

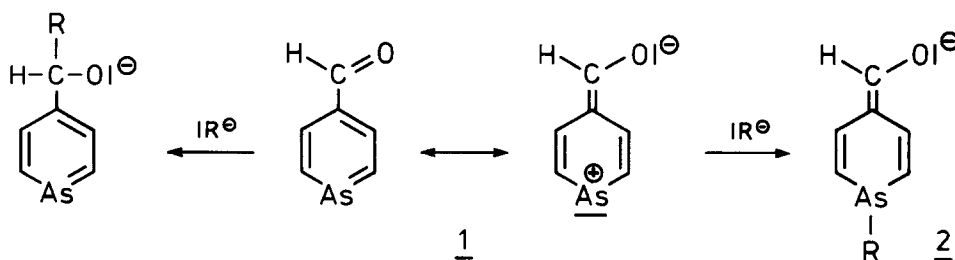
ARSABENZALDEHYD
UMSETZUNG MIT KOHLENSTOFF- UND STICKSTOFF-NUCLEOPHILEN
ARSAZIMTSÄURE - ARSABENZONITRIL

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

Abstracts: Arsabenzaldehyd reactions with $RMgX$, Knoevenagel-condensations, the formation of N-derivatives and the rearrangement of the oxime are described.

In welcher Weise beeinflussen in den Arseninen funktionelle Gruppen die Reaktivität des Heteroatoms und vice versa? Für die Chemie des Arsabenzaldehyds 1 [1] ist die Reaktivität des Arseninsystems [2] und die der Aldehydgruppe maßgebend.

Die Elektrophilie des 3-bindigen Arsens, K.Z.2 in den Arseninen [3] wird durch die Aldehydgruppe als -M-Substituent noch erhöht; 1 als ambidenten System mit den reaktiven Zentren am Arsen und an der Aldehydgruppe läßt gegenüber Carbanionen als Reaktanden eine Konkurrenz zwischen Heteroatom und Aldehydgruppe erwarten:



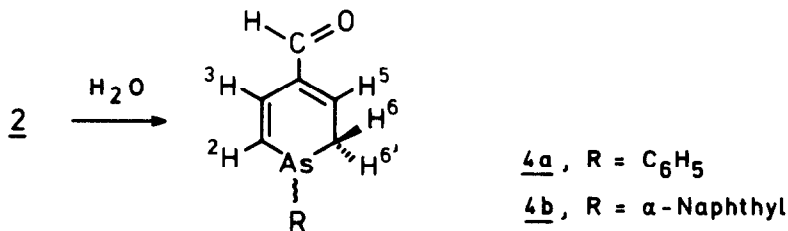
Entsprechend dem HSAB-Prinzip von R.G. Pearson [4] ist für den Angriff am Heteroatom als "weichem" bzw. der Aldehydgruppe als "hartem" elektrophilen Zentrum überdies eine Abhängigkeit von der Qualität des Nucleophils zu erwarten. Dies konnte sehr eindeutig für die Alkylierung von Arsaphenol (4-Hydroxyarsenin) gezeigt werden [5].

Wir konnten zeigen, daß die Umsetzung von 1 mit Phosphinalkylenen normal zur Carbonyl-olefinierung der Aldehydgruppe führt [6], erst bei stark basischen Yliden - z.B. Triphenylphosphin-methylen - setzt sich die Reaktivität des Heteroatoms 1 durch.

Die Entscheidung über die Regioselektivität des Angriffs von Nucleophilen an 1 wird nach den bisherigen Befunden durch die Basizität des Nucleophils bestimmt. Dies wird besonders deutlich bei der Umsetzung von 1 mit Grignard-Verbindungen und Lithiumorganyle.

Arsabenzaldehyd 1 reagiert mit Phenyl-MgBr in siedendem Ether (Reaktionszeit 2h) bzw. mit Phenyllithium in Ether bei $-40^{\circ}C$ unter Addition am

Arsen zu 2, R = C₆H₅, dessen Hydrolyse 1-Phenyl-1.2-dihydroarsenin-4-carbaldehyd 4a, R = C₆H₅ liefert, α-Naphthyl-MgBr reagiert analog zu 4b, R = α-Naphthyl.



4a, Ausb. 41 % (49 %), Sdp. 125–130 °C/0.01 Torr, Schmp. 51–52 °C, gelbe Kristalle; $\nu(\text{C=O})$ 1685 cm⁻¹; MS (70 eV); M⁺, 246 (49 %); [M-CH₃]⁺, 231 (16 %); [M-H₂O]⁺, 228 (17 %); [C₆H₅As]⁺, 152 (100 %);

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz); H⁶, H^{6'}, H⁵: ABX-System; H⁶, H^{6'}: 2 AB-Teilspektren (148, 165; 168, 185 Hz; 143.0, 160.0, 178.0 Hz; J_{AB} = 17 Hz); H⁵: 6.56 (dd); H², H³: AB-System (393, 405; 428, 440 Hz, J_{AB} = 12 Hz); CHO: 9.40 (s);

UV (Ethanol); λ_{max} 230 nm (ϵ 12.000), 290 nm (2.600);

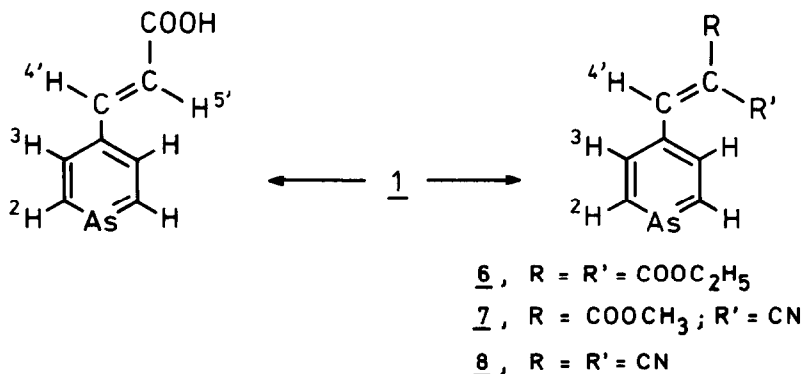
4b, Ausb. 54 %; Schmp. 61 °C, gelbe Kristalle, $\nu(\text{C=O})$ 1685 cm⁻¹; MS (70 eV); M⁺, 296 (43 %); [M-H₂O]⁺, 278 (10 %); [C₁₀H₇As]⁺, 202 (100 %);

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz); H⁶, H^{6'}, H⁵: ABX-System; H⁶, H^{6'}: 2 AB-Teilspektren (144, 161; 172, 190 Hz; 148, 165, 182 Hz, J_{AB} = 17 Hz); H⁵: 6.34 (dd); H², H³: AB-System (394, 406; 432, 444 Hz, J_{AB} = 12 Hz);

UV (Ethanol); λ_{max} 220 nm (ϵ 26.000); 825 nm (5.000).

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Phosphor-yliden und metallorganischen Verbindungen wird die Aldolreaktion vom Knoevenagel-Typ mit aktiven Methyleneverbindungen ausschließlich an der Aldehydgruppe beobachtet.

Durch Umsetzung von 1 mit Malonsäure in Pyridin (4h bei 90 °C) wird erstmals die *trans*-Arsazimtsäure 5 zugänglich, die durch Sublimation im Hochvakuum rein in hellgelben Nadeln erhalten wird, Ausb. 56 %, Schmp. 180.5 – 183.5 °C [7].



Die Kondensation von 1 mit Malonsäurediethylester in Piperidin/Eisessig (8h, Rückfluß) liefert den *Arsabenzal-malonsäurediethylester* 6, gelbes Öl, Sdp. 95-100 °C/0.01 Torr, Ausb. 42 %; mit Cyanessigsäuremethylester und Malondinitril werden unter gleichen Reaktionsbedingungen der *Arsabenzalcyanessigsäuremethylester* 7 (gelbe Kristalle, Schmp. 141 °C, Ausb. 83 %) erhalten.

Die spektroskopischen Daten (Tab. 1) der Arsazimtsäure 5 und der Kondensationsprodukte 6 - 8 sind weitgehend identisch mit denen der entsprechenden Benzolabkömmlinge.

Tab. 1

Verb.	IR (cm ⁻¹) ν(C=O)	MS (70 eV) m/e (rel.Int.)	UV (Ethanol) λ _{max} , nm (ε)	¹ H-NMR (CDCl ₃) ppm
<u>5</u>	1680	M ⁺ , 210 (100 %) [M-H ₂ O] ⁺ , 192 (19 %) [M-HCOOH] ⁺ , 164 (23 %)	320 (14.500) 240 (5.700) 225 (7.300)	H ² : 9.97 (d), H ³ : 8.15 (d), J _{AB} = 11 Hz, H ^{4'} : 6.86 (d); H ⁵ : 7.85 (d), J _{AB} = 16 Hz; COOH: 12.23 (m).
<u>6</u>	1720	M ⁺ , 310 (60 %) [M-C ₂ H ₅] ⁺ , 281 (100 %)	325 (23.500) 230 (11.400)	² H: 9.56 (d), H ³ : 7.93 (d), J _{AB} = 12 Hz, H ^{4'} : 7.77 (s).
<u>7</u>	1720 ν(CN): 2240	M ⁺ , 249 (100 %) [M-CH ₃] ⁺ , 234 (12 %) [M-CH ₃ OH] ⁺ , 217 (52 %)	350 (30.000) 247 (10.000)	H ² : 9.86 (d), H ³ : 8.43 (d), J _{AB} = 12 Hz; H ^{4'} : 8.26 (s).
<u>8</u>	ν(CN): 2240	M ⁺ , 216 (100 %) [M-HCN] ⁺ , 189 (65 %) [M-As] ⁺ , 141 (37 %)	360 (28.300) 238 (9.700)	H ² : 10.0 (d), H ³ : 8.36 (d), J _{AB} = 12 Hz; H ^{4'} : 7.83 (d)

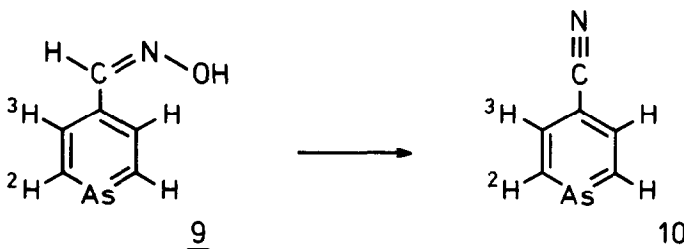
Die Kondensation von Arsabenzaldehyd 1 mit den cyclischen Ketonen Indanon-1 (*Arsabenzalindanon-1*, Ausb. 62 %, gelbe Kristalle, Schmp. 149 °C), Indandion-1.3 (*Arsabenzalindandion-1.3*, Ausb. 93 %, orangegelbe Kristalle, Schmp. 183-184 °C) und Anthron (*Arsabenzalanthron*, Ausb. 19 %, gelbe Kristalle, Schmp. 190 °C (Zers.)) in siedendem Piperidin/Eisessig gelingt ebenso glatt.

Die Umsetzung von 1 mit Dimedon in siedendem Ethanol liefert das normale

1:2-Dimedonderivat (Ausb. 54 %, Schmp. 170-172 °C (Zers.), farblose Kristalle).

Die Umsetzung mit Stickstoff-Nucleophilen zu kristallinen Derivaten von 1 ist - bei Ausschluß von Luftsauerstoff - unter Standardbedingungen möglich. 2.4-Dinitrophenylhydrazon (Ausb. 96 %), Schmp. 265 °C (Zers.), rote Kristalle; Semicarbazon (Ausb. 87 %), Schmp. 222 °C (Zers.), farblose Kristalle; Azin (Ausb. 87 %), Schmp. 154 °C, gelbe Kristalle; Oxim (Ausb. 82 %), Schmp. 104-105 °C, schwach gelbe Kristalle.

Das Arsabenzaldehydoxim 9 (Ausb. 82 %, H^2 : 9.74 (d), H^3 : 8.13 (d), $J_{AB} = 12$ Hz; $H^{4'}$: 8.23 (s); -OH: 8.93 (s)) unterliegt in siedendem Eisessig (20h) der Beckmann-Umlagerung (2. Art) zum Arsabenzonitril 10:



10, Sdp. 60 °C/0.01 Torr, schwach gelbe Flüssigkeit; 1H -NMR ($CDCl_3$); H^2 : 9.96 (d); H^3 : 8.13 (d), $J_{AB} = 12$ Hz; $\nu(C\equiv N)$: 2230 cm^{-1} ; UV (Ethanol): 286 nm (14.500); 222 (11.300); MS (70 eV), M^+ , 165 (100 %); $[M-HCN]^+$, 138 (28 %); 10 besitzt den charakteristischen Geruch des Benzonnitrils.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl u. F. Kneidl, *Angew. Chem.* **86**, 746 (1974);
- [2] G. Märkl, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 77 (1977);
- [3] J. Advena, Dissertation, Universität Regensburg 1973; A.J. Ashe III, T.W. Smith, *Tetrahedron Letters* **1977**, 407;
- [4] R.G. Pearson u. J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1828 (1967);
- [5] G. Märkl u. J.B. Rampal, *Tetrahedron Letters* **1976**, 4143; G. Märkl u. J.B. Rampal, *Angew. Chem.* **88**, 728 (1976);
- [6] G. Märkl, J.B. Rampal u. V. Schöberl, *Tetrahedron Letters* **1977**, 2701.
- [7] Unter Mitarbeit von Herrn cand.chem. H. Sichert, Universität Regensburg.

(Received in Germany 31 May 1979)