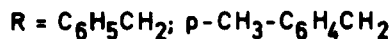
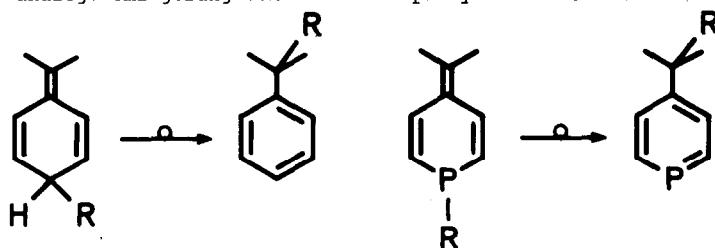


UMLAGERUNG UND DIMERISIERUNG VON 1-R-1-ARSA-4-METHYLEN-CYCLO-
HEXADIENEN-2.5 ZU ARSABENZOLEN

Von Gottfried Märkl und Jang B. Rampal
Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 13 May 1977; received in UK for publication 9 June 1977)

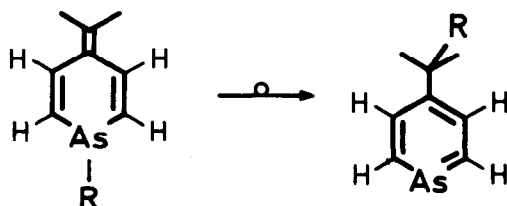
Vor einigen Jahren berichteten wir über eine der von W.v.Auwers entdeckten "Semibenzol-Benzol-Umlagerung" [1] analoge Umlagerung von 1-R-1-Phosphacyclohexadienen-2.5 zu Phosphabenzolen [2]:



Für beide Umlagerungen konnte ein intermolekularer, radikalischer Mechanismus [3,4] bewiesen werden, der wahrscheinlich über Radikalketten verläuft.

Voraussetzung für diese Umlagerungen sind gute radikalische Abgangsgruppen am sp^3C -Atom bzw. am 3-bindigen Phosphor, bei den von uns untersuchten 4-Diphenylmetylen-1-R-1-phospha-2.6-diarylphosphacyclohexadienen-2.5 waren es die Reste $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-}$, $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}$, die bei 250°C glatt der thermischen 1.5-Verschiebung zu den Phosphabenzolen unterliegen.

In den hier beschriebenen Versuchen wird die thermische Umlagerungsfähigkeit der auf verschiedenen Wegen zugänglichen 1-R-4-Methylen-arsacyclohexadiene-2.5 zu den Arsabenzolen und deren Abhängigkeit vom Rest R untersucht:



Entsprechend dem beobachteten ambidenten Verhalten des 4-Hydroxyarsabenzols [5] führt dessen Umsetzung mit Benzylbromid in siedendem Aceton in Gegenwart von K_2CO_3 ausschließlich zum 1-Benzyl-1-arsacyclohexadien-2.5-on-5 1:

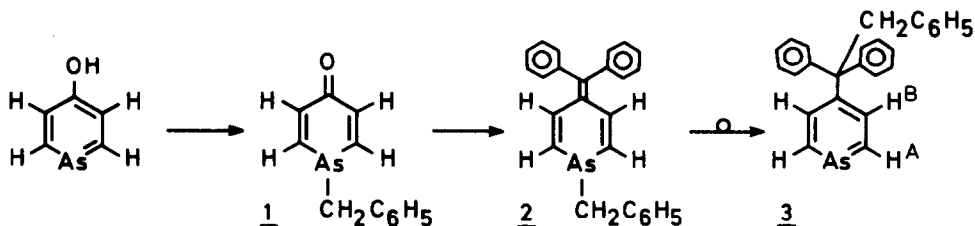
1, gelbes Öl, Sdp. 140°C/0.01 Torr, Ausb. 60%

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); Ring-H: AA'BB'-Spektrum, 4 Hauptsignale H_A = 7.46, 7.66 ppm; H_B = 6.63, 6.83 ppm [6] J_{AB} = 12 Hz; -CH₂-: 3.20 ppm (s);

IR-Spektrum (Film): ν_{C=O} = 1620 cm⁻¹;

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} = 324 nm (ε = 3.500); 226 nm (10.200)

MS: M⁺ = 246 (rel.Int.90%); [M-C₇H₆]⁺ = 156 (26%); C₇H₇⁺ = 91 (100%)



Durch Zusammenschmelzen von 1 mit Diphenylketen bei 135-140°C (Rkt.zeit 40 min) wird das 4-Diphenylmethylenderivat 2 erhalten, das beim Erhitzen auf 150°C (40 min) die erwartete Semibenzol-Benzol-Umlagerung unter 1.5-Benzylverschiebung zum Arsabenzol 3 eingeht.

2, schwach gelbe Kristalle, Ausb.59%;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); Ring-H: AA'BB'-Spektrum [6], H_A = 6.76 ppm, die 2. Hauptbande liegt im Bereich von Phenyl-H: 6.87-7.23 ppm (m, 16 H); H_B = 6.03; 6.25 ppm, J_{AB} = 13 Hz; -CH₂-: 2.87 ppm (s);

3, gelbe Kristalle, Schmp. 151°C, Ausb. 50%;

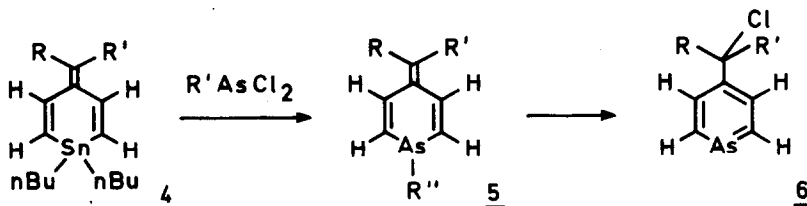
¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); Ring-H: AA'BB'-Spektrum [6]; H_A = 9.40; 9.60 ppm; H_B = 7.68; 7.88 ppm; J_{AB} = 12 Hz; Phenyl-H: 6.40-7.20 ppm (m, 15 H); -CH₂-: 3.90 ppm (s);

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} = 282 nm (ε = 7.500)

MS; M⁺ = 396 (rel.Int.9%); [M-C₆H₄]⁺ = 320 (14%); [M-C₇H₇]⁺ = 305 (100%); [M-AsC₅H₄]⁺ = 167 (12%);

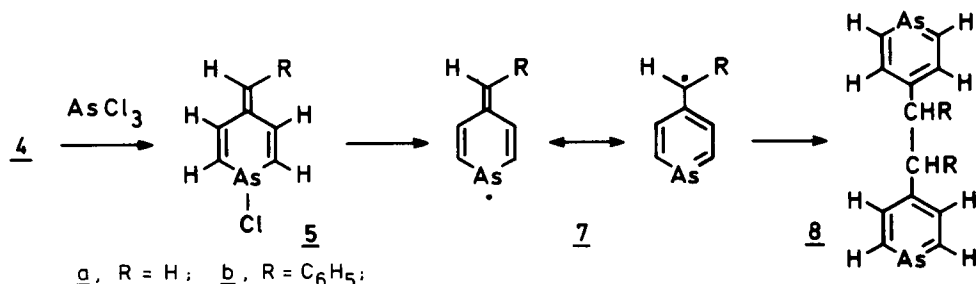
Die generellen strukturellen Voraussetzungen dieser aromatisierenden Umlagerung werden z. Zt. untersucht.

Die von uns beschriebenen 4-Methylen-1.1-di-n-butyl-1-stannacyclohexadiene-2.5 4 [7] sind potentielle Vorstufen für eine allgemeine Synthese von 4-Methylen-1-R-1-arsa-cyclohexadienen-2.5 5:



Im Gegensatz zum 1.1-Di-n-butyl-1-stanna-cyclohexadien-2.5-on-4, das dem Sn/As-Austausch mit AsCl₃, AsJ₃ nicht zugänglich ist [7], reagiert 4 mit AsCl₃ in siedendem THF (Rkt.zeit 4 h). Lagern die zu erwartenden 1-Chlor-1-arsa-4-methylen-cyclohexadiene-2.5 5, R''=Cl unter 1.5-Halogenverschiebung zu den Arsabenzolen 6 um?

Erhitzt man das rohe Reaktionsgemisch der Umsetzung von 4-Methylen-1-stannacyclohexadien-2.5 4a [7] mit AsCl_3 nach dem Abziehen des Lösungsmittels 30 min auf $160\text{--}165^\circ\text{C}$, dann liefert die destillative Aufarbeitung neben $n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ (Sdp. $110/0.01$ Torr) bei $178\text{--}180^\circ\text{C}/0.01$ Torr das dimere Arsabenzol 8a, Ausb. 46%.



Das 4-Benzylen-stannacyclohexadien 4b verhält sich analog 4a. Bei der zur Umsetzung von 4a analogen Reaktionsführung liefert die destillative Aufarbeitung bei einer Badtemp. von $200\text{--}210^\circ\text{C}/0.01$ Torr 8b als farblos sublimierendes krist. Produkt (Ausb. 32%), Schmp. $250\text{--}255^\circ\text{C}$ (Zers.).

8a, R=H; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); Ring-H: AA'BB'-Spektrum [6] $H_A = 9.61, 9.80$ ppm; $H_B = 7.66, 7.85$ ppm, $J_{AB} = 11$ Hz; $-\text{CH}_2-$: 2.97 ppm (s, 4 H);

UV-Spektrum (Äthanol); $\lambda_{\text{max}} = 258$ nm;

MS; $M^+ = 306$ (rel.Int.57%); $M/2^+$ bzw. $[\text{AsC}_6\text{H}_6]^+$ (Arsatropyliumkation) = 153 (100%)

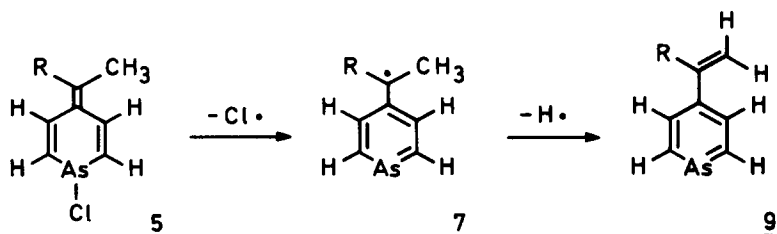
8b, R= C_6H_5 ; das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3) weist 8b als das zu erwartende Diastereomerenmisch (3:1) aus. Ring-H, Hauptprodukt: AA'BB'-Spektrum [6]; $H_A = 9.28, 9.48$ ppm; $H_B = 7.50, 7.70$ ppm; $J_{AB} = 12$ Hz; Nebenprodukt: $H_A = 9.35, 9.55$ ppm, $H_B = 7.61, 7.81$ ppm; $J_{AB} = 12$ Hz; Phenyl-H: 6.90–7.30 ppm (m, 10 H); $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}$: 4.78 ppm (s, 2 H);

UV-Spektrum (Äthanol); $\lambda_{\text{max}} = 282$ nm ($\epsilon = 18.500$);

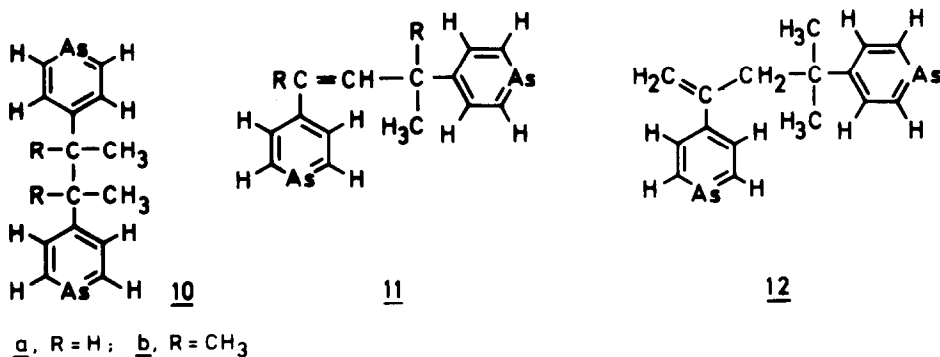
MS: $M^+ = 458$ (rel.Int.11%); $M/2^+ = 229$ (100%);

Bislang ist ein eindeutiger Nachweis der Chlorarsin-Zwischenstufen 5a,b und der Umlagerungsprodukte 6, R=H; R' $=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ nicht gelungen. Die Bildung der Dimeren 8 erfolgt wahrscheinlich nicht aus 6 sondern direkt aus 5 durch Chloreliminierung über das Arsabenzolradikal 7 als Zwischenstufe.

Die Verhältnisse werden komplexer, wenn die exo-Methylen-Gruppe in 5, R' $=\text{Cl}$ Substituenten trägt - im einfachsten Fall R u./bzw. R' $=\text{CH}_3$ - die eine Stabilisierung des hypothetischen Radikals 7 durch H-Eliminierung zu 9 erlauben, 5 also durch HCl-Abspaltung zu 9 aromatisieren kann:



Bei der Umsetzung von 4, R=H; R'=CH₃ mit AsCl₃ unter den oben angegebenen Bedingungen wird 4-Vinylarsabenzol 7, R=H (durch Wittig-Reaktion aus 4-Arsabenzaldehyd dargestellt [8] nicht in Spuren beobachtet. Man isoliert ein Reaktionsprodukt (Reaktionsprodukt (Sdp. 160°C/0.01 Torr, Ausb.20%), das ¹H-NMR- und massenspektrometrisch als Gemisch von 10a und 11a (etwa 40:60) identifiziert wird:

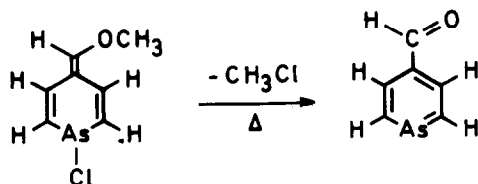


Das Dimere 10a entsteht analog 8 durch Radikalkombination von 7, R=H; 11a ist das Ergebnis einer radikalischen Addition von 7, R=H an 4-Vinylarsabenzol 9, R=H und nachfolgende H-Abspaltung.

¹H-NMR-Spektrum 10a, 11a (CDCl₃); Ring-H: AA'BB'-Spektren [6] H_A = 9.35; 9.57 ppm bzw. 9.63; 9.81 ppm; H_B = 7.77; 7.83 ppm bzw. 7.95; 8.01 ppm; J_{AB} = 11 Hz; Vinyl-H (11a): 6.50 ppm; CH₃ (10a): 1.50 ppm (d), J_{H/CH₃} = 7 Hz; CH₃ (11a): 1.28 ppm (d), J = 6 Hz; MS; 10a: M⁺ = 334 (rel.Int.63%); M/2⁺ = 167 (100%) 11a: M⁺ = 332 (66%); [M-CH₃]⁺ = 317 (6.6%).

In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis liefert die Umsetzung von 4, R=R'=CH₃ mit AsCl₃ ein Gemisch aus 10b, 11b und 12.

Die Umsetzung der Zinnverbindung 4, R=H; R'=OCH₃ mit AsCl₃ liefert unter analogen Reaktionsbedingungen durch die Eliminierung von Methylchlorid in 32proz. Ausb. Arsabenzaldehyd [9]:



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K.v.Auwers, Liebigs Ann.Chem.352,219(1907); Ber.dtsch.chem.Ges.55,2167(1922). [2] G.Märkl u. D.E.Fischer, Tetrahedron Letters 1972,4925. [3] C.W.Bird u. R.C.Cookson, J.Org.Chem.24,441(1959); M.S.Newman u. R.M.Layton, *ibid.*33,2338(1968); H.Hart u. J.D.DeVrieze, Tetrahedron Letters 1968, 4257; B.Miller u. Kwo-Hrong Lai, *ibid.*1971,1617; [4] G.Märkl u. D.E.Fischer, Tetrahedron Letters 1973,223. [5] G.Märkl, H.Baier u. S.Heinrich, Angew.Chem.87,743(1975). [6] Es werden jeweils nur die 4 Hauptbanden angegeben, die angegebenen Kopplungskonstanten beziehen sich auf diese. [7] G.Märkl u. J.B.Rampal, Tetrahedron Letters 1977, im Druck; [8] G.Märkl, J.B.Rampal u. V.Schöberl, in Vorbereitung. [9] G.Märkl u. F.Kneidl, Angew.Chem.86,746(1974).