

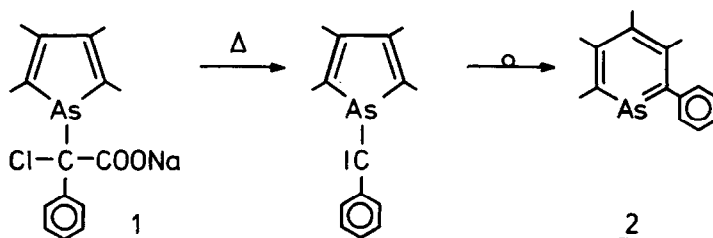
2-Halogenarsabenzole durch Arsol-Ringerweiterung

Gottfried Märkl, Jürgen Advena und Hagen Hauptmann

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

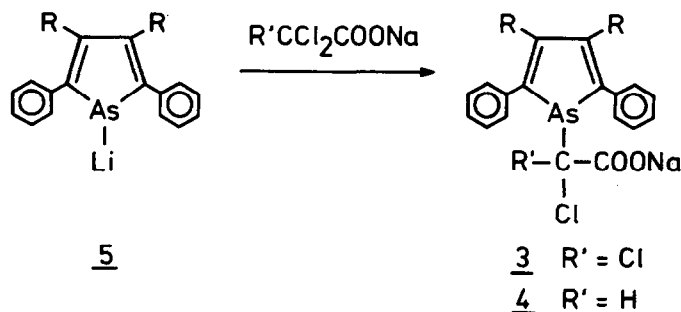
(Received in Germany 16 November 1973; received in UK for publication 10 December 1973)

Bei der Thermolyse der Arsolyl-phenyl-chloracetate 1 entstehen durch intramolekulare Carbeneinschiebung 2-Phenylarsabenzole 2, mit dieser Arsol-Ringerweiterung wurden erstmals substituierte Arsabenzole, die 2.3.6-triaryl- und höherarylsubstituierten Derivate ¹⁾ dargestellt:



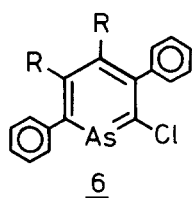
Inzwischen konnte gezeigt werden, daß sich diese Methode zur Synthese von 2-Chlor- wie 2-H-Arsabenzolen ausbauen läßt; 2-Halogenarsabenzole sind neben den kürzlich beschriebenen 3-Halogenarsabenzolen ²⁾ die ersten Arsabenzole mit funktionellen Gruppen im Molekül, die Untersuchung ihrer chemischen Reaktivität läßt interessante Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in diesen Systemen erwarten.

Die als Ausgangssubstanzen für die Thermolyse benötigten Arsolyldichloracetate 3 und Arsolylmonochloracetate 4 sind analog 1 zugänglich durch Umsetzung der durch Alkalimetallsplattung aus den 1-Phenylarsolen erhältlichen Li-arsenide 5 ³⁾ mit Trichlor- bzw. Dichlor-Na-acetat (3a, R = H, Schmp. (Zers.) 178°C, Ausb. 81%; 3b R = C₆H₅, 185°C, 91%; 4a, R = H, ab 233°C, 39%; ab 258°C, 33%):



Die überraschend hohen Ausbeuten bei der Umsetzung von 5 mit Trichloracetat lassen annehmen, daß keine S_N2 -Reaktionen vorliegen, alternativ bieten sich vorgeschaltete Halogen/Metall-Austauschreaktionen oder radikalische Reaktionsmechanismen ³⁾ an.

Die Acetate 3, 4 werden wenig oberhalb ihrer Zersetzungspunkte unter Reinststickstoff thermolysiert, die gebildeten Arsabenzole lassen sich durch schnelle Chromatographie an Al_2O_3 isolieren.

6

6a: R = H, Ausb. 27%, Schmp. 99-100°C (Zers.)

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) 361 nm (3.11) sh;

309 nm (3.93); 272 nm (4.59);

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Arsolring-H:AB-Spektrum, 2.08 τ , J_{AB} 8 Hz;

Phenyl-H: 2.08-2.90 τ (m), 10H;

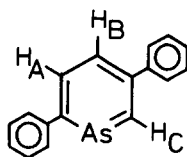
Massenspektrum: M^+ ($C_{17}H_{12}AsCl$) 326 (^{35}Cl), (rel.Int.77%); $M-HCl^+$ 290, (100%); $M-C_6H_5Cl^+$ 215, (60%); $215-HC=CH^+$ 189, (12%); M^{2+} , 145 (27%);

6b, R = C_6H_5 ; Ausb.38%; Schmp. 187-189°C (Zers.)

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): λ_{max} 354 nm (log ϵ 3.20) sh; 308 nm (4.08) sh; 272 nm (4.43); 256

(4.53); 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Phenyl-H: 3 verbreiterte Singulets 2.68 τ , 2.83 τ , 3.20 τ ;

Massenspektrum: M^+ ($C_{29}H_{20}AsCl$) 478 (^{35}Cl), (rel.Int.28%);

7

7, Ausb. 12%, Schmp. 144-145°C

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 305 nm (log ϵ 3.96); 260 nm (4.43);

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): H_A , H_B , AB-Spektrum 2.26 τ , J_{AB} 7.5 Hz;

H_C : -0.06 τ (s); Phenyl-H:2.98 τ (m)10H;

Massenspektrum: M^+ ($C_{17}H_{13}As$) 292 (rel.Int.100%);

Das Arsolyl-monochloracetat 4b liefert bei der Thermolyse überraschend kein Arsabenzol, gebildetes Diarsolyl ⁴⁾ läßt auf die intermediäre Bildung von Arsolylradikalen ⁵⁾ schließen.

Die aus CNDO/2 Rechnungen resultierenden π und $\pi+\sigma$ -Elektronendichteverteilungen für das Arseninsystem ⁶⁾ (π :As -131; C_1 -16; C_2 +118; C_3 -72; $\pi+\sigma$:As +97; C_1 -144; C_2 +108; C_3 -41) lassen im Gegensatz zur Reaktivität des Halogens gegenüber nucleophilen aromatischen Substitutionen in 2- bzw. 4-Halogenpyridinen ⁷⁾ für 2- wie für 4-Halogenarsenine keine entsprechende Reaktionsbereitschaft erwarten. In Übereinstimmung hiermit ist es bis jetzt nicht gelungen, bei der Umsetzung z.B. mit Na-methylat bzw. Ammoniak/Natriumamid definierte Reaktionsprodukte einer nucleophilen aromatischen Substitution zu isolieren. Versuche zur Metallierung von 6 sind im Gange.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 G. Märkl, H. Hauptmann u. J. Advena, *Angew.Chem.* 84,440 (1972);
- 2 G. Märkl, J. Advena u. H. Hauptmann, *Tetrahedron Letters*, im Druck;
- 3 G. Märkl und H. Hauptmann, *Angew.Chem.* 84,438 (1972);
- 4 Dissertation J. Advena, Univ.Würzburg, 1973;
- 5 Dissertation H. Hauptmann, Univ.Würzburg, 1970;
- 6 H.L. Hase, A. Schweig, H. Hahn u. J. Radloff, *Tetrahedron* 29,475 (1973);
- 7 *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961; Pyridine and Its Derivatives, Band 2, S. 345-359;