

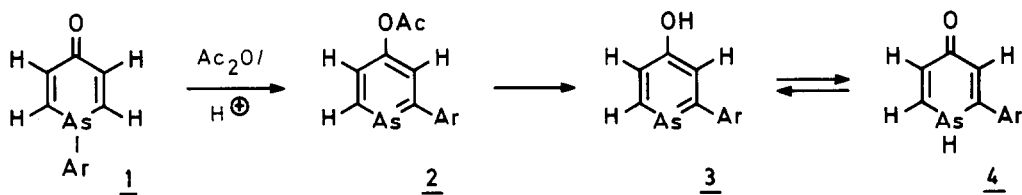
ARSACYCLOHEXADIENON → ARSAPHENOL-UMLAGERUNG II  
 2-ARYL-4-HYDROXYARSENINE - 2.6-DIARYL-4-HYDROXYARSENINE

Von G. Märkl und J. B. Rampal

Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 21 February 1978; received in UK for publication 9 March 1978)

Wir berichteten kürzlich über die Umlagerung der 1-Aryl-arsacyclohexadien-2.5-one-4 1 in Acetanhydrid/H<sup>+</sup> in die 2-Aryl-4-acetoxy-arsenine 2 [1]. Durch alkalische Verseifung der Acetate lassen sich hieraus die 2-Aryl-4-hydroxy-arsenine 3 erhalten, die neben dem 4-Hydroxyarsenin selbst [2] zu den ersten Vertretern der Arsaphenole gehören:



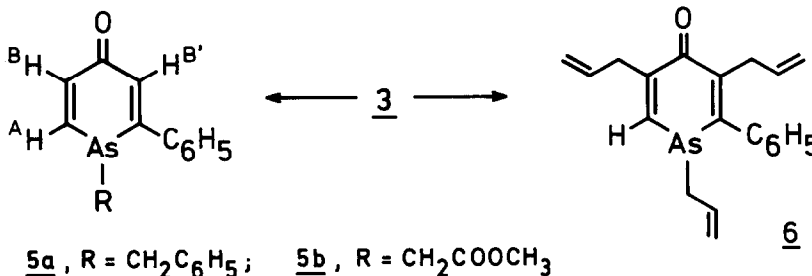
Während 2-Phenyl- und 2.6-Diphenyl-4-hydroxypyridin nachweisbar nur als Pyridone-4 vorliegen [3], lassen die spektroskopischen Daten von 3 - in Übereinstimmung mit dem 4-Hydroxyarsenin - nicht auf 1-H-Arsacyclohexadienon-Tautomere 4 schließen.

3, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Ausb. 46 % (bezogen auf Acetat), schwach gelbes, viskoses Öl, Sdp. (Mikrodestillation) 125-130 °C/O.01; IR (Film), ν (OH, assoz.) 3380 cm<sup>-1</sup> (ss, breit); (CHCl<sub>3</sub>), ν (OH, frei) 3600 cm<sup>-1</sup> (s, scharf); UV (Ethanol), λ<sub>max</sub> 262 nm (ε 15.800); 310 nm (7.000); zum Vergleich 2, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, λ<sub>max</sub> 257 nm (25.100); 300 (8.200); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), H<sup>A</sup> 9.53 (d), AB-Spektrum J<sub>AB</sub> 11 Hz; H<sup>B</sup>, H<sup>B'</sup>, Phenyl-H 7.20-7.55 (m); OH 7.00 (breites s); MS, M<sup>+</sup> 232 (100 %) [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> 214 (28 %); [M-As]<sup>+</sup> 157 (30 %);

3, Ar = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: Ausb. 51 %, viskoses Öl, Sdp. (Mikrodestillation) 145-150 °C/O.01; IR (CHCl<sub>3</sub>), ν (OH, frei) 3590 (s, scharf); UV (Ethanol), λ<sub>max</sub> 264 nm (ε 17.100); 330 (7.400); (2, Ar = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, λ<sub>max</sub> 260 nm (23.800); 304 (8.000)); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), H<sup>A</sup> 9.70 (d), H<sup>B</sup> 7.43 (d), J<sub>AB</sub> 11 Hz; H<sup>B'</sup> 7.50 (s); Phenyl-H, AB-Spektrum 423, 432, 442, 451 Hz; OH 5.63 (s); CH<sub>3</sub> 2.35 (s); MS, M<sup>+</sup> 246 (100 %); [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> 228 (28 %); [M-As]<sup>+</sup> 171 (30 %);

Die Arsenine wie auch die Phosphorine besitzen keinerlei nucleophile Reaktivität und sind durch starke Alkylierungsmittel am Heteroatom nicht alkylierbar. Die 4-Hydroxyarsenine reagieren hingegen bereits mit normalen Alkylierungsmitteln glatt, es sind ambidente Systeme, mit "weichen" Alkylierungsmitteln ist - in Übereinstimmung mit den Beobachtungen am 4-Hydroxyarsenin [4] - die Alkylierung am dreibindigen Arsen, K.Z.2 gegenüber der O-Alkylierung bevorzugt.

2-Phenyl-4-hydroxyarsenin (3, Ar= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) reagiert sowohl mit Benzylbromid als auch mit Bromessigsäuremethylester in siedendem Aceton in Gegenwart von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> glatt zu den 1-R-2-Phenyl-arsacyclohexadienonen 5.



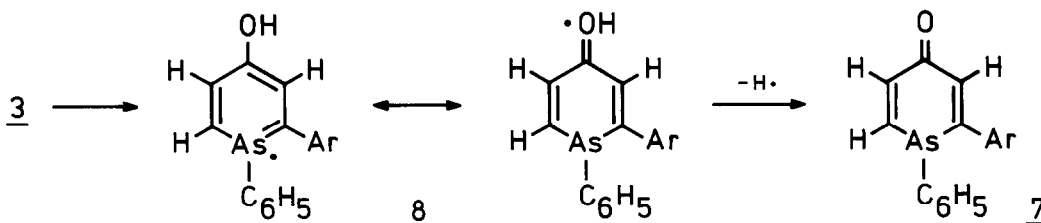
5a, Ausb. 47 %; Sdp. (Mikrodestillation) 170-180 °C/0.01, dickes, schwach gelbes Öl; IR (Film),  $\nu$  (C=O) 1620 cm<sup>-1</sup>; UV (Ethanol),  $\lambda_{\max}$  228 nm (13.900); 320 (7.900); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), H<sup>A</sup>, H<sup>B</sup>, H<sup>B'</sup>, Phenyl-H 6.80-7.75 (m); -CH<sub>2</sub>-, AB-Spektrum 167, 177, 185, 195 Hz; MS, M<sup>+</sup> 322 (36 %); [M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> 231 (9 %);

5b, Ausb. 51 %, Sdp. 167-170 °C/0.01; dickes gelbes Öl; IR (Film),  $\nu$  (C=O) 1620, 1725 cm<sup>-1</sup>; UV (Ethanol),  $\lambda_{\max}$  230 nm ( $\epsilon$  21.000); 306 (24.300); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), H<sup>A</sup> 7.60 (d), H<sup>B</sup> 6.70 (d), AB-Spektrum, J<sub>AB</sub> 12 Hz; H<sup>B'</sup> 6.70 (s); Phenyl-H 7.23-7.50 (m); -CH<sub>2</sub>-, AB-Spektrum 140, 151, 153, 164 Hz; OCH<sub>3</sub> 3.36 (s); MS, M<sup>+</sup> 304 (100 %); [M-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> 272 (71 %); [272-CO]<sup>+</sup> 244 (37 %);

Analog dem chemischen Verhalten des 4-Hydroxyarsenins reagieren auch die Arsaphenole 3 mit Allylbromid in einer Sequenz von Hetero-Cope-Umlagerungen [5] zum 1.3.5-Triallyl-arsacyclohexadienon 6.

6, Ausb. 44 %; Sdp. 150-160 °C/0.01, gelbes Öl; IR (Film),  $\nu$  (C=O) 1610 cm<sup>-1</sup>; UV (Ethanol),  $\lambda_{\max}$  220 nm (16.700); 314 (8.900); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), H<sup>A</sup>, Phenyl-H 7.20 (m); As-CH<sub>2</sub>-, AB-Spektrum 121, 133, 141, 153 Hz; -CH<sub>2</sub>-, 2.70-3.60 (m); Vinyl-H 4.50-6.20 (m); MS, M<sup>+</sup> 352 (11 %); [M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 311 (100 %); [311-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 270 (36 %);

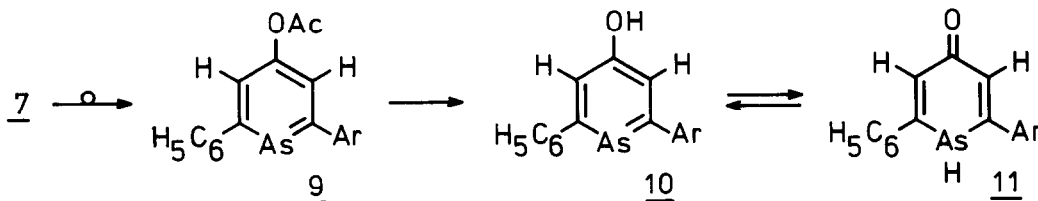
Über die radikalische Addition am 3-bindigen Phosphor K.Z.2 der  $\lambda^3$ -Phosphorine zu den  $\lambda^5$ -Phosphorinen wurde mehrfach berichtet [6]. Umsetzungen der  $\lambda^3$ -Arsenine mit radikalischen Reaktionspartnern zu  $\lambda^5$ -Arseninen sind - evtl. wegen der geringen Stabilität letzterer - bislang nicht beschrieben worden. Die Arsaphenole 3 lassen sich hingegen mit Diphenylquecksilber als Phenylradikalvorstufe unter energischen Bedingungen (210 °C, 150 min) zu den 1-Phenyl-2-aryl-arsacyclohexadienonen 7 arylieren:



Während die radikalische Arylierung der Arsenine mit  $\text{HgAr}_2$  wahrscheinlich daran scheitert, daß unter den Reaktionsbedingungen bereits die Rückspaltung der rad. Zwischenstufe erfolgt, kann sich 8 durch den Übergang in 7 stabilisieren.

7a, Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; Ausb. 47 %; Sdp. (Mikrodestillation) 175-180 °C/0.01, viskoses, hellgelbes Öl; IR ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$  (C=O) 1610  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Ethanol),  $\lambda_{\text{max}}$  223 nm ( $\epsilon$  19.400); 310 (13.600);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{H}^{\text{A}}$  7.60 (d),  $\text{H}^{\text{B}}$  6.90 (d), AB-Spektrum,  $J_{\text{AB}}$  12 Hz;  $\text{H}^{\text{C}}$  6.80 (s); MS;  $\text{M}^+$  308 (100 %);  $[\text{M-CO}]^+$  280 (22 %);

7b, Ar =  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ; Ausb. 52 %; Sdp. 170-175 °C/0.01; viskoses Öl; IR ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$  (C=O) 1615  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Ethanol),  $\lambda_{\text{max}}$  223 nm ( $\epsilon$  12.500); 313 (9.900);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{H}^{\text{A}}$  7.70 (d),  $\text{H}^{\text{B}}$  6.90 (d),  $J_{\text{AB}}$  14 Hz;  $\text{H}^{\text{C}}$  7.00 (s); Phenyl-H, Toly-H 7.10-7.50 (m);  $\text{CH}_3$  2.43 (s); MS,  $\text{M}^+$  322 (100 %);  $[\text{M-CO}]^+$  294 (10 %);



Die 1.2-Diaryl-arsacyclohexadienone 7 unterliegen in Acetanhydrid in Gegenwart kat. Mengen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 100 °C (Rkt.zeit 30 min) der Arsacyclohexadienon  $\rightarrow$  Arsaphenol-Umlagerung [1] zu den Acetaten der 2.6-Diaryl-4-hydroxyarsenine.

9a, Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; Ausb. 61 %, gelbe Kristalle, Schmp. 141 °C (aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther); IR ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$  (C=O) 1755  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Ethanol),  $\lambda_{\text{max}}$  237 nm ( $\epsilon$  17.000); 287 (35.000);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), Phenyl-H,  $\text{H}^{\text{B}}$  7.30-7.70 (m);  $\text{OCH}_3$  2.33 (s); MS;  $\text{M}^+$  350 (30 %);  $[\text{M-CH}_2\text{=C=O}]^+$  308 (100 %);  $[\text{308-H}_2\text{O}]^+$  290 (48 %);

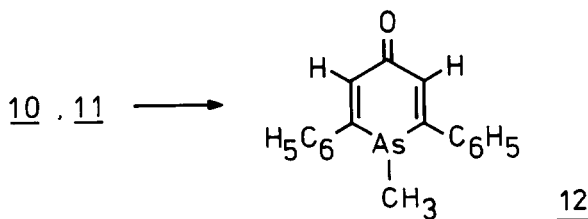
9b, Ar =  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ; Ausb. 56 %, gelbe Kristalle, Schmp. 153 °C; IR ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$  (C=O) 1750  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Ethanol), 237 nm ( $\epsilon$  20.800); 292 (40.000);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ), Phenyl-H, Toly-H,  $\text{H}^{\text{B}}$  7.16-7.70 (m);  $\text{OCH}_3$  2.33 (s);  $\text{CH}_3$  2.40 (s); MS,  $\text{M}^+$  364 (43 %);  $[\text{M-CH}_2\text{=C=O}]^+$  322 (100 %);  $[\text{322-H}_2\text{O}]^+$  309 (29 %);

Das Acetat 9a wird mit wssrg. äthanolischer NaOH verseift, aus dem benzolischen Extrakt der alkalischen Lösung erhält man in 64-proz. Ausb. ein farbloses kri-

stallines Produkt, Schmp. 212 °C (aus Benzol/Petrolether). Das Massenspektrum ( $M^+$  308 (85 %);  $[M-CO]^+$  280 (100 %)) zeigt eine von den Arsaphenolen 3 gänzlich abweichende Fragmentierung und läßt den Schluß zu, daß nicht 10, sondern das 1-H-2.6-Diphenylarsacyclohexadien-2.5-on-4 11, Ar= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> vorliegt.

Die übrigen spektroskopischen Daten von 10, 11 sprechen dafür, daß sich in Lösung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel noch näher zu untersuchende Gleichgewichte zwischen den Tautomeren 10  $\rightleftharpoons$  11 einstellen. Das IR-Spektrum in CHCl<sub>3</sub>-Lösung weist neben  $\nu(C=O)$  1600 cm<sup>-1</sup> nur eine schwache OH-Bande ( $\nu(OH)$ , frei, 3590 cm<sup>-1</sup>) auf. Im UV-Spektrum (Ethanol) treten die Abs.maxima beider Tautomerer nebeneinander auf,  $\lambda_{max}$  (11) 330 nm (sh, 9.900), (10) 288 nm (17.300); 236 nm (15.900).

Die spektroskopischen Daten für das Keto-Tautomere 11 lassen sich aus den Werten für das 1-Methyl-2.6-diphenyl-arsacyclohexadien-2.5-on-4 12 ableiten, das durch Alkylierung von 10, 11 mit Methyljodid in siedendem Aceton/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 40-proz. Ausbeute erhalten wird:



12, Schmp. 54-56 °C; IR (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu(C=O)$  1605 cm<sup>-1</sup>; UV (Ethanol),  $\lambda_{max}$  231 nm ( $\epsilon$  18.000); 300 (15.500); 333 (17.700); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), H<sup>B</sup> 7.03 (s); Phenyl-H 7.30-7.70 (m); CH<sub>3</sub> 1.03 (s); MS;  $M^+$  322 (100 %);  $[M-CO]^+$  294 (12 %);  $[M-C_6H_5C=CH]^+$  220 (55 %).

Die Tautomerie der 4-Hydroxyarsenine unterscheidet sich weitgehend von der der 4-Hydroxypyridine. Da nach A. Katritzky [7] die Tautomerengleichgewichte K sich aus der Differenz der Protonierungsgleichgewichte ( $pK = pK_{Oxo} - pK_{Hydroxy}$ ) der Oxo- bzw. Hydroxyform ergeben, ist für das Vorliegen der Hydroxyform im 4-Hydroxyarsenin und in 3 die geringe Basizität des Arsens in den  $\lambda^3$ -Arseninen verantwortlich. Das Auftreten der Ketoform 11 neben dem 2.6-Diphenyl-4-hydroxy-arsenin 10 kann mit der Zunahme der Basizität des Heteroatoms in 10 und der Stabilisierung der Dienstruktur in 11 gedeutet werden.

#### LITERATURVERZEICHNIS:

- [1] G. Märkl u. J. B. Rampal, Tetrahedron Letters 1977, 3449;
- [2] G. Märkl, H. Baier u. S. Heinrich, Angew. Chem. 87, 743 (1975);
- [3] E. Müller, R. Haller u. K. W. Merz, Chem. Ber. 99, 445 (1966);
- [4] G. Märkl u. J. B. Rampal, Tetrahedron Letters 1976, 4143;
- [5] G. Märkl u. J. B. Rampal, Angew. Chem. 88, 728 (1976);
- [6] G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Letters 1969, 1231;
- [7] A. Gordon, A. R. Katritzky u. S. K. Roy, J. Chem. Soc. (B) 1968, 556;