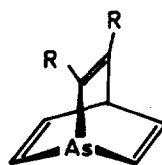
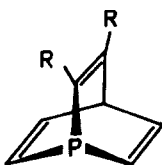
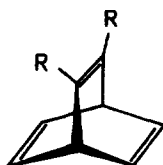


ARSABARRELENE

Gottfried Märkl, Jürgen Advena und Hagen Hauptmann
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 14 August 1972; received in UK for publication 19 August 1972)

Die Dienreaktivität des Benzols wird durch hochreaktive Dienophile erzwungen, Hexafluorbutin und Dicyanacetylen reagieren unter energiereichen Bedingungen (200°C) mit Benzol und alkylsubstituierten Benzolen [1,2] zu den Barrelenen 1.



Während Pyridine offensichtlich nicht zu Dien-Synthesen befähigt sind - R. Huisgen beschreibt nucleophile Additionen des Pyridins an Dienophile [3], 2,4,6-trisubst. Pyridine reagieren auch unter forcierten Bedingungen (200°C) nicht mit Hexafluorbutin [4] - gelingt die Umsetzung der Phospha-benzole mit den reaktiven acetylenischen Dienophilen zu den Phosphabarrelenen 2 bereits unter relativ milden Bedingungen (100°C) [5].

Bei den kürzlich beschriebenen arylsubstituierten Arsabenzolen [6] liegen nach den Befunden von Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse [7] ebenfalls Heteroaromaten vor, die zu entsprechenden Cycloadditionen zu den Arsabarrelenen 3 befähigt sein sollten.

Wir berichten über die Dienreaktivität des Arsabenzolsystems.

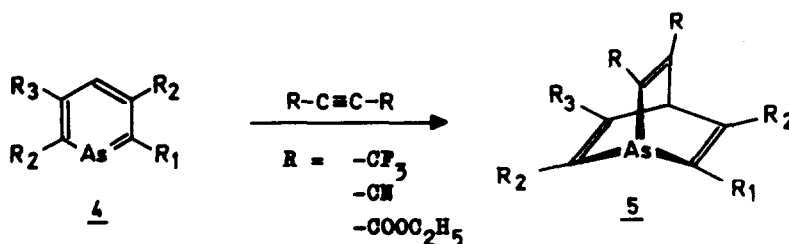
2.3.6-Triphenyl-arsabenzol 4 ($R_1 = R_2 = C_6H_5, R_3 = H$) reagiert bei 80-100°C in Methylcyclohexan glatt mit Hexafluorbutin-2, 2.3-Bis-(trifluormethyl)-5.6.7-triphenyl-1-arsa-barrelen 2 ($R_1 = R_2 = C_6H_5, R_3 = H, R = CF_3$), Fp =

103°C, wird in 78-proz. Ausbeute erhalten.

¹H-NMR-Spektrum: Brückenkopf-H 4.17 τ (d), ³J_{H-H} 7 Hz; Phenyl-, Vinyl-H
2.32-3.20 τ (m), 16 H;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 302 nm, sh (ε 5700); 260 nm, sh (15200); 228 nm
(24200);

Massenspektrum: M⁺ (C₂₇H₁₇AsF₆) 530, rel. Int. 100 %;



Mit dem symmetrischen 2.3.5.6-Tetraphenyl-arsabenzol **4** (R₁ = R₂ = R₃ = C₆H₅), Fp = 225-227°C, wird das Arsabarrelen **5** (R₁ = R₂ = R₃ = C₆H₅, R = CF₃) unter den gleichen Reaktionsbedingungen gebildet, Fp 158°C, Ausb. 21 %.

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 308 nm, sh (ε 6900); 272 nm, sh (16800); 245
nm, sh (26000); 218 nm (33500);

Massenspektrum: M⁺ (C₃₃H₂₁AsF₆) 606, rel. Int. 100 %;

Das aus 1-Chlor-2.3.4.5-tetraphenyl-arsol durch intramolekulare Phenyl-carbeneinschiebung [6] in 78-proz. Ausb. dargestellte Pentaphenyl-arsabenzol [Fp 239-242°C, UV-Spektrum (CH₂Cl₂): λ_{max} 289 nm (ε 26600), 264 nm (32700)] ist - aus sterischen Gründen - zur Diels Alder Reaktion mit Hexafluorbutin-2 nicht mehr befähigt.

Wie die Phosphabenzole [4] reagieren auch die Arsabenzole mit Dicyan-acetylen, mit 2.3.6-Triphenylarsabenzol entsteht in 60-proz. Ausb. das 2.3-Dicyano-5.6.7-triphenyl-1-arsabarrelen **5** (R₁ = R₂ = C₆H₅, R₃ = H, R = CN), Fp 153-155°C.

¹H-NMR-Spektrum: Brückenkopf-H 4.27 τ (d) ³J_{H-H} 7 Hz; Phenyl-, Vinyl-H
2.37-3.17 τ (m), 16 H;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 308 nm, sh (ε 4600); 252 nm, sh (21200); 230 nm
(27200);

Massenspektrum: M⁺ (C₂₇H₁₇AsN₂) 444, rel. Int. 100 %;

Im Gegensatz zu den Phosphorinen gelingt die Umsetzung der Arsenine **4** auch mit Acetylendicarbonsäureestern, 2.3.6-Triphenyl-arsabenzol reagiert

bei 100°C in 85-proz. Ausbeute zum 2.3-Bis-(carboxy)-5.6.7-triphenyl-1-arsa-barrelen **5** ($R_1 = R_2 = C_6H_5$, $R_3 = H$, $R = COOC_2H_5$),

1H -NMR-Spektrum: $-CH_3$ 8.71 τ (t), 6 H, $^3J_{H-H}$ 7.5 Hz; $-CH_2-$ 5.76 τ (q), 2H; 5.71 τ (q), 2H; Brückenkopf-H 4.08 τ (d) $^3J_{H-H}$ 8 Hz; Phenyl-Vinyl-H 2.28-3.20 τ (m), 16 H;

dessen alkalische Verseifung gibt in 60-proz. Ausb. die freie Dicarbonsäure, Fp 125°C.

1H -NMR-Spektrum: Brückenkopf-H 4.00 τ (d), $^3J_{H-H}$ 7 Hz; Phenyl-, Vinyl-H 2.23-3.13 τ (m), 16 H; $-COOH$ 0.1 τ (s);

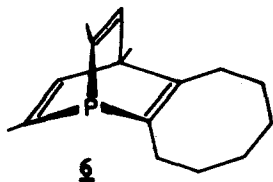
UV-Spektrum (Äthanol): λ max 301 nm, sh (ϵ 3500); 254 nm, sh (12150); 243 nm (16250);

Massenspektrum: $[M-H_2O]^+$ 464, rel. Int. 100 %;

Arsabenzole besitzen hiernach im Vergleich zu den Phosphabenzolen eine deutlich ausgeprägtere Dienreaktivität.

Etwas überraschend geben selbst die gegenüber Acetylendicarbonsäureestern reaktiveren olefinischen Dienophile [Tetracyanäthylen, 4-Phenyl-1.2.4-triazol-3.5-dion, Maleinsäureanhydrid][8] weder mit den Arsa- noch mit den Phosphabenzolen Diels Alder Reaktionen.

Da C. Martin der Nachweis gelang, daß 2.4.6-Triphenyl-phosphabenzol selbst mit einfachen Cycloalkinen, z.B. Cyclooctin zum Barrelen **6** reagiert [9],



Ausb. 38 %, Fp = 191-192°C ;

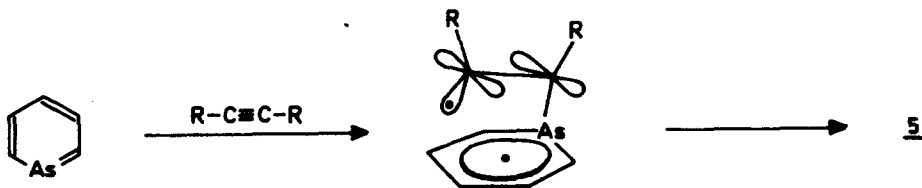
1H -NMR-Spektrum: Vinyl-H 2.18 τ (d),

2H, $^3J_{P-H}$ 6 Hz;

Phenyl-H 2.24-3.00 τ (m), 15 H;

Alkyl-H 7.18-9.15 τ (m), 12 H ;

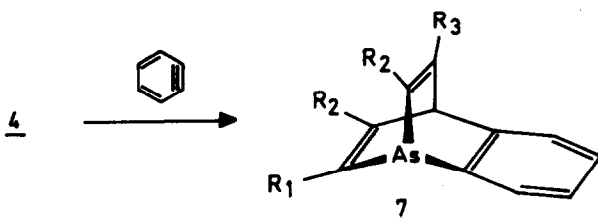
ist nicht auszuschließen, daß die Cycloadditionen der Phospha- und Arsabenzole zu den Barrelenen **2** und **3** bzw. **5** nur formal Diels Alder Reaktionen, mechanistisch aber keine $4\pi s + 2\pi s$ - Synchronreaktionen sind. Möglicherweise liegen Mehrstufenprozesse über diradikalische Zwischenstufen vor,



deren Aktivierungsenergie zum Ringschluss die Bildung der resonanzstabil-

sierten Barrelene gegenüber der Dihydrobarrelenbildung (bei der Cycloaddition olefinischer Dienophile) begünstigt.

Wie die Phosphabenzole [10] reagieren auch die Arsabenzole mit Arinen als Dienophilen, 2.3.6-Triphenylarsabenzol bildet bei der Umsetzung mit Benzol-diazonium-2-carboxylat in siedendem Methylenechlorid (in Gegenw. von Propylencarbonat) in 70-proz. Ausbeute das Benzo-phosphabarrelen 7 ($R_1 = R_2 = C_6H_5$, $R_3 = H$), $F_p = 228-229^\circ C$:



1H -NMR-Spektrum: Brückenkopf-H 4.39 τ (d), $^3J_{H-H}$ 7.5 Hz; Phenyl-, Vinyl-H 2.10-3.20 τ (20 H);

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 308 nm, sh (ϵ 6900); 288 nm, sh (13100); 262 nm, sh (23400); 232 nm (43000);

Massenspektrum: M^+ ($C_{28}H_{21}As$) 444, rel. Int. 31 %;

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.G.Krespan, B.C. Mc Kusick und T.L. Cairns, *J. Am. chem. Soc.* 83, 3428 (1961); R.S. Liu, *ibid.* 90, 215 (1968).
- [2] C.D. Weis, *J. Org. Chem.* 28, 74 (1963); E. Ciganek, *Tetrahedron Letters* 1967, 3321.
- [3] R. Huisgen in "Topics in Heterocyclic Chemistry", Verlag Wiley, N.Y. 1969, S. 223-252.
- [4] F. Lieb, Dissertation Würzburg 1969.
- [5] G. Märkl und F. Lieb, *Angew. Chem.* 80, 702 (1968).
- [6] G. Märkl, H. Hauptmann und J. Advena, *ibid.* 84, 440 (1972).
- [7] F. Sanz und J. J. Daly, *ibid.* 84, 679 (1972).
- [8] J. Sauer, *ibid.* 78, 249 (1966).
- [9] C. Martin, Dissertation Regensburg, in Arbeit.
- [10] G. Märkl, F. Lieb und C. Martin, *Tetrahedron Letters* 1971, 1249.