

REAKTIVE E=C (*p-p*) π -SYSTEME

IX *. DIELS–ALDER-REAKTIONEN DES ACYCLISCHEN ARSAALKENS $F_3CAs=CF_2$ **

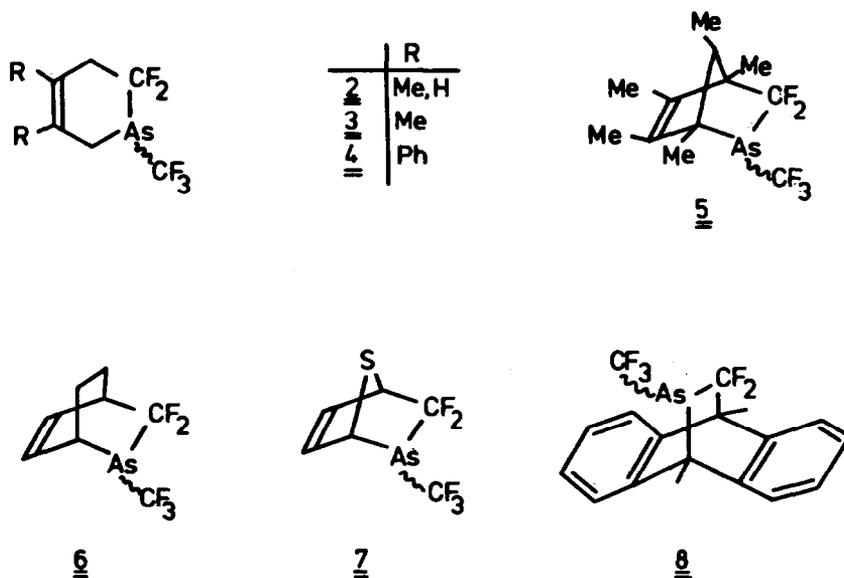
JOSEPH GROBE* und DUC LE VAN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstrasse 36, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. März 1986)

Summary

The Diels–Alder adducts 2–8:



are prepared in a one-pot procedure by [2 + 4] cycloaddition of the perfluoro-2-arsapropene $F_3CAs=CF_2$ (1) to the corresponding 1,3-dienes, producing 1 in situ by thermal (70–80°C) elimination of Me_3SnF from trimethylstannylbis(trifluoromethyl)arsane. The extreme reactivity of 1 is demonstrated by its reaction with

* VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Frau Professor Dr. Marianne Baudler zum 65. Geburtstag am 27. April 1986 gewidmet.

thiophene. The observed formation of the *cis* and *trans* dimers $(F_3CAsCF_2)_2$ as by-products is due to partial cycloreversion of the Diels–Alder compounds.

Zusammenfassung

Die Diels–Alder-Addukte 2–8 lassen sich im Eintopf-Verfahren durch [2 + 4]-Cycloaddition des Perfluor-2-arsapropens $F_3CAs=CF_2$ (1) an die entsprechenden 1,3-Diene darstellen. 1 wird in situ durch thermische Eliminierung (70–80°C) von Me_3SnF aus Trimethylstannyl-bis(trifluormethyl)arsan erzeugt. Die ausserordentliche Reaktivität von 1 wird in der Reaktion mit Thiophen deutlich. Die beobachtete Bildung der *cis*- und *trans*-Dimeren $(F_3CAsCF_2)_2$ als Nebenprodukte ist eine Folge der partiellen Cycloreversion der Diels–Alder-Verbindungen.

Vorbemerkungen

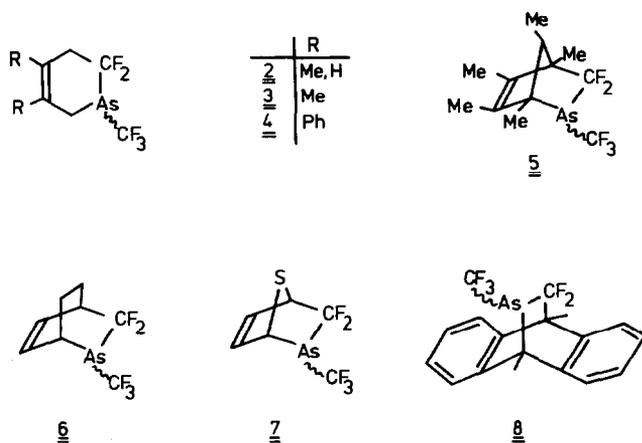
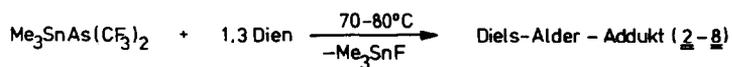
Acyclische Heteroalkene mit $E=C(p-p)\pi$ -Einheiten ($E = Si, P, S$) zeigen eine sehr hohe Reaktivität gegenüber 1,3-Dienen und sind daher wertvolle Bausteine für die Synthese neuer Heterocyklen [2]. Grundsätzlich sollte sich dieses Syntheseprinzip auf die höheren Homologen Ge, As und Se übertragen lassen. In der Praxis stossen solche Experimente wegen der extremen Reaktivität jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten. Daher sind von den hier interessierenden Arsenverbindungen bisher nur wenige Vertreter mit isolierter AsC-Doppelbindung bekannt [3]; ausserdem werden Untersuchungen zur Reaktivität sterisch ungeschützter Arsaalkene durch die grosse Tendenz zur Selbstaddition verhindert. So scheiterten bislang alle Versuche zur Umsetzung des Perfluor-2-arsapropens 1 mit Cyclopentadien an der Di- bzw. Oligomerisation, obwohl sich die analoge Phosphorverbindung $F_3CP=CF_2$ bereits bei $-20^\circ C$ quantitativ zu dem [2 + 4]-Cycloaddukt umsetzt [2b].

Vor kurzem entdeckten wir, dass sich für Diels–Alder-Reaktionen der Phosphaalkene $R_F P=CFR$ ($R_F = CF_3, C_2F_5$; $R = F, CF_3$) statt der isolierten Verbindungen auch die Organozinnverbindungen $Me_3SnP(R_F)_2$ einsetzen lassen [1,4]. Es lag daher nahe, dieses Syntheseprinzip auf das analoge Stannylarsan $Me_3SnAs(CF_3)_2$ zu übertragen mit dem Ziel, das in situ erzeugte Arssaalken 1 mit 1,3-Dienen abzufangen und so neue Quellen für 1 zu erschliessen.

Präparative Ergebnisse

Setzt man Trimethylstannyl-bis(trifluormethyl)arsan mit den 1,3-Dienen Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, 2,3-Diphenylbutadien, Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien, Thiophen bzw. 9,10-Dimethylantracen in Chloroform bei 70–80°C um, so wird der erwartete Reaktionsablauf bereits nach 24 Stunden durch die Abscheidung des festes Polyaddukts $(Me_3SnF)_x$ an der Wand der Reaktionsgefässe angezeigt. NMR-Kontrollmessungen ($^1H, ^{19}F$) bestätigen den Verbrauch der Reaktionspartner und die Bildung der [2 + 4]-Cycloaddukte. Fig. 1 fasst die Ergebnisse der Umsetzungen schematisch zusammen.

Eine relativ rasche und quantitative Reaktion wird nur im Fall des 1,3-Cyclohexadiens beobachtet; sie ist nach 6 Tagen vollständig. Das in Fig. 2 wiedergegebene 1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt lediglich die Signale des



Verb.	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Rk. Zeit [d]	42	28	35	23	6	25	30
Umsatz [%]	25	85	35	42	100	40	45

Fig. 1. Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$ mit Dienen (Übersicht); Reaktionszeit: d = Tag; Umsätze, bezogen auf $\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$.

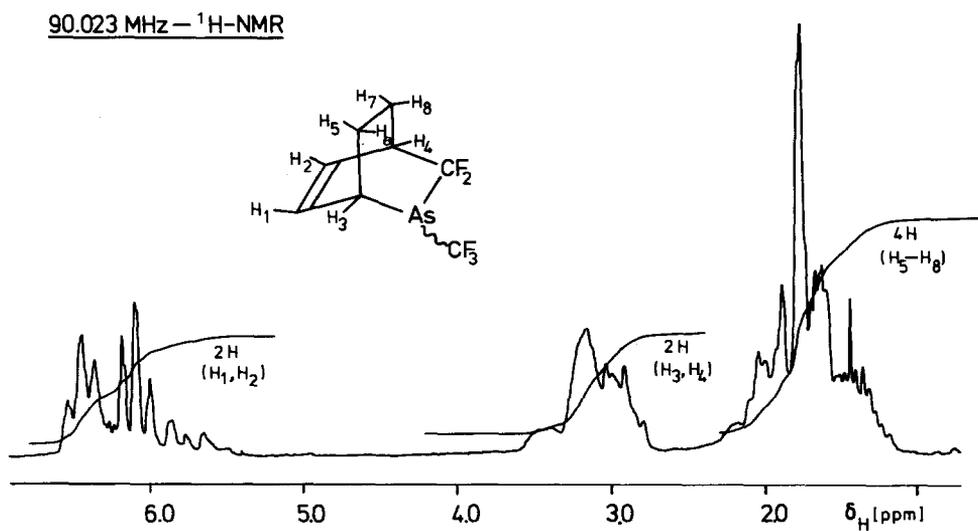


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6.

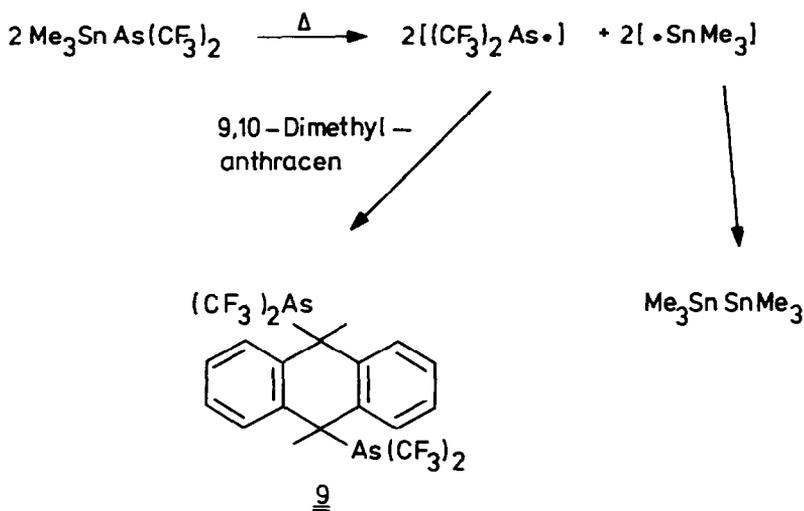


Fig. 3. Deutung der Nebenprodukte 9 und Hexamethyldistannan bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$ mit 9,10-Dimethylanthracen (70°C).

gewünschten Bicyclus 6. In den übrigen Fällen sind je nach Art des 1,3-Diens erst nach mehreren Wochen zwischen 25 und 85% des eingesetzten Stannylarsans abgebaut. Das monomere Cyclopentadien steht wegen der Selbstdimerisierung nicht in gleichem Umfang wie die übrigen Diene für die Abfangreaktion von 1 zur Verfügung, so dass die Ausbeute des entsprechenden Cycloaddukts auf ca. 12% absinkt.

Zur Steigerung der Ausbeute und zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden die Umsetzungen bei höherer Temperatur ($100\text{--}120^\circ\text{C}$) wiederholt. Diese Massnahme blieb jedoch ohne den erhofften Erfolg, weil die verschärften Bedingungen zu Neben- und Folgereaktionen führen, die die Ausbeute der Cycloaddukte herabsetzen und ihre Isolierung erschweren. Die [2 + 4]-Cycloaddition wird dabei im wesentlichen durch zwei Reaktionen beeinträchtigt:

(a) Durch die thermische Spaltung der SnAs-Bindung unter Bildung von Tetrakis(trifluormethyl)diarsan und Hexamethyldistannan, die bei Temperaturen von $70\text{--}80^\circ\text{C}$ nur mit etwa 5–10% am Umsatz des Stannylarsans beteiligt ist. Diese Nebenreaktion führt im Fall des 9,10-Dimethylanthracens als Abfangreagenz zur Anlagerung der Arsyld-Radikale $(\text{F}_3\text{C})_2\text{As}\cdot$. Die resultierende Verbindung 9 (Fig. 3) ist im Produktgemisch eindeutig nachzuweisen ($\delta(\text{F}) - 39.7$ ppm; M^+ : $m/z = 632$) und macht etwa 10% des Hauptproduktes 8 aus.

(b) Durch die Retrodienspaltung der Cycloaddukte unter Bildung steigender Anteile der *cis*- und *trans*-Dimeren $(\text{F}_3\text{CAsCF}_2)_2$. Diese Folgereaktion wird bei 70°C praktisch nur mit Thiophen, Cyclopentadien oder 9,10-Dimethylanthracen als Reaktionspartner beobachtet. Die Tatsache, dass Thiophen als Verbindung mit erheblicher aromatischer Resonanzstabilisierung mit 1 zum [2 + 4]-Cycloaddukt 7 reagiert, beweist einerseits die grosse Dienophilie von 1 und lässt andererseits für 7 eine besonders leichte Cycloreversion erwarten. Die Deutung der Arsaalken-Dimeren als Folgeprodukte der Retrodienspaltung wird durch die Umsetzung von 3 mit Cyclohexadien gestützt, die bei 70°C innerhalb von 72 Stunden in ca. 18%-iger Ausbeute zu 6 und 2,3-Dimethylbutadien führt.

Die in Eintopf-Reaktionen aus $\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$ und 1,3-Dienen erstmalig zugänglichen Arsa-Heterocyclen 2–8 sind mit Ausnahme von 8 farblose Öle. Sie sind bei Raumtemperatur beständig und reagieren selbst mit Luftsauerstoff nur sehr langsam.

Spektroskopische Untersuchungen

Als besonders hilfreich für die Charakterisierung der Cycloaddukte 2–8 erweist sich die ^{19}F -NMR-Untersuchung. Wegen der Nichtäquivalenz der Fluorkerne der CF_2 -Gruppe sind die Spektren auf der Basis von ABX_3 -Spinsystemen mit $\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B}$ -

TABELLE 1

Spektroskopische Charakterisierung ^a der Diels–Alder Addukte 2–8

- 2: MS: $m/z = 262$ (M^+ , 32%), 194 ($\text{CF}_3\text{AsCF}_2^+$, 12%), 193 ($M^+ - \text{CF}_3$, 34%), 175 (CF_3AsCF^+ , 32%), 167 ($M^+ - 5\text{F}$, 100%), 143 ($M^+ - \text{C}_2\text{F}_5$, 8%), 68 (C_5H_8^+ , 8%).
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{HC}=\text{C})$ 5.5 (m, br., 1H), $\delta(\text{H}_2\text{C})$ 2.6 (m, br., 4H), $\delta(\text{H}_3\text{C})$ 1.7 (s, br., 3H).
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3)$ –50.3, $\delta(\text{CF}_2)$: $\delta(\text{F}_\text{A})$ –84.3, $\delta(\text{F}_\text{B})$ –88.1, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$ 268.0, $^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ 8.0, $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$ 7.0.
- 3: MS: $m/z = 276$ (M^+ , 30%), 207 ($M^+ - \text{CF}_3$, 100%), 194 ($\text{CF}_3\text{AsCF}_2^+$, 1%), 187 ($M^+ - \text{CF}_3$, –HF, 9%), 157 ($M^+ - \text{C}_2\text{F}_5$, 4%), 113 ($M^+ - \text{CF}_3\text{As}$, –F, 65%), 82 ($\text{C}_6\text{H}_{10}^+$, 26%).
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{H}_2\text{C})$ 2.7 (m, 4H), $\delta(\text{H}_3\text{C})$ 1.7 (s, br., 6H).
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3)$ –50.4, $\delta(\text{CF}_2)$: $\delta(\text{F}_\text{A})$ –84.0, $\delta(\text{F}_\text{B})$ –88.4, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$ 265.0, $^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ 8.0, $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$ 9.0.
- 4: MS: $m/z = 400$ (M^+ , 81%), 350 ($M^+ - \text{CF}_2$, 4%), 331 ($M^+ - \text{CF}_3$, 49%), 194 ($\text{CF}_3\text{AsCF}_2^+$, 1%), 206 ($M^+ - \text{CF}_3\text{AsCF}_2$, 29%), 205 ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}^+$, 64%), 181 ($\text{C}_4\text{HAsF}_3^+$, 100%), 77 (C_6H_5^+ , 32%).
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.3 und 7.0 (m, 10H), $\delta(\text{H}_2\text{C})$ 3.1 (m, br., 4H).
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3)$ –49.6, $\delta(\text{CF}_2)$: $\delta(\text{F}_\text{A})$ –81.4, $\delta(\text{F}_\text{B})$ –88.7, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$ 262.0, $^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ 8.0, $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$ 9.0.
- 5: MS: $m/z = 330$ (M^+ , 82%), 311 ($M^+ - \text{F}$, 1%), 261 ($M^+ - \text{CF}_3$, 80%), 211 ($M^+ - \text{C}_2\text{F}_5$, 3%); 194 ($\text{CF}_3\text{AsCF}_2^+$, 2%), 136 ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}^+$, 100%).
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{HC})$ 2.5 (m, 1H), $\delta(\text{MeC}=\text{C})$ 1.6 (s, br., 6H), $\delta(\text{MeCC}=\text{C})$ 1.4 (s, br., 3H) und 1.0 (d, br., 3H), $\delta(\text{MeCH})$ 0.6 (d, 3H), $^3J(\text{HH})$ 6.4.
 $^{19}\text{F-NMR}$: 5a: $\delta(\text{CF}_3)$ –45.5, $\delta(\text{CF}_2)$: $\delta(\text{F}_\text{A})$ –94.9, $\delta(\text{F}_\text{B})$ –101.1, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$ 242.0, $^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ 7.3, $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$ 8.3; 5b: $\delta(\text{CF}_3)$ –47.7, $\delta(\text{CF}_2)$: $\delta(\text{F}_\text{A})$ –93.0, $\delta(\text{F}_\text{B})$ –99.6, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$ 235.0, $^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ 8.0, $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$ 4.0.
- 6: MS: $m/z = 274$ (M^+ , 37%), 205 ($M^+ - \text{CF}_3$, 58%), 194 ($\text{CF}_3\text{AsCF}_2^+$, 1%), 185 ($M^+ - \text{CF}_3$, –HF, 64%), 155 ($M^+ - \text{C}_2\text{F}_5$, 3%), 130 ($M^+ - \text{AsCF}_3$, 20%), 111 ($M^+ - \text{CF}_3\text{AsF}$, 51%), 80 (C_6H_8^+ , 70%), 79 (C_6H_7^+ , 100%).
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{HC}=\text{C})$ 6.5 (m, 1H) und 6.1 (m, 1H), $\delta(\text{HC})$ 3.1 (m, br., 2H), $\delta(\text{H}_2\text{C})$ 1.7 (m, br., 4H).
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3)$ –46.4, $\delta(\text{CF}_2)$: $\delta(\text{F}_\text{A})$ –89.9, $\delta(\text{F}_\text{B})$ –95.6, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$ 248.0, $^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ 8.0, $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$ 9.0.
- 7: $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3)$ –48.6, $\delta(\text{CF}_2)$: $\delta(\text{F}_\text{A})$ –85.6, $\delta(\text{F}_\text{B})$ –88.2, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$ 232.5, $^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ 7.0, $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$ 9.0.
- 8: MS: $m/z = 400$ (M^+ , 38%), 381 ($M^+ - \text{F}$, 1%), 331 ($M^+ - \text{CF}_3$, 2%), 206 ($M^+ - \text{CF}_3\text{AsCF}_2$, 100%), 194 ($\text{CF}_3\text{AsCF}_2^+$, 3%), 191 ($M^+ - \text{CF}_3\text{AsCF}_2$, – CH_3 , 24%).
 $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{HC}=\text{C})$: 7.4 (m, 8H), $\delta(\text{H}_3\text{C})$ 2.3 (s, 3H) und 2.1 (s, 3H).
 $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3)$ –48.0, $\delta(\text{CF}_2)$: $\delta(\text{F}_\text{A})$ –91.5, $\delta(\text{F}_\text{B})$ –96.5, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$ 247.0, $^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ 6.0, $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$ 9.0.

^a MS: 70 eV, 20 °C; NMR: 25% Lösung in Chloroform-*d*, δ in ppm, J in Hz, δ_H (rel. zu TMS), δ_F (rel. zu CCl_3F). ^{19}F -NMR: generell ABX_3 -Systeme; CF_3 -Gruppe: Dublett aus Dubletts, CF_2 -Gruppe: AB-Spektren.

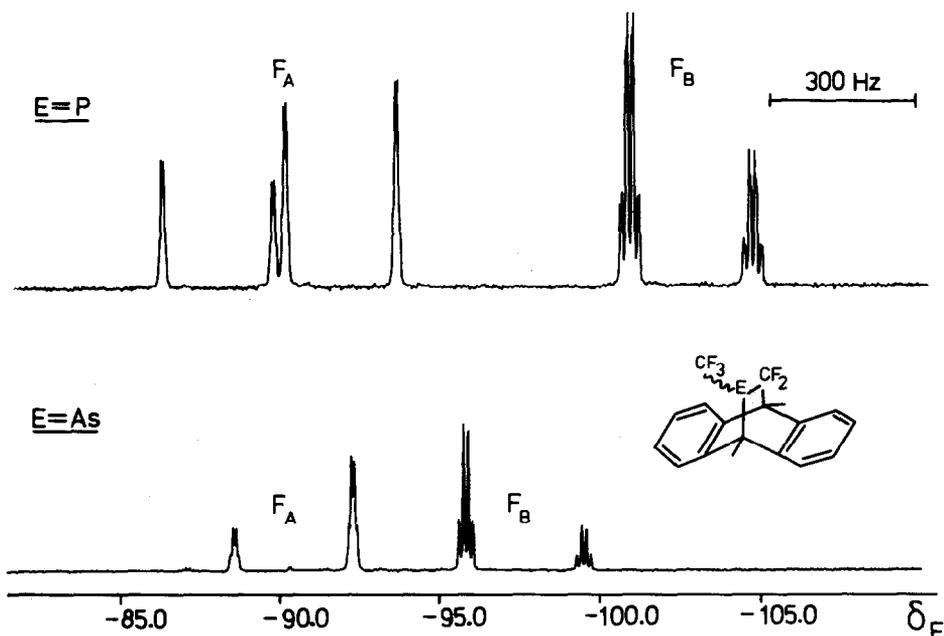


Fig. 4. ^{19}F -NMR-Teilspektren (CF_2 -Gruppe) der 9,10-Dimethylantracen-Addukte von $\text{F}_3\text{CE}=\text{CF}_2$ (E = P, As).

Kopplungskonstanten von 232 bis 268 Hz zu beschreiben (Tab. 1). Die Kopplung mit den X-Kernen der benachbarten CF_3 -Gruppe führt zur Quartettaufspaltung der Signale des AB-Spektrums. Für den CF_3 -Rest wird als Signalmuster ein Dublett aus Dubletts [$^4J(\text{F}_\text{A}\text{F})$ und $^4J(\text{F}_\text{B}\text{F})$] beobachtet. Die Verwandtschaft der Verbindungen 2–8 mit den analogen Cycloaddukten des Phosphaalkens $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ wird durch den Vergleich der charakteristischen CF_2 -Resonanzen am Beispiel der 9,10-Dimethylantracen-Derivate in Fig. 4 eindrucksvoll demonstriert. Nach Aussage der ^{19}F -NMR-Spektren liegen die Diels–Alder-Addukte als Reinsomere vor. Nur im Fall von 5 treten, bedingt durch die beiden möglichen Orientierungen der CHMe -Brücke, zwei Isomere im Verhältnis 3/2 auf.

Die ^1H -NMR-Spektren sind wegen ihrer Komplexität (s. Fig. 2) in der Regel für die Identifizierung der Verbindungen weniger gut geeignet als die Fluorresonanzen; generell ist jedoch die Zuordnung der Signale zu den Baugruppen der Heterocyclen möglich.

Über die Zusammensetzung und Molekülgröße der neuen Verbindungen lassen die Massenspektren sichere Aussagen zu. In allen Fällen treten die Molekülionen M^+ mit hoher Intensität auf (Tab. 1). Die bei der Fragmentierung beobachtete bevorzugte Bildung der Dien-Ionen [$M^+ - \text{F}_3\text{CAsCF}_2$] (häufig als Basispeaks) deutet auf eine leichte Retrodienspaltung hin. Deshalb erscheint eine Prüfung der Cycloaddukte als Arsaalkenquellen lohnend.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Hilfe einer Standard-Hochvakuumapparatur durchgeführt. Die Ausgangsverbindung Me_3SnAs -

$(CF_3)_2$ wird nach einer früher beschriebenen Methode dargestellt [5]. Das für die Cycloadditionsreaktionen verwendete Lösungsmittel $CDCl_3$ wird sorgfältig getrocknet und entgast.

Die Umsetzungen werden generell nach folgender Vorschrift durchgeführt: 2 mmol $Me_3SnAs(CF_3)_2$ werden mit einem 3%-igen Überschuss des jeweiligen Diens und etwa 1–2 ml Deuteriochloroform in eine Glasampulle kondensiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Mischung wird dann auf 70–80°C erhitzt (Wärmeschrank) und der Reaktionsablauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Als Indikator für den Fortschritt der Umsetzungen dient auch die Menge des als Feststoff abgeschiedenen Polyaddukts $(Me_3SnF)_x$. Bis auf die Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien, die nach 6 Tagen quantitativ abgelaufen ist, werden Reaktionszeiten zwischen 3 und 6 Wochen eingehalten (Angaben in Fig. 1). Zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische dient bei den leichtflüchtigen Dienen Isopren, 2,3-Dimethylbutadien und Cyclohexadien die fraktionierte Kondensation im Hochvakuum (Badtemperaturen: –35 und –196°C), die die Cycloaddukte **2**, **3** und **6** zugänglich macht. Die Derivate **4**, **5** und **8** der schwerflüchtigen Diene verbleiben als Rückstand, wenn man alle flüchtigen Komponenten der Reaktionsgemische im Vakuum abzieht.

Die Produkte **2–6** fallen als farblose Öle an und enthalten als Verunreinigung ca. 1% Hexamethyldistannan; die Ausbeuten liegen 5–10% niedriger als die in Fig. 1 angegebenen Umsätze. **7** ist wegen vergleichbarer Flüchtigkeit nur zusammen mit etwa 90% der Dimeren $(F_3CAsCF_2)_2$ zugänglich. Auch **8** liegt bisher nicht rein isoliert vor; das in Form wachsartiger Kristalle erhaltene Produkt ist noch mit ca. 10% des Nebenproduktes **9** verunreinigt.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeiten danken wir dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze und J. Szameitat, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- 2 (a) E = Si: P.R. Jones, T.F.O. Lim und R.A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4970; (b) E = P: R. Appel, F. Knoch und R. Zimmermann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 814; A. Meriem, J.P. Majoral, M. Revel und J. Navech, *Tetrahedron Lett.*, (1983) 1975; J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 467; (c) E = S: W.J. Middleton, E.G. Howard und W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2589.
- 3 G. Becker und G. Gutekunst, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 477; T.C. Klebach, H. van Dongen und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 423; G. Becker, A. Münch und H.J. Wessely, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1080; J. Grobe und D. Le Van, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 716.
- 4 J. Grobe und D. Le Van, *Tetrahedron Lett.*, (1985) 3681.
- 5 S. Ansari und J. Grobe, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 531; P. Dehnert, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 41.