

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)₂SnH₂: 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).

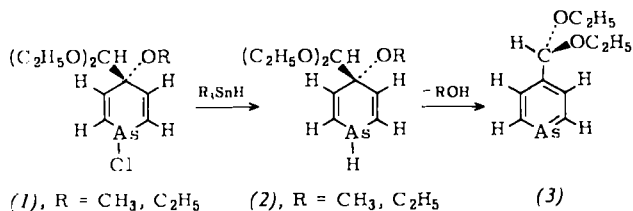
Arsabenzol-4-carbaldehyd

Von Gottfried Märkl und Fritz Kneidl^[*]

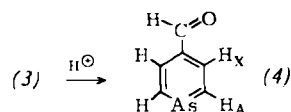
Während die Thermolyse der 1-Chlor-4-methoxy-4-alkyl-(aryl)-1,4-dihydroarsabenzole unter Abspaltung des Methoxyrestes und des Halogens zu 4-substituierten Arsabenzolen führt^[1], ist in den 4-Alkoxy-1-chlor-4-(diäthoxymethyl)-1,4-dihydroarsabenzolen (1) die Diäthoxymethylgruppe die bessere, wahrscheinlich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

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 = CH₃, kommt es unter den Reaktionsbedingungen zu einem schnellen Austausch des Diäthylacetals (3) mit dem durch 1,4-Eliminierung gebildeten Methanol. Nach dem ¹H-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 (10⁻² 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.

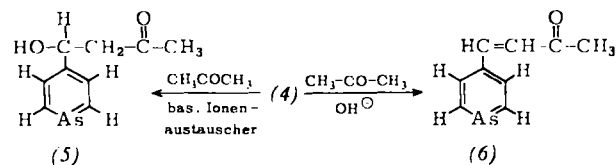
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3), (4) und (5).

(3), hellgelbes Öl. Reinigung durch Destillation im Kugelrohr bei 10⁻² Torr, Ausb. 47–52 %. ¹H-NMR (CDCl₃): —CH₃: τ = 8.77 (T), 6H, J = 7 Hz; —OCH₂—: τ = 6.44 (Q), 4H, J = 7 Hz; >CH: τ = 4.54 (S); Ringprotonen: A₂X₂-Spektrum: H_A: τ = 0.07 (D), 2H; H_X: τ = 1.94 (D), 2H, J = 11 Hz; UV (Äthanol): λ_{max} 225 nm (ε 7700), 299 nm (ε 8800); IR (kap. Schicht): ν_{CH arom} 3010 cm⁻¹, ν_{C=C} 1555 cm⁻¹, ν_{CH aliph} 2960, 2920, 2860 cm⁻¹; Streckschwingung Acetal: 1045, 1085, 1100 cm⁻¹.

(4), hellgelbes Öl, Ausb. 70 %. ¹H-NMR (CDCl₃): Ringprotonen: A₂X₂-Spektrum: H_A: τ = 0.07 (D), 2H; H_X: τ = 1.67 (D), 2H, J = 12 Hz; —CHO: τ = —0.03 (S), 1H; das Aldehydproton liegt auf dem Tieffeldast des H_X-Dubletts, in Aceton gelingt eine Auflösung des Spektrums: H_A: τ = 0.46 (D), 2H; H_X: τ = 2.10 (D), 2H, J = 12 Hz; —CHO: τ = 0.46 (S), 1H [4-Pyridin-carbaldehyd: A₂X₂-Spektrum, H_A: τ = 1.27 (D); H_X: 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): ν_{CH}-Valenz: 3040, 2970 cm⁻¹, CHO-Valenz: 2840, 2740 cm⁻¹, C=O-Valenz: 1685, Ringvalenz: 1560, 1490, 1360 cm⁻¹ [4-Pyridin-carbaldehyd: ν_{CH}-Valenz: 3060, 3000 cm⁻¹, CHO-Valenz: 2860, 2760 cm⁻¹, C=O-Valenz: 1710 cm⁻¹, Ringvalenz: 1600, 1570, 1490, 1415, 1400 cm⁻¹; Benzaldehyd: CO-Valenz: 1700 cm⁻¹]; UV (Äthanol): λ_{max} 229 nm (ε 10900), 300 nm (ε 16200) [Arsabenzol: λ_{max} 219 nm, ε 15000; 268 nm, 11000; 4-Pyridin-carbaldehyd: λ_{max} 220 nm, ε 2550 Sch]; 256 nm (ε 3300)]; Massenspektrum: M⁺ (C₈H₇AsO) 168 (44%), [M–1]⁺ 167 (15%), [M–CO]⁺ 140 (62%), [(M–1)–CO]⁺ 139 (37%), [139–C₂H₂]⁺ 113 (100%), [113–1H]⁺ 112 (64%).

(5), hellgelbes Öl (Chromatographie an Al₂O₃), das in der Kälte kristallin erstarrt. ¹H-NMR (CDCl₃): —CH₃: τ = 7.83 (S), 3H; —OH: τ = 7.6 (S), 1H; —CH₂—: τ = 7.14 (D), J = 6 Hz; >CH: τ = 4.81 (T), J = 6 Hz; Ringprotonen: A₂X₂-Spektrum, H_A: τ = 0.17 (D), H_X: 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^[3].



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