

4-ARSABENZOESÄUREÄTHYLESTER

G. Märkl, H. Kellerer und F. Kneidl

Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 9 May 1975; received in UK for publication 5 June 1975)

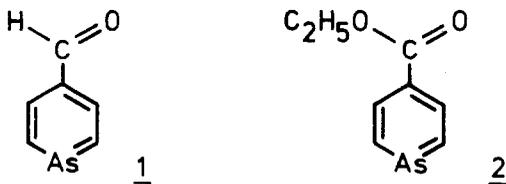
Die Synthese von Phospha- und Arsabenzolen des 3-bindigen Phosphors bzw. Arsens, Koord.zahl 2 mit funktionellen Gruppen am Ring ist - da "klassische aromatische" Substitutionsreaktionen an diesen heteroaromatischen Systemen bislang nicht bekannt sind - nur aus entsprechend substituierten, nichtaromatischen Vorstufen möglich.

Durch die intramolekulare Einschlebung von arsoylsubstituierten Chlorcarbenen in den Arsolring werden 2-Chlorarsabenzole [1], durch die Thermolyse der Phenylchlorcarbenaddukte an 1-tert. Butylarsole 3-Chlorarsabenzole [2] zugänglich.

Aus 1,4-Dihydrostannabenzolen gelingt über den Sn/As-Austausch die Darstellung von 4-Alkoxyarsabenzolen [3] und des Arsabenzol-4-carbaldehyds 1 [4].

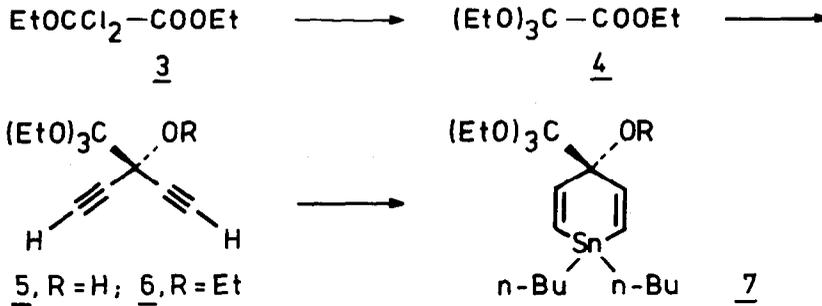
Die Carbalkoxygruppe konnte bis jetzt nur im 2-Phenylphosphanaphthalin durch indirekte Substitution zum Phosphanaphthalin-4-carbonsäureäthylester nach dem Additions-Eliminationsprinzip [5] eingeführt werden.

Wir berichten hier über die erstmalige Darstellung eines Arsabenzoesäureesters, dem 4-Carbäthoxy-arsabenzol 2 aus einem carbäthoxy-substituierten 1,4-Dihydrostannabenzol.



Das aus Äthyl-dichlor-äthoxyacetat 3 (Umsetzung von Äthyloxalat mit PCl_5 [6]) dargestellte Äthyltriäthoxyacetat 4 [6,7] [Sdp. $70-74^\circ\text{C}/4$ Torr; Ausb. 75-80%; ν_{CO} 1750 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3), δ (ppm); $-\text{COOC}_2\text{H}_5$: 1.36 (q, 2H); 4.30 (t, 3H); $-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$: 1.25 (q, 6H); 3.64 (t, 9H)] reagiert mit Äthynylmagnesiumbromid in THF zum triäthoxymethylsubstituierten Carbinol 5, das unmittelbar als Rohprodukt phasentransferkatalysiert [8] zum 3-Triäthoxymethyl-3-äthoxy-penta-1,4-dien 6 veräthert wird:

6, Ausb. 42%; farblose Kristalle (aus wssrg. Äthanol), Schmp. $41.5-42.0^\circ\text{C}$;
IR-Spektrum (KBr), ν (cm^{-1}); $\equiv\text{CH}$: 3260, 3330; $\text{C}\equiv\text{C}$: 2130; $\text{C}-\text{O}-\text{C}$: 1030-1200;
 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3), δ (ppm); $-\text{CH}_3$: 1.30 (t, 12H); $-\text{OCH}_2-$: 3.90 (verbreitertes q, 8H); $\equiv\text{CH}$: 2.64 (s, 2H);



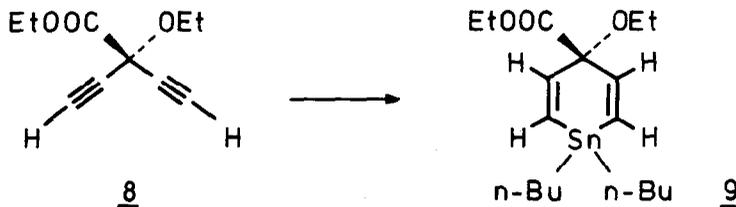
Das Pentadiin 6 reagiert in siedendem THF in Gegenwart von Azoisobuttersäuredinitril stürmisch mit Di-n-butyl-zinndihydrid zum Dihydrostannabenzol 7.

7, schwach gelbes Öl (Destillation bei 0.01 Torr im Kugelrohr), Ausb. 56-60%; MS (Varian MAT CH4, 70eV): M=490 (^{120}Sn), M^+ ist nur bei großer Verstärkung sichtbar; $[\text{M-C}_4\text{H}_9]^+$, m/e 433 (36%); $[433\text{-EtOH}]^+$, 387 (18); $[387\text{-C}_2\text{H}_4]^+$, 359 (19); $[\text{M-OEt}]^+$, 445 (4), $[455\text{-EtOH}]^+$, 399 (4); $[399\text{-C}_4\text{H}_8]$, 343 (43); $[\text{C}(\text{OEt})_3]^+$, 147 (100%);

Für die Synthese des Arsabenzoesäureäthylesters 2 erwies es sich als zweckmäßig den Orthoester 6 zunächst zum einfachen Ester 8 zu hydrolysieren (H^+ -Ionenaustauscher in feuchtem Aceton);

8, Ausb. 64%; farblose Nadeln (aus Petroläther 50-70°), Schmp. 85-86.0°C;

IR-Spektrum (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: $\equiv\text{CH}$: 3270; $\text{C}\equiv\text{C}$: 2130; $\text{C}=\text{O}$: 1760; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3) δ (ppm): $-\text{CH}_2-$ (Ester): 4.39 (q, 2H); $-\text{CH}_2-$ (Äther): 3.83 (q, 2H); CH_3 : 1.22-1.34 (2t, 6H); $\equiv\text{CH}$: 2.70 (s, 2H);



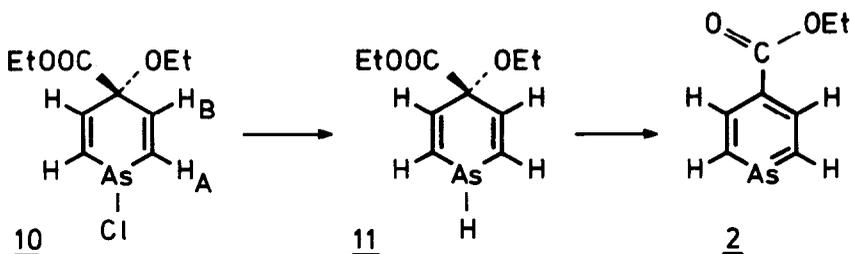
8 reagiert analog 6 mit Di-n-butylzinndihydrid zum Dihydrostannabenzol 9.

9, schwach gelbes Öl (Destillation bei 0.01 Torr im Kugelrohr); Ausb. 39%;

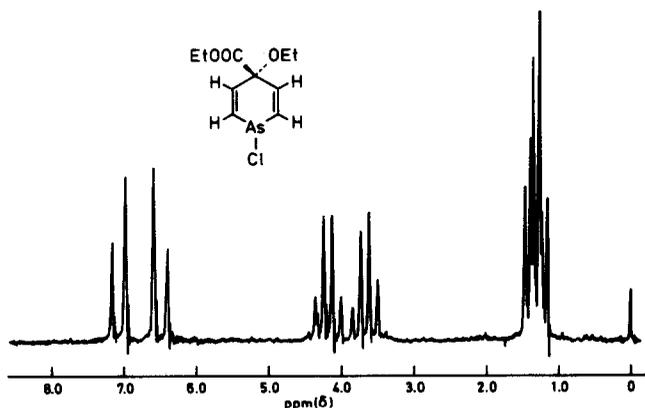
IR-Spektrum (kap. Schicht), $\nu(\text{cm}^{-1})$: $\text{C}=\text{O}$: 1735, 1750; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$, δ (ppm): $-\text{CH}_2-$ (Ester): 4.11 (q, 2H); $-\text{CH}_2-$ (Äther): 3.45 (q, 2H); CH_3 , n-Bu: 0.8-1.6 (m, 24H); Vinyl-H: 6.45 (s, \approx 3H); H/Sn $^{117}, ^{119}$ -Kopplungen bei 5.6-7.6 (\approx 1H).

MS (70eV): M=416 (^{120}Sn), M^+ nur bei großer Verstärkung sichtbar; $[\text{M-C}_4\text{H}_9]^+$, m/e 359 (100%); $[359\text{-CH}_3\text{CHO}]$, 315 (5);

Die Austauschreaktion von 9 mit AsCl_3 zum 1-Chlor-1-arsa-4-äthoxy-4-carbäthoxycyclohexa-2.5-dien 10 gelingt in siedendem THF, Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel/Benzol unter Reinststickstoff.



10, schwach gelbes Öl, das in der Kälte kristallin erstarrt; Ausb.58%;
IR-Spektrum (kap.Schicht), $\nu(\text{cm}^{-1})$:C=O:1720; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$, $\delta(\text{ppm})$: $-\text{COOC}_2\text{H}_5$:
 4.18 (q,2H), 1.33 (t,3H); $-\text{OC}_2\text{H}_5$:3.67 (q,2H), 1.25 (t,3H); Vinyl-H:AB-Spek-
 trum, δ_A 7.1; δ_B 6.5, J_{AB} 11Hz; (ν_1 383Hz, ν_2 394; ν_3 418, ν_4 429, $\delta_A - \delta_B =$
 32.5Hz); (siehe Abb.1).

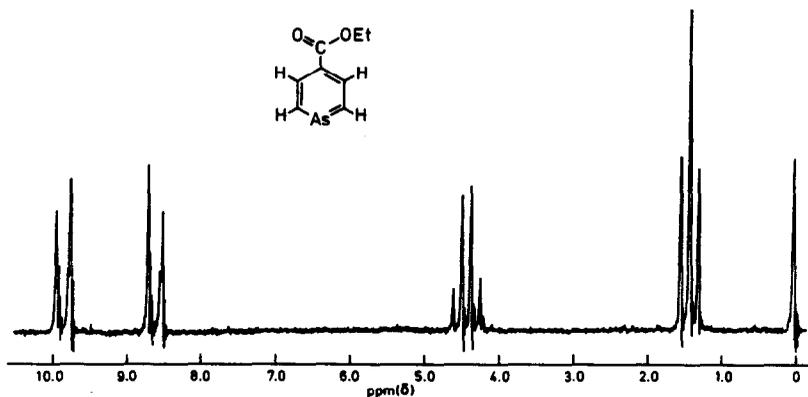


Die Reduktion des Chlorarsins 10 mit Triphenylzinnhydrid in Diäthyläther ge-
 lingt bereits bei 0°C , das erwartete 1,4-Dihydroarsabenzol 11 ist nicht nach-
 weisbar, es unterliegt einer spontanen 1,4-Eliminierung von Äthanol zum Arsa-
 benzoessäureäthylester 2, der sich im Hochvakuum (Kugelrohrdestille, Reinst-
 stickstoff) destillativ vom Triphenylzinnchlorid abtrennen läßt;

2, schwach gelbes Öl, das den fruchtartigen Geruch des Benzoessäureäthylesters
 besitzt!

IR-Spektrum (kap.Schicht), $\nu(\text{cm}^{-1})$:C=O:1714,1725, Oberton 3420; C-O:1260;
 $=\text{CH}$:3040, 3070, 3100; ν_{Ring} :1370, 1450, 1480, 1570;

Das IR-Spektrum besitzt weitgehende Identität mit den IR-Spektren des Benzoee-
 säure- und des Isonicotinsäureäthylesters ($\nu_{\text{C=O}}$ 1724 bzw. 1730, 1742).



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3), δ (ppm): $-\text{CH}_3$: 1.40 (t, 3H); $-\text{OCH}_2-$: 4.45 (q, 2H); J_{HH} 7Hz; Ring-H, A_2X_2 -Spektrum: H_B 8.61; H_A 9.86 (siehe Abb.2).

Der Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des Isonicotinsäureäthylesters (H_B 7.82; H_A 8.80) zeigt eine beträchtliche Tieffeldverschiebung der Ringprotonen des Äthylarsabenzos, die neben Ringstromeffekten auf Anisotropieeffekte des Heteroatoms zurückzuführen ist.

MS (Varian MAT CH_4): M^+ , 212 (7%); $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 184 (6) (McLafferty); $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 167 (15); $[\text{M}-\text{COOEt}]^+$, 139 (7); $[\text{C}_3\text{H}_2\text{COOH}]^+$, 83 (100);

Das Massenspektrum zeigt das für arom. Carbonsäureester, hier für den Benzoesäureäthylester, charakteristische Fragmentierungsschema.

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 286 nm (ϵ 15.800); 221 nm (13.500); 197 nm (22.100); zum Vergleich: Arsabenzol (Äthanol): λ_{max} 268 nm (11.000); 219 nm (15.000); Arsabenzol-4-carbaldehyd (Äthanol): λ_{max} 300 nm (16.200); 229 nm (10.900);

Die Chemie des Arsabenzoesäureäthylesters und der zugrundeliegenden Carbonsäure ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, H. Hauptmann u. J. Advena, *Angew.Chem.* **84**, 440 (1972);
- [2] G. Märkl u. J. Advena, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 203;
- [3] G. Märkl u. F. Kneidl, *Angew.Chem.* **86**, 745 (1974);
- [4] G. Märkl u. F. Kneidl, *Angew.Chem.* **86**, 746 (1974);
- [5] G. Märkl u. K.H. Heier, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4501;
- [6] R. Anschütz, *Liebigs Ann.Chem.* **254**, 1 (1889);
- [7] R.G. Jones, *J.Amer.Chem.Soc.* **73**, 5168 (1951);
- [8] A. Merz, *Angew.Chem.* **85**, 868 (1973);