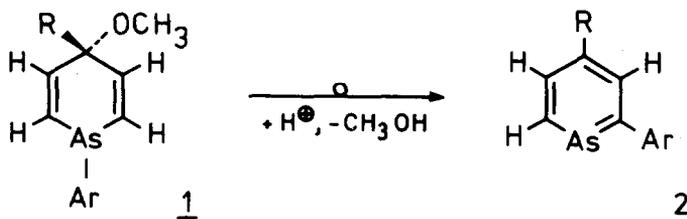


ARSACYCLOHEXADIENON - ARSAPHENOL - UMLAGERUNG
2-ARYL-4-ACETOXY-ARSENINE

G. Märkl und J.B. Rampal
Chemisches Institut der Universität Regensburg

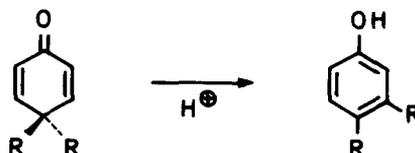
(Received in Germany 15 July 1977; received in UK for publication 5 August 1977)

Vor kurzem berichteten wir über das erste elementorganische Analogon der Cyclohexadienol/Benzol-Umlagerung, die Umlagerung von 1-Aryl-4-R-methoxy-arsacyclohexadienen 1 zu den 2-Aryl-4-R-arsabenzolen 2 [1]:

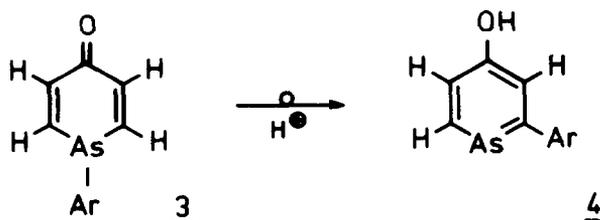


Nachdem sich damit die anionotrope Wanderungsfähigkeit der Arylsubstituenten in der Arsen-Aryl-Bindung erwiesen hatte, war es naheliegend, ebenfalls nach dem Arsabenzol-Analogon der Cyclohexadienon/Phenol-Umlagerung [2] zu suchen.

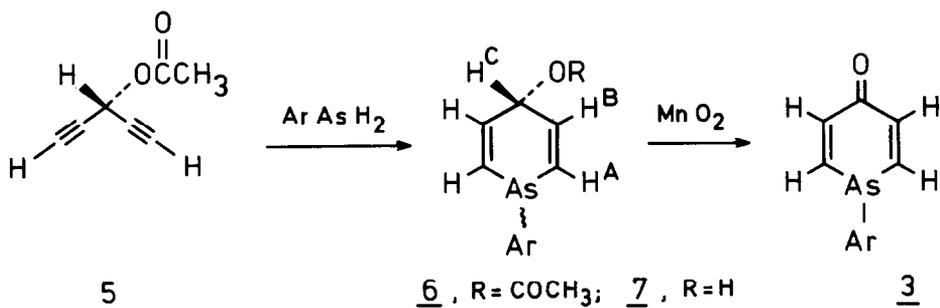
Die Cyclohexadienon/Phenol-Umlagerung wurde sowohl für R=Alkyl - insbesondere in der Steroidchemie [3] - und weniger häufig für R=Aryl [4] beschrieben, mechanistisch handelt es sich um konzertierte, intramolekulare, anionotrope 1.2-Verschiebungen:



Inzwischen ist es uns gelungen, die diesen Umlagerungen entsprechende Arsacyclohexadienon-Phenol-Umlagerung 3 → 4 zu verifizieren:



Der Zugang zu den als Ausgangspunkt der Umlagerung benötigten 1-Aryl-1-arsacyclohexadien-2.5-onen-4 3 gelingt auf nachstehendem Weg:



Durch die AIBN-katalysierte Cycloaddition von Arylarsinen an 3-Acetoxy-pentadiin-1.4 5 [5] in Methylcyclohexan (90 min bei 90°C) werden die 1-Aryl-3-acetoxy-1-arsacyclohexadiene 6 in guten Ausbeuten als cis/trans-Isomergemische erhalten. Die alkalische Hydrolyse von 6 (mit 2N wssrg. NaOH/Äthanol, 12 h bei Raumtemperatur) liefert die sekundären Alkohole 7. Der direkte Zugang zu den Carbinolen 7 durch die Cycloaddition von Arylarsinen an Pentadiin-3-ol war weder basenkatalysiert noch radikalisch möglich.

6a, Ar=C₆H₅, schwach gelbes Öl (Destillation im Kugelrohr bei 0.01 Torr/140° Luftbadtemp.), Ausb. 60%; ¹H-NMR (CCl₄); COCH₃: 1.96 (d), J ~ 1 Hz; 2.05 (s); Isomerenvhn. 36/64; H^C: 5.63 (m); H^A/H^B: 5.83-6.80 (m); Phenyl-H: 7.10-7.60 (m); IR (Film); ν_{CO}=1720 cm⁻¹; MS; M⁺, 276 (56%); [M-CH₂CO]⁺, 234 (63); [234-H₂O]⁺, 216 (100);

6b, Ar=p-CH₃-C₆H₄; schwach gelbes Öl (145°/0.01 Torr), Ausb. 56%; ¹H-NMR (CCl₄); COCH₃: 1.93 (d), J ~ 2 Hz; 2.00 (s), Isomerenvhn. 34/66; CH₃: 2.25 (s); H^C: 5.50-5.71 (m); H^A/H^B: 5.83-6.67 (m); Phenyl-H: 6.93-7.47 (m); IR (Film); ν_{CO}=1725 cm⁻¹; MS; M⁺, 290 (14%); [M-CH₂CO]⁺, 248 (11); [248-H₂O]⁺, 230 (100);

6c, Ar=p-Cl-C₆H₄, schwach gelbes Öl (145°/0.01 Torr); Ausb. 53%; ¹H-NMR (CCl₄); COCH₃: 1.97 (d), J ~ 2 Hz; 2.02 (s), Isomerenvhn. 40/60; H^C: 5.57 (m); H^A/H^B: 5.80-6.67 (m); Phenyl-H: 7.03-7.47 (m); IR (Film); ν_{CO}=1730 cm⁻¹; MS; M⁺, 310 (28%); [M-CH₂CO]⁺, 268 (46); [268-H₂O]⁺, 250 (90);

Die Arsacyclohexadien-2.5-ole-4 7 werden bei der Destillation im Hochvakuum (10⁻³ bis 10⁻⁴ Torr) z.T. zersetzt, aus diesem Grunde werden direkt die Rohprodukte weiter umgesetzt.

(7a, Ausb. 83%, ν_{OH} (Film)=3320 cm⁻¹ (breit); 7b, Ausb. 77%, ν_{OH}=3340 cm⁻¹ (breit); 7c, Ausb. 80%; ν_{OH}=3330 cm⁻¹ (breit)).

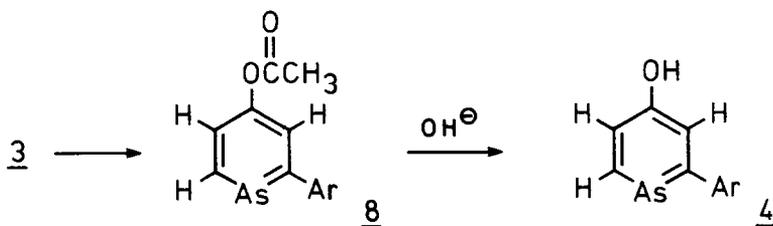
Die Cyclohexadienole 7 lassen sich ohne oxidativen Angriff am Arsen mit aktivem Mangandioxid (Fa. Merck) [6] (in Chloroform, 24 h bei Raumtemp.) glatt zu den 1-Aryl-1-arsacyclohexadien-2.5-onen-4 3 oxidieren. Gegenüber dieser einfachen Synthese von 3 kommt der direkten Cycloaddition von Arylarsinen an Pentadiin-1.4-on-3 [7] wegen dessen Schwerzugänglichkeit und Instabilität keine Bedeutung zu. Über die 5-Ringcycloadditionen von Phenylarsin an 1.5-dialkyl- und 1.5-diarylsubstituierte Pentadiene-1.4-one-3 wurde berichtet [8].

3a, Ar=C₆H₅, schwach gelbes Öl (135°/0.01 Torr), Ausb.58%; ¹H-NMR (CCl₄); H^A/H^B:AA'BB'-Spektrum, H^A:7.55 (d), H^B:6.71 (d); J_{AB}=12 Hz; Phenyl-H:7.33 (breites s); IR (Film); ν_{CO}=1630 cm⁻¹; UV (Äthanol), λ_{max}=222 nm (ε=15.200); 306 nm (6.600); MS; M⁺, 232 (92%); [M-CO]⁺, 204 (56); [204-C₂H₂]⁺, 178 (32); C₆H₅As⁺, 152 (100);

3b, Ar=p-CH₃-C₆H₄; schwach gelbes Öl (150°/0.01 Torr), Ausb.51%; ¹H-NMR (CCl₄); CH₃:2.30 (s); H^A/H^B:AA'BB'-Spektrum; H^A:7.53 (d); H^B:6.70 (d); J_{AB}=13 Hz; Phenyl-H:AB-Spektrum, 7.10 (d), 7.31 (d), J_{AB}=9 Hz; IR (Film); ν_{CO}=1630 cm⁻¹; UV (Äthanol); λ_{max}=227 nm (ε=15.600); 303 nm (5.800); MS; M⁺, 246 (100%); [M-CO]⁺, 218 (26); [218-C₂H₂]⁺, 192 (10); C₇H₇As⁺, 166 (16);

3c, Ar=p-Cl-C₆H₄, schwach gelbe Kristalle, Schmp.60°C (150°C/0.01 Torr); Ausb.54%; ¹H-NMR (CCl₄); H^A/H^B:AA'BB'-Spektrum, H^A:7.67 (d); H^B:6.80 (d), J_{AB}=12 Hz; Phenyl-H:7.30 (s); IR (Film); ν_{CO}=1630 cm⁻¹; UV (Äthanol); λ_{max}=229 nm (ε=21.000); 302 nm (6.900); MS; M⁺, 266 (100%); [M-CO]⁺, 238 (77); [238-C₂H₂]⁺, 212 (12); ClC₆H₄As⁺, 186 (52);

Von den verschiedenen Reaktionsbedingungen, die für die Dienon/Phenol-Umlagerung in der Literatur beschrieben sind [9] (konz. HCl, HBr; Eisessig/HCl; Trifluoracetanhydrid, wässrig. Schwefelsäure, Acetanhydrid/H₂SO₄) erweist sich die Umlagerung von 3 in Acetanhydrid in Gegenwart katalyt. Mengen konz. Schwefelsäure bei Raumtemp. als die präparativ brauchbarste Methode. Unter diesen Bedingungen wird die Umlagerung durch Acetylierung der Carbonylgruppe eingeleitet und führt direkt zu den 2-Aryl-4-acetoxy-arsabenzolen 8. Durch alkalische Verseifung werden aus 8 die 2-Aryl-4-hydroxyarsabenzole 4 erhalten, über die in anderem Zusammenhang berichtet wird.



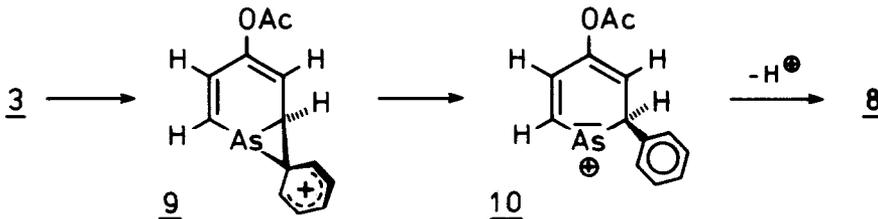
8a, farbloses Öl (145°/0.01 Torr), Ausb.50%; ¹H-NMR (CCl₄); H^A/H^B:AB-Spektrum; H^A:9.68 (d), J_{AB}=11 Hz; H^B, Phenyl-H:7.23-7.63 (m); H^{B'}=7.63 (s); COCH₃:2.23 (s); IR (Film), ν_{CO}=1755 cm⁻¹; UV (Äthanol); λ_{max}=257 nm (ε=25.100); 300 nm (8.200); MS; M⁺, 274 (19%); [M-CH₂CO]⁺, 232 (100); [232-H₂O]⁺, 214 (48%);

8b, farbloses Öl (160°/0.01 Torr), nach der Destillation kristallisiert 8b, Schmp.59°C; Ausb. 53%; ¹H-NMR (CDCl₃); H^A/H^B:AB-Spektrum; H^A:9.70 (d), J_{AB}=11 Hz; H^B:7.57 (d); Phenyl-H:AB-Spektrum; 7.18 (d), 7.50 (d), J_{AB}=8 Hz; H^{B'}:7.66 (s); COCH₃:2.26 (s); IR (Film); ν_{CO}=1755 cm⁻¹; UV (Äthanol); λ_{max}=260 nm (ε=23.800); 304 (8.000); MS; M⁺, 288 (17%); [M-CH₂CO]⁺, 246 (100); [246-·OH]⁺, 229 (24);

8c, farblose Kristalle, Schmp.94°C; Ausb.43%; ¹H-NMR (CCl₄); H^A/H^B:AB-Spektrum; H^A:9.67 (d); H^B:7.60 (d); H^{B'}:7.67 (s); Phenyl-H:7.20-7.60 (m); COCH₃:2.26 (s); IR (Film); ν_{CO}=1755 cm⁻¹; UV (Äthanol); λ_{max}=260 nm (ε=30.000); 303 nm (10.000);

Für die Stereochemie der Umlagerung ist - identisch mit der Dienon/Phenol-Umlagerung - eine suprafaciale [1.2]-sigmatrope Verschiebung anzunehmen, dem sp^3 -C-Atom in den Cyclohexadienonen steht das pyramidale Arsen als "migration origin" gegenüber.

Mechanistische Untersuchungen dieser Umlagerung liegen bislang nicht vor, doch ist die Annahme wahrscheinlich, daß die As→C-Verschiebung der Arylsubstituenten über verbrückte Phenoniumionen 9 zu 10 verläuft, die Deprotonierung dieses σ -Komplexes liefert 4:



Eine "anchimeric assistance" der Arylsubstituenten wird auch durch den Befund nahegelegt, daß Alkylsubstituenten als "schwächere" Nachbargruppen der anionotropen 1.2-Verschiebung nicht unterliegen, sondern als kationische Abgangsgruppen austreten unter Bildung von 4-Hydroxyarsabenzol 11 [5].

Das aus dem 4-Hydroxyarsabenzol leicht zugängliche 1-Methyl-1-arsacyclohexadien-2.5-on-4 [10] geht sowohl in Ac_2O/H_2SO_4 (25°) als in siedendem Benzol/TosOH unter CH_3^+ -Eliminierung wieder in 11 über.

Diese Arsacyclohexadienon-Arsaphenol-Umlagerung "2.Art" wird insbesondere dann beobachtet, wenn es sich bei dem Substituenten R am Arsen um gute kationische Abgangsgruppen handelt. Das aus 11 dargestellte 1-Benzyl-1-arsacyclohexadien-2.5-on-4 [11] bildet unter den obigen Reaktionsbedingungen durch Abspaltung des Benzylkations ebenfalls wieder das Phenol 11 zurück.

Die Arsacyclohexadienon/Arsaphenol- wie die zuvor beschriebene Arsacyclohexadienol/Arsabenzol-Umlagerung sind die ersten heterocyclischen Beispiele der entsprechenden Aromatenumlagerungen. Vergleichbare Umlagerungen in der Pyridinreihe sind unseres Wissens nicht bekannt, über die Chemie der analogen Phosphacyclohexadienone und Phosphacyclohexadienole wird gesondert berichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl u. R.Liebl, Angew.Chem. im Druck; [2] A.L.Wilds u. C.Djerassi, J.Am.chem.Soc. 68, 1716(1946); [3] siehe z.B. "Molecular Rearrangements", Part 2, P.deMayo, Ed.Interscience, New York, N.Y.1964,1028 f; H.J.Shine, "Aromatic Rearrangements", Elsevier, Amsterdam, 1967, 55 f; B.S.Thyagarajan, "Mechanisms of Molecular Migrations", Vol.1, 247 ff; Ed.Interscience, New York, N.Y.1968; [4] R.T.Arnold u. J.S.Buckley jr., J.Am.chem.Soc. 71,1781(1949); [5] G.Märkl, H.Baier u. S.Heinrich, Angew.Chem. 87,743(1975); [6] J.Altenburrow, A.F.Cameron, J.H.Chapman, R.M.Evans, B.A.Hems, A.B.A.Jansen u. T.Walker, J.chem.Soc.1952,1094; [7] E.R.H.Jones, L.Skattebøl u. M.C.Whiting, J.chem.Soc.[London] 1956,4765; [8] G.Märkl u. H.Hauptmann, Tetrahedron 1976,2131; [9] siehe z.B. H.J.Shine u. C.E.Schoening, J.Org.Chem. 37,2899(1972); [10] G.Märkl u. J.B.Rampal, Tetrahedron Letters 1976,4143; [11] G.Märkl u. J.B.Rampal, ibidum 1977, im Druck.