

[5] Zusammenfassung siehe E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 170 (1974).

[6] C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7017 (1967); C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972); D. J. Sam u. H. F. Simmons, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4024 (1972).

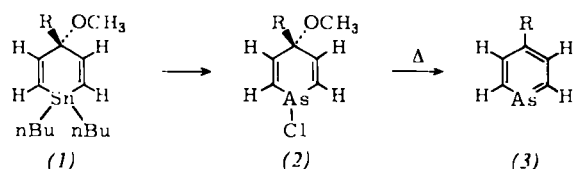
[7] M. Mąkosza u. J. Gajox, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 20, 33 (1972); E. V. Dehmlow, Liebigs Ann. Chem. 758, 148 (1972).

## 4-Alkoxyarsabenzole

Von Gottfried Märkl und Fritz Kneidl<sup>[\*]</sup>

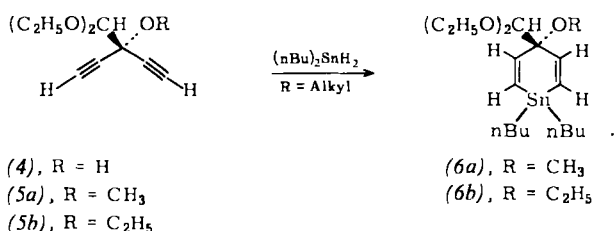
Arsa- und Phosphabenzole<sup>[1]</sup> mit funktionellen Gruppen sind bislang nicht bekannt. Die Frage nach der Reaktivität dieser Gruppen unter dem Einfluß des heteroaromatischen Ringes und umgekehrt läßt ihre Synthese besonders wünschenswert erscheinen.

Die von uns kürzlich beschriebene<sup>[2]</sup> Darstellung der in 4-Stellung alkyl- und aryl-substituierten Arsa-(und Phospha)benzole (3) aus den 1,4-Dihydrostannabenzolen (1) über die Dihydroarsa(phospha)benzol-Zwischenstufen (2) sollte den Zu-

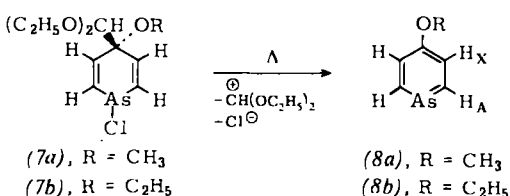


gang zu Arsa(phospha)benzolen mit funktioneller Gruppe in 4-Stellung erlauben, wenn es gelingt, entsprechende Vorstufen (1) mit funktioneller Gruppe R darzustellen.

Äthyl-2,2-diäthoxyacetat<sup>[3]</sup> reagiert mit Äthynylmagnesiumbromid glatt zu 3-(Diäthoxymethyl)-1,4-pentadiin-3-ol (4), R=H (Tabelle 1). Die Verätherung von (4) nach der Phasentransfermethode<sup>[4]</sup> mit Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat erlaubt einen einfachen Zugang zu den alkoxy-substituierten Pentadiinen (5a) bzw. (5b) (Tabelle 1).



Die Pentadiine (5) cycloaddieren glatt Di-n-butylzinndihydrid zu den 4-(diäthoxymethyl)-4-alkoxy-substituierten 1,4-Dihydrostannabenzolen (6) (Tabelle 1). Die Dihydroverbindungen (6) reagieren mit AsCl<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran bei 75°C zu den 1-Chlor-1,4-dihydroarsabenzolen (7), die sich durch Chromatographie an Silicagel mit Chloroform in reiner Form isolieren lassen (das Dibutylzinndichlorid wird zuvor mit Benzol eluiert) (Tabelle 1).



Die Thermolyse der Dihydroarsabenzole (7) verläuft unerwartet. Während die Thermolyse der Dihydroarsabenzole (2) die 4-substituierten Arsabenzole (3) ergibt, wobei ungeklärt ist, ob die 1,4-Eliminierung des Methoxyrestes und des Chlors radikalisch oder ionisch abläuft und welche Substituenten in letzterem Fall als nucleofuge oder elektrofuge Abgangsgruppe fungieren, ist in den Dihydroarsabenzolen (7) der Formylacetalrest die bessere – offenbar kationische – Abgangsgruppe; die Zersetzung bei 140°C liefert ausschließlich die 4-Alkoxyarsabenzole (4-Alkoxyarsenine) (8) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (4)–(8).

(4), R = H, Fp = 57–58°C, hellgelbe Nadeln, Ausb. 90%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>: τ = 8.74 (T), J = 7 Hz, 6H; —OCH<sub>2</sub>—: τ = 6.17 (Q), J = 7 Hz, 2H; τ = 6.20 (Q), J = 7 Hz, 2H; ≡CH: τ = 7.44 (S), 2H; ≡CH: τ = 5.5 (S), 1H; IR (kap. Schicht): γ<sub>C≡C</sub> 2110 cm<sup>-1</sup>; γ<sub>C≡H</sub> 3260 cm<sup>-1</sup>, γ<sub>OH</sub> 3400 cm<sup>-1</sup>

(5a), R = CH<sub>3</sub>, hellgelbes Öl, chromat. Reinigung (bas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Ausb. 78–89%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>: τ = 8.8 (T), J = 7 Hz, 6H; —OCH<sub>2</sub>—: τ = 6.2 (Q), J = 7 Hz, 4H; —OCH<sub>3</sub>: τ = 6.5 (S), ≡CH: τ = 7.40 (S), 2H; ≡CH: τ = 5.5 (S), 1H; IR (kap. Schicht): γ<sub>C≡C</sub> 2120 cm<sup>-1</sup>; γ<sub>C≡H</sub> 3270 cm<sup>-1</sup>; Streckschwingung Acetal: 1085, 1120 cm<sup>-1</sup>

(5b), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, hellgelbes Öl, Ausb. 77%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>: τ = 8.77 (T), 8.80 (T), J = 7 Hz, 9H; —OCH<sub>2</sub>—: τ = 6.24 (Q), J = 7 Hz, 6H; ≡CH: τ = 7.45 (S), 2H; ≡CH: τ = 5.55 (S), 1H; IR (kap. Schicht): γ<sub>C≡C</sub> 2125 cm<sup>-1</sup>; γ<sub>C≡H</sub> 3270 cm<sup>-1</sup>

(6a), R = CH<sub>3</sub>, hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl, Reinigung durch Kugelmrohrdestillation, Ausb. 59%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>—: τ = 8.20–9.20 (M), 24H; —OCH<sub>3</sub>: τ = 6.80 (S); —OCH<sub>2</sub>—: τ = 6.28 (Q), 2H; τ = 6.34 (Q), 2H, J = 7 Hz; ≡CH: τ = 5.77 (S), 1H; Ring-H: τ = 3.54 (S); 2.7H; <sup>117,119</sup>Sn-Satelliten: 109 Hz, 90 Hz, 54 Hz, ca. 1.3 H; IR (kap. Schicht): γ<sub>C≡C</sub> 1600 cm<sup>-1</sup>, Streckschwingung Acetal 1115, 1080, 1065, 1050 cm<sup>-1</sup>

(6b), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, hellgelbes Öl, Kugelmrohrdestillation, Ausb. 56%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>—: τ = 8.20–9.20 (M), 27H; —OCH<sub>2</sub>—: τ = 6.25 (Q), 2H; τ = 6.77 (Q), 4H; ≡CH: τ = 5.77 (S), 1H; Ring-H: τ = 3.56 (S); 2.6H; <sup>117,119</sup>Sn-Satelliten: 104 Hz, 84 Hz, 52 Hz, ca. 1.4 H

(7a), R = CH<sub>3</sub>, hellgelbes Öl, Ausb. 55%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>: τ = 8.80 (T), J = 7 Hz, 6H; —OCH<sub>2</sub>—: τ = 6.34 (Q), 2H; τ = 6.38 (Q), 2H, J = 7 Hz; —OCH<sub>3</sub>: τ = 6.64 (S); ≡CH: τ = 5.79 (S); Ring-H: AB-Spektrum, H<sub>A</sub>: τ = 2.98, H<sub>B</sub>: τ = 3.60, J<sub>AB</sub> = 11 Hz

(7b), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, hellgelbes Öl, Ausb. 57%; gleiches AB-Spektrum der Ringprotonen wie (7a)

(8a), R = CH<sub>3</sub>, hellgelbes Öl, Ausb. 52%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —OCH<sub>3</sub>: τ = 6.17 (S); Ringprotonen, A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum, H<sub>A</sub>: τ = 0.37 (D), H<sub>X</sub>: τ = 2.40 (D), J = 12 Hz [im 4-Methoxy-pyridin liegen die Signale der Ringprotonen bei deutlich höherem Feld: A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum, H<sub>A</sub>: τ = 1.68, H<sub>X</sub>: τ = 3.29, J = 6 Hz; —OCH<sub>3</sub>: τ = 6.27 (S)]; IR (kap. Schicht): ≡CH-Valenz: 3050, 3020 cm<sup>-1</sup>; Ringvalenz: 1550, 1470, 1400 cm<sup>-1</sup>; C—O-Valenz: 1245, 1030 cm<sup>-1</sup> [im 4-Methoxy-pyridin liegen die ≡CH- und C=C-Valenzschwingungsbanden bei deutlich höheren Wellenzahlen: ≡CH-Valenz 3070, 3040 cm<sup>-1</sup>; Ringvalenz 1590, 1570 cm<sup>-1</sup>]; UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> 223 nm (ε 8900); 287 nm (ε 11000) [gegenüber unsubstituiertem Arsenin (λ<sub>max</sub> 219, 268 nm) deutlich bathochrom verschoben]; Massenspektrum (70 eV): M<sup>+</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>AsO) 170 (100%); [M—CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 155 (8%); [M—CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> 140 (13%); [155—CO]<sup>+</sup> 127 (35%); [M—As]<sup>+</sup> 95 (34%)

(8b), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, hellgelbes Öl, Ausb. 44%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>: τ = 8.60 (T), J = 7 Hz; —OCH<sub>2</sub>—: τ = 5.94 (Q), J = 7 Hz; Ringprotonen: A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum, H<sub>A</sub>: τ = 0.34 (D), H<sub>X</sub>: τ = 2.40 (D), J = 11 Hz; IR (kap. Schicht): ≡CH-Valenz: 3060, 3020 cm<sup>-1</sup>; Ringvalenz: 1540, 1470, 1395 cm<sup>-1</sup>; C—O-Valenz: 1230, 1035 cm<sup>-1</sup>; UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> 226 nm (ε 15100); 291 nm (ε 18000); Massenspektrum (70 eV): M<sup>+</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>AsO) 184 (91%); [M—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 156 (100%); [156—CO]<sup>+</sup> 128 (38%); [156—As]<sup>+</sup> 81 (93%)

Die Zerfallsschemata in den Massenspektren entsprechen vollständig denen der Phenoläther. Das im Spektrum von (8b) zu beobachtende 4-Hydroxyarsabenzol- („Arsaphenol“)-Kation zerfällt analog den Phenolen unter CO-Abgabe. Versuche, die 4-Alkoxyarsabenzole (8) über eine Ätherspaltung in das

[\*] Prof. Dr. G. Märkl und F. Kneidl  
Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

zugehörige 4-Hydroxyarsabenzol, ein „Arsaphenol“, zu überführen, waren bislang ohne Erfolg.

Eingegangen am 19. Juli 1974 [Z 79a]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 52748-36-4 / (5a): 52748-37-5 / (5b): 52748-38-6 /  
(6a): 52748-39-7 (6b): 52748-40-0 / (7a): 52748-41-1 /  
(7b): 52748-42-2 (8a): 52748-43-3 / (8b): 52748-44-4 /  
(n-Bu)<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub>: 1002-53-5

[1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); A. J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971); K. Dinroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 20 (1973).

[2] G. Märkl u. F. Kneidl, Angew. Chem. 85, 990 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 931 (1973).

[3] R. B. Moffett, Org. Synth. Coll. Vol. IV, 427 (1967).

[4] A. Merz, Angew. Chem. 85, 868 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 846 (1973).

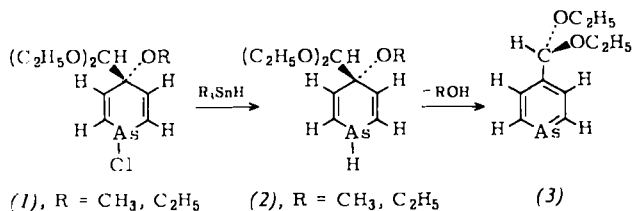
## Arsabenzol-4-carbaldehyd

Von Gottfried Märkl und Fritz Kneidl<sup>[\*]</sup>

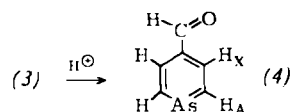
Während die Thermolyse der 1-Chlor-4-methoxy-4-alkyl-(aryl)-1,4-dihydroarsabenzole unter Abspaltung des Methoxyrestes und des Halogens zu 4-substituierten Arsabenzolen führt<sup>[1]</sup>, ist in den 4-Alkoxy-1-chlor-4-(diäthoxymethyl)-1,4-dihydroarsabenzolen (1) die Diäthoxymethylgruppe die bessere, wahrscheinlich elektrofuge Abgangsgruppe; bei der Thermolyse entstehen die 4-Alkoxyarsabenzole<sup>[2]</sup>.

Durch Reduktion der 1-Chlor-1,4-dihydroarsabenzole (1) mit Trialkylzinnhydriden zu den 1,4-Dihydroarsabenzolen (2) gelingt es, die Abgangsgruppen „umzupolen“.

Die Dihydroverbindungen (2) lassen sich überhaupt nicht nachweisen. Bereits unter den Reaktionsbedingungen unterliegt (2) der 1,4-Eliminierung von Methanol bzw. Äthanol unter Bildung des Diäthylacetals des Arsabenzol-4-carbaldehyds (4-(Diäthoxymethyl)arsabenzol) (3) (Tabelle 1).



Bei der Reduktion des 4-Methoxy-1,4-dihydroarsabenzol-Derivats (1), R = CH<sub>3</sub>, kommt es unter den Reaktionsbedingungen zu einem schnellen Austausch des Diäthylacetals (3) mit dem durch 1,4-Eliminierung gebildeten Methanol. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegen nur noch 50 % Diäthyl-, daneben 9 % Dimethyl- und 41 % Äthylmethylacetal vor.



Das Diäthylacetal (3) wird außerordentlich rasch bereits in Gegenwart von saurem Ionenaustauscher in feuchter acetonischer Lösung innerhalb von 15 min quantitativ gespalten. Arsabenzol-4-carbaldehyd (4) läßt sich durch Kugelfrohrde-

stillation im Vakuum (10<sup>-2</sup> Torr) als schwach gelbes, unter Stickstoff beständiges Öl rein darstellen, das überraschenderweise eindeutig und intensiv nach Benzaldehyd riecht. Der Trivialname „Arsabenzaldehyd“ für (4) erscheint daher auch unter diesem Gesichtspunkt gerechtfertigt (Tabelle 1).

Die chemische Verschiebung des Aldehydprotons von (4) liegt fast unverändert im Bereich aromatischer Aldehyde; die Signale der Ringprotonen werden hingegen wahrscheinlich durch As-Anisotropieeffekte stark nach tiefem Feld verschoben. Benzaldehyd und Arsabenzaldehyd (4) weisen nahezu die gleiche Solvensabhängigkeit der chemischen Verschiebung auf.

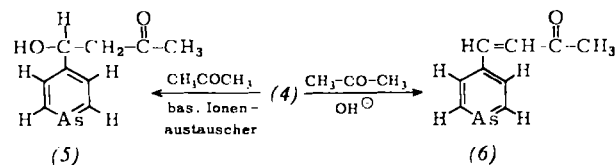
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3), (4) und (5).

(3), hellgelbes Öl. Reinigung durch Destillation im Kugelrohr bei 10<sup>-2</sup> Torr, Ausb. 47–52 %. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>: τ = 8.77 (T), 6H, J = 7 Hz; —OCH<sub>2</sub>—: τ = 6.44 (Q), 4H, J = 7 Hz; >CH: τ = 4.54 (S); Ringprotonen: A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum: H<sub>A</sub>: τ = 0.07 (D), 2H; H<sub>X</sub>: τ = 1.94 (D), 2H, J = 11 Hz; UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> 225 nm (ε 7700), 299 nm (ε 8800); IR (kap. Schicht): ν<sub>CH arom</sub> 3010 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> 1555 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>CH aliph</sub> 2960, 2920, 2860 cm<sup>-1</sup>; Streckschwingung Acetal: 1045, 1085, 1100 cm<sup>-1</sup>.

(4), hellgelbes Öl, Ausb. 70 %. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Ringprotonen: A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum: H<sub>A</sub>: τ = 0.07 (D), 2H; H<sub>X</sub>: τ = 1.67 (D), 2H, J = 12 Hz; —CHO: τ = -0.03 (S), 1H; das Aldehydproton liegt auf dem Tieffeldast des H<sub>X</sub>-Dubletts, in Aceton gelingt eine Auflösung des Spektrums: H<sub>A</sub>: τ = 0.46 (D), 2H; H<sub>X</sub>: τ = 2.10 (D), 2H, J = 12 Hz; —CHO: τ = 0.46 (S), 1H [4-Pyridin-carbaldehyd: A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum, H<sub>A</sub>: τ = 1.27 (D); H<sub>X</sub>: τ = 2.44 (D), J = 6 Hz; —CHO: τ = 0.07 (S); 0.24 in Aceton; Benzaldehyd: Bandenkomplex bei τ = 2.0–2.6; —CHO: τ = 0.0 (S); 0.6 in Aceton]; IR (kap. Schicht): =CH-Valenz: 3040, 2970 cm<sup>-1</sup>, CHO-Valenz: 2840, 2740 cm<sup>-1</sup>, C=O-Valenz: 1685, Ringvalenz: 1560, 1490, 1360 cm<sup>-1</sup> [4-Pyridin-carbaldehyd: =CH-Valenz: 3060, 3000 cm<sup>-1</sup>, CHO-Valenz: 2860, 2760 cm<sup>-1</sup>, C=O-Valenz: 1710 cm<sup>-1</sup>, Ringvalenz: 1600, 1570, 1490, 1415, 1400 cm<sup>-1</sup>; Benzaldehyd: CO-Valenz: 1700 cm<sup>-1</sup>]; UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> 229 nm (ε 10900), 300 nm (ε 16200) [Arsabenzol: λ<sub>max</sub> 219 nm, ε 15000; 268 nm, 11000; 4-Pyridin-carbaldehyd: λ<sub>max</sub> 220 nm, ε 2550 Sch]; 256 nm (ε 3300)]; Massenspektrum: M<sup>+</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>AsO) 168 (44%), [M-1]<sup>+</sup> 167 (15%), [M-CO]<sup>+</sup> 140 (62%), [(M-1)-CO]<sup>+</sup> 139 (37%), [139-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 113 (100%), [113-1H]<sup>+</sup> 112 (64%).

(5), hellgelbes Öl (Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), das in der Kälte kristallin erstarrt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): —CH<sub>3</sub>: τ = 7.83 (S), 3H; —OH: τ = 7.6 (S), 1H; —CH<sub>2</sub>—: τ = 7.14 (D), J = 6 Hz; >CH: τ = 4.81 (T), J = 6 Hz; Ringprotonen: A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum, H<sub>A</sub>: τ = 0.17 (D), H<sub>X</sub>: τ = 2.1 (D), J = 11 Hz.

Das Massenspektrum des „Arsabenzaldehyds“ (4) zeigt die charakteristischen Fragmente aromatischer Aldehyde. Das Fragmentierungsschema stimmt praktisch mit dem des Benzaldehyds überein<sup>[3]</sup>.



Erste Versuche lassen eine normale elektrophile Reaktivität der Aldehydgruppe erkennen. In Gegenwart von basischen Ionenaustauschern reagiert (4) mit Aceton in einer normalen Aldolreaktion zum Alkohol (5) (Tabelle 1). Aldolkondensationen von (4) mit Aldehyden und Ketonen lassen sich auch in Gegenwart starker Alkalien durchführen. So setzt sich (4) mit Aceton bei Zugabe 20proz. wäßriger Natronlauge direkt zum Arsabenzylidenacetone (6) um.

Eingegangen am 19. Juli 1974 [Z 79b]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 52748-28-4 / (4): 52748-29-5 / (5): 52748-30-8

[1] G. Märkl u. F. Kneidl, Angew. Chem. 85, 990 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 931 (1973).

[2] G. Märkl u. F. Kneidl, Angew. Chem. 86, 745 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 10 (1974).

[\*] Prof. Dr. G. Märkl und F. Kneidl  
Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31