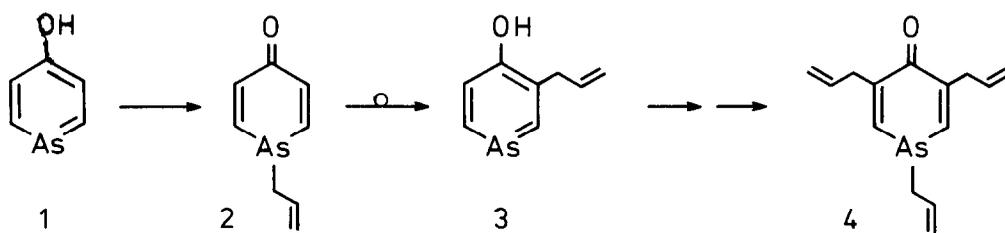


ARSEN → KOHLENSTOFF HETEROCOPE-UMLAGERUNGEN II
 UMLAGERUNG VON 1-PROPARGYL-1-ARSA-CYCLOHEXADIEN-4-ONEN
 ZU PYRANO- UND FURANO-ARSENINEN

Von G. Märkl und J. B. Rampal
 Institut für Chemie der Universität Regensburg

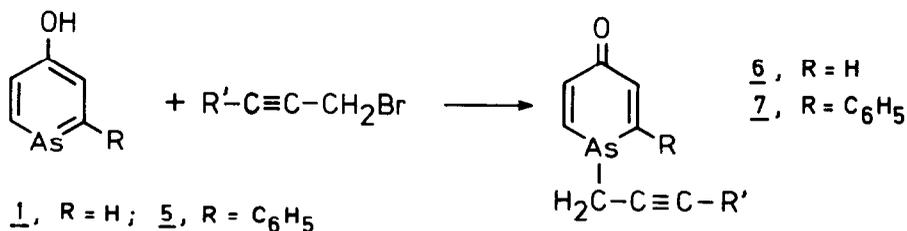
Wir berichteten kürzlich, daß bei der Umsetzung von Arsaphenol 1 mit Allylbromiden die 1.3.5-Triallyl-1-arsa-cyclohexadien-4-one 4 gebildet werden [1]. Es ließ sich zeigen, daß die Bildung von 4 nicht das Ergebnis einer Sequenz von o- und p-Claisen-Allyletherumlagerungen ist, vielmehr entstehen primär durch Alkylierung am Arsen [2] die 1-Allyl-1-arsa-cyclohexadien-4-one 2, die schnell der As → C-Heterocope-Umlagerung zum 3-Allyl-1-arsaphenol 3 unterliegen. Eine sich anschließende Alkylierungs- und Umlagerungssequenz führt zu 4:



Die Zwischenverbindung 2 läßt sich als primäres Reaktionsprodukt isolieren, sie lagert bereits bei 0 °C zum 3-Allyl-arsaphenol 3 um.

Die As → C-Heterocope-Umlagerung und die bekannte Claisen-Umlagerung der Propargyl-arylether zu Chromenen [3] ließ die Umsetzung der Arsaphenole mit Propargylhalogeniden interessant erscheinen.

Sowohl Arsaphenol 1 als auch 2-Phenyl-arsaphenol 5 reagieren mit Propargylbromid und in γ -Stellung substituierten Propargylbromiden in Aceton bei Raumtemp in Gegenwart von K_2CO_3 ausschließlich zu den 1-Propargyl-1-arsacyclohexadien-4-onen 6,7; Folgeprodukte einer sich anschließenden Heterocope-Umlagerung werden in keinem Fall beobachtet:



In Tab. 1 sind die Daten der Arsacyclohexadienone zusammengestellt.

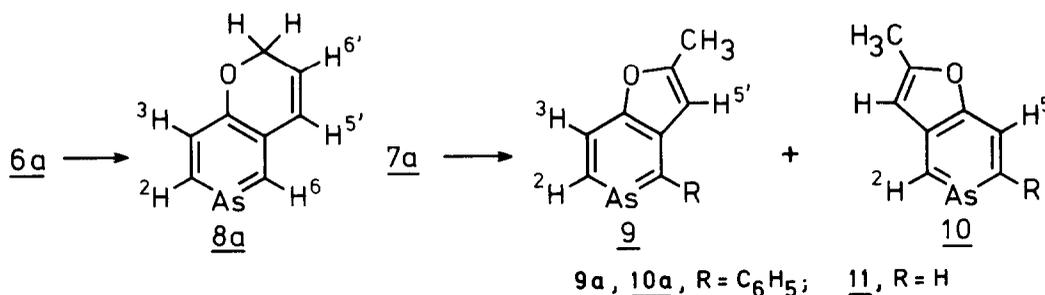
Tab. 1

Verb. <u>6,7</u>	R'	Ausb. [%]	$\nu(\text{C=O})$ [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) H^2 H^3 2)		H^5	CH_2	R'
<u>6a</u>	H	63	1630	7.65	6.85	-	2.65(d), J= 3 Hz	2.20(t)
<u>6b</u>	CH_3	70	1630	7.64	6.85	-	2.55(q), J= 3 Hz	1.70(t)
<u>6c</u>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	70	1630	7.78	6.95	-	2.65(s)	1.15(s)
<u>6d</u>	C_6H_5	77	1620	7.65	6.90	-	2.80(s)	
<u>7a</u>	H		1620	(nicht rein darstellbar)				
<u>7b</u>	CH_3	80	1625	7.68	6.98	6.95(s)	2.35(q), J= 2-3 Hz	1.60(t)
<u>7c</u>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	70	1625	7.70	7.03	7.00(s)	2.45(d), J= 5 Hz	1.15(s)
<u>7d</u>	C_6H_5	79	1620	7.90	7.05	7.05(s)	2.60(d), J= 5 Hz	

1) Mit Ausnahme von 6a, Schmp. 61°C , 6c, Schmp. 81°C und 6d, Schmp. 82°C , farblose, nicht destillierbare Öle;

2) H^2, H^3 : AB-Spektrum, bei 6 ist $\text{H}^2, \text{H}^3 = \text{H}^5, \text{H}^6$; $J_{\text{AB}} = 12-13$ Hz.

Die Arsen-Kohlenstoff-Heterocope-Umlagerung von 1-Propargyl-1-arsacyclohexadien-4-on 6a gelingt durch 30-min. Erhitzen in siedendem Benzol. Die Destillation bei $90-95^\circ\text{C}/0.01$ Torr im rotierenden Kugelrohr liefert ein farbloses Öl, bei dem es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um das α -Pyran 8a handelt. Das vom 2-Phenylarsaphenol sich ableitende Propargyl-derivat 7a lagert unter analogen Bedingungen in die isomeren Furanderivate 9a (83 % rel. Ausb.) und 10a (17 %) um.

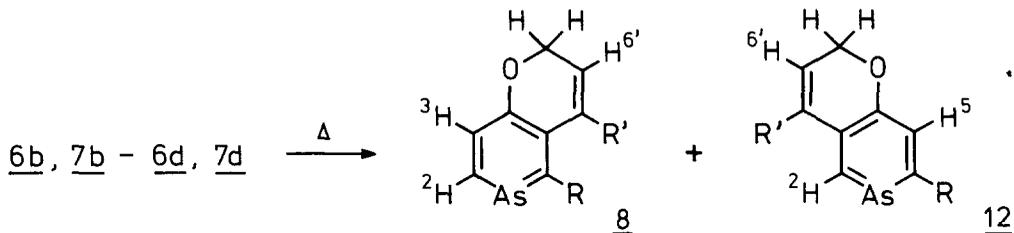


Die genaue $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigt, daß bei der Umlagerung von 6a neben 8a in etwa 9%iger Ausbeute auch das Furanderivat 11 entsteht.

Die Umlagerung der im Propargylrest substituierten 1-Arsacyclohexadien-4-one 6,7 erfordert in zunehmenden Maße höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten (6b,7b, sied. Benzol, 2h; 6c,7c, sied. Xylol, 60h; 6d,7d, sied. Toluol, 15-20h).

Aus 6b-6d entstehen ausschließlich die α -Pyran-derivate 8 (R=H), Hauptprodukt der Umlagerung von 7b-7d sind die α -Pyran-derivate 12, in denen - im Gegensatz zu 8, die als Nebenprodukte gebildet werden - die Substituenten

R und R' nicht benachbart zueinander stehen:



In keinem Fall wird - wie bei 6a und 7a - die Bildung von Furanderivaten beobachtet. In Tab. 2 sind die Daten der Arsenine 8, 9 und 12 zusammengestellt.

Tab. 2

Verb. R'	Ausb. [%] ¹⁾	Sdp. [°C] ²⁾ 0.01 Torr	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , TMS intern)					
			H ²	H ³ 3)	H ⁶	H ^{5'}	H ^{6'}	CH ₂
<u>8a</u>	50	90-95	9.50 (dd)	7.50 (d)	9.25 (d)	6.40 (d)	5.80 (m)	4.85 (m)
<u>9a</u>	43	150-155	9.30 (d)	8.00 (d)	-	6.46 (s)		CH ₃ : 2.40 (s)
<u>8</u>	R=H				H ⁶	H ^{6'}	CH ₂	R'
<u>8a</u> CH ₃	66	85-90	9.48 (dd)	7.55 (d)	9.00 (d)	5.55 (m)	4.65 (m)	1.98 (m)
<u>8c</u> C(CH ₃) ₃	71	135-140	9.45 (dd)	7.65 (d)	10.00 (d)	5.85 (t) J= 6 Hz	4.60 (d)	1.30 (s)
<u>8d</u> C ₆ H ₅	68	135-140	9.50 (dd)	7.70 (d)	9.40 (d)	5.87 (t) J= 4 Hz	4.85 (d)	
<u>12</u>	R=C ₆ H ₅		H ²	H ³	H ⁵	H ^{6'}	CH ₂	R'
<u>12e</u> CH ₃	63	Schmp. 45 °C	9.48 (s)	-	4)	5.65 (m)	4.75 (m)	2.05 (m)
<u>12f</u> C(CH ₃) ₃ (62/38)	61	190-200	10.00 (s)	-	4)	6.00 (t) J= 4 Hz	4.70 (d)	1.45 (s)
<u>12g</u> C ₆ H ₅ (79/21)	58	185-190	9.35 (s)	-	7.75 (s)	5.80 (t) J= 4 Hz	4.85 (d)	

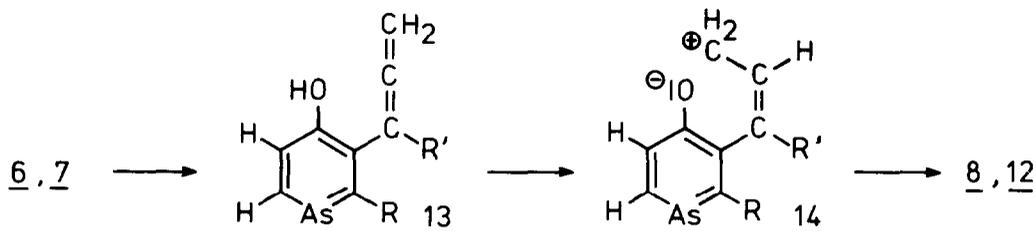
1) Gesamtausbeuten, die relativen Ausbeuten 12/8 bei Isomerengemischen sind in Klammern angegeben, die Trennung der Isomerengemische war bislang nicht möglich.

2) Luftbadtemperatur bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr.

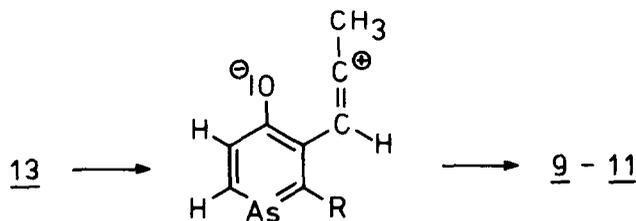
3) H², H³: AB-Spektrum, J_{AB} = 11-12 Hz, J_{H², H⁶} ≈ 2-3 Hz.

4) Die Signale liegen im C₆H₅-Bereich.

Die zu den Pyrano- bzw. Furano-arseninen führenden Reaktionsmechanismen sind plausibel. Die Heterocope-Umlagerung von 6,7 als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt führt in allen Fällen zunächst zu den Allen-derivaten 13. In Übereinstimmung mit der Regiospezifität der Protonierung dialkyl- und monoaryl-substituierter Allene muß die Protonierung in 13, R'= Alkyl, Aryl am zentralen Allen-C-Atom erfolgen. Unter der Voraussetzung, daß die Protonierung zum Z-Allylkation 14 erfolgt, schließt sich der Ringschluß zu den Pyranen 8,12 an:



Beim Furanringschluß von 6a,7a muß die monosubstituierte Allenzwischenstufe 13, R'=H - in Übereinstimmung mit dem reaktiven Verhalten des unsubstituierten Allens - am endständigen C-Atom protoniert werden:



Daß 7a ausschließlich zu dem Furangemisch 9,10 cyclisiert, läßt auf einen abweichenden Cyclisierungsmechanismus schließen. Ursache hierfür kann sein, daß die Allenzwischenstufe 13, R=C₆H₅ zum 1H-1-Arsa-cyclohexadien-4-on tautomerisiert [4], dessen Azidität zur Protonierung von 13, R'=H zu 14 nicht ausreicht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl u. J.B. Rampal, *Angew. Chem.* **88**, 728 (1976).
- [2] G. Märkl u. J.B. Rampal, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 4143.
- [3] S.J. Rhoads u. N.R. Raulins, *Organic Reactions*, Vol. **22**, 1 (1974), John Wiley u. Sons, Inc.; D.S. Tarbell, *Organic Reactions* **2**, 2 (1974).
- [4] G. Märkl u. J.B. Rampal, *Tetrahedron Letters*, **1978**, 1471.

(Received in Germany 6 February 1979)