

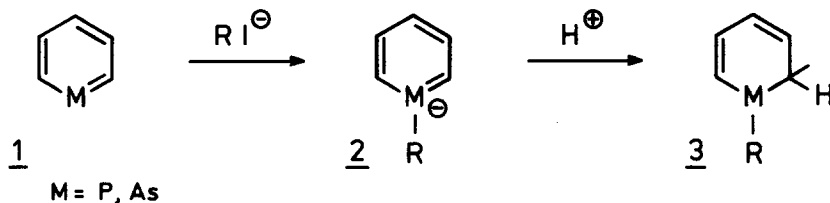
WITTIG-REAKTIONEN MIT ARSABENZALDEHYD ZU 4-VINYL-ARSABENZOLEN

Von G. Märkl, J.B. Rampal und V. Schöberl
Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 20 May 1977; received in UK for publication 13 June 1977)

In den Phospha- und Arsabenzolen 1 besitzen die Heteroatome Phosphor und Arsen ausgeprägten elektrophilen Charakter [1]. 2.4.6-Triaryl-substituierte Phosphabenzole reagieren mit Lithiumorganen RLi bzw. Grignard-Verbindungen $RMgX$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) unter nucleophilem Angriff am Heteroatom zu den tiefroten 1-R-1-Phosphabenzolanionen 2 [2], die sich als Tetrabutylammoniumsalze isolieren lassen [3].

Diese formalen " 8π -Systeme" werden zu den 1.2-Dihydrophosphabenzolen 3 hydrolysiert, mit Alkylierungsmitteln reagieren sie in Abhängigkeit vom Reagens und vom Solvens zu den 1.1-disubstituierten Phosphabenzolen (λ^5 -Phosphorinen) bzw. den 1.2-Dihydrophosphabenzolen [4]:



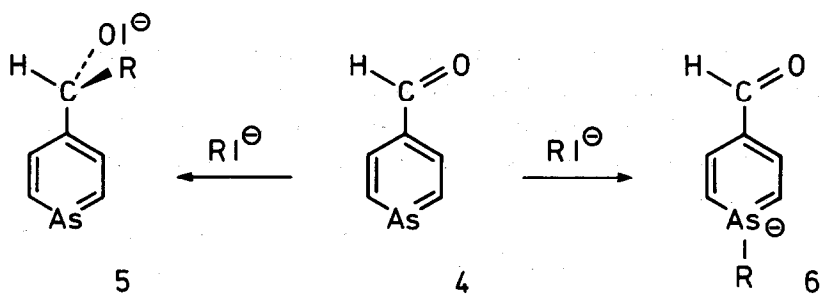
Die Elektrophilie gegenüber starken Nucleophilen wurde auch für 2.3.6-Triarylarsabenzole [5] wie für das 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin [6] bestätigt, A.J.Ashe [7] beschrieb kürzlich die analoge Umsetzung des unsubst. Arsenins mit Methylolithium.

Welchen Einfluß haben funktionelle Gruppen in den Arseninen und Phosphorinen auf die Elektrophilie der Heteroatome und umgekehrt? Von den von uns dargestellten Arsabenzolen mit funktionellen Gruppen im Ring, dem Arsaphenol [8], der Arsabenzoesäure und deren Ester [9] und dem Arsabenzaldehyd [10] lassen die Aldehyd- und die Carboxylgruppe in 4-Stellung ($-M, -I$) eine Erhöhung, die OH- bzw. OR-Gruppe ($+M, -I$) eine Verringerung der Elektrophilie des Heteroatoms erwarten.

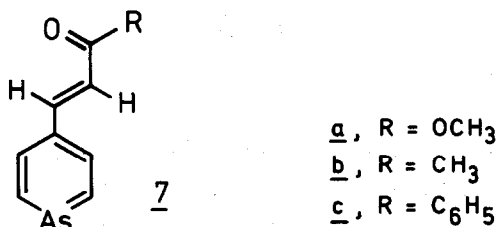
Über die Chemie des Arsaphenols - ein ambidenten System mit reaktiven Zentren am Arsen und an der phenolischen Hydroxylgruppe - wurde z.T. berichtet [11].

Untersuchungen zur Reaktivität des Arsabenzaldehyds wurden bislang nicht beschrieben.

Phosphorine und Arsenine sind aromatische Systeme - die spektroskopischen Daten des Arsabenzaldehyds [10] lassen erwarten, daß wir es mit einem in seiner Reaktivität dem Benzaldehyd und dem Pyridin-4-aldehyd vergleichbaren aromatischen Aldehyd zu tun haben. Bei der Bereitschaft des 3-bindigen Arsens, Koord. zahl 2 in den λ^3 -Arseninen C-Nucleophile zu den 1-R-Arsabenzolanionen zu addieren einerseits und dem elektronenziehenden Charakter der Aldehydgruppe andererseits muß für den Arsabenzaldehyd 4 jedoch mit einer Rivalität der Reaktivität dieser funktionellen Gruppen gegenüber Nucleophilen unter Bildung von 5 bzw. 6 gerechnet werden.



Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen und die Acylphosphinalkylene $(C_6H_5)_3P=CH-CO-R$ ($R=CH_3, C_6H_5$) als stabile, nur schwach basische Phosphinalkylene reagieren mit 4 zu den α, β -ungesättigten Ketonen 7, ein nucleophiler Angriff der Ylide am Arsen entsprechend 6 wird nicht beobachtet:



Die Phosphinalkylene werden mit dem Arsabenzaldehyd 30 h in siedendem abs. Tetrahydrofuran zur Umsetzung gebracht; die Abtrennung vom Triphenylphosphinoxid gelingt durch Chromatographie an SiO_2 /Benzol; sämtliche Umsetzungen müssen unter Reinststickstoff durchgeführt werden.

7a, $R=OC_2H_5$ (Arsazimtsäureäthylester), Schmp. 32-33°C, schwach gelbe Kristalle, Ausb. 60%.

MS (70eV, Atlas CH5); M^+ , 238 (100); $[M-OC_2H_5]^+$, 193 (69); $[M-CO_2C_2H_5]^+$, 165 (44);

$[C_5AsH_4]^+$, 139 (28).

1H -NMR ($CDCl_3$), Ring-H: AB-Spektrum, $H_A = 9.83$ (d); $H_B = 8.10$ (d), $J_{AB} = 13$ Hz; Vinyl-H: AB-Spektrum, $H_C = 7.70$ (d); $H_D = 6.60$ (d), $J_{CD} = 16$ Hz; CH_3 : 1.33 (t); $-OCH_2-$: 4.30 (q), $J_{H/H} = 7$ Hz;

UV (Äthanol); $\lambda_{max} = 320$ nm ($\epsilon = 29.000$); 224 nm (15.300);

IR ($CHCl_3$); $\nu_{C=O} = 1700$ cm^{-1} ; $\nu_{C=C} = 1625$ cm^{-1} ;

7b, R=CH₃ (Arsabenzalacetone), Schmp. 47-49°C, Sdp. 65-70°C/0.01 Torr, Ausb. 51%.

MS; M⁺, 208 (100); [M-H]⁺, 207 (81); [M-CH₃]⁺, 193 (37); [M-COCH₃]⁺, 165 (42);

¹H-NMR (CDCl₃), Ring-H: AB-Spektrum, H_A = 9.76 (d); H_B = 8.06 (d), J_{AB} = 12 Hz; CH₃: 2.36 (s);

Vinyl-H: AB-Spektrum, H_C = 7.54 (d); H_D = 6.60 (d); J_{CD} = 18 Hz;

UV (Äthanol); λ_{max} = 335 nm (ε = 24.100); 235 nm (10.500);

IR (CHCl₃); ν_{C=O} = 1660 (ss), 1680 (m) cm⁻¹; ν_{C=C} = 1595, 1610, 1635 cm⁻¹;

7c, R=C₆H₅ (Arsabenzalacetophenon), Schmp. 89-91°C, Sdp. 180-190°C/0.01 Torr, gelbe Kristalle; Ausb. 17%;

MS; M⁺, 270 (100); [M-H]⁺, 269 (99); [M-COC₆H₅]⁺, 165 (39); [C₅AsH₄]⁺, 139 (25); [M-COC₆H₅]⁺, 165 (72); C₆H₅⁺, 77 (95);

¹H-NMR (CDCl₃); Arseninring-H: AB-Spektrum, H_A = 9.76 (d); H_B = 8.16 (d); J_{AB} = 12 Hz; Phenyl-H, Vinyl-H: 7.90-8.20, 2 H (m); 7.27-7.90, 5 H (m);

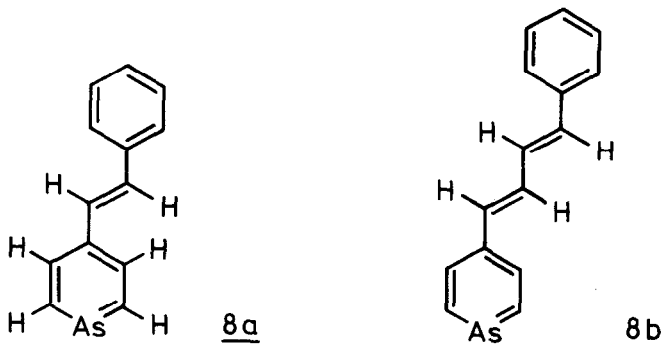
UV (Äthanol); λ_{max} = 350 nm (ε = 34.300); 248 nm (12.100);

IR (CHCl₃); ν_{C=O} = 1645, 1655 cm⁻¹; ν_{C=C} = 1590, 1630 cm⁻¹;

Die angegebenen spektroskopischen Daten von 7a-c entsprechen weitgehend denen der entsprechenden Phenylderivate.

Die Fragmentierungsschemata der Massenspektren sind praktisch identisch, in den UV-Spektren sind - wie bei allen Arseninen - die langwelligsten Absorptionsmaxima gegenüber den Phenylderivaten um 40-50 nm bathochrom verschoben.

Die Carbonylolefinierung des Arsabenzaldehyds mit den mesomeriestabilisierten, stark basischen phenylsubstituierten Phosphinalkylenen (C₆H₅)₃P=CH-(CH=CH)_n-C₆H₅ (n=0,1) gelingt ebenfalls noch unter Bildung der ω,ω'-Phenyl,arsaphenylpolyene 8. Die durch Umsetzung der entsprechenden Phosphoniumsalze mit Natriumhexamethyldisilazan bzw. n-BuLi in Äther dargestellten Ylide wurden mit dem Arsabenzaldehyd 4 jeweils 4 h bei R.T. und anschließend noch 2 h in siedendem Äther umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum durch Chromatographie an SiO₂/Benzol und anschließende Destillation im rotierenden Kugelrohr. Die bei diesen Umsetzungen zu beobachtende Bildung von Triphenylphosphin (20-30%) zwingt zu der Annahme, daß hier bereits das 3-bindige Arsen, K.zahl 2 in 4 mit der Aldehydgruppe konkurriert unter Bildung von 6, R = (C₆H₅)₃P-CH(CH=CH)_n-C₆H₅, dem sich ein noch nicht aufgeklärter Fragmentierungsprozess unter Abspaltung von Triphenylphosphin anschließt:



8a ("trans-Arsastilben"), Schmp. 79–80°C, gelbe Kristalle, Sdp. 125–130°C/0.01 Torr, Ausb. 47%;
 MS; M^+ , 242 (100%); $[M-C_6H_5]^+$, 165 (70);

^1H-NMR ($CDCl_3$); Arseninring-H: AB-Spektrum, $H_A = 9.70$ (d); $H_B = 8.10$ (d), $J_{AB} = 12$ Hz; Phenyl-H, Vinyl-H: 7.20–7.60 (m), 7 H;

UV (Äthanol); $\lambda_{max} = 356$ nm, sh ($\epsilon = 26.200$); 346 nm ($\epsilon = 30.100$); 245 nm ($\epsilon = 10.000$);

[trans-Stilben (Äthanol) zum Vergleich: $\lambda_{max} = 308$ nm ($\epsilon = 28.500$); 296 nm (29.000); 229 nm (16.400); 203 nm (24.000)].

IR ($CHCl_3$); $\nu_{C=C} = 1495, 1550, 1600, 1625$ cm^{-1} ;

8b (1-Arsaphenyl, 4-phenyl-trans, trans-butadien-1.3), Schmp. 120–122°C; gelbe Kristalle, Sdp. 130–140°C/0.01 Torr, Ausb. 41%;

MS (12eV, Atlas CH5): M^+ , 268 (100);

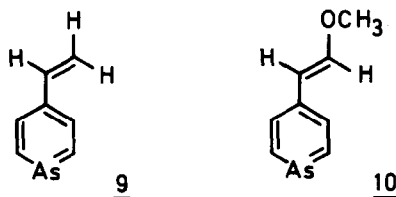
^1H-NMR ($CDCl_3$); Arseninring-H: AB-Spektrum, $H_A = 9.70$ (d); $H_B = 8.03$ (d), $J_{AB} = 12$ Hz; Phenyl-H, Vinyl-H: 6.56–7.30 (m), 9 H;

UV (Äthanol); $\lambda_{max} = 380$ nm, sh ($\epsilon = 44.500$); 365 nm (51.900); 270 nm (13.900);

[1.4-Diphenyl-trans, trans-butadien-1.2 (Äthanol) zum Vergleich: $\lambda_{max} = 348$ nm (40.000); 330 nm (60.000); 316 nm (48.500); 301 nm (30.000); 232 nm (13.200); 207 nm ($\epsilon = 18.600$)];

IR ($CHCl_3$), $\nu_{C=C} = 1540, 1600$ cm^{-1} ;

Bei der Umsetzung von 4 mit Triphenylphosphin-methylen und mit Triphenylphosphin-methoxymethylen setzt sich die "Basenreaktion" der Ylide durch. Die überwiegende Bildung von Triphenylphosphin läßt auf einen wie oben formulierten, durch 4 \rightarrow 6 eingeleiteten Redoxmechanismus unter Phosphineliminierung schließen. 4-Vinyl-arsenin ("Arsa-styrol") 9 und "ß-Methoxy-arsastyrol" 10 entstehen



nur noch in geringer Ausbeute, lassen sich aber an ihren charakteristischen ^1H-NMR -Spektren und massenspektroskopisch eindeutig charakterisieren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl, Phosphorus and Sulfur, 3, 77 (1977);
- [2] G.Märkl, A.Merz u. F.Lieb, Angew.Chem. 79, 59 (1967);
- [3] G.Märkl u. C.Martin, *ibid.* 86, 445 (1974);
- [4] G.Märkl u. A.Merz, Tetrahedron Letters 1968, 3611;
- [5] J.Advena, Dissertation, Universität Regensburg 1973;
- [6] G.Märkl u. K.H.Heier, Tetrahedron Letters 1974, 4501;
- [7] A.J.Ashe III, T.W.Smith, *ibid.* 1977, 407;
- [8] G.Märkl, H.Baier u. S.Heinrich, Angew. 87, 743 (1975);
- [9] G.Märkl, H.Kellerer u. F.Kneidl, Tetrahedron Letters 1975, 2411; 1976, 665;
- [10] G.Märkl u. F.Kneidl, Angew. 86, 746 (1974);
- [11] G.Märkl u. J.B. Rampal, Angew. 88, 728 (1976), Tetrahedron Letters, 1976, 4143.