

## 10-PHENYLDIBENZ[b,e]ARSENIN

H. Vermeer und F. Bickelhaupt

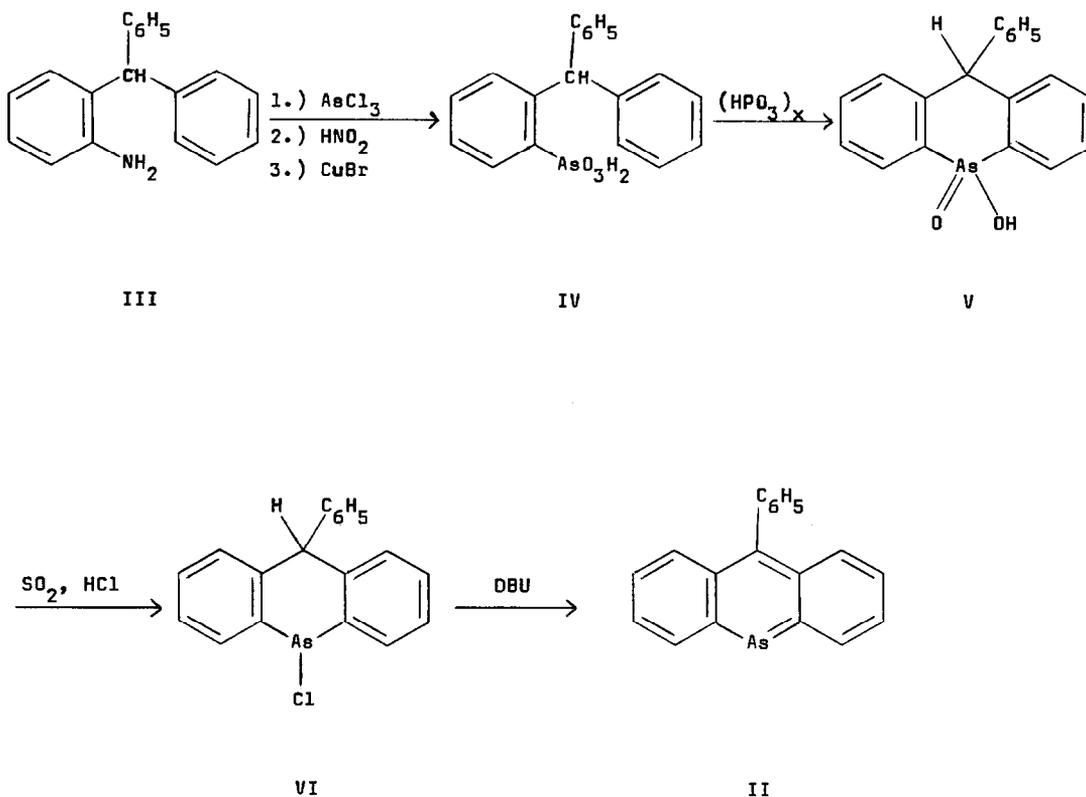
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit, Amsterdam-Z.,  
Niederlande.

(Received in Germany 22 June 1970; received in UK for publication 9 July 1970)

Dibenz[b,e]arsenin (9-Arsaanthracen) (I) wurde vor kurzem dargestellt als eine instabile Verbindung, die in Lösung durch das anthracenartige UV-Spektrum<sup>1,2</sup> sowie durch eine Abfangreaktion<sup>1</sup> charakterisiert werden konnte, sich jedoch bei Isolierungsversuchen zersetzte. Da wir bei den analogen Phospherverbindungen<sup>3,4</sup> gezeigt hatten, daß die chemische Stabilität des heteroareomatischen Systems durch Einführung einer Phenylgruppe in meta-Stellung erheblich erhöht wird, versuchten wir durch Synthese des 10-Phenyldibenz[b,e]arsenins (10-Phenyl-9-arsaanthracen) (II) eine stabile aromatische Arsenverbindung zu erhalten. Es war allerdings fraglich ob mit der zweifellos zu erwartenden Stabilisierung die Grenze der Isolierbarkeit überschritten würde, da Märkl und Lieb bereits gezeigt hatten<sup>5</sup>, daß die Arsamethincyanine gegenüber den Phosphamethincyaninen eine deutlich verringerte Stabilität besitzen.

Die Synthese von II erfolgte nach dem folgenden Schema: Das Diazoniumsalz von 2-Aminotriphenylmethan (III) wurde mit  $AsCl_3$  in Anwesenheit von  $CuBr$  bei  $-20^\circ C$  umgesetzt zu Triphenylmethan-2-arsonsäure (IV)<sup>6</sup> (55%, Fp =  $189-193^\circ C$ ). IV gab beim fünfminütigen Erwärmen auf  $100^\circ C$  mit Polyphosphorsäure V<sup>6</sup> (95%, Fp =  $214-216^\circ C$ ). Die Reduktion von V mit  $SO_2$  und  $HCl$  in Chloroform lieferte 5-Chlor-10-phenyl-5,10-dihydrodibenz[b,e]arsenin (VI)<sup>6</sup> (92%, Fp =  $142-144^\circ C$ ).

Zur  $HCl$ -Abspaltung wurden im Hochvakuumssystem 501,7 mg VI in 30 ml Toluol mit 235,2 mg 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en versetzt. Nach ca. 15 Minuten wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Cyclohexan extrahiert. Nach Eindampfen der Cyclohexanlösung erhielt man 420,2 mg II (93%) als orangefarbene Kristalle, die durch Vakuumsublimation gereinigt wurden (Fp =  $172-176^\circ C$ ).



Die Struktur von II folgt aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum (Molekülion bei  $m/e = 316$ , 100%), dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [in  $\text{CS}_2$  bezogen auf Tetramethylsilan als internem Standard: Multipletts bei  $\delta = 7,02\text{--}7,95$  (11 H) und  $8,34\text{--}8,68$  ppm (1,86 H, vermutlich an C-4 und C-6)] sowie aus dem UV-Spektrum (Abb. 1). Die langwelligste Absorption von II in Toluol ( $\epsilon_{459}$  ca. 8000) ist wie zu erwarten gegenüber der von I um 8 nm bathochrom verschoben. Das UV-Spektrum nimmt in Toluol und in THF beim Stehen langsam irreversibel ab; bei Zutritt von Luft verschwindet es augenblicklich. In festem Zustand unter Stickstoff ist II stabil.

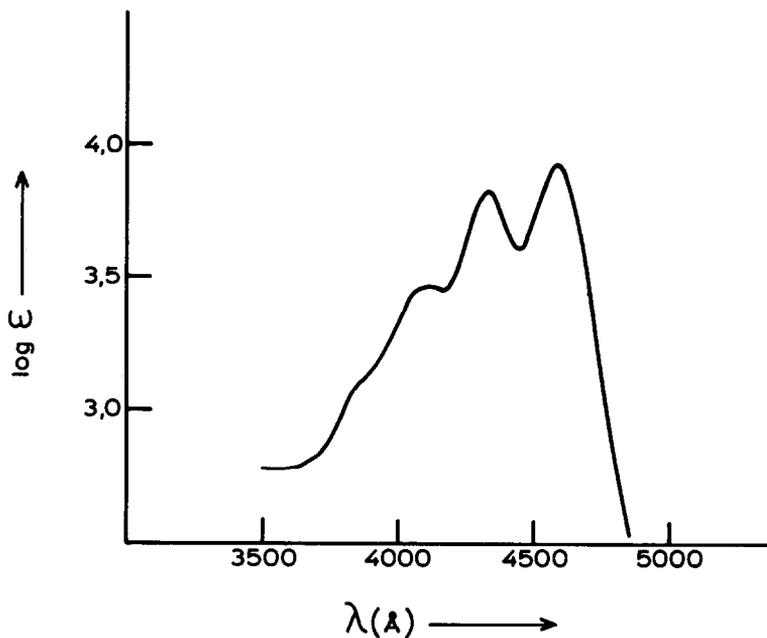


Abb. 1. UV-Spektrum von II in Toluol.

Da die aromatischen Strukturen, die den bereits 1921 dargestellten Verbindungen Arsanthren<sup>7</sup> und Phenarsazin<sup>8</sup> zugeschrieben wurden, kürzlich als unrichtig erkannt wurden<sup>9,10</sup>, ist II die erste isolierbare aromatische Verbindung mit Arsen als  $4p\pi$ -hybridisiertem Heteroatom. Im Vergleich zu seinem Phosphoranalogon<sup>4</sup> ist II vor allem in Lösung deutlich weniger stabil.

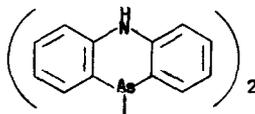
Herrn R. Lourens danken wir für die Hilfe bei der Ausführung der präparativen Arbeiten.

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

LITERATUR

- 1 P. Jutzi u. K. Deuchert, *Angew. Chem.* 81, 1051 (1969).
- 2 H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 81, 1052 (1969).
- 3 P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 79, 533 (1967).
- 4 P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 80, 912 (1968).
- 5 G. Märkl u. F. Lieb, *Tetrahedron Letters* 1967, 3489.
- 6 Elementaranalyse und Spektren waren in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.
- 7 L. Kalb, *Liebigs Ann. Chem.* 423, 39 (1921).
- 8 H. Wieland u. W. Rheinheimer, *Liebigs Ann. Chem.* 423, 1 (1921).
- 9 "Arsanthren" ist ein Dimer der ursprünglich vorgeschlagenen Struktur:  
 H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Letters* 1970, 1007;  
 C. Jongema u. H. van der Meer, *Tetrahedron Letters* 1970, 1323.

- 10 "Phenarsazin" hat die Struktur



- H. Vermeer, R. Lourens und F. Bickelhaupt, unveröffentlichte Ergebnisse.