

Ringerweiterung von Arsolen zu Arsabenzolen über die 2-Arsa-bicyclo-[3.1.0]-hex-3-ene

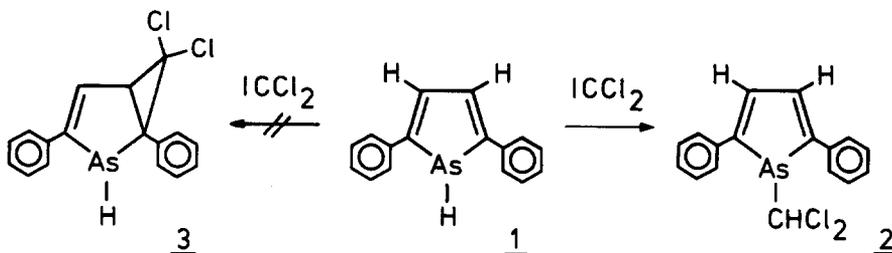
3-Chlorarsabenzole

Von Gottfried Märkl, Jürgen Advena und Hagen Hauptmann

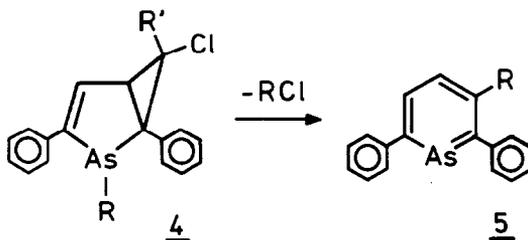
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 16 November 1973; received in UK for publication 3 December 1973)

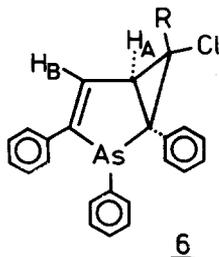
Die klassische Synthese von  $\beta$ -Chlorpyridinen <sup>1)</sup> durch die dehydrohalogenierende Ring-erweiterung der aus den Pyrrolen mit Dichlorcarben gebildeten Aza-bicyclo-[3.1.0]-hex-3-ene <sup>2)</sup> läßt sich nicht ohne weiteres auf die Arsolchemie übertragen. Setzt man 2.5-Di-phenylarsol 1 <sup>3)</sup> mit Dichlorcarben ( $\text{CHCl}_3/\text{K-tert.butylat}$ ) um, dann ist 1-Dichlormethyl-2.5-diphenylarsol 2 - als Ergebnis eines nucleophilen Angriffs von 1 auf das Carben - als einziges Reaktionsprodukt zu isolieren, 2-Arsa-bicyclo-[3.1.0]-hex-3-en oder Folge-produkte lassen sich nicht nachweisen:



Das Syntheseprinzip muß so abgewandelt werden, daß geeignete Substituenten R am Arsen einmal die Carbeneinschiebung am Arsol verhindern, zum anderen im Bicyclus eine geeignete radikalische oder kationische Abgangsgruppe darstellen, um die Bildung von Arsabenzolen 5 unter Abspaltung von R-Hal zu ermöglichen:



Zur Darstellung der Halogencarben-Monoaddukte 6 von 1.2.5-Triphenylarsol wurde in der benzolischen Lösung des Arsols überschüssiges K-tert. Butylat suspendiert und bei 40°C mit Chloroform bzw. Benzalchlorid versetzt.



6a, R = Cl, Ausb. 47%; Schmp. 136-137°C;

UV-Spektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 268 nm (4.15) sh;  
245 nm (4.22); 220 nm (4.48);

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): H<sub>A</sub>: 6.72τ (d), 1H; J<sub>H<sub>A</sub>-H<sub>B</sub></sub> 3.5Hz;  
Phenyl-H, H<sub>B</sub>: 2.33-3.25τ (m), 16H;

6b, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ausb. 44%; Schmp. 153-156°C (syn/anti-Gemisch)

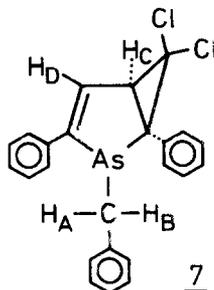
UV-Spektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 254 nm (4.21); 200 nm (4.48);

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): H<sub>A</sub>: 6.24τ (d), 1H; J<sub>H<sub>A</sub>-H<sub>B</sub></sub> 3.5Hz, Phenyl-H,  
H<sub>B</sub>: 2.17-3.34τ (m), 21H;

Die Thermolyse von 6a (135°C/0.2 Torr) liefert einen hochmolekularen gelben Feststoff unbekannter Struktur, Schmp. 216°C (Zers.); Ringerweiterung zum 1-Phenyl-1-arsacyclohexadien oder Arsabenzolbildung sind nicht zu beobachten.

Da der Phenylrest am 3-bindigen Arsen- wie am Phosphor- eine schlechte Abgangsgruppe ist, wurden die 1-Benzyl- bzw. 1-tert. Butyl-arsole untersucht.

1-Benzyl-2.6-diphenylarsol bildet mit Halogencarbenen, die nach der Basenmethode erzeugt wurden, keine def. Reaktionsprodukte, Phenylquecksilberdichlor-brom-methan hingegeben reagiert zum Dichlorcarbenaddukt 7.



7, Schmp. 107-110°C, Ausb. 19%;

UV-Spektrum (EtOH):  $\lambda_{\max}$  269 nm (log  $\epsilon$  4.11);

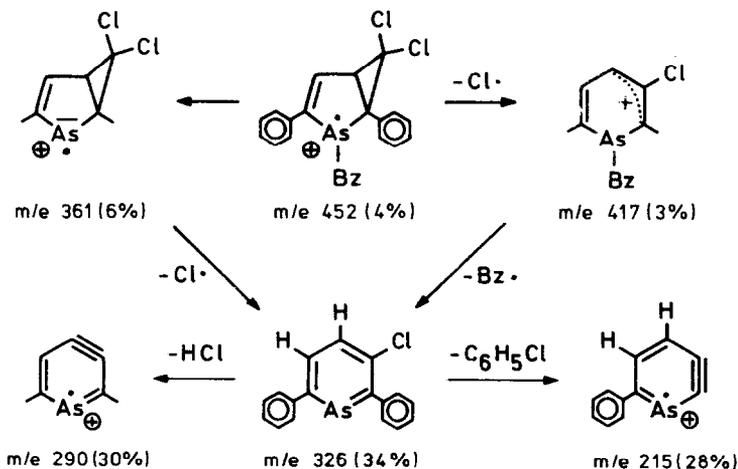
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): Aryl-H, H<sub>D</sub>: 2.34-3.73τ (m), 16H;

CH<sub>2</sub>:AB-Spektrum bei 7.29τ, J<sub>H<sub>A</sub>-H<sub>B</sub></sub> 12 Hz, J/δ = 0.63;

H<sub>C</sub>: 6.61τ (d); J<sub>H<sub>C</sub>-H<sub>D</sub></sub> 3Hz;

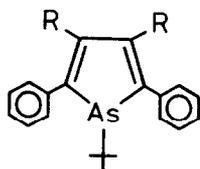
Das Massenspektrum liefert einen ersten eindeutigen Hinweis auf die erwartete thermolytische Bildung von 3-Chlor-2.6-diphenylarsenin 8 aus 7. Im abgebildeten Fragmentierungsschema ist das Arseninkation (abgesehen vom Tropyliumkation) das intensivste Signal (siehe Schema).

Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgte Thermolyse von 7 (in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 95-100°C) zeigt neben Benzylchlorid (6.23τ, s. in geringer Intensität die Ringprotonen von 8 (AB-Spektrum bei 2.88τ). Auch das Massenspektrum eines Thermolyse-Rohprodukts zeigt, daß 8 nur in geringer Konz. gebildet wird (m/e 326, rel. Int. 6%), Hauptprodukt ist eine As-freie Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub> (m/e 298, rel. Int. 100%), Ausb. 80%, Schmp. 129-130°C, bei der wahrscheinlich ein 2'.4'-Dichlor-m-terphenyl vorliegt (UV-Spektrum (EtOH):  $\lambda_{\max}$  256 nm (log  $\epsilon$  3.45), 221 nm (3.19)).



Da die Bildung dieses Produkts durch eine zur As-Benzyl-Spaltung konkurrierenden As-Ringspaltung gedeutet werden kann, wurde im Folgenden die Thermolyse der *t*-Butylsubstituierten Bicyclen **10** untersucht. Aus der Phosphabenzolchemie ist bekannt, daß die *t*-Butylgruppe in der Abgangsgruppenqualität dem Benzylrest deutlich überlegen ist <sup>4)</sup>.

Die als Ausgangssubstanzen benötigten 1-*t*-Butylarsole **9** sind durch Umsetzung der 1-Chlor-2,5-diphenylarsole <sup>3)</sup> mit *t*-BuLi, *t*-BuMgBr (Methode A) oder durch basenkatalysierte Cycloaddition von *t*-Butylarsin <sup>5)</sup> an 1,4-Diphenylbutadiin (Methode B) zugänglich.



**9a**, R = H, Ausb. 72-75% (Meth.A), 45% (Meth.B);

UV-Spektrum (EtOH)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 362 nm (4.24); 232 nm (4.28);

Massenspektrum:  $M^+$  [ $C_{20}H_{21}As$ ] 336 (rel.Int.33%); [ $M-C_4H_8$ ]<sup>+</sup> 204, (100%);

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: *t*-Butyl: 9.02 $\tau$ (s), 9H; Phenyl, Vinyl-H: 2.36-2.77 $\tau$  (m), 12H;

**9b**, R =  $C_6H_5$ , Ausb. 72-78% (Meth.A); Schmp. 159-160°C;

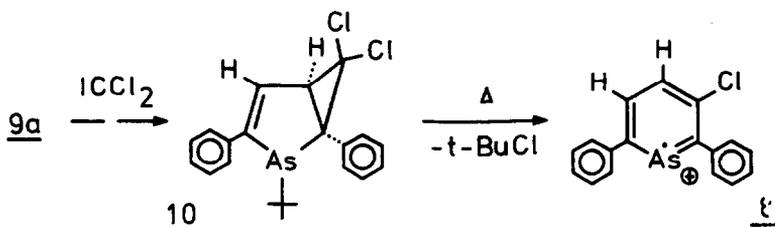
UV-Spektrum (EtOH):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 348 nm (4.04); 257 nm (4.29); 238 nm (4.36);

Massenspektrum:  $M^+$  [ $C_{32}H_{29}As$ ] 488 (60%); [ $M-C_4H_8$ ]<sup>+</sup> 432, (100%);

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: *t*-Butyl, 9.05 $\tau$ (s), 9H; Phenyl-H: 2.67-3.05 $\tau$ (m), 20H;

1-*tert*-Butyl-2,5-diphenylarsol **9a** reagiert in siedendem Benzol glatt mit  $C_6H_5HgBr$ , nach wenigen Minuten wird  $C_6H_5HgBr$  in quant. Ausb. isoliert.

Die schnelle Chromatographie des Reaktionsgemisches an  $Al_2O_3$  liefert unmittelbar 3-Chlor-2,6-diphenylarsabenzol **8**, schwach gelbe Nadeln (Äthanol), Schmp. 100°C, Ausb. 24%;



**UV-Spektrum** (EtOH):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 241 nm (4.25) sh; 268 nm (4.67); 302 nm (3.99); 354 nm (3.23) sh;

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ): Arsenin-H: AB-Spektrum bei 2.21 $\tau$ , 2H,  $J_{\text{AB}}$  9Hz; Phenyl-H: 2.20-2.93 $\tau$  (m), 10H;

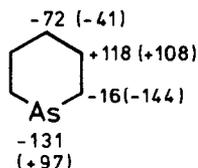
**Massenspektrum:**  $\text{M}^+$  [ $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{AsCl}$ ] 326, rel.Int. 88%; [ $\text{M}-\text{Cl}$ ] $^+$  291 (29%); [ $\text{M}-\text{HCl}$ ] $^+$  290 (100%); [ $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ] $^+$  215 (66%); [ $215-\text{C}_2\text{H}_2$ ] $^+$  189 (14%);

Das als Zwischenstufe bei der Bildung von **8** zu erwartende 2-tert. Butyl-2-arsa-bicyclo-[3.1.0]-hex-3-en **10** läßt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch im rohen Cyclopropanierungsgemisch nachweisen, es zerfällt aber bereits bei der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder bei schwachem Erwärmen zu **8**.

Bei der Umsetzung von **9** mit Benzalchlorid/K-tert. Butylat bei 50-60°C und anschließender Chromatographie des Reaktionsgemisches an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird 2.3.6-Triphenylarsabenzol <sup>6)</sup> in schlechter Ausb. (4%) erhalten.

Von den mehreren möglichen Mechanismen dieser neuartigen Arsol/Arsabenzol-Ringerweiterung unterstützen theor. und exp. Befunde einen synchronen Reaktionsablauf.

Da nach CNDO/2-Rechnungen <sup>7)</sup> die  $\pi$ -Elektronendichteverteilung (in  $10^{-3}e$ ) in den Arsolen in 3-Stellung  $\delta^+$ -Charakter aufweist, sollte im Gegensatz zu den Halogenpyridinen (nucleophil substituierbares Halogen in 2- und 4-Stellung), das Halogen im 3-Chlorarsabenzol der nucleophilen aromatischen Substitution zugänglich sein; entsprechende Untersuchungen sind im Gange.



#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.L. Ciamician u. M. Dennstedt, Ber.dtsch.chem.Ges. **14**,1153(1881).
- [2] R.L. Jones u. C.W. Rees, J.chem.Soc.Sect.C, [London] **1969**,2249.
- [3] Dissertation H. Hauptmann, Univ. Würzburg 1970;
- [4] Dissertation K.-H. Heier, Univ. Regensburg, in Arbeit;  
G. Märkl u. D. Matthes, Angew.Chem. **84**,1069(1972);
- [5] A. Tzschach u. W. Deylig, Z.anorg.allgem.Chem. **336**,36(1965).
- [6] G. Märkl, H. Hauptmann u. J. Advena, Angew.Chem. **84**,440(1972);
- [7] H.L. Hase, A. Schweig, H.Hahn u. J. Radloff, Tetrahedron **29**,475(1973).