

**DIELS-ALDER-REAKTIONEN VON 1,3 λ^3 -AZAARSININEN
 MIT ALKIN-DIENOPHILEN.
 EINFACHER ZUGANG ZUM λ^3 -ARSININ-RINGSYSTEM**

G. Märkl* und S. Dietl

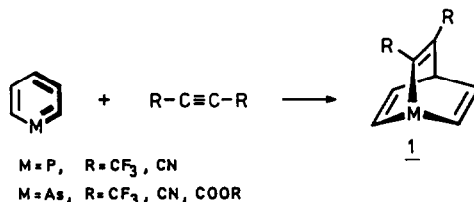
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 D-8400 Regensburg, Universitätsstrasse 32, BRD

Summary: By reaction of the title compounds with substituted alkynes - as dienophiles - alkyl- and aryl- λ^3 -arsinines and also functionally substituted λ^3 -arsinines become accessible.

Die wenigen, bislang bekannten, funktionell substituierten λ^3 -Arsinine sind zugänglich durch Sn/As-Austausch in entsprechend (in 4-Stellung) substituierten 1,4-Dihydrostannabenzolen [1], durch Cyclohexadienon $\rightarrow$ Phenol-Umlagerung [2] und durch Friedel-Crafts-Acylierung bzw. elektrophile aromatische Nitrierung (in 2- bzw. 4-Stellung) von λ^3 -Arsininen [3].

Wir berichten hier, ausgehend von den 1,3 λ^3 -Azaarsininen, über eine neue, sehr allgemeine Synthese von λ^3 -Arsininen.

λ^3 -Phosphinine reagieren mit reaktiven Alkindienophilen formal als 1-Phospha-1,3-butadiene zu den 1-Phosphabarrelenen 1 [4]:

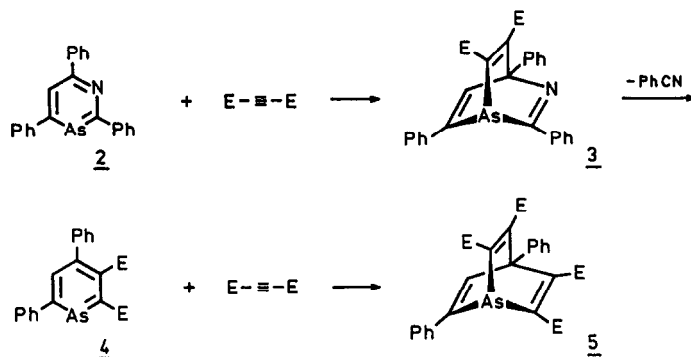


Erst kürzlich gelang der Nachweis, daß in λ^3 -Phosphininen und deren M(CO)₅-Komplexen (M = Cr, Mo, W) die PC-Doppelbindung auch als Dienophil und Dipolarophil zu reagieren vermag [5].

λ^3 -Arsinine verhalten sich als "Hetero-1,3-butadiene" gegenüber Alkindienophilen wesentlich reaktiver als die λ^3 -Phosphinine, sie gehen bereits mit Acetylendicarbonsäureester Cycloadditionen zu den 1-Arsabarrelenen 1, M = As ein [6].

Die von uns erstmals dargestellten 1,3λ³-Azaarsinine 2 [7] zeigen gegenüber Alkindienophilen ein präparativ außerordentlich interessantes, von den 1,3λ³-Azaphosphininen [8] z. T. abweichendes Verhalten.

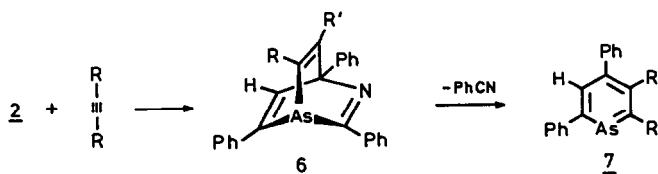
2,4,6-Triphenyl-1,3λ³-azaarsinin 2 reagiert mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in siedendem Toluol (Rkt.-Zeit 24 h) zu dem 1-Arsabarrelen 3, dessen Bildung nur über eine Diels-Alder-Reaktion von 2 zu dem 1-Arsabarrelen 3, Cycloreversion unter Abspaltung von Benzonitril zum λ³-Arsinin 4 und erneute Diels-Alder-Reaktion gedeutet werden kann:



3, Ausb. 80%; Schmp. 189–190° (aus CHCl₃/EtOH), ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, δ(ppm)), CH₃ : 3.40 (s), 6H; 3.80 (s), 6H; H-5 : 8.08 (s); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃), CH₃ : 52.10, 52.83; C=O : 160.8, 160.2, 166.5, 165.0; C-4 : 69.8, C-5 : 136.6; IR (KBr), ν(C=O) = 1740 cm⁻¹(s), 1720(s), 1710(s), 1700(s). MS (70 eV) : M⁺, m/z = 550 (48); [M-CH₃OH]⁺, 518 (100), m* (550 → 518) = 487.8; [M-CO₂CH₃]⁺, 491 (35), m* (550 → 491) = 438.3; [518-CH₃], 503 (17); [518-CO₂CH₃]⁺, 459 (44).

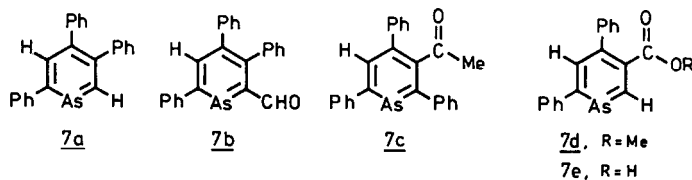
Im Gegensatz hierzu bleibt die Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-1,3λ³-azaphosphinin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester auf der Stufe des 4 entsprechenden 2,3-Dicarbomethoxy-4,6-diphenyl-λ³-phosphinins stehen [8].

Mit weniger reaktiven Alkindienophilen reagieren nur noch die 1,3λ³-Azaarsinine über die 3 entsprechenden Arsaazabarrelene 6 nur noch zu den λ³-Arsininen 7, die zu einer weiteren Diels-Alder-Reaktion mit diesen Alkindienophilen nicht mehr befähigt sind:



Dieses Reaktionsverhalten eröffnet einen sehr allgemeinen, erstmaligen Zugang auch zu solchen funktionell substituierten λ^3 -Arsininen, die nach den oben zitierten Synthesen funktionell substituierter λ^3 -Arsinine nicht darstellbar sind.

Nachstehend sind einige der auf diesem Wege erstmals erhältlichen λ^3 -Arsinine 7 formuliert:



Die phys. und spektroskopischen Daten von 7a-d sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1

Verb. Ausb. Schmp.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250MHz) δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm)	UV (CH_3CN) λ_{max} [nm] (ϵ)
<u>7</u> [%] [$^{\circ}\text{C}$] (Rkt.zeit h) a)		C-2 C-5 C-6 b)	
<u>7a</u> 85 147 (68) -149	H-2 : 9.75 (d, J(H/H)=0.46 Hz; H-5: 8.14 (d)	169.7 136.5 182.9	266(30.000) 313 sh(13.400)
<u>7b</u> 90 152 (48) -153	H-5 : 9.43 (s); CHO : 9.75 (s)	186.1 138.4 176.4 CHO : 194.6	275(22.100) 360 sh(2.700)
<u>7c</u> 75 123 (96) -124	H-5 : 8.12; CH_3 : 1.85 (s)	186.8 136.8 184.4 CH_3 : 30.6; C=O: 206.6	280(28.900) 314 sh(13.600)
<u>7d</u> 35 118 (18) -120	H-2 : 10.05 (d, J(H/H)=0.60 Hz) H-5 : 8.07 (d)	167.8 135.8 186.5 CH_3 : 52.2; COOCH_3 : 170.3	268(31.600) 314 sh(10.600)
<u>7e</u> 65 146 (3) -150	H-2 : 10.17 (d, J(H/H)=0.40 Hz) H-5 : 8.06 (d) COOH : 10.35	-	268(20.400) 313 sh(10.600)

a) Umkristallisation aus CHCl_3 /Ethanol;

b) Die Signale für C-3 und C-4 sind nicht eindeutig zuzuordnen.

In den Massenspektren von 7 werden die Fragmentierungsschemata sowohl durch das Heteroatom als auch durch die funktionellen Gruppen bestimmt.

MS (70 eV); 7a : $M^{+\cdot}$, m/z = 368 (100); $[M-As]^{+\cdot}$, 293 (11); m^* (368 $\rightarrow$ 293) = 233.3; $[M-AsH]^{+\cdot}$, 292 (22), m^* (368 $\rightarrow$ 292) = 231.7; 7b, $M^{+\cdot}$, 396 (100); $[M-AsH]^{+\cdot}$, 320 (15), $[M-PhAs]^{+\cdot}$, 244 (22); 7c, $M^{+\cdot}$, 410 (100); $[M-\cdot COCH_3]^+$, 367 (48), m^* (410 $\rightarrow$ 367) = 328.5; $[M-\cdot C_6H_5]^+$, 333 (25); $[333 - CH_2=C=O]^{+\cdot}$, 291 (41); 7d, $M^{+\cdot}$, 350 (100), $[M-\cdot OCH_3]^+$, 319 (9), $[M-\cdot CO_2CH_3]^+$, 291 (22); $[290-\cdot AsOCH_3]^+$, 244 (74); $[244-\cdot CHO]^{+\cdot}$, 215 (75); 7e, $M^{+\cdot}$, 336 (100), $[M-HCOOH]^{+\cdot}$, 290 (48), $[290-As]^{+\cdot}$, 215 (72), $[M-\cdot AsOH]^+$, 244 (89).

Die Diels-Alder-Reaktionen von 2 mit den Alkindienophilen verlaufen nach den bisherigen Beobachtungen völlig regioselektiv, lediglich bei der Umsetzung mit Phenylpropargylaldehyd weisen die spektroskopischen Daten des rohen Reaktionsprodukts darauf hin, daß neben 7b in Spuren auch das entsprechende Regioisomere mit der Formylgruppe in β -Stellung gebildet wird (1H -NMR, $\delta(CHO)$ = 9.43 (s); ^{13}C -NMR : $\delta(CHO)$ = 190.7, $\delta(C-5)$ = 135.8). Die Regiochemie der (4+2)-Cycloadditionen läßt sich formal mit der intermediären Bildung der stabilsten Diradikale verstehen.

LITERATUR

- [1] G. Märkl, F. Kneidl, *Angew. Chem.* 86, 745, 746 (1974), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 667, 668 (1974); G. Märkl, H. Kellerer, F. Kneidl, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2411; G. Märkl, H. Baier, S. Heinrich, *Angew. Chem.* 87, 743 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14, 710 (1975).
- [2] G. Märkl, J.B. Rampal, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3449; G. Märkl, J.B. Rampal, *ibid.* 1978, 1175, 1471; 1979, 1369.
- [3] A.J. Ashe III, Woon-Tung Chan, T.W. Smith, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2537; *J. Org. Chem.* 1981, 881; G. Märkl, *Chemie in unserer Zeit* 16, 139 (1982).
- [4] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* 80, 702 (1968), *Angew. Chem. Int. Ed.* 7, 733 (1968); G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1249.
- [5] G. Märkl, H.J. Beckh, K.K. Mayer, M.L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* 99, 255 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1987); G. Märkl, H.J. Beckh, *Tetrahedron Lett.* 1987, 3475; G. Märkl, H.J. Beckh, M.L. Ziegler, B. Nuber, *Angew. Chem.* 1987, im Druck.
- [6] Dissertation R. Liebl, Universität Regensburg 1980; G. Märkl, R. Liebl, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 2095.
- [7] G. Märkl, S. Dietl, *Tetrahedron Lett.* in Vorbereitung;
- [8] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 1987, 1093;

(Received in Germany 10 November 1987)