

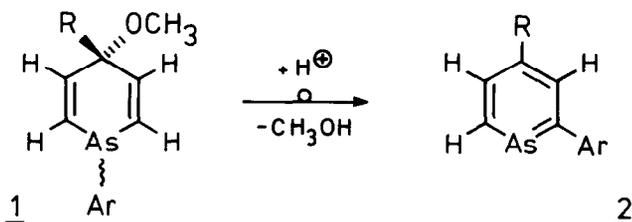
2-ARYL- λ^3 -ARSENINE, 2,6-DIARYL- λ^3 -ARSENINE, 2-ARYL-4-R- λ^3 -ARSENINE
 UND 2,4,6-TRIARYL- λ^3 -ARSENINE DURCH 4-HYDROXY-1,4-DIHYDRO-
 ARSENIN \rightarrow ARSENIN-UMLAGERUNG

G. Märkl*, A. Bergbauer und J.B. Rampal

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Summary: The title compounds, mono-, di- and trisubstituted λ^3 -arsenins, are obtained by treatment of 1-aryl-4-hydroxy-1,4-dihydroarsenins with acid.

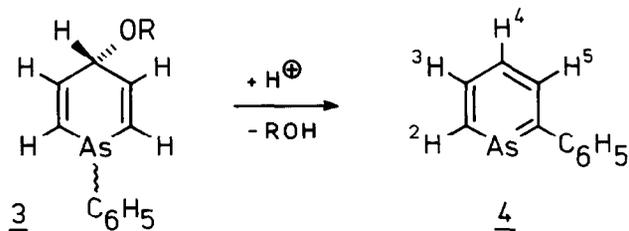
Wir berichteten vor einiger Zeit über die H^+ -katalysierte Umlagerung der 1-Aryl-4-methoxy-4-R-1,4-Dihydroarsenine 1, R=Aryl, Alkyl unter Eliminierung von CH_3OH in die 2-Aryl-4-R-arsenine 2 [1], als dem ersten elementorganischen Analogon der Cyclohexadienol \rightarrow Benzol-Umlagerung.



Die Anwendungsbreite dieser 4-Hydroxy-1,4-dihydroarsenin \rightarrow Arsenin-Umlagerung lässt sich, ausgehend von den 1-Arsa-2,5-cyclohexadien-4-olen und den 1-Arsa-2,5-cyclohexadien-4-onen, beträchtlich erweitern.

2-ARYL- λ^3 -ARSENINE 4

Das durch radikalische Cycloaddition von Phenylarsin an 3-Acetoxy-pentadien-1,4 zugängliche 4-Acetoxy-1-phenyl-1,4-dihydroarsenin 3a [2], das durch alkalische Hydrolyse von 3a erhältliche Carbinol 3b [2] und der aus 3b durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan in Ether/Triethylamin darstellbare Silylether 3c lagern in siedendem Benzol/konz. Salzsäure (Reaktionszeit 9-15 Stunden) in 46-56-proz. Ausbeute zum 2-Phenyl- λ^3 -arsenin 4 um:



3a, R = COCH₃; 3b, R = H; R = Si(CH₃)₃.

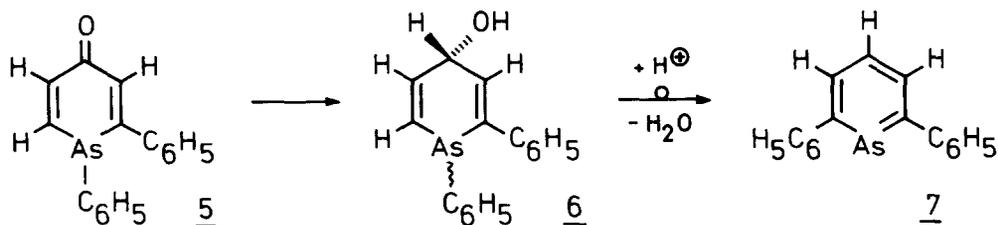
4, Sdp. (Kugelrohr, Luftbadtemperatur) 110-115 °C/0.01 Torr; ¹H-NMR (CDCl₃); H²: 9.70 (m); H³, H⁴, H⁵, C₆H₅: 7.20-8.00 (m); MS (70 eV), M⁺, m/e = 216 (100 %).

Da nach den bisherigen Kenntnissen über die 4-Hydroxy-1,4-dihydroarsenin → Arsenin-Umlagerung [3] Arylsubstituenten am Arsen ausnahmslos der 1,2-Verschiebung unterliegen (während Alkylreste meist eliminiert werden), eröffnet diese Umlagerung eine erste allgemeine Synthese von 2-Arylarseninen.

Die von A. Ashe III [4] beschriebene Synthese von in 2-Stellung monosubstituierten Arseninen aus den entsprechenden 1,1-Di-n-butyl-1,4-dihydrostanninen ist dadurch erschwert, daß bei der Cycloaddition von Di-n-butylstannan an die substituierten 1,4-Diene neben den Dihydrostanninen die 5-Ring-Cycloaddukte entstehen.

2,6-DIARYLARSENINE 7

Das durch Arylierung von 4-Hydroxy-2-phenylarsenin mit Hg(C₆H₅)₂ bei 200 °C zugängliche 1,2-Diphenyl-1-arsa-2,5-cyclohexadien-4-on 5 [5] läßt sich mit Triisobutylaluminium in Ether bei 20 °C zum Carbinol 6 reduzieren, das nach 24-stdg. Erhitzen in siedendem Benzol in Gegenwart kat. Mengen p-Toluolsulfonsäure zum 2,6-Diphenylarsenin 7 umlagert:



6, farbloses, viskoses Öl (nach chromat. Reinigung an Kieselgel 60), Ausb. 64 %, $\nu(\text{OH})$: 3320 cm⁻¹.

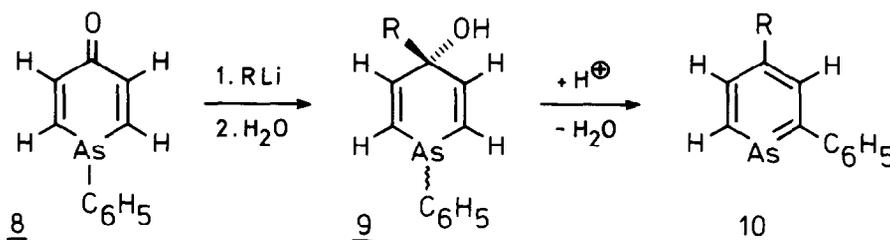
7, Ausb. 46 % (bezogen auf 6), Schmp. 120-122 °C; MS (70 eV); M⁺, m/e = 292 (100 %); [M-CH₃]⁺, 277 (22 %), m^{*} = 262.8; [M-As]⁺, 217 (30 %); [M-AsH]⁺, 216 (41 %); [M-AsH₂]⁺, 215 (49 %). ¹H-NMR; A₂B-Spektrum, 5 der zu erwartenden 8 Linien liegen außerhalb der Phenyl-H (7.96, 7.90, 7.80, 7.69, 7.63 ppm).

Durch die 4-Hydroxy-1,4-dihydroarsenin \rightarrow Arsenin-Umlagerung werden damit auch in 2,6-Stellung diarylsubstituierte λ^3 -Arsenine erstmals zugänglich.

2-ARYL-4-R- λ^3 -ARSENINE (R = Alkyl, Aryl, Heteroaryl)

Edukt für die Synthese der 4-Alkyl(Aryl,Heteroaryl)-2-phenyl- λ^3 -arsenine 10 ist das 1-Phenyl-1-arsa-2,5-cyclohexadien-4-on 8, das durch Oxidation von 3b mit aktivem Braunstein leicht zugänglich ist [6].

8 reagiert mit Li-Organyle in etherischer Lösung bei -30°C in fast allen untersuchten Fällen ausschließlich unter 1,2-Addition zu den Carbinolen 9 (bei $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CHLi}$ konkurriert die Michael-Addition):



a, R=CH₃; b, R= n-C₄H₉; c, R= C₆H₅; d, R= o-CH₃-C₆H₄; e, R= 1-Naphthyl; f, R= 2-Thio-phenyl; g, R= 2-Furyl.

Von den Carbinolen 9 wurden nur die nachstehend aufgeführten rein isoliert, die übrigen wurden direkt als Rohprodukte zu den Arseninen 10 umgelagert; alle Carbinole besitzen eine scharfe $\nu(\text{OH})$ -Bande (CHCl_3) bei $3580\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$.

9a, Schmp. $75\text{--}78^\circ\text{C}$, Ausb. 86 %; MS (70 eV); M^+ , 248 (43 %); $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 233 (63 %); $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 215 (84 %); $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^{++}$, 230 (60 %).

9c, Schmp. 153°C , Ausb. 37 %; MS (70 eV); M^+ , 310 (25 %); $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 292 (18 %).

9g, Schmp. $97\text{--}98^\circ\text{C}$; Ausb. 29 %; MS (70 eV); M^+ , 300 (100 %); $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 283 (11 %).

Die Carbinole 9 lagern bei der Umsetzung mit p-TosOH (2h in siedendem Benzol), mit Ausnahme von 9g (das verharzt), zu den Arseninen 10 um. Neben den auch direkt aus den 1-Aryl-4-methoxy-4-R-1-arsa-2,4-cyclohexadienen 1 zugänglichen 2-Aryl-4-R-arseninen (R = Alkyl, Aryl) [1] werden damit erstmals auch 2-Aryl-4-heteroaryl-arsenine zugänglich.

10a, Ausb. 52 %, Sdp. $120\text{--}130^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); CH₃: 2.43 (s); H⁶: 9.74 (d), H⁵: 7.80 (d), J_{AB} = 10 Hz, H³: 7.90 (s).

10b, Ausb. 46 %, Sdp. 135-145 °C/0.01 Torr; $^1\text{H-NMR}$; $n\text{-C}_4\text{H}_9$: 0.70-2.90 (m); H^6 : 10.97 (d), H^5 : 7.78 (d); $J_{\text{AB}} \approx 10$ Hz; H^3 : 7.90 (s).

10c, Ausb. 61 %, Sdp. 140-150 °C [7].

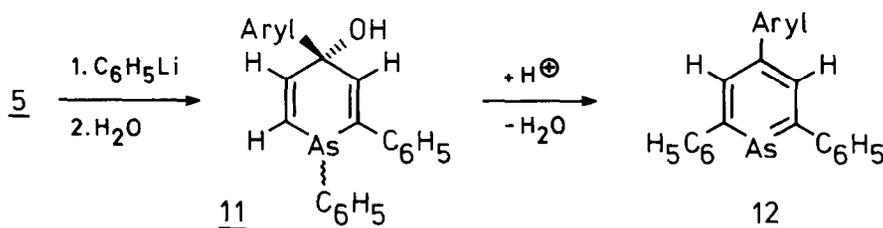
10d, Ausb. 13 %, Sdp. 150-160 °C; $^1\text{H-NMR}$, H^6 : 9.83 (d), H^5 : 7.87 (d); $J_{\text{AB}} \approx 10$ Hz; H^3 : 8.00 (s); CH_3 : 2.27 (s).

10e, Ausb. 54 %, chrom. Reinigung an Kieselgel 60; $^1\text{H-NMR}$, H^6 : 9.77 (d); H^5 : 7.93 (d), $J_{\text{AB}} \approx 10$ Hz; H^3 : 8.10 (s).

10f, Ausb. 10 %; Reinigung analog 10e; $^1\text{H-NMR}$, H^6 : 9.84 (d); H^5 : 8.20 (d), $J_{\text{AB}} \approx 12$ Hz; H^3 : 8.37 (s).

2,4,6-TRIARYLARSENINE 12

Die Synthese der 2,4,6-trisubstituierten Arsenine nimmt von den 1,2-Diarylarso-2,5-cyclohexadien-4-onen 5 ihren Ausgang. Das durch Umsetzung von 5 mit Phenyllithium in Ether bei -30 °C in 57-proz. Ausb. erhaltene Carbinol 11a lagert unter den zu 10 führenden Reaktionsbedingungen in 29-proz. Ausb. zum 2,4,6-Triphenylarsenin 12a um, gelbe Kristalle (aus CHCl_3 /Petrolether), Schmp. 164 °C; MS (70 eV), $\text{M}^{+\cdot}$, 367 (100 %):



a, Aryl = C_6H_5 ; b, Aryl = $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$.

11b geht analog in 2,4-Diphenyl-6-[p -tolyl]-arsenin 12b über; Ausb. 27 %, gelbes, kristallines Produkt (aus CHCl_3 /Petrolether), Schmp. 188 °C; MS (70 eV); $\text{M}^{+\cdot}$, 381 (100%).

Bislang waren nur 2,3,6-triarylarсениne bekannt [7]. Da die 2,4,6-Triarylarсениne nicht wie die 2,4,6-Triarylarсениne [8] aus den entsprechend substituierten Pyryliumsalzen und AsH_3 (bzw. $\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ dargestellt werden können, stellt diese Synthese den erstmaligen Zugang zu Arseninen dieses Substitutionsmusters dar.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] G. Märkl, R. Liebl, *Angew. Chem.* **89**, 670 (1977); G. Märkl, R. Liebl, H. Baier, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1610. [2] G. Märkl, H. Baier, S. Heinrich, *Angew. Chem.* **87**, 743 (1975). [3] siehe [1]; G. Märkl, R. Liebl, *Liebigs Ann. Chem.*, 1980, 2095. [4] A.J. Ashe III, W.T. Chan, E. Perozzi, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1083; A.J. Ashe III, W.T. Chan, *J. Org. Chem.* **44**, 1409 (1979). [5] G. Märkl, J.B. Rampal, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1471. [6] G. Märkl, J.B. Rampal, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3449. [7] G. Märkl, H. Hauptmann, J. Advena, *Angew. Chem.* **84**, 440 (1972). [8] G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 475, 947 (1967).

(Received in Germany 27 June 1983)