ THORNTON, D. A., Universität Cape Town, Dissertation 1958; Zit. /65/ in /15/

/540/ MANN, F. G.; WATSON, H. R.: J. chem. Soc. (1957) 3945

/541/ AESCHLIMANN, J. A.; LEES, N. D.; McCLELAND, N. P.; NICKLIN, G. N.: J. chem. Soc. 127 (1925) 66

/542/ FEITELSON, B. N.; PETROV, V.: J. chem. Soc. (1951) 2279

/543/ GARASCIA, R. J.; MATTEI, I. V.: J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 4589

/544/ CAMPBELL, J. G. M.; POLLER, R. C.: J. chem. Soc. (1956) 1195

/545/ GARASCIA, R. J.; CARR, A. A.; HAUSER, T. R.: J. org. Chemistry 21 (1956) 252

/546/ BLICKE, F. F.; WEINKAUFF, O. J.; HARGREAVES, G. W.: J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 780

/547/ WITTIG, G.; BENZ, E.: Chem. Ber. 91 (1958) 873

/548/ HELLWINKEL, D.; KILTHAU, G.: Chem. Ber. 101 (1968) 121

/549/ ALLEN, D. W.; MILLAR, I. T.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. C (1967) 1869

/550/ HEANEY, H.; MANN, F. G.; MILLAR, I. T.: J. chem. Soc. (1957) 3930

/551/ HEANEY, H.; HEINEKEY, D. M.; MANN, F. G.; MILLAR, I. T.: J. chem. Soc. (1958) 3838

/552/ FORBES, M. H.; HEINEKEY, D. M.; MANN, F. G.; MILLAR, I. T.: J. chem. Soc. (1961) 2762

/553/ HELLWINKEL, D.; KNABE, B.; KILTHAU, G.: J. organometal. Chem. 24 (1970) 165

/554/ HELLWINKEL, D.; KNABE, B.: Chem. Ber. 104 (1971) 1761

/555/ SARTAIN, D.; TRUTER, M. R.; J. chem. Soc. (1963) 4414

/556/ CAMPBELL, I. G. M.; POLLER, R. C.: Chem. u. Ind. (London) (1953) 1126

/557/ HELLWINKEL, D.; WÜNSCHE, Ch.: Chem. Comm. (1969) 1412

/558/ HELLWINKEL, D.; WÜNSCHE, Ch.; BACH, M.: Phosphorus 2 (1973) 167

/559/ ALLEN, D. W.; JACKSON, G.: J. organometal. Chem. 110 (1976) 315

/560/ WITTIG, G.; HELLWINKEL, D.: Chem. Ber. 97 (1964) 769

/561/ U.S.-Pat. 2,644,005 vom 30.6.1953; URBSCHEAT, E. (Farbenfabriken Bayer AG); C. A. 48 (1954) 5879

/562/ UdSSR.-Pat. 145,087 vom 26.2.1962; MEL'NIKOV, N. N.; ŠVECOVA-ŠILOVSKAJA, K. D.; SAPAŽKOV, Ju. N.; ANDREEVA, E. I.; MARTINOVA, E. A.; JURKOVA, A. G.; PRONČENKO, T. S.; C. A. 58 (1963) 552

/563/ WITTIG, G.; HELLWINKEL, D.: Angew. Chem. 74 (1962) 782

/564/ WITTIG, G.; HELLWINKEL, D.: Angew. Chem. 76 (1964) 382

/565/ HELLWINKEL, D.; KILTHAU, G.: Liebigs Ann. Chem. 705 (1967) 66

/566/ HELLWINKEL, D.; FAHRBACH, G.: Chem. Ber. 101 (1968) 574

/567/ HELLWINKEL, D.; KNABE, B.: Phosphorus 2 (1972) 129

/568/ HELLWINKEL, D.; LINDNER, W.; WILFINGER, H. J.: Chem. Ber. 107 (1974) 1428

/569/ WITTIG, G.; HELLWINKEL, D.: Angew. Chem. 74 (1962) 76

/570/ HELLWINKEL, D.: Chem. Ber. 102 (1969) 528

/571/ HELLWINKEL, D.: Chimia 22 (1968) 488

/572/ HELLWINKEL, D.; KILTHAU, G.: Angew. Chem. 78 (1966) 1018

/573/ GRÜTTNER, G.; WIERNIK, M.: Ber. dtsh. chem. Ges. 48 (1915) 1473

/574/ ZAPPI, E. V.: Bull. Soc. chim. France 19 (1916) 151, 290

/575/ STEINKOPF, W.; DONAT, H.; JAEGER, P.: Ber. dtsh. chem. Ges. 55 (1922) 2579

/576/ GORSKI, I.; SCHPANSKI, W.; MULJAR, L.: Ber. dtsh. chem. Ges. 67 (1934) 730

/577/ ZAPPI, E. V.; SIMONIN, L. M.: Ciencia Mex. 3 (1942) 160; C. A. 37 (1943) 2009

/578/ TZSCHACH, A.; LANGE, W.: Chem. Ber. 95 (1962) 1360

/579/ STEINKOPF, W.; WOLFRAM, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. 54 (1921) 848

/579a/ ZAPPI, E. V.; DEGIORGI, H.: Bull. Soc. chim. France 49 (1931) 366

/580/ LAMBERT, J. B.; SUN, H.-N.: J. organometal. Chem. 117 (1976) 17

/581/ GALLAGHER, M. J.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1962) 5110

/582/ UdSSR.-Pat. 423,805 vom 15.4.1974; AZERBAEV, I. N.; ABRAMOVA, Z. A.; BOSJAKOV, Ju. G.; C. A. 81 (1974) 4072

/582a/ AZERBAEV, I. N.; ABRAMOVA, Z. A.; BOSJAKOV, Ju. G.: Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Chim., 25 (1975) 42

/582b/ UdSSR.-Pat. 520,961 vom 15.7.1976; AZERBAEV, I. N.; SAMOŠINA, E. V.; MAKSIMOV, V. N.; ABRAMOVA, Z. A.; C. A. 85 (1976) 172793

- /583/ MÄRKL, G.; HOFMEISTER, P.: Tetrahedron Letters (1976) 3419
 /584/ MÄRKL, G.; KNEIDL, F.: Angew. Chem. 85 (1973) 990
 /585/ MÄRKL, G.; KNEIDL, F.: Angew. Chem. 86 (1974) 745
 /586/ MÄRKL, G.; KNEIDL, F.: Angew. Chem. 86 (1974) 746
 /587/ MÄRKL, G.; KELLERER, H.; KNEIDL, F.: Tetrahedron Letters (1975) 2411
 /588/ ASHE III, A. J.: J. Amer. chem. Soc. 93 (1971) 3293
 /589/ MÄRKL, G.; RAMPAL, J. B.: Tetrahedron Letters (1976) 4143
 /589a/ MÄRKL, G.; RAMPAL, J. B.: Angew. Chem. 88 (1976) 728
 /590/ MÄRKL, G.; ADVENA, J.; HAUPTMANN, H.: Tetrahedron Letters (1974) 303
 /591/ MÄRKL, G.; BAIER, H.; HEINRICH, S.: Angew. Chem. 87 (1975) 743
 /592/ ASHE III, A. J.; CHAN, W.-T.; PEROZZI, E.: Tetrahedron Letters (1975) 1083
 /593/ ASHE III, A. J.; CHAN, W.-T.: Tetrahedron Letters (1975) 2749
 /594/ DIMROTH, K.: Fortschr. chem. Forsch. 38 (1973) 1 (Rev.)
 /595/ HAUPTMANN, H.: Univ. Würzburg, Dissertation 1970
 /596/ MÄRKL, G.; KELLERER, H.: Tetrahedron Letters (1976) 665
 /597/ ASHE III, A. J.; SHARP, R. R.; TOLAN, J. W.: J. Amer. chem. Soc. 98 (1976) 5451
 /598/ WONG, T. Ch.: Univ. Michigan, Ann. Arbor, Dissertation 1974; C. A. 82 (1975) 86025
 /599/ SANZ, F.; DALY, J. J.: Angew. Chem. 84 (1972) 679
 /599a/ SANZ, F.; DALY, J. J.: J. chem. Soc., Dalton Trans. (1973) 511
 /600/ BATICH, C.; HEILBRONNER, E.; HORNUNG, V.; ASHE III, A. J.; CLARK, D. T.; COBLEY, U. T.; KILCAST, D.; SCANLAN, I.: J. Amer. chem. Soc. 95 (1973) 928
 /601/ BASTIDE, J.; HEILBRONNER, E.; MAIER, J. P.; ASHE III, A. J.: Tetrahedron Letters (1976) 411
 /602/ HASE, H. L.; SCHWEIG, A.; HAHN, H.; RADLOFF, J.: Tetrahedron 29 (1973) 475
 /603/ CLARK, D. T.; SCANLAN, I. W.: J. chem. Soc., Faraday Trans. 2 70 (1974) 1222
 /603a/ ASHE III, A. J.; BURGER, F.; EL-SHEIK, M. Y.; HEILBRONNER, E.; MAIER, J. P.; MULLER, J.-F.: Helv. chim. Acta 59 (1976) 1944
 /604/ LATTIMER, R. P.; KUCZKOWSKI, R. L.; ASHE III, A. J.; MEINZER, A. L.: J. mol. Spectrosc. 57 (1975) 428
 /605/ ASHE III, A. J.; GORDON, M. D.: J. Amer. chem. Soc. 94 (1972) 7596
 /606/ MÄRKL, G.; ADVENA, J.; HAUPTMANN, H.: Tetrahedron Letters (1972) 3961
 /607/ BURROWS, G. J.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. 119 (1921) 426
 /608/ ROBERTS, E.; TURNER, E. E.; BURY, F. W.: J. chem. Soc. (1926) 1443
 /609/ THORNTON, D. A.: J. S. Afr. Chem. Inst. 17 (1964) 61, 71
 /610/ HOLLIMAN, F. G.; MANN, F. G.; THORNTON, D. A.: J. chem. Soc. (1960) 9
 /611/ MANN, F. G.; WILKINSON, A. J.: J. chem. Soc. (1957) 3336
 /612/ COOKSON, R. C.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1949) 67
 /613/ MANN, F. G.; WILKINSON, A. J.: J. chem. Soc. (1957) 3346
 /614/ HOLLIMAN, F. G.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1943) 547
 /615/ HOLLIMAN, F. G.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1943) 550
 /616/ HOLLIMAN, F. G.; MANN, F. G.: Nature 151 (1943) 474; C. A. 37 (1943) 4396
 /617/ HOLLIMAN, F. G.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1945) 45
 /618/ GUMP, W.; STOLTZENBERG, H.: J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 1428
 /619/ MISLOW, K.; ZIMMERMAN, A.; MELILLO, J. T.: J. Amer. chem. Soc. 85 (1963) 594
 /620/ HEWETT, C. L.; LERMIT, L. J.; OPENSHAW, H. T.; TODD, A. R.; WILLIAMS, A. H.; WOODWARD, F. N.: J. chem. Soc. (1948) 292
 /621/ DAVIES, R. E.; OPENSHAW, H. T.; SPRING, F. S.; STANLEY, R. H.; TODD, A. R.: J. chem. Soc. (1948) 295
 /622/ VERMEER, H.; BICKELHAUPT, F.: Tetrahedron Letters (1970) 3255
 /623/ JUTZI, P.; DEUCHERT, K.: Angew. Chem. 81 (1969) 1051
 /624/ JUTZI, P.: Chem. Ber. 104 (1971) 1455
 /624a/ BICKELHAUPT, F.; JONGSMA, C.; DeKOE, P.; LOURENS, R.; MAST, N. R.; VAN MOURIK, G. L.; VERMEER, H.; WEUSTINK, R. J. M.: Tetrahedron 32 (1976) 1921
 /625/ JONES, E. R. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1958) 294
 /626/ VERMEER, H.; BICKELHAUPT, F.: Angew. Chem. 81 (1969) 1052
 /627/ VERMEER, H.: Vrije Univ. Amsterdam, Dissertation 1973
 /628/ WEUSTINK, R. J. M.; JONGSMA, C.; BICKELHAUPT, F.: Tetrahedron Letters (1975) 199
 /629/ SCHÄFER, W.; SCHWEIG, A.; BICKELHAUPT, F.; VERMEER, H.: Angew. Chem. 84 (1972) 933
 /630/ COOKSON, G. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (1949) 2888
 /631/ VERMEER, H.; KEVENAAR, P. C. J.; BICKELHAUPT, F.: Liebigs Ann. Chem. 763 (1972) 155
 /632/ ZACHARKIN, L. I.; SEMJAKIN, N. F.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1974) 940
 /633/ MÄRKL, G.; DANNHARDT, G.: Tetrahedron Letters (1973) 1455
 /634/ BEEBY, M. H.; MANN, F. G.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. (1950) 1923
 /635/ MANN, F. G.; MILLAR, I. T.; SMITH, B. B.: J. chem. Soc. (1953) 1130
 /636/ MANN, F. G.; MILLAR, I. T.; BAKER, F. C.: J. chem. Soc. (1965) 6342
 /637/ PADBERG, H. J.; BERGERHOFF, G.: Angew. Chem. 88 (1976) 60
 /638/ ZACHARKIN, L. I.; KOVREDOV, A. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1964) 393
 /639/ COLLINGE, R. N.; NYHOLM, R. S.; TOBE, M. L.: Nature (London) 201 (1964) 1322
 /640/ CULLEN, W. R.; HARBOURNE, D. A.: Can. J. Chem. 47 (1969) 3371
 /641/ PRAGNELL, M. J.: Univ. Cambridge, Dissertation 1965; Zit. /108/ in /15/
 /642/ NYBURG, S. C.; HILTON, J.: Acta Cryst. 8 (1955) 358

- /643/ BOSNICH, B.; WILD, S. B.: J. Amer. chem. Soc. 92 (1970) 459
 /644/ BRD Offen. 1,955,664 vom 6.5.1970; TAKAHASHI, K.; HATA, G.; MIYAKE, A. (Toyo Rayon Co., Ltd.); C. A. 73 (1970) 34822
 /645/ KRESPAN, C. G.: J. Amer. chem. Soc. 83 (1961) 3432
 /646/ PARK, J. D.; CHOI, S. K.: Daehan Hwahak Hwojee 17 (1973) 286; C. A. 79 (1973) 105369
 /647/ U.S.-Pat. 3,787,461 vom 22.1.1974; PARK, J. D.; CHOI, S. K. (Minnesota Mining and Manufg. Co.); C. A. 80 (1974) 83250
 /648/ GLAUERT, R. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (Res.) (1950) 682
 /649/ MANN, F. G.; BAKER, F. C.: J. chem. Soc. (Res.) (1952) 4142
 /650/ CHATT, J.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (Res.) (1940) 1184
 /651/ WIELAND, H.; RHEINHEIMER, W.: Liebigs Ann. Chem. 423 (1921) 1
 /652/ GOLDSWORTHY, L. J.; HOOK, W. H.; JOHN, J. A.; PLANT, S. G. P.; RUSHTON, J.; SMITH, L. M.: J. chem. Soc. (Res.) (1948) 2208
 /653/ JONES, E. R. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (Res.) (1955) 411
 /653a/ CULLEN, W. R.; WU, A. W.: J. Fluorine Chem. 8 (1976) 183
 /654/ FELTHAM, R. D.; METZGER, H. G.: J. organometal. Chem. 33 (1971) 347
 /654a/ WOODARD, C. M.; HUGHES, G.; MASSEY, A. G.: J. organometal. Chem. 112 (1976) 9
 /655/ MANN, F. G.: J. chem. Soc. (Res.) (1963) 4266
 /656/ KENNARD, O.; MANN, F. G.; WATSON, D. G.; FAWCETT, J. K.; KERN, K. A.: Chem. Comm. (1968) 269
 /657/ SUTOR, D. J.; HARPER, F. R.: Acta Cryst. 12 (1959) 585
 /658/ SCHAFFER, W.: Acta Cryst. 9 (1956) 401
 /659/ ZABOROWSKI, R.; COHN, K.: Inorg. Chem. 8 (1969) 678
 /660/ FORBES, M. H.; MANN, F. G.; MILLAR, I. T.; MOELWYN-HUGHES, E. A.: J. chem. Soc. (Res.) (1963) 2833
 /661/ MÄRKL, G.; MATTHES, D.; DONAUBAUER, A.; BAIER, H.: Tetrahedron Letters (1975) 3171
 /661a/ MÄRKL, G.; MATTHES, D.: Tetrahedron Letters (1976) 2599
 /662/ JONES, E. R. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (Res.) (1955) 4472
 /663/ DAVIS, M.; MANN, F. G.: Chem. u. Ind. (London) (1962) 1539
 /664/ DAVIS, M.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. (Res.) (1964) 3770
 /665/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.; GERLICH, W.: Z. Chem. 16 (1976) 64
 /666/ HEINICKE, J.; Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation 1974
 /667/ DROHNE, D.; Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation 1970
 /668/ TZSCHACH, A.; DROHNE, D.: J. organometal. Chem. 21 (1970) 131
 /669/ DDR-Pat. 61,546 vom 5.4.1968; TZSCHACH, A.; DROHNE, D.; C. A. 70 (1969) 82800
 /670/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.: J. prakt. Chem. 315 (1973) 65
 /671/ DDR-Pat. 99,803 vom 20.8.1973; TZSCHACH, A.; DROHNE, D.; HEINICKE, J.; C. A. 80 (1974) 83244
 /672/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.: Publikation in Vorbereitung
 /673/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.: J. prakt. Chem. 318 (1976) 855
 /674/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.: J. prakt. Chem. 318 (1976) 193
 /675/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.: J. prakt. Chem. 318 (1976) 409
 /676/ TZSCHACH, A.; DROHNE, D.; HEINICKE, J.: J. organomet. Chem. 60 (1973) 95
 /676a/ TZSCHACH, A.; HEINICKE, J.: Publikation in Vorbereitung
 /677/ ISSLEIB, K.; BRÜNNER, H.-U.; OEHME, H.: Organometallics in chem. Synth. 1 (1971) 161
 /678/ TZSCHACH, A.; SCHWARZER, R.: J. prakt. Chem. 309 (1968) 21
 /679/ TZSCHACH, A.; FRANKE, P.: J. organomet. Chem. 81 (1974) 187
 /680/ FRANKE, P.: Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation 1974
 /681/ BEEBY, M. H.; MANN, F. G.: J. chem. Soc. 886 (1951)
 /682/ HORNER, L.; SAMAN, S.: Phosphorus 3 (1973) 153
 /683/ SAMAN, S.: Tetrahedron Letters (1974) 3927
 /684/ TZSCHACH, A.; BIERING, H.: J. organomet. Chem. 133 (1977) 293
 /685/ DRP 281,049 (1914) (Bayer u. Co.); Friedländer 12 843; Zentralblatt 86 (1915) 72
 /686/ CONTARDI, A.: Giorn. chim. applicata 2 (1920) 100; C. A. 14 (1920) 2628
 /687/ BURTON, H.; GIBSON, C. S.: J. chem. Soc. Trans. 125 (1924) 2275
 /688/ BURTON, H.; GIBSON, C. S.: J. chem. Soc. (Res.) (1926) 450
 /689/ BURTON, H.; GIBSON, C. S.: J. chem. Soc. (Res.) (1926) 2241
 /690/ AESCHLIMANN, J. A.: J. chem. Soc. (Res.) (1927) 413
 /691/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (Res.) (1928) 2204
 /692/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (Res.) (1929) 1473
 /693/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (Res.) (1929) 2743
 /694/ RAZUVAEV, G. A.: Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929) 1208
 /695/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.; VINING, D. C.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49 (1930) 1006
 /696/ ELSON, L. A.; GIBSON, C. S.: J. chem. Soc. (Res.) (1931) 294
 /697/ SPASOV, A.; ŽEČEV, M.: Izv. Chim. Inst., Bulg. Akad. Nauk 2 (1953) 67
 /697a/ AXELROD, D. J.; HAMILTON, J. G.: Am. J. Pathol. 23 (1947) 389
 /698/ FEHÉRVÁRI, G.: Nehézevegypari Kutató Intézet Közleményei 1 (1959) 307; C. A. 54 (1960) 7042
 /699/ THU-CUC, T.; BUU-HOI, N. P.; XUONG, N. D.: J. heterocycl. Chem. 1 (1964) 28; C. A. 60 (1964) 10712
 /700/ LEWIS, W. L.; STIEGLER, H. W.: J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 2546
 /701/ BURTON, H.; GIBSON, C. S.: J. chem. Soc. (Res.) (1926) 464
 /702/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (Res.) (1927) 2499
 /703/ LEWIS, W. L.; STIEGLER, H. W.: J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 4164
 /704/ GIBSON, C. S.: J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 376
 /705/ FREEDMAN, L. D.; STYLES, V. L.: J. org. Chemistry 40 (1975) 2684
 /706/ SCHERLIN, S. M.; EPSTEIN, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. 61 (1928) 1823
 /707/ SEIDE, O.; GORSKI, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929) 2186
 /708/ ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; GAVRILOV, V. I.; POKROVSKAJA, E. V.; KAMAJ, G. Ch.; Ž. obšč. Chim. 38 (1968) 1569
 /709/ SCHMIDT, J. H.: J. Amer. chem. Soc. 43 (1921) 2449
 /710/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (Res.) (1930) 1124

- /711/ BURTON, H.; GIBSON, C. S.: J. chem. Soc. (1927) 247
- /712/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (1929) 767
- /713/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (1929) 1229
- /714/ ELSON, L. A.; GIBSON, C. S.: J. chem. Soc. (1931) 2381
- /715/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (1931) 3270
- /716/ ALLEN, E. A.; NIXON, L. A.: J. inorg. nucl. Chem. 31 (1969) 1467
- /717/ SPASOV, A.; ŽEČEV, M.: Godišnik Sofijskija Univ., Fiz.-Mat. Fak., Kniga 3, Chim. 54 (1959/60) 241; C. A. 57 (1962) 7302
- /718/ CHUSNUTDINOVA, F. M.; GAVRILOV, V. I.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.: Izv. vysš. učeb. Zaved., Chim. chim. Technol. 16 (1973) 1522; C. A. 80 (1974) 48114
- /719/ BIRO, I.; PARKANY, M.: Magy. Kem. Foly. 68 (1962) 437; C. A. 58 (1963) 7009
- /720/ KAMAJ, G. Ch.; ČADAeva, N. A.; MAMAKOV, K. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1970) 1092
- /721/ Jap. -Pat. 2300 vom 5.4.58; NAGASAWA, M.; YOSHIDO, M.; TOTSUKA, T. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 53 (1959) 3588
- /722/ Jap. -Pat. 71'02, 756 vom 2.1.1971; KANEZAWA, S.; MATSUI, S.; AOKI, Y. (Ihara Chemicals Co., Ltd.); C. A. 76 (1972) 87290
- /723/ Jap. -Pat. 72'05, 940 vom 19.2.1972; OKUBO, T. (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.); C. A. 76 (1972) 153931
- /724/ U.S. -Pat. 3,166,579 vom 19.1.1965; DUNBAR, J. E. (Dow Chem. Co.); C. A. 62 (1965) 7800
- /725/ U. S. -Pat. 3,082,231 vom 19.3.1963; DUNBAR, J. E. (Dow Chem. Co.); C. A. 59 (1963) 2862; U.S. -Pat. 3,162,661 vom 22.12.1964; C. A. 62 (1965) 7800
- /726/ GRYSKIIEWICZ-TROCHIMOWSKI, E.; MATEYAK, L.; ZABLOTSKI: Bull. Soc. chim. France /4/ 41 (1927) 1313; Roczniki Chem. 7 (1927) 230; C. A. 22 (1928) 760
- /727/ Jap. -Pat. 74'24, 919 vom 26.6.1974; MATSUI, S. (Ihara Chemicals Co., Ltd.)
- /728/ HUNT, A. L. L.; Univ. Arkansas, Thesis 1972; C. A. 77 (1972) 19751
- /729/ ŠTĚVSKIJ, V. V.; VORONINA, A. I.: Ž. obšč. Chim. 7 (1937) 2406
- /730/ RAZUVAEV, I. G.: Ber. dtsh. chem. Ges. 62 (1929) 605
- /731/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (1931) 2518
- /732/ BAKER, H. J.; BOLT, C. C.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54 (1935) 186
- /733/ STERLIN, R. N.; PINKINA, L. N.; JATSENKO, R. D.; KNUNJANTS, I. L.: Chim. Nauka i Prom. 4 (1959) 800; C. A. 54 (1960) 14103
- /734/ STERLIN, R. N.; JATSENKO, R. D.; PINKINA, L. N.; KNUNJANTS, I. L.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk (1960) 1991
- /735/ KAMAJ, G. Ch.; GAVRILOV, V. I.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.: Ž. obšč. Chim. 42 (1972) 1530
- /736/ GALLAGHER, M. J.; POLLARD, G.: Phosphorus 6 (1975) 61
- /737/ U.S. -Pat. 3,481,958 vom 2.12.1969; PELLEGRINI jr., J. P.; STRANGE, H. O. (Gulf Research and Development Co.) C. A. 72 (1970) 43875
- /738/ U.S. -Pat. 3,629,476 vom 21.12.1971; PELLEGRINI jr., J. P.; STRANGE, H. O. (Gulf Research and Development Co.); C. A. 77 (1972) 19806
- /739/ ČADAeva, N. A.; KAMAJ, G. Ch.; MAMAKOV, K. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. (1967) 2554
- /740/ ČADAeva, N. A.; KAMAJ, G. Ch.; MAMAKOV, K. S.; OSIPOVA, M. P.: Ž. obšč. Chim. 42 (1972) 125
- /741/ Jap. -Pat. 10,771 vom 18.12.1959; FUJIYAMA, I.; NAKANISHI, S. (Kansai Paint Co., Ltd. u. Osaka Metal Industries Ltd.); C. A. 54 (1960) 17911
- /742/ Brit. -Pat. 861,500 vom 22.2.1961; KAGEYAMA, I.; NAKANISHI, S. (Osaka Kinzoku Kogyo Co., Ltd. und Kansai Paint Co., Ltd.); C. A. 55 (1961) 21152
- /743/ HENNIG, H.: Gasschutz und Luftschutz 7 (1937) 18
- /744/ KAPPELMEIER, C. P. A.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49 (1930) 57
- /745/ RAZUVAEV, G. A.; MALINOVSKI, V. G.: Ber. dtsh. chem. Ges. 64 (1931) 120
- /746/ KRANNICH, L. K.; SISLER, H. H.: Inorg. Chem. 11 (1972) 1226
- /747/ ELSON, L. A.; GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (1929) 1080
- /748/ ALLEN, F. L.; SUGDEN, S.: J. chem. Soc. (1936) 440
- /749/ Jap. -Pat. 9500 vom 25.10.1958; NAGASAWA, M.; KUBOTA, R.; YAMAMOTA, F. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 54 (1960) 4635
- /750/ VERMEER, H.; LOURENS, R.; BICKELHAUPT, F.: Tetrahedron 31 (1975) 2529
- /751/ RAZUVAEV, G. A.; BENEDIKTOV, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. 63 (1930) 343
- /752/ RAZUVAEV, G. A.; MALINOVSKI, V. G.: Ber. dtsh. chem. Ges. 62 (1929) 2675
- /753/ RAZUVAEV, G. A.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50 (1931) 900
- /754/ RAZUVAEV, G. A.; MALINOVSKI, V. G.: Ber. dtsh. chem. Ges. 66 (1933) 463
- /755/ NEJMAN, M. B.; PLOTNIKOV, A. Ja.; RAZUVAEV, G. A.; RJABOV, A. V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 64 (1949) 365
- /756/ RAZUVAEV, G. A.; MALINOVSKI, V. G.: Ž. obšč. Chim. 5 (1935) 570
- /757/ RAZUVAEV, G. A.; MALINOVSKI, V. G.; ARKINA, S. E.: Ž. obšč. Chim. 5 (1935) 575
- /758/ EARLEY, R. A.; GALLAGHER, M. J.: J. organometal. Chem. 20 (1969) 117
- /759/ UdSSR -Pat. 482,464 vom 30.8.1975; GAVRILOV, V. I.; TIKTINSKIJ, V. B.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; C. A. 83 (1975) 164379
- /760/ UdSSR -Pat. 507,578 vom 25.3.1976; GAVRILOV, V. I.; TIKTINSKIJ, V. B.; CARKOVA, T. A.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; C. A. 85 (1976) 21621
- /761/ GAVRILOV, V. I.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; KAMAJ, G. Ch.: Ž. obšč. Chim. 38 (1968) 2289
- /762/ GAVRILOV, V. I.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; KAMAJ, G. Ch.: Ž. obšč. Chim. 41 (1971) 560
- /763/ GAVRILOV, V. I.; BATINA, L. A.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; KAMAJ, G. Ch.: Ž. obšč. Chim. 41 (1971) 564
- /764/ RAZUVAEV, G. A.; GODINA, D. A.; JEMELJANOVA, T. I.: Ber. dtsh. chem. Ges. 65 (1932) 666

/765/ FISCHER, R.: Mikrochemie 12 (1932) 257
 /766/ CAMERMAN, A.; TROTTER, J.: J. chem. Soc. (1965) 730
 /767/ FUKUYO, M.; NAKATSU, K.; SHIMADA, A.: Bull. chem. Soc. Japan 39 (1966) 1614
 /768/ KAPPELMEIER, C. P. A.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50 (1931) 44
 /769/ JENKINS, R. N.; FREEDMAN, L. D.; BORDNER, J.: J. cryst. mol. Struct. 3 (1973) 103
 /770/ GIBSON, C. S.; HISCOCKS, E. S.; JOHNSON, J. D. A.; JONES, J. L.: J. chem. Soc. (1930) 1622
 /771/ MOHLER, H.; PÓLYA, J.: Helv. chim. Acta 19 (1936) 1222, 1239
 /772/ MOHLER, H.: Protar 7 (1941) 78; C. A. 35 (1941) 4868
 /773/ ŠAGIDULLIN, R. R.; ČERNOVA, A. V.; ČERNOKAL'SKIĬ, B. D.; GAVRILOV, V. I.; GAVRILOVA, G. R.: Chim. geterocikl. Soedin. (1974) 768
 /774/ MOHLER, H.; PÓLYA, J.: Helv. chim. Acta 21 (1938) 784
 /775/ BUU-HOI, Ng. Ph.; MANGANE, M.; JACQUIGNON, P.: J. heterocycl. Chem. 3 (1966) 149, 374
 /776/ CALDER, I. C.; JOHNS, R. B.; DESMARCHELIER, J. M.: Austr. J. Chem. 24 (1971) 325
 /777/ TOU, J. C.; WANG, Ch.-Sh.: Org. Mass Spectrom. 4 (1971) 503; C.A. 74 (1971) 99152
 /778/ KAMAJ, G. Ch.; ČERNOKAL'SKIĬ, B. D.; GAVRILOV, V. I.; CENTOVSKIĬ, V. M.; CENTOVSKAJA, V. S.: Teor. eksp. Chim. 8 (1972) 400; C. A. 78 (1973) 15350
 /779/ GEL'FOND, A. S.; GAVRILOV, V. I.; MIRONOVA, V. G.; ČERNOKAL'SKIĬ, B. D.: Ž. obšč. Chim. 42 (1972) 2462
 /780/ MIELENZ, W.: Gasschutz u. Luftschutz 2 (1932) 10
 /781/ (anonym) Gasschutz und Luftschutz 2 (1932) 264
 /782/ REDLINGER, L.: Gasschutz und Luftschutz 2 (1932) 263
 /783/ LEROUX, L.: Rev. Hyg. Med. prev. 57 (1935) 81
 /784/ LEIPERT, T.: Wien. klin. Wochenschr. 51 (1938) 549
 /785/ DELGA, J.: J. Pharm. Chim./9/ 1 (1940) 73
 /786/ COX, H. E.: Analyst 64 (1939) 807
 /787/ HOOGEVEEN, A. P. J.: Chem. u. Ind. (London) (1940) 550
 /788/ FENTON, P. F.: J. chem. Educ. 21 (1944) 488
 /789/ PIETSCH, R.: Z. analyt. Chem. 155 (1957) 189
 /790/ PUNTE, C. L.; BALLARD, T. A.; WEIMER, J. T.: Amer. Ind. Hyg. Ass. J. 23 (1962) 194
 /791/ PUNTE, C. L.; GUTENTAG, P. J.; OWENS, E. J.; GONGIVER, L. E.: Amer. Ind. Hyg. Ass. J. 23 (1962) 199
 /792/ LOTSPEICH, W. D.; PETERS, R. A.: Biochem. J. 49 (1951) 704
 /793/ Jap.-Pat. 6399 vom 17.8.1957; NAGASAWA, M.; YOSHIDO, M.; TOTSUKA, T. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 52 (1958) 10484
 /794/ Jap.-Pat. 2299 vom 5.4.1958; NAGASAWA, M.; KUBOTA, R.; YAMAMOTA, F. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 53 (1959) 3588
 /795/ MCGORDON, H. L.; LIPSON, M.: J. Counc. Sci. Ind. Res. 13 (1940) 173

/796/ U.S.-Pat. 3,041,188 (1962); KAGEYAMA, I.; NAKANISHI, S. (Kansai Paint Co., Ltd. u. Osaka Metal Industries, Ltd.); C. A. 57 (1962) 16784
 /797/ U. S.-Pat. 3,214,281 vom 26.10.1965; NAGASAWA, M. (Ihara Agricultural Chemical Co.); C. A. 63 (1965) 18469
 /798/ SANO, R.; MACHIARA, K.: Shikizai Kyokaiishi 38 (1965) 3; C. A. 67 (1967) 22923
 /799/ Jap.-Pat. 71'43,718 vom 24.12.1971; KANAZAWA, T.; MATSUI, T.; AOKI, Y. (Ihara Chemicals Co., Ltd.); C. A. 77 (1972) 116151
 /800/ AKAGANE, K.; MATSUURA, K.: Shikizai Kyokaiishi 45 (1972) 69; C. A. 77 (1972) 128180
 /801/ UdSSR-Pat. 405,925 vom 5.11.1973; ČERNOKAL'SKIĬ, B. D.; GAVRILOV, V. I.; CHUSNUTDINOVA, F. M.; GAVRILOVA, G. R.; GUREVIČ, E. S.; BASOVA, L. S.; FROST, E. I.; ŠČERBAKOVA, L. I.; C. A. 81 (1974) 122946
 /802/ BUU-HOI, N. P.; HIONG-KI-WEI; ROYER, R.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 220 (1945) 50
 /803/ BUU-HOI, N. P.; HIONG-KI-WEI; ROYER, R.: Bull. Soc. chim. France (1945) 904
 /804/ BERGER, M.; BUU-HOI, N. P.; DAUDEL, P.; DAUDEL, R.; HOLOVÉE, E.; LACASSAGNE, A.; ROYER, R.: Bull. Soc. chim. France (1946) 51
 /805/ BUU-HOI, N. P.; ROYER, R.: J. chem. Soc. (1951) 795
 /806/ BUU-HOI, N. P.; LeBIHAN, H.; BINON, F.: J. org. Chemistry 16 (1951) 185
 /807/ ECKERT, B.; ROYER, R.; BUU-HOI, N. P.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 233 (1951) 1461
 /808/ BUU-HOI, N. P.; ECKERT, B.; ROYER, R.: J. org. Chemistry 17 (1952) 1000
 /809/ BUU-HOI, N. P.; ROYER, R.; ECKERT, B.; JACQUIGNON, P.: J. chem. Soc. (1952) 4867
 /810/ BUU-HOI, N. P.; ROYER, R.; HUBERT-HABART, M.; MABILLE, P.: J. chem. Soc. (1953) 3584
 /811/ BUU-HOI, N. P.; BINH, L. C.; LOC, T. B.; XUONG, N. D.; JACQUIGNON, P.: J. chem. Soc. (1957) 3126
 /812/ BUU-HOI, N. P.; MANGANE, M.; JACQUIGNON, P.: J. chem. Soc. C (1967) 662
 /813/ BUU-HOI, N. P.; HIEN-DO-PHUOC: Biochem. Pharmacol. 17 (1968) 1227; C. A. 69 (1968) 34402
 /814/ BUU-HOI, N. P.; HIONG-KI-WEI; ROYER, R.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 220 (1945) 361
 /815/ ROYER, R.: Bull. Soc. chim. France (1953) 412
 /816/ LEWIS, W. L.; HAMILTON, C. S.: J. Amer. chem. Soc. 43 (1921) 2218
 /817/ ALLEN, C. F. H.; WELLS, F. B.; WILSON, C. V.: J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 233
 /818/ BUU-HOI, N. P.; JACQUIGNON, P.; LONG, C. T.: J. chem. Soc. (1957) 505
 /819/ GIBSON, C. S.; JOHNSON, J. D. A.: J. chem. Soc. (1929) 1621

- /820/ BUU-HOI, N. P.; JACQUIGNON, P.; LAVIT, D.: J. chem. Soc. (1956) 2593
- /821/ ROYER, R.; BUU-HOI, N. P.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris 222 (1946) 558
- /822/ ROYER, R.: Ann. Chim. 1 (1946) 395; C. A. 41 (1947) 2716
- /823/ BUU-HOI, N. P.: Bull. Soc. chim. France (1959) 445
- /824/ BUU-HOI, N. P.; JACQUIGNON, P.: J. chem. Soc. (1951) 2964
- /825/ BUU-HOI, N. P.; PERCHE, J. C.; SAINT-RUF, G.: Bull. Soc. chim. France (1968) 627
- /826/ BUU-HOI, N. P.; ROYER, R.: Bull. Soc. chim. France (1946) 379
- /827/ BUU-HOI, N. P.; MABILLE, Ph.; BRASCH, J.: J. chem. Soc. (1964) 3920
- /828/ BUU-HOI, N. P.; SAINT-RUF, G.; JACQUIGNON, P.; BARRETT, G. C.: J. chem. Soc. (1958) 4308
- /829/ BUU-HOI, N. P.; DO-CAO-THANG; JACQUIGNON, P.; MABILLE, Ph.: J. chem. Soc. C (1969) 467
- /830/ THANG, D. C.; WEISBURGER, E. K.; MABILLE, Ph.; BUU-HOI, N. P.: J. chem. Soc. C (1967) 665
- /831/ BARRETT, G. C.; BUU-HOI, N. P.: J. chem. Soc. (1958) 2946
- /832/ BUU-HOI, N. P.; DO-PHUOC-HIEN: Z. Naturforsch. B 22 (1967) 532
- /833/ BUU-HOI, N. P.; ROUSSEL, O.; PETIT, L.: J. chem. Soc. (1963) 956
- /834/ BUU-HOI, N. P.; ROYER, R.; HUBERT-HABART, M.: J. chem. Soc. (1956) 2048
- /835/ SLATER, R. H.: J. chem. Soc. (1931) 1938
- /836/ SLATER, R. H.: J. chem. Soc. (1931) 107
- /837/ BUU-HOI, N. P.; DUFOUR, M.; JACQUIGNON, P.; MARTANI, A.: J. chem. Soc. C (1971) 2428
- /838/ SERVOIN-SIDOINE, J.; MONTAIGNE-LÉPINE, M.; SAINT-RUF, G.: Bull. Soc. chim. France (1973) 1460
- /839/ BUU-HOI, N. P.; BELLAVITA, V.; RICCI, A.; HOEFFINGER, J. P.; BALUCANI, D.: J. chem. Soc. C (1966) 47
- /840/ BUU-HOI, N. P.; LAMBELIN, G.: Compt. rend. Acad. Sci. Paris, D 267 (1968) 247
- /841/ SAINT-RUF, G.; PERCHE, J.-C.; HIEN, D. P.: Bull. Soc. chim. France (1974) 521
- /842/ EARLEY, R. A.; GALLAGHER, M. J.: Org. Mass Spectrom. 3 (1970) 1283; C. A. 74 (1971) 3161
- /843/ GROTH, K. R.: Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation 1972
- /844/ WINKLER, J.: Halle, Martin-Luther-Universität, Dissertation 1977
- /845/ HORNER, L.; SAMAAAN, S.: Phosphorus 4 (1974) 1
- /846/ DRÄGER, M.: J. organometal. Chem. 94 (1975) 383
- /847/ DRÄGER, M.: Z. anorg. allg. Chem. 421 (1976) 174
- /848/ TURNER, E. E.: Univ. London, Dissertation, 1920; zit. in /15/
- /849/ LEWIS, W. L.; LOWRY, C. D.; BERGEIM, F. H.: J. Amer. chem. Soc. 43 (1921) 891
- /850/ U.S.-Pat. 3,371,105 vom 27.2.1968; McGEE, Th. W. (Dow Chemical Co.); C. A. 68 (1968) 95977

- /851/ Brit.-Pat. 1,165,126 vom 24.9.1969; McGEE, Th. W. (Dow Chemical Co.)
- /852/ Frz.-Pat. 1,558,573 vom 11.6.1969; McGEE, Th. W. (Dow Chemical Co.)
- /853/ U.S.-Pat. 3,532,727 vom 6.10.1970; WANG, Ch.-Sh.; McGEE, Th. W.; CHANG, K. Y. (Dow Chemical Co.); C. A. 74 (1971) 31851
- /854/ SAINT-RUF, G.; CLEMENT, M.; COIC, J. P.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 93 (1974) 251
- /855/ U.S.-Pat. 3,701,794 vom 31.10.1972; WADE, R. C. (Ventron Corp.)
- /856/ UdSSR-Pat. 520,369 vom 5.7.1976; GAVRILOV, V. I.; CHLEBNIKOV, V. N.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; GUREVIČ, E. S.; BASOVA, L. S. TURNER, E. E.; SHEPPARD, A. B.: J. chem. Soc. 127 (1925) 544
- /858/ DAVIS, W. C.; OTHEN, C. W.: J. chem. Soc. (1936) 1236
- /859/ ROBERTS, E.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. 127 (1925) 2004
- /860/ MOLE, J. D. C.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. (1939) 1720
- /861/ LESSLE, M. S.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. (1934) 1170
- /862/ AESCHLIMANN, J. A.: J. chem. Soc. 127 (1925) 811
- /863/ ROBERTS, E.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. (1926) 1207
- /864/ U.S.-Pat. 3,624,062 vom 30.11.1971; DUNBAR, J. E. (Dow Chemical Co.); C. A. 76 (1972) 87444
- /865/ U.S.-Pat. 3,036,107 vom 22.5.1962; DUNBAR, J. E. (Dow Chemical Co.); C. A. 57 (1962) 13806
- /866/ U.S.-Pat. 3,542,827 vom 24.11.1970; WANG, Ch. Sh.; McGEE, Th. W.; C. A. 75 (1971) 6102
- /867/ U.S.-Pat. 3,660,353 vom 2.5.1972; WANG, Ch.-Sh.; SHEETZ, D. P. (Dow Chemical Co.); C. A. 77 (1972) 75732
- /868/ U. S.-Pat. 3,288,674 vom 29.11.1966; YEAGER, Ch. C. (Scientific Chemicals, Inc.); C. A. 66 (1967) 86431
- /869/ U.S.-Pat. 3,544,610 vom 1.12.1970; WANG, Ch.-Sh.; McGEE, Th. W. (Dow Chemical Co.); C. A. 74 (1971) 64308
- /870/ CHUSNUTDINOVA, F. M.; GAVRILOV, V. I.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.: Izv. vysš. učeb. Zaved., Chim. chim. Technol. 17 (1974) 147; C. A. 80 (1974) 96109
- /871/ U.S.-Pat. 3,287,462 vom 22.11.1966; DUNBAR, J. E. (Dow Chemical Co.); C. A. 66 (1967) 28894
- /872/ U.S.-Pat. 3,117,123 vom 7.1.1964; STRYCKER, S. J. (Dow Chemical Co.); C. A. 61 (1964) 667
- /873/ U.S.-Pat. 3,038,921 vom 12.6.1962; STRYCKER, S. J.; DUNBAR, J. E. (Dow Chemical Co.); C. A. 57 (1962) 12540
- /874/ Brit.-Pat. 957,208 vom 6.5.1964; (Dow Chemical Co.); C. A. 61 (1964) 10708
- /875/ ŠVECOVA-ŠILOVSKAJA, K. D.; MEL'NIKOV, N. N.; ANDREEVA, E. I.; BOČAROVA, L. P.; SAPOŽKOV, Y. N.: Ž. obšč. Chim. 31 (1961) 845
- /876/ BRD-Pat. 940,827 vom 29.3.1956; URBSCHAT, E.; SCHRADER, G. (Farbenfabriken Bayer AG); C. A. 52 (1958) 14713
- /877/ U.S.-Pat. 3,108,129 vom 22.10.1963; STRYCKER, S. J. (Dow Chemical Co.); C. A. 60 (1964) 1776
- /878/ U.S.-Pat. 3,038,920 vom 12.6.1962; DUNBAR, J. E. (Dow Chemical Co.); C. A. 57 (1962) 11237

- /879/ U.S.-Pat. 3,149,133 vom 15.9.1964; STRYCKER, S. J. (Dow Chemical Co.); C. A. 61 (1964) 14713
- /880/ U.S.-Pat. 3,126,402 vom 24.3.1964; STRYCKER, S. J. (Dow Chemical Co.); C. A. 60 (1964) 14542
- /881/ UdSSR-Pat. 192,203 vom 6.2.1967; KOLOMIETS, A. F.; LEVSKAJA, G. S.; BLIZNJUK, N. K.; C. A. 69 (1968) 3008
- /882/ LESSLIE, M. S.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. (1935) 1051
- /883/ LESSLIE, M. S.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. (1935) 1268
- /884/ LESSLIE, M. S.; TURNER, E. E.: J. chem. Soc. (1936) 730
- /885/ LESSLIE, M. S.: J. chem. Soc. (1949) 1183
- /886/ U.S.-Pat. 3,534,079 vom 13.10.1970; WANG, Ch.-Sh.; McGEE, Th. W. (Dow Chemical Co.); C. A. 74 (1971) 23010
- /887/ U.S.-Pat. 3,547,967 vom 15.12.1970; WANG, Ch.-Sh.; McGEE, Th. W. (Dow Chemical Co.); C. A. 74 (1971) 88135
- /888/ GAVRILOV, V. I.; CHLEBNIKOV, V. N.; GAVRILOVA, G. R.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.: Ž. obšč. Chim. 42 (1972) 1963
- /889/ GAVRILOV, V. I.; GAVRILOVA, G. R.; CHLEBNIKOV, V. N.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.: Izv. vysš. učeb. Zaved., Chim. chim. Technol. 16 (1973) 1602
- /890/ GAVRILOV, V. I.; CHLEBNIKOV, V. N.; KOMLEVA, A. A.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.: Ž. obšč. Chim. 44 (1974) 2506
- /891/ SAINT-RUF, G.; CLEMENT, M.; COIC, J.-P.: Bull. Soc. chim. France (1975) 1361
- /892/ U.S.-Pat. 3,363,024 vom 18.1.1972; WANG, Ch.-Sh.; McGEE, Th. W. (Dow Chemical Co.); C. A. 76 (1972) 127155
- /893/ HOLLIDAY, R. J.; BROACH, R. W.; HANDY, L. B.; CORDES, A. W.; THOMAS, L.: Inorg. Chem. 11 (1972) 1849
- /894/ BLICKE, F. F.; CATALINE, E. L.: J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 423
- /895/ GAVRILOV, V. I.; GAVRILOVA, G. R.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.: Ž. obšč. Chim. 46 (1976) 72
- /896/ TOU, J. C.; WANG, Ch.-Sh.; ALLEY, E. G.: Org. Mass Spectrom. 3 (1970) 747
- /897/ LESSLIE, M. S.: J. chem. Soc. (1938) 1001
- /898/ LESSLIE, M. S.: J. chem. Soc. (1939) 1050
- /899/ MISLOW, K.: Trans. N.Y. Acad. Sci. (1973) 227
- /900/ STUCKEY, J. E.; CORDES, A. W.; HANDY, L. B.; PERRY, R. W.; FAIR, C. K.: Inorg. Chem. 11 (1972) 1846
- /901/ GRINDSTAFF, W. K.; CORDES, A. W.; FAIR, C. K.; PERRY, R. W.; HANDY, L. B.: Inorg. Chem. 11 (1972) 1852
- /902/ TOU, J. C.; WANG, Ch.-Sh.: Org. Mass Spectrom. 3 (1970) 287; C. A. 72 (1970) 126364
- /903/ NYQUIST, R. A.; SLOANE, H. J.; DUNBAR, J. E.; STRYCKER, S. J.: Appl. Spectrosc. 20 (1966) 90
- /904/ Jap.-Pat. 6400 vom 17.8.1957; NAGASAWA, M.; IMAMIYA, S.; FUKUDA, M. (Ihara Agricult. Chemicals Co.); C. A. 52 (1958) 10484
- /905/ Brit.-Pat. 1,085,970 vom 4.10.1967; YEAGER, Ch. C. (Scientific Chemicals, Inc.); C. A. 67 (1967) 117726
- /906/ BRD-Offen. 2,013,792 vom 15.10.1970; KEMP, H. T.; EPSTEIN, M. M.; C. A. 74 (1971) 13842

- /907/ BROWN, F. L.; GOOCH, R. M.: Wood Sci. 1 (1968) 41; C. A. 69 (1968) 88079
- /908/ Brit.-Pat. 1,164,077 vom 10.9.1969; RICE, J. R. (Dow Chemical Co.); C. A. 71 (1969) 103242
- /909/ UdSSR-Pat. 248,121 vom 10.7.1969; KAMAJ, G. Ch.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; ŠAMGUNOVA, R. G.; GUREVIČ, E. S.; FROST, E. I.; PONOMAREVA, V. N.; RODIONOVA, N. L.; C. A. 72 (1970) 80438
- /910/ GUREVIČ, E. S.; FROST, E. I.; BASOVA, L. S.; ČERNOKAL'SKIJ, B. D.; GAVRILOV, V. I.: Lakokras. Mater. Ich. Primen. (1974) 56; C. A. 82 (1975) 32508
- /911/ MAEDA, Sh.: Enka Biniiru To Porima 11 (1971) 11 (Jap.); C. A. 74 (1971) 139927
- /912/ BOWERS, G. W.; HAMILTON, C. S.: J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1573
- /913/ EPSTEIN, M.; BUCKLER, S. A.: Tetrahedron 18 (1962) 1231
- /914/ SCHOUFS, M.; MELJER, J.; VERMEER, P.; BRANDSMA, L.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 93 (1974) 241
- /915/ ZACHARKIN, L. I.; ŠEMJAKIN, N. F.: Ž. obšč. Chim. 44 (1974) 1085
- /916/ SCHMIDBAUR, H.; RICHTER, W.: Chem. Ber. 108 (1975) 2656
- /917/ SCHMIDBAUR, H.; ADLKOFER, J.; HEIMANN, M.: Chem. Ber. 107 (1974) 3697
- /918/ NARDIN, G.; RANDACCIO, L.; ZANGRANDO, F.: J. organometal. Chem. 74 (1974) C 23

A

Acenaphtho[1,2-i]benzo[a]phenarsazine, 7,16-dihydro 177
 Acridarsine 136, 137
 ---5,10-dihydro 135
 Adamantan-Strukturen 42, 48, 66, 80/81, 87, 95
 Aromatizität, s. Elektronenstruktur
 Aminoarsine, cyclische (As^{III}) 48 ff; (As^V) 50 ff
 o-Aminophenylarsinoxid-anhydrid 42
 Arsabarrelene 130
 Arsabenzaldehyd 127
 Arsabenzoesäure 127
 Arsabenzole 59, 125 ff.
 7-Arsabicyclo[2.2.1.]heptene-2 110, 112
 2-Arsabicyclo[3.1.0.]hexene-3 110, 111, 126
 1-Arsabicyclo[3.3.0.]octan 111
 1-Arsabicyclo[2.2.2.]octa-2,5,7-triene 130
 Arsaborane 25 ff.
 1-Arsa-2-carba-closo-dodecaboran(11) 25
 1-Arsa-7-carba-closo-dodecaboran(11) 25
 1-Arsa-12-carba-closo-dodecaboran(11) 25
 1-Arsa-2-carba-3-germa-closo-dodecaboran(10) 26
 1-Arsa-7-carba-2-germa-closo-dodecaboran(10) 26
 9-Arsa-7-carba-nido-undecaborane(12) 26
 Arsacarborane 25 ff.
 1-Arsa-2,3-dicarba-closo-dodecaborane(12) 25
 9-Arsafluorene 116 ff.
 ---Spirobicyclen 117, 118 ff.
 1-Arsa-4-germa-cyclohexane
 ---bis-o-carboran-anellierte 191
 7-Arsa-nido-undecaborane(13) 27
 Arsanitrile 50 ff.
 Arsanthracene 136, 137
 ---5,10-dihydro 135
 Arsanthrene, 5,10-dihydro 34, 61, 62, 92, 147 ff.
 ---As,As'-Dimeres 34, 62, 148
 Arsanthridine, 5,6-dihydro 138
 Arsaphenol 125, 126, 129, 130
 1-Arsa-4-sila-cyclohexane
 ---bis-o-carboran-anellierte 191
 Arsatriptycene 138
 Arsenane 123, 124
 Arsenine 59, 125 ff.
 ---1,4-dihydro 124
 ---1,2,5,6-tetrahydro 124
 ---heterocyclisch anellierte 124, 139, 140

1H-Arsenino[1,2,3-ij]arsinoline, 2,3,4,5,6,7-hexahydro 133
 Arsenino[4,3-b]chinoline, 1,2,3,4-tetrahydro 124, 139
 Arsenino[4,3-c]pyrazol, 4,5,6,7-tetrahydro 124, 139
 1H-Arsepine, 4,5-dihydro 140
 1H-Arsindole 113
 ---2,3-dihydro 112
 Arsinimine, cyclische 48 ff.
 Arsinoborane, cyclische (R₂AsBR₂)_n 23
 Arsinoline, 1,2,3,4-tetrahydro 130 ff.
 ---heterocyclisch anellierte 132, 133
 ---polycyclische 133
 ---Spiroderivate 131
 Arsinolizine 133
 Arsinoxide, cyclische (RAsO)_n 85 ff.
 Arsinsulfide, cyclische (RAsS)_n 102, 103
 Arsolane 104, 105
 ---bicyclische 111
 1H-Arsol 106 ff.
 ---4,5-dihydro 105, 106
 Arsolo[1,2-a]arsol, perhydro 111
 Arsolo[3,4-c]arsol, perhydro 41, 64, 93, 112
 ψ-Atran-Strukturen 83, 101
 2-Aza-1,3-diarsatricyclo[3.2.1.1^{3.6}]nonane 41
 1,2,6-Azadiarsenane*) 41
 1,2,3-Azadiarsolidine 32
 1,2,5-Azadiarsolidine 40
 1,2,3-Azaphospharsolidine 29
 1,3,2-Azarsaborolidine 23
 1,3,2-Azarsasilolidine 28
 1,3,2-Azarsastannolidine 29
 Azarsatriptycen 179, 180
 1,3-Azarsenine, perhydro 164, 165
 ---Spirobicyclen 165
 1,3-Azarsenan-2-thione 165
 1,4-Azarsenine, perhydro 165, 166
 1,3-Azarsolidine 158 ff.
 ---heterocyclisch anellierte 160
 ---Spirocyclen 160
 1,3-Azarsolidin-2-imine 160
 1,3-Azarsolidin-2-one 161
 1,3-Azarsolidin-5-one 161, 162
 1,3-Azarsolidin-2-thione 160, 161
 1,3-Azarsoline 162

*) Ringsystem nur als Struktureinheit eines Bi- oder Polycyclus bekannt

B

Benz [b]arsenine, 1,2,3,4-tetrahydro 130 ff.
 ---heterocyclisch anellierte 132, 133
 ---polycyclische 133
 ---Spirobicyclen 131
 Benz [c]arsenine, 1,2,3,4-tetrahydro 134
 ---Spirobicyclen 134, 135
 Benz [f]arsindole 106, 114
 ---9,9a-dihydro 106, 114
 1H-Benz [b]arsole 113
 ---2,3-dihydro 112
 1H-Benz [c]arsole, 2,3-dihydro 114
 Benz [1,4]azarsenine, 1,2,3,4-tetrahydro 167
 [1,4]Benzazarsenino [2,3-b]phenarsazin, 5,8,13,14-tetrahydro 178
 [1,4]Benzazarsenino [3,2-b]phenarsazin, 5,7,12,14-tetrahydro 178
 [1,4]Benzazarsenino [3,2-c]phenarsazin, 5,8,13,14-tetrahydro 178
 5H-Benz [b] [1,4]azarsepine, 1,2,3,4-tetrahydro 180
 Benz [c] [1,2]azarsoline 40, 180
 Benz [1,3]azarsoline 162, 163
 Benz [1,3]azarsolin-2-thione 163
 3H-Benz [1,3]azarsole 164
 9H-Benz [a]indeno [2,1-i]phenarsazine, 7,15-dihydro 176
 13H-Benz [h]indeno [1,2-b]phenarsazine, 7,15-dihydro 176
 11H-Benz [c]cyclopentano [i]phenarsazine, 7,9,10,13-tetrahydro 175
 11H-Benz [h]cyclopentano [b]phenarsazine, 7,9,10,13-tetrahydro 175
 Benzo [1,4]diarsenine, 1,2,3,4-tetrahydro 146 ff.
 1H-Benz [b] [1,4]diarsepine, 2,3,4,5-tetrahydro 152, 153
 Benzo [f] [1,4]diarsocine, 1,2,3,4,5,6-hexahydro 154
 1H-Benz [1,3]diarsole, 2,3-dihydro 143, 144
 2H,4H-Benz [d] [1,3,2]dioxarsenine 81
 2H-Benz [1,3,2]dioxarsole 75 ff.
 ---Spiroderivate 76, 77
 Benzo [e] [1,4,2]dithiarsenine, 2,3-dihydro 94
 3H-Benz [e] [1,3,2]dithiarsepine, 1,5-dihydro 101
 2H-Benz [1,3,2]dithiarsole 94, 99, 100
 ---Spiroderivate 100
 Benzo [a]fluoreno [1,9-h,i]phenarsazine, 7,16-dihydro 176
 5,10-o-Benzolo-arsanthracene, 5,10-dihydro 138
 5,10-o-Benzolo-arsanthrene, 5,10-dihydro 62, 151, 152
 5,12-o-Benzolo-dibenzo [b,f] [1,4]diarsocine, 5,6,11,12-tetrahydro 151
 5,10-o-Benzolo-phenarsazine, 5,10-dihydro 179
 Benzo [a]naphtho [2,3-j]phenarsazine, 7,16-dihydro 177
 Benzo [a]naphtho [2,1-j]phenarsazine, 9,16-dihydro 177
 Benzo [a]naphtho [1,2-j]phenarsazine, 7,14-dihydro 177
 Benzo [h]naphtho [1,2-a]phenarsazine, 9,16-dihydro 177
 Benzo [h]naphtho [2,1-a]phenarsazine, 7,14-dihydro 177
 Benzo [a]phenaleno [1,9-h,i]phenarsazine, 7,14-dihydro 177
 Benzo [h]phenaleno [1,9-b,c]phenarsazine, 7,14-dihydro 178
 Benzo [a]phenarsazine, 7,12-dihydro 174

Benzo [b]phenarsazine, 5,12-dihydro 174
 Benzo [c]phenarsazine, 7,12-dihydro 175
 12H-Benz [a]phenoxarsine 188
 7H-Benz [c]phenoxarsine 187, 188
 Benzo [1,4]phospharsenine, 1,2,3,4-tetrahydro 157
 1H-Benz [b] [1,4]phospharsepine, 2,3,4,5-tetrahydro 157
 Benzo [1,2,3]thiadiarsole*), 2,3-dihydro 32
 Benzo [1,2,5]thiadiarsole, 1,3-dihydro 92
 Benzo [f]thianthreno [2,3-b] [1,4]benzazarsenine 179
 Benzothieno [3,2-b] [1,4]benzazarsenine 179
 Benzo [h]thieno [3,2-a]phenarsazine, 6,13-dihydro 179
 Benzo [j]thieno [3,2-b]phenarsazine, 7,13-dihydro 178
 Benz [1,2,3]oxadiarsole*), 2,3-dihydro 32
 Benz [1,2,5]oxadiarsole, 1,3-dihydro 61
 Benz [c] [1,2]oxarsole (2,1-Benzoxarsole), 1,3-dihydro 59
 2H-Benz [1,3,2]oxathiarsole 90
 Bis(o-dicarbadodecaborano) [b,e] [1,4]arsagermacyclohexane 191
 Bis(o-dicarbadodecaborano) [b,e] [1,4]arsasilacyclohexane 191
 Bis(o-dicarbadodecaborano) [b,e] arsenine, dihydro 139
 Bis(o-dicarbadodecaborano) [b,e] [1,4]diarsenine, dihydro 152

C

Chino [8,7-b] [1,4]benzazarsenine, 7,12-dihydro 178
 Chino [4,3-b] [1,4]benzazarsenine, 7,12-dihydro 178
 Chiralität, s. Isomerie-optische
 Cyclische Aminoarsine (As^{III}) 48 ff.; (As^V) 50 ff.
 Cyclische Methylenarsorankomplexe
 ---des Kupfers 192
 ---des Silbers 192
 Cycloarsinoxide (RAsO)_n 85 ff.
 Cycloarsinsulfide (RAsS)_n 102, 103
 Cyclopolyarsine (RAs)_n 34 ff.
 ---Komplexe 38 ff.

D

3,7-Diarsabicyclo [3.3.0.]octane 41, 64, 93, 112
 1,2-Diarsa-closo-dodecaboran(10) 27
 1,3,2-Diarsasilacyclohexane 28
 1,3,2-Diarsastannacyclohexane 29
 Diarsatriptycene 62, 151, 152
 1,2-Diarsenane 32
 1,3-Diarsenane 144
 1,4-Diarsenane 144, 145
 1,2-Diarsenine, 1,2,3,6-tetrahydro 33
 1,4-Diarsenine, 1,4-dihydro*) 145, 146

1,3-Diarsetane 142, 143
 1,2-Diarsete, 1,2-dihydro 30
 1,2-Diarsolane 30, 31
 1,3-Diarsolane 143
 Diastereomerie in Verbindungen 145, 149, 157, 159, 162, 182
 1,3,2,4-Diazadiarsetidine (As^{III}) 48 ff.; (As^V) 50 ff.
 1,5,2,6-Diazadiarsocane*) 42
 1,3,2,4-Diazaphospharsetidine 42, 43
 1,3,2,4,5-Diazarsadisilolidine 45
 1,3,2-Diazarsenane*) 45
 2H-1,2,3-Diazarsole 40, 41
 ---anellierte Systeme 41
 1,3,2-Diazarsolidine 43, 44, 47
 ---polycyclische 44
 1,3-Diaza-2,4,6-triarsenane*) 42
 Dibenz[b,d]arsenine, 5,6-dihydro 138
 Dibenz[b,e]arsenine 136, 137
 ---5,10-dihydro 135
 5H-Dibenz[b,f]arsepine, 10,11-dihydro 141
 6H-Dibenz[c,e]arsepine, 5,7-dihydro 141
 5H-Dibenzarsole 116 ff.
 ---5,5'-Spirobicyclen 117, 118 ff.
 Dibenz[b,e]azarsenine, 5,10-dihydro 167 ff.
 ---anellierte Systeme 174 ff.
 5H-Dibenz[b,e][1,4]azarsepine, 10,11-dihydro 40, 180
 Dibenzo[b,d][1,6]diarsecine, 5,6,7,8,9,10-hexahydro 154
 Dibenzo[b,e]diarsenine, 5,10-dihydro 34, 61, 62, 92, 147 ff.
 ---As,As'-Dimeres 34, 62, 148
 ---bicyclische 151
 5H-Dibenzo[d,f][1,3]diarsepine, 6,7-dihydro 153
 Dibenzo[b,f][1,4]diarsocine, 5,6,11,12-tetrahydro 154
 Dibenzo[e,g][1,4]diarsocine, 5,6,7,8-tetrahydro 154
 5H-Dibenzo[f,h][1,5]diarsonine, 6,7,8,9-tetrahydro 154
 6H-Dibenzo[d,f][1,3,2]dioxarsepine 82
 Dibenzo[a,c]phenarsazine, 1,2,3,4,9,14-hexahydro 176
 Dibenzo[a,i]phenarsazine, 7,14-dihydro 175
 Dibenzo[a,j]phenarsazine, 7,14-dihydro 175
 Dibenzo[a,h]phenarsazine, 7,14-dihydro 175
 Dibenzo[a,h]phenarsazine, 7,8,9,10,11,14-hexahydro 175
 Dibenzo[b,h]phenarsazine, 7,14-dihydro 176
 Dibenzo[c,h]phenarsazine
 ---7,14-dihydro 176
 ---1,2,3,4,7,14-hexahydro 175
 Dibenzo[b,e]phospharsenine, 5,10-dihydro 157
 Dibenzo[b,f][1,4]phospharsocine, 5,6,11,12-tetrahydro 157
 10H-Dibenzo[b,e]thiarsenine 191
 6H-Dibenz[c,e][1,2]oxarsenine 63
 10H-Dibenz[b,e]oxarsenine 184 ff.
 ---anellierte Systeme 187, 188

Dicyclobuteno[1,2-b:1',2'-e]diarsenine, 3,6-dihydro 146
 Dicyclopenteno[1,2-b:1',2'-e]diarsenine, 4,8-dihydro 146
 8H-Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxarsepine 82
 Dinaphtho[2,3-a:2',3'-j]phenarsazine, 8,17-dihydro 177
 1,6-Dioxa-5-arsaspiro[4.4]nonane 58, 59
 5,7-Dioxa-1-aza-6-arsabicyclo[4.4.0.]decan 55
 5,7-Dioxa-1-aza-6-arsabicyclo[4.3.0.]nonan 54
 4,6-Dioxa-1-aza-5-arsabicyclo[3.3.0.]octan 54
 1,3,2,4-Dioxadiarsenane*) 65
 1,4,2,5-Dioxadiarsenane 64, 188
 1,5,2,6-Dioxadiarsocane 65
 2H-1,3,4,7,2-Dioxadiazarsepine 82
 2H,6H-1,3,4,8,2-Dioxadiazarsecine 82
 1,3-Dioxa-6,8-dithia-2,7-diarsecane 84
 1,3,2-Dioxarsenane 78 ff.
 ---Bi- und Polycyclen 80
 ---Spiroderivate 79
 1,3,5-Dioxarsenane 64, 188
 1,3,2-Dioxarsepane 81
 1,3,2-Dioxarsetane 67
 1,3,2-Dioxarsolane (As^{III}) 67 ff.; (As^V) 72
 ---Bicyclen 74
 ---Spirocyclen 71 ff.
 3,9-Dioxa-2,4,8,10-tetraarsaspiro[6.6]undecane 63
 1,6-Dioxa-2,5,7,10-tetraarsecane*) 67
 1,5-Dioxa-2,4,6,8-tetraarsocane 66
 1,3,2,4,6-Dioxatriarsenane*) 65
 1,3,5,2-Dioxazarsenane 81
 1,3,6,2-Dioxazarsocane 83
 1,3,2-Diphospharsolane 29
 1,3,2,4-Dithiadiarsenane*) 94
 1,3,2,4-Dithiadiarsolane*) 93
 5H-1,3,2,4,5-Dithia(3-S^{IV})diazarsole 46, 56
 1,3,5,8,2-Dithiadiazarsonane 102
 1,3,2-Dithiarsenane 100, 101
 1,3,2-Dithiarsetane 95
 1,3,2-Dithiarsolane (As^{III}) 96 ff.; (As^V) 99
 2H-1,3,2-Dithiarsole 99
 2H-1,3,2-Dithiarsolo[4,5-b]chinoxaline 100
 1,5-Dithia-2,4,6,8-tetraarsocane 95
 1,5-Dithia-2,4,6,8-tetraaza-3,7-diarsecine 46, 56
 1,3-Dithia-2,4,6-triarsenane*) 95

E

Elektronenstruktur der

---Arsanthracene (Dibenz[b,e]arsenine) 137
 ---Arsabenzole (Arsenine) 128, 129

---Arsa^Vnitrile 52
 ---Arsole 107, 108
 ---1H-Arsindole(1H-Benz[h]arsole) 114
 ---3H-Benz[1,3]azarsole 164
 ---2H-1,2,3-Diazarsole 41
 5,10-Episeleno-arsanthrene, 5,10-dihydro 62, 92
 5,10-Epitelluro-arsanthrene, 5,10-dihydro 62, 92
 5,10-Epithio-arsanthrene, 5,10-dihydro 62, 92, 148
 5,10-Epoxi-arsanthrene, 5,10-dihydro 34, 61, 62, 92, 148
 5,10-Ethano-arsanthrene, 5,10-dihydro 151
 1,4-Ethano-benzo[1,4]diarsenine, 1,2,3,4-tetrahydro 147
 5,12-Ethano-dibenzo[b,f][1,4]diarsocinium-salze, 5,6,11,12-tetrahydro 147
 1,4-Etheno-arsinoline, 1,4-dihydro 130, 133
 1,4-Etheno-1,4-diarsenine, 1,4-dihydro 145

H

Hexarsenane 34 ff.
 2,4,6,8,9,11-Hexaza-1,5-diarsabicyclo[3.3.3]undecane 46
 2,4,6,8,9,10-Hexaza-1,3,5,7-tetraarsadamantane 48 ff.
 o-Hydroxyphenylarsinoxid 42, 65

I

Indeno[1,7-b,c]phenarsazine, 4,5,7,12-tetrahydro 175
 9H-Indolo[2,3-i]benzo[c]phenarsazine, 7,15-dihydro 179
 5H-Indolo[2,3-j]benzo[a]phenarsazine, 8,15-dihydro 179
 5H-Indolo[2,3-j]benzo[c]phenarsazine, 8,15-dihydro 179
 13H-Indolo[2,3-i]benzo[a]phenarsazine, 7,15-dihydro 179
 Inversionsbarriere am As-Atom 105, 107, 112, 114
 1H-Isoarsindole, 2,3-dihydro 114
 Isoarsinoline, 1,2,3,4-tetrahydro 134
 ---Spiroderivate 134
 Isoindolo[2,1-a][1,3]azarsol-5-one, perhydro 160
 Isomerie, optische an
 ---hexakoordinierten Arsenaten (V) 77, 122
 ---asymm.Arsenheterocyclen 72, 100, 117, 136, 186
 ---asymm.Arsoniaheterocyclen 119, 131, 134
 ---atropisomeren o,o'-Diphenylen-diarsonia-heterocyclen 153, 155

K

Konformationsanalysen (mittels NMR) 37, 38, 44, 54, 58, 69, 79, 83, 89, 97,
 101, 123, 136

L

Ligandenorientierung an
 ---5,5'-Spirobi [5H-dibenzarsol]en 121

M

Melarsoprol 99
 Methylenarsoran-komplexe, cyclische
 ---des Kupfers 192
 ---des Silbers 192

O

Optische Isomerie, s. Isomerie
 7-Oxa-1,4-diarsabicyclo[2.2.1]heptan 60, 67
 2-Oxa-1,3-diarsatricyclo[3.2.1.1^{3.6}]nonan 64
 1,2,5-Oxadarsolane 60
 ---bi- und polycyclische 60
 1,2,6-Oxadarsenane 63
 ---bi- und polycyclische 63, 64
 ---4,4'-Spirobicyclen 64
 1-Oxa-3,5-diaza-4-arsa-2,6-disilacyclohexane 46
 1,2,4,5-Oxadiazarsoline-2 54
 8-Oxa-2,7-dithia-1-arsabicyclo[3.2.1]octan 90
 7-Oxa-2,5-dithia-1,4-diarsabicyclo[2.2.1]heptan 62
 9-Oxa-2,6-dithia-1,5-diarsabicyclo[3.3.1]nonan 65
 1,4,6,5-Oxadithiarsocane 101
 1,2-Oxarsenane 62, 63
 1,3-Oxarsenane 182
 1,4-Oxarsenane 183
 ---Spirobicyclen 183
 1,3-Oxarsepane 189
 1,3-Oxarsocane 189
 1,2-Oxarsolane 57, 58
 ---2,2'-Spirobicyclen 58
 1,3-Oxarsolane 181, 182
 ---Spirocyclen 182
 1,2-Oxarsole, 2,5-dihydro 59, 126, 127
 1,3,2,6-Oxathiadiarsenane^{*)} 65
 1,3,2,5-Oxathiadiarsolane^{*)} 62
 1,3,2-Oxathiarsenane 91
 1,3,2-Oxathiarsetane 87
 1,3,2-Oxathiarsole 88 ff.
 ---Bicyclen 90
 1,3,2,6-Oxazadiarsenane^{*)} 42
 1,3,2,4-Oxazadiarsetidine 53
 1,3,2-Oxazarsenane^{*)} 55

1,3,2-Oxazarsetidine 52, 53
1,3,2-Oxazarsolidine 53, 54
---bi- und polycyclische 48, 54

P

Pentarsolane 34 ff.
2,4,6,8,9-Pentaza-1,3,5,7-tetraarsabicyclo[3.3.1.]nonane 48 ff.
Permutationsisomerisierung an
---5,5'-Spirobi[5H-dibenzarsol]en 121
Phenaleno[1,9-h,i]phenarsazine, 7,12-dihydro 177
Phenarsazine, 5,10-dihydro 167 ff.
---anellierte 174 ff.
10H-Phenotharsine 191
10H-Phenoxarsine 184 ff.
---anellierte 187, 188
1,4-Phospharsenine, 1,4-dihydro 156, 157
1H-1,3-Phospharsole, 2,3-dihydro 156
Phospha^{III}zene 49
5,10-Propano-arsanthrene, 5,10-dihydro 151
Pseudorotation der
---5,5'-Spirobi[5H-dibenzarsol]e 120, 121
---2,2'-Spirobi[1,3,2-dioxarsolan]e 73, 74
Pyrido[1,2-a][1,3]azarsol-5-one, perhydro 160
Pyrido[3,2-a]phenarsazine, 7,12-dihydro 178
Pyrrolo[1,2-a][1,3]azarsenine-6-one, perhydro 165
Pyrrolo[1,2-a][1,3]azarsol-5-one, perhydro 160

R

Ringinversion der
---Arsenane 123
---5,10-Dihydroarsanthracene 136
---Phenoxarsine 186
Röntgenstrukturanalysen 26, 34, 36, 37, 39, 45, 49, 52, 58, 61, 72, 74, 76,
77, 83, 90, 92, 101, 102, 110, 117, 128, 144, 148, 149, 150, 151, 172, 184,
186, 192

S

Spiro[1,3,2-benzodithiarsol-2,2'-1,3,2-benzodioxarso]e 77
Spirobi[arsinolin-1,2'-isoarsindolium]salze 115, 131
1,1'-Spirobi[arsinolinium]salze 131
2,2'-Spirobi[1,3-benzodiarso]salze 143
2,2'-Spirobi[1,3,2-benzodioxarso]e 76
2,2'-Spirobi[1,3,2-benzodithiarsol]anionen 100
5,5'-Spirobi[dibenzarsol]e 118 ff.

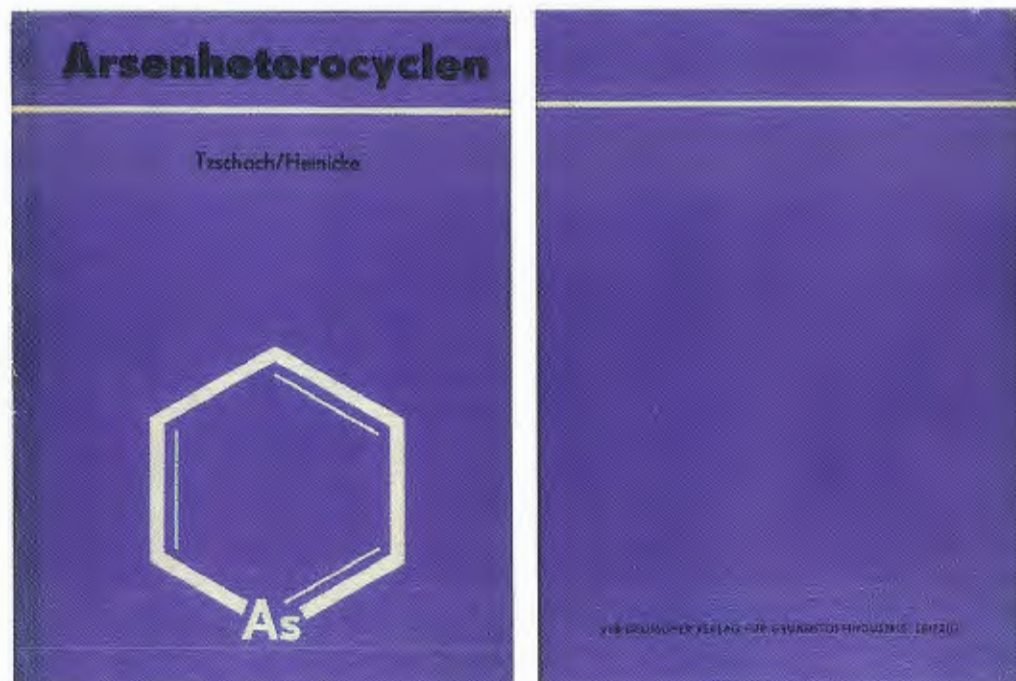
6,6'-Spirobi{6H-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxarsepin} anionen 82
8,8'-Spirobi{8H-dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxarsepin} anionen 82
2,2'-Spirobi[1,3,2-dioxarsenane]e 79, 80
4,4'-Spirobi[1,3,2-dioxarsenane]e 79, 80
2,2'-Spirobi[1,3,2-dioxarsolan]e 71, 72 ff.
2,2'-Spirobi[1H-isoarsindolium]salze 115
2,2'-Spirobi[isoarsinolinium]salze 134
7,7'-Spirobi{7H-naphtho[2,1-b]arsindolium}salze 119
4,4'-Spirobi[1,2,6-oxadiarsenane]e 63
4,4'-Spirobi[1,4-oxarsenane]e 183
2,2'-Spirobi[1,2-oxarsolan]e 58
Spiro[1,3,2-dioxarsolan-2,2'-1,3,2-benzodioxarso]e 71, 77
Spiro[1,3,2-dithiarsolan-2,2'-1,3,2-benzodioxarso]e 77
Spiro{7H-naphtho[2,1-b]arsindol-7,5'-5H-dibenzarsol}e 119
Spiro[1,3,2-oxathiarsolan-2,2'-1,3,2-benzodioxarso]e 77

T

Tartratoarsenigsäure 71, 72
1,3,5,7-Tetraarsa-2,4,6,8-tetraboracyclooctane 24
1,3,5,7-Tetraarsa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctane 28
1,2,4,5-Tetraarsenane 33
Tetraarsetane 34 ff.
1,2,5,6-Tetraarsocane 33
1,3,6,8-Tetraaza-2,7-diarsecane 47
1,3,5,7-Tetraaza-2,6-diarsocane*) 46
2,4,6,8-Tetraaza-1,3,5,7-tetraarsadamantane 42
1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetraars^{III}ocane 48 ff.
1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetraars^Vocine 50 ff.
17H-Tetrabenz[b,d,f,h]arsonine 121, 142
Tetrabenzo[c,g,i,k][1,6]diarsadodecin, 9,10,15,16-tetrahydro 156
1,4,6,9-Tetraoxa-5-arsaspiro[4,4]nonane 71, 72 ff.
1,5,7,11-Tetraoxa-6-arsaspiro[5,5]undecane 79, 80
1,3,5,7-Tetraoxa-2,6-diarsa-4,8-disilacyclooctane 84
2,4,8,10-Tetraoxa-3,9-diarsaspiro[5,5]undecane 79, 80
2,4,6,8-Tetraoxa-1,3,5,7-tetraarsadamantan 66
1,3,5,7-Tetraoxa-2,4,6,8-tetraarsocane 85 ff.
1,3,5,7-Tetrathia-2,4,6,8-tetraarsocane 102 ff.
7-Thia-8,11-diarsa-nido-undecaboran(8) 27
2-Thia-1,3-diarsatricyclo[3.2.1.1^{3,6}]nonan 93
1,2,6-Thiadiarsenane*) 93
1,2,5-Thiadiarsolane 91
1,3,4,2-Thiadiazarsoline-4 56
1,2-Thiarsenane 93
1,3-Thiarsenane 190
1,4-Thiarsenane 190
4H-1,4-Thiarsenine 191
1,2-Thiarsolane 91
1,3-Thiarsolane 190

1,3,2-Thiazarsolidine 55
 ---polycyclische 48
 1,3,5-Triarsa-2,4,6-triboracyclohexane 24
 1,2,6-Triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane 31
 2,6,7-Triaza-1-arsabicyclo[2.2.2.]octan 45
 1,3,5-Triaza-2-arsa-4,6-disilacyclohexane 46
 1,2,4,3,5-Triazaphospharsolidine*) 44
 1,3,5-Triaza-2,4,6-triars^{III}enane 48 ff.
 1,3,5-Triaza-2,4,6-triars^Venine 50 ff.
 9H-Tribenz[b,d,f]arsepine 141, 156
 Tribenzo[b,d,h][1,6]diarsecine, 9,10,15,16-tetrahydro 155, 156
 Tribenzo[e,g,i][1,4]diarsecine, 9,10,11,12-tetrahydro 155, 156
 9H-Tribenzo[d,f,h][1,3]diarsonine, 10,11-dihydro 155, 156
 9H-Tribenzo[f,h,i][1,5]diarsundecine, 10,11,12,13-tetrahydro 155, 156
 Tribenzo[a,c,i]phenarsazine, 5,6,7,8,9,16-hexahydro 176
 Tribenzo[a,c,h]phenarsazine, 5,6,7,8,9,16-hexahydro 176
 Trimethylmethylenarsoran-komplexe, cyclische
 ---des Kupfers 192
 ---des Silbers 192
 2,6,7-Trioxa-1-arsabicyclo[2.2.1.]heptan 74
 2,6,7-Trioxa-1-arsabicyclo[2.2.2.]octan 79, 80
 2,8,9-Trioxa-1-arsadamantan 80
 2,6,9-Trioxa-1,5-diarsabicyclo[3.3.1.]nonan 65
 1,3,6,2-Trioxarsocane 83, 84
 1,3,5-Trioxa-2,4,6-triarsenane 85 ff.
 + Tris(2,2'-biphenylylen)arsenate (V) 122
 + Tris(brenzcatechinato)arsenate (V) 77, 78
 1,2,4-Triselena-3,5-diarsolane 102
 1,3,5-Triselena-2,4,6-triarsenane 103
 2,5,7-Trithia-1,4-diarsabicyclo[2.2.1.]heptan 62, 93
 2,6,9-Trithia-1,5-diarsabicyclo[3.3.1.]nonan 94
 1,2,4-Trithia-3,5-diarsolane 102
 1,3,6,2-Trithiarsocane 101
 1,3,5-Trithia-2,4,6-triarsenane 102 ff.

Front and back cover



Supplement

List of more recent reviews including the chemistry of arsenic heterocycles

(added by J. Heinicke, 09/2017)

- *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), 1. Ed. Pergamon, Elsevier, Oxford, **1984**;
 - R. E. Atkinson, *Heterocyclic Rings containing Arsenic, Antimony or Bismuth*, in: *CHC* (1. Ed.) 1984, 1 (Vol.-Ed.: O. Meth-Cohn), Ch. 1.18, 539-561 (ref. 673-731).
- *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Elsevier, Oxford, **1996**; covering literature from 1982 to 1995 (in part also some older reports):
 - F. Mathey, M. Regitz, *Phosphiranes, phosphirenes, and heavier analogs*, in: *CHC II*, 1996, 1(A) (Vol.-Ed.: A. Padwa), Ch. 1.08, 277-304 (ref. 1215-1369).
 - G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Three-membered rings with two heteroatoms including phosphorus to bismuth*, in: *CHC II* **1996**, 1(A) (Vol.-Ed.: A. Padwa), Ch. 1.16, 469-490 (ref. 1215-1369).
 - T. Kawashima, R. Okazaki, *Four-membered rings with one phosphorus, arsenic, antimony, or bismuth atom*, in: *CHC II* **1996**, 1(B) (Vol.-Ed.: A. Padwa), Ch. 1.27, 833-866 (ref. 1215-1369).
 - S. Kummer, U. Zenneck, *Four-membered rings with two heteroatoms including phosphorus to bismuth*, in: *CHC II* **1996**, 1(B) (Vol.-Ed.: A. Padwa), Ch. 1.37, 1157-1174 (ref. 1215-1369).
 - K. C. Caster, *Arsoles, stiboles, bismoles*, in: *CHC II*, 1996, 2 (Vol.-Ed.: C. W. Bird), Ch. 2.16, 857-902 (ref. 969-1102).
 - A. Schmidpeter, *Two adjacent heteroatoms with at least one phosphorus, arsenic, or antimony*, in: *CHC II* **1996**, 3 (Vol.-Ed.: I. Shinkai), Ch. 3.15, 709-714 (ref. 823-932).
 - A. Schmidpeter, *Two nonadjacent heteroatoms with at least one phosphorus, arsenic, or antimony*, in: *CHC II* **1996**, 3 (Vol.-Ed.: I. Shinkai), Ch. 3.16, 715-738 (ref. 817-932).
 - A. Schmidpeter, *Three or four heteroatoms including at least one arsenic or antimony*, in: *CHC II* **1996**, 4 (Vol.-Ed.: R. C. Storr), Ch. 4.23, 819-827 (ref. 905-1006).
 - A. J. Ashe III, *Six-membered rings with one arsenic, antimony, or bismuth atom*, in: *CHC II* **1996**, 5 (Vol.-Ed.: A. McKillop), Ch. 5.13, 669-683 (ref. 685-794).
 - G. Maerkl, P. Kreitmeier, *Six-membered rings with two or more heteroatoms with at least one arsenic*, in: *CHC II* **1996**, 6 (Vol.-Ed.: A. J. Boulton), Ch. 6.26, 1073-1118 (ref. 1177-1307).
 - A. S. Howard, *Bicyclic 5-6 systems with one ring junction nitrogen atom: one extra heteroatom 1:0*, in: *CHC II* **1996**, 8 (Vol.-Ed.: G. Jones), Ch. 8.10, 249-286 [285] (ref. 1169-1326).
 - J. C. Tebby, *Bicyclic systems with ring junction phosphorus, arsenic, antimony, or bismuth atoms*, in: *CHC II* **1996**, 8 (Vol.-Ed.: G. Jones), Ch. 8.33, 863-888 (ref. 1169-1326).
 - F. B. González, *Three Heterocyclic Rings Fused (5:6:5)*, in: *CHC II* **1996**, 8 (Vol.-Ed.: G. Jones), Ch. 8.36, 967-1022 [1018] (ref. 1169-1326).
 - M. Pabel, S. B. Wild, *Rings containing arsenic, antimony, or bismuth*, in: *CHC II* **1996**, 9 (Vol.-Ed.: G. R. Newkome), Ch. 9.35, 971-992 (ref. 1039-1146).
- *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, **2008**, (Eds.: A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor), Elsevier; covering literature from 1995 to 2007:
 - H. Heydt, *Phosphiranes, Phosphirenes and Heavier Analogues*, in: *CHC III*, Vol. 1 (Vol.-Ed.: A. Padwa), **2008**, Ch. 1.08, 457-481.

- L. Weber, *Three-Membered Rings with Two Heteroatoms including Phosphorus to Bismuth*, in: *CHC III* **2008**, 1 (Vol.-Ed.: A. Padwa), Ch. 1.16, 695-747.
- T. Kawashima, J. Kobayashi, *Four-membered Rings with One Phosphorus, Arsenic, Antimony, or Bismuth Atom*, in: *CHC III* **2008**, 2 (Vol.-Ed.: C. Stevens), Ch. 2.10, 479-512.
- U. Zenneck, M. Hofmann, *Four-membered Rings with Two Heteroatoms including Phosphorus to Bismuth*, in: *CHC III* **2008**, 2 (Vol.-Ed.: C. Stevens), Ch. 2.20, 875-905.
- A. Šačkus, F. A. Sløk, *Four-membered Rings with Three Heteroatoms with at least One Oxygen, Sulfur or Nitrogen Atom*, in: *CHC III* **2008**, 2 (Vol.-Ed.: C. Stevens), Ch. 2.22, 939-972.
- V. Milata, *Arsoles, Stiboles and Bismoles*, in: *CHC III* **2008**, 3 (Vol.-Ed.: G. Jones, C. A. Ramsden), Ch. 3.16, 1149-1179.
- K. Karaghiosoff, *Five-membered Rings with Two Nonadjacent Heteroatoms with at least One Phosphorus, Arsenic or Antimony*, in: *CHC III* **2008**, 4 (Vol.-Ed.: J. Joule), Ch. 4.15, 1155-1167.
- J. A. Joule, *Five-membered Rings with Two Adjacent Heteroatoms with at least One Phosphorus, Arsenic or Antimony*, in: *CHC III* **2008**, 4 (Vol.-Ed.: J. Joule), Ch. 4.16, 1169-1188.
- A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Three or Four Heteroatoms including at least One Arsenic or Antimony*, in: *CHC III* **2008**, 6 (Vol.-Ed.: V. V. Zhdankin), Ch. 6.14, 603-613.
- A. J. Ashe III, *Six-membered Rings with One Arsenic, Antimony or Bismuth*, in: *CHC III* **2008**, 7 (Vol.-Ed.: D. StC. Black), Ch. 7.13, 1039-1048.
- A. Güven, *Six-Membered Rings with Two or More Heteroatoms with at least One Arsenic to Bismuth*, in: *CHC III* **2008**, 9 (Vol.-Ed.: K. Turnbull), Ch. 9.17, 875-911.
- S. Schwikkard, *Bicyclic Systems with Bridgehead (Ring Junction) Phosphorus, Arsenic, Antimony, or Bismuth Atoms*, in: *CHC III* **2008**, 12 (Vol.-Ed.: K. Jones), Ch. 12.12, 527-572; (no example of As-heterocycles found).
- V. D. Romanenko, J.-M. Sotiropoulos, *Rings Containing Arsenic, Antimony or Bismuth*, in: *CHC III* **2008**, 14 (Eight-Membered and Larger Heterocyclic Rings and Their Fused Derivatives, Other Seven-Membered Rings; Vol.-Ed.: G. R. Newkome), Ch. 14.18, 945-978.
- R.E. Atkinson, *Six-membered Heterocycles Containing Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth as a Single Heteroatom*, in: *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds* (Ed.: S. Coffey), 2. Ed., Elsevier, 1978, **2008** (online), 4 (Part G), Ch. 29, 83-114.
- M. Pabel, S. B. Wild, *Rings containing arsenic, antimony, or bismuth*, in: *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds* (Ed.: M. Sainsbury), 2. Ed., Elsevier, **1998**, 4 (Part F/Part G(partial), 273-363; 2017 digital version
- O. J. Scherer, C. Blath, J. Braun, B. Hoebel, K. Pfeiffer, B. Rink, H. Slodzyk, P. Walther, B. Werner, R. Winter, *P_n and As_n units as building blocks for metallacycles, cages, sandwich and triple-decker complexes*, in: *Studies Inorg. Chem.* **1992**, 14 (Chem. Inorg. Ring Syst.), 193-208.
- M. D. Smith, *Product Class 1: Arsenic Compounds*, in: *Compounds of Group 15 (As, Sb, Bi) and Silicon Compounds, Science of Synthesis*, Vol. 4 (Resp. Memb. of Ed. Bord S. V. Ley, Vol.-Ed.: I. Fleming), **2002**, Ch. 4.1, 13-52. [At least mainly acyclic compounds.]
- Hetarenes and Related Ring Systems, *Science of Synthesis*, Vols. 9-17 (2002-2004), in sum 10414 pages; (no specific chapter on As heterocycles).
- D. Gudat, *Low-Coordinate Main Group Compounds - Group 15*, in: *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Vol. 1, Elsevier, Oxford, **2013**, Ch. 1.20, 587-617.

- J. D. Protasiewicz, *Multiply Bonded Compounds of Group 15 Elements*, in: *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Vol. 1, Elsevier, Oxford, **2013**, Ch. 1.12, 325-348.
- S. B. Wild, *Optically Active Arsines: Preparation, Uses and Chiroptical Properties*, in: *Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, Ch. 3, 89-152.
- L. Szepes, A. Nagy, L. Zanzthy, *PES of Organic Derivatives of As, Sb and Bi*, in: *Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, Ch. 7, 265-313.
- H. J. Breunig, *Thermochromism of Organometallic Derivatives Containing As, Sb or Bi*, in: *Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, Ch. 10, 441-456.
- H. J. Breunig, *Organoarsenic and Organoantimony Homocycles*, in: *Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, Ch. 14, 563-577.
- D. Lloyd, I. Gosney, *Arsonium, Stibonium and Bismuthonium Ylides and Imines*, in: *Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, Ch. 16, 657-693.
- Y. Yamamoto, Kin-Ya Akiba, *Syntheses of Organoarsenic Compounds*, in: *Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, Ch. 21, 813-881.

Examples of current original work to catch a glimpse on current research trends on arsenic heterocycles

The examples mentioned here were cited in the CAS-Scifinder under the research topic *arsenic heterocycles* and shall hint to some current research trends in this field. They don't represent the full scope of this topic. This would require an extensive literature search and exceed the intention to give some hints to work on arsenic heterocycles following that (until ca. 1976) highlighted in the monograph *Arsenheterocyclen*.

Neutral, cationic or anionic heterocycles with dicoordinated arsenic

- 1,2- and 1,3-Thiaarsoles: A. J. Ashe III, X. Fang, M. Schiesher, A. D. Richardson, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7012-7016.
- Tetrazarsoles: A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 603-606.
- Cationic N₂As-heterocycles: N. Burford, C. L. B. Macdonald, T. M. Parks, G. Wu, B. Borecka, W. Kwiatkowski, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2209-2216 and references therein; T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Heteroatom Chem.* **2005**, 16, 327-338 (review of D. Gudat 2013 see above); H. A. Spinney, I. Korobkov, G. A. DiLabio, G. P. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, 26, 4972-4982.
- Cationic As₂N₂ heterocycles: A. Schulz, Axel, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7359-7367.
- 6 π -electron four-membered As,N biradicaloid: S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2105-2108.
- Triazarsoles: G. Pfeifer, M. Papke, D. Frost, J. A. Sklorz, M. Habicht, C. Mueller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 11760-11764.
- Alkali metal arsolides: M. Westerhausen, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Piotrowski, H. Noeth, *Organometallics* **2004**, 23, 3417-3424.

- *Arsanylidine-phosphorane heterocycle*: B. A. Chalmers, M. Buhl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6247-6250.

As-Heterocycles via (cyclo)addition

- *of arsinidenes to 1,4-diimines*: G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Comm.* **2006**, 16, 1784-1786.
- *from NaOC≡As*: S. Yao, Y. Grossheim, A. Kostenko, E. Ballesterro-Martinez, S. Schutte, M. Bispinghoff, H. Gruetzmacher, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 7465-7469.
- *from chiral Pd-templates*: M. Ma, S. A. Pullarkat, Y. Li, P.-H. Leung, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9488-9494.

Labile group13-group15 heterocycles as metathesis reagents

- F. Thomas, S. Schulz, H. Mansikkamaeki, M. Nieger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 5641-5644.

Transition metal complexes of As-heterocycles

- *Synthesis and structure*: N. Moldovan, P. Lönnecke, I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1524-1531; L.S. Sattarova, T. I. Wittmann, M.F. Galimova, R. R. Musin, E. I. Musina, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, 191, 1587-1588 (full paper in preparation).
- *Useful as transition metal catalysts*: e.g. L. A. van der Veen, P. K. Keeven, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2105-2112; A.K. Gupta, S. Akkarasamiyo, A. Orthaber, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 4504-4511.
- *Bridging dimers with metal-metal interactions*: e.g. M. Arita, K. Naka, T. Shimamoto, T. Yumura, A. Nakahashi, Y. Morisaki, Y. Chujo, *Organometallics* **2010**, 29, 4992-5003.
- *Useful as solid-state phosphorescence material*: H. Imoto, S. Tanaka, N. Kato, S. Watase, K. Matsukawa, T. Yumura, K. Naka, *Organometallics* **2016**, 35, 364-369.

Arsenic heterocycles for photovoltaics

- Z. L. Dunn, M. A. Hammer, A. C. Ernst, B. J. Topham, T. M. Perrine, *Effects of various linker moieties in porphyrin polymers for use in organic photovoltaic devices: A computational investigation* [arsole was found to exhibit the best properties], *Abstracts of Papers, 246th ACS National Meeting & Exposition*, Indianapolis (USA), September 8-12, 2013.