

CYCLOADDITION VON PHENYLARSINEN AN PENTADIIN-1,4-ONE-3 UND 3-METHYLENPENTADIINE-1,4

ELEKTROCYCLISCHE REAKTIONEN VON 2,3-BIS-METHYLEN-ARSOLENEN-4

G. MÄRKL und H. HAUPTMANN
Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 26 November 1975; Received in the UK for publication 5 April 1976)

Abstract—The radicalic cycloaddition of phenylarsine and trimethylsilylsubstituted phenylarsines to pentadiin-1,4-ones-3 yields the 2-methylene-arsolene-4-ones-3; these ketones react with diphenylketene to give the substituted 2,3-bis-methylene-arsolenes-4, which undergo thermal electrocyclic reactions. The resulting benzannulated arsolenes are dehydrogenated to the corresponding arsoles, which can be isolated by reaction of phenylarsine with 3-di-phenylmethylene-pentadiynes-1,4 directly.

Primäre und sekundäre Phosphine addieren sich radikalisch (thermisch) und ionisch an aktivierte Doppel- und Dreifachbindungen,¹ die Addition primärer Phosphine an Diene und Diine führt zu cyclischen Systemen.

So setzen sich primäre Arylphosphine mit Butadiinen-1,3 thermisch² und basenkatalysiert³ zu den entsprechenden Phospholen um.

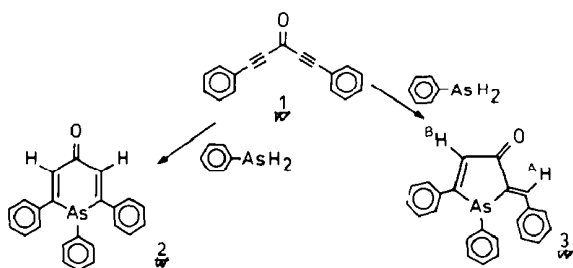
Pentadien-1,4-one-3 reagieren mit primären Phosphinen⁴ und besonders glatt mit den hieraus zugänglichen Bis-hydroxymethyl-phosphinen $RP(CH_2OH)_2$ ⁵ zu den Phosphorinanonen-4. Von Y. Kashman und Mitarbeitern wurde die thermische Cycloaddition von Phenylphosphin an cyclische Dienone, z.B. an Cycloheptadien-2,7-on-1 und Cyclooctadien-1,8-on-1 zu den bicyclischen Phosphinen 8-Phospha-bicyclo[3.2.1]octan⁶ und 9-Phospha-bicyclo[3.3.1]nonan⁷ beschrieben. Phenylphosphin cycloaddiert sich thermisch auch an nicht aktivierte Alkine, z.B. an Hexadiine-1,5 zu den Phosphacycloheptadienen-2,6.⁸

Mit Ausnahme der zur Phospholsynthese analogen Darstellung von Arsolon aus primären Arylarsinen und Butadiinen-1,3⁹ verhalten sich primäre Arsine gegenüber primären Phosphinen in Cycloadditionsreaktionen andersartig.

Phenylarsin reagiert mit Pentadien-1,4-onen-3 weder radikalisch noch ionisch¹⁰ zu den erwarteten Arsa-cyclohexanonen-4, statt dessen ist als Ergebnis einer Redoxreaktion mit dem Dienon eine meist quantitative Bildung von Arsenobenzol (C_6H_5As) zu beobachten. Ebenfalls gegensätzlich sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Cycloaddition von Phenylphosphin bzw. Phenylarsin an Pentadiinone. Während z.B. 1,5-Diphenylpentadiin-1,4-on-3¹¹ mit Phenylphosphin nur undefinierte, wahrscheinlich polymere Produkte liefert, cycloaddiert Phenylarsin thermisch glatt an Pentadiin-1,4-one-3.

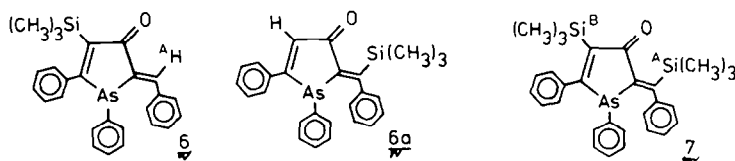
1,5-Diphenyl-pentadiin-1,4-on-3 (1) reagiert mit Phenylarsin in siedendem Benzol in Gegenwart kat. Mengen Azoisobuttersäuredinitril glatt unter Bildung einer zitronengelben, kristallinen Substanz, Ausb. 28%, Schmp. 140–141°C. (aus Äthanol), bei der es sich nach dem Massenspektrum ($M^+[C_{28}H_{17}O]$, $m/e = 384$) um ein 1:1-Addukt handelt.

Von den grundsätzlich möglichen Cycloaddukten, dem 1-Arsa-cyclohexadien-2,5-on-4(2) und dem 2-Methylen-arsolene-4-on-3(3) sprechen spektroskopische Daten und chemische Befunde für das 1,4-Cycloaddukt 3.



Das UV-Spektrum (in Äthanol, $\lambda_{max} = 326$ nm ($\log \epsilon = 4.03$); 212 nm (4.18)) lässt eine eindeutige Entscheidung zwischen 2 und 3 nicht zu. Das ¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) hingegen beweist die chemische Nichtäquivalenz der Vinylprotonen. Während H_B des Cyclopentenonrings 3 in den Bereich der Phenylprotonen ($\delta = 6.90$ – 7.69 ppm, 16H) fällt, setzt sich H_A der exocyclischen Doppelbindung in 3 ($\delta = 8.14$ ppm, s) deutlich ab. Für 3 mit dem zur Carbonylgruppe cis-konfigurierten Vinylproton H_A spricht die charakteristische tiefe Lage des NMR-Signals für H_A bei 8.14 ppm; allgemein findet man das Signal von einem zur Carbonylgruppe cis-ständigen β -H-Atom bei tiefem Feld,¹² so zeigt z.B. das exocyclische H-Atom in dem zu 3 analogen Triphenylpyrrolinon ein Multiplett bei $\delta = 8.02$ – 8.25 ppm¹³ (siehe unten). Im Gegensatz zu diesem Ergebnis hatte Chauvelier¹⁴ zeigen können, dass Anilin mit dem Pentadiin-1,4-on-3(1) sowohl das orangefarbige, 3 entsprechende Pyrrolinon (¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$); H_A : $\delta = 8.02$ – 8.25 ppm, s (1H); Phenyl-H, H_B : $\delta = 5.80$ – 7.50 ppm, m (16H)) als auch das 2 entsprechende, farblose 1,2,6-Triphenylpyridon-4 (¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$); H_A : $\delta = 6.54$ ppm, s (2H); Phenyl-H: $\delta = 6.40$ – 7.45 ppm, m (15H)) bildet. Die Pyrrolinonstruktur wurde später durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.¹⁵

Phenyl - trimethylsilyl - arsin ($C_6H_5AsHSi(CH_3)_3$) (4) und Phenyl - bis(trimethylsilyl)arsin ($C_6H_5As(Si(CH_3)_3)_2$) (5) reagieren mit dem Diinon 1 analog dem Phenylarsin zu den trimethylsilylsubstituierten 2 - Methylen - arsolen - 4 - onen - 3 6 und 7.



4 - Trimethylsilyl - arsolen - 4 - on - 3 (6); hellgelbe Kristalle, Schmp. 146–147°C (aus Äthanol), Ausb. 2.8%; Im 1H -NMR-Spektrum (siehe exp. Teil) beweist die Lage des H_A -Protons bei 8.20 τ sowohl die 5 - Ring - Cycloaddition zu 6 wie die *cis*-Stellung von H_A zur Cyclopentenon-Carbonylgruppe,¹² eine Cycloaddition des mono-trimethylsilylsubstituierten Phenylarsins zu dem zu 6 isomeren Cyclopentenon 6a ist damit eindeutig auszuschliessen.

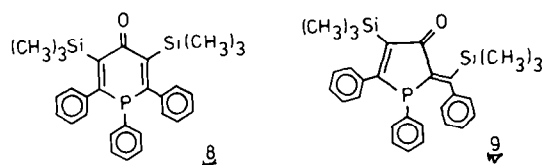
4 - Trimethylsilyl - 3 - trimethylsilylmethylen - arsolen - 4 - on - 3 (7); hellgelbe Kristalle, Schmp. 144–145°C (aus Ligroin), Ausb. 19%. Die chemische Nichtäquivalenz der beiden Trimethylsilylgruppen in 7 ($\delta = 0.10$ ppm und 0.21 ppm) beweist erneut die 5 - Ring - Cycloaddition der Phenylarsine an 1.

Diese Regiospezifität der Cycloaddition des Phenylarsins und der silylsubstituierten Phenylarsine zwingt zu der Annahme, dass die Addition des primär gebildeten Phenylarsinradikals (Schritt 1) an die $C\equiv C$ -Dreifachbindung regiospezifisch am α -Alkin-C-Atom zu A erfolgt, die unter Ausbildung der Radikalkette sich anschliessende Protonierung bzw. Silylierung des Vinylradikals A führt im Gesamtergebnis zu einer stereospezifischen *trans*-Addition des Arsins (Schritt 2). Dass die Regio- wie die Stereospezifität nicht an die Phenylsubstitution im Pentadiinon 1 gebunden ist, zeigen unten beschriebene analoge Reaktionen von alkylsubstituierten Pentadiinonen. Der abschliessende Cyclisierungsschritt muss—wohl aus Ringspannungsgründen—am β -Alkin-C-Atom erfolgen (Schritt 3).

Die Cycloaddition von Phenyl-trimethylsilylarsin an 1 zu 6 beweist überdies, dass die H-Abstraktion im Arsin gegenüber der $Si(CH_3)_3$ -Abstraktion bevorzugt ist, anderenfalls müsste das Isomere 6a gebildet werden.

Die hier beschriebenen Ergebnisse stehen im Wider-

spruch zur Cycloaddition von Bistrimethylsilylphenylphosphin an das Pentadiinon 1, für die die Bildung des 3,5 - Bis - trimethylsilylphosphacyclohexadienons (8) formuliert wurde.¹⁶

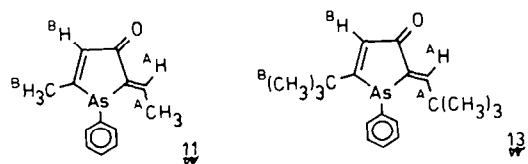


Eine erneute Untersuchung zeigt, dass tatsächlich nicht der 6-Ring 8, sondern ebenfalls der 5-Ring, das 2 - Methylen - phospholen - 4 - on - 3 (9) gebildet wird.

Während in $CDCl_3$ die Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.22$ und 0.12 ppm erscheinen, liegen diese Signale in Benzol bei $\delta = 0.18$ und 0.34 ppm, damit ist auszuschliessen, dass es sich hierbei um magnetisch äquivalente, identische Silylgruppen handelt, die durch eine $^1J_{PH}$ -Kopplung zum Dublett aufgespalten werden. Das UV-Spektrum von 9 (Cyclohexan), $\lambda_{max} = 314$ nm ($\epsilon = 10.100$), 212 nm ($\epsilon = 27.200$) stimmt mit dem von 7 ebenfalls gut überein.

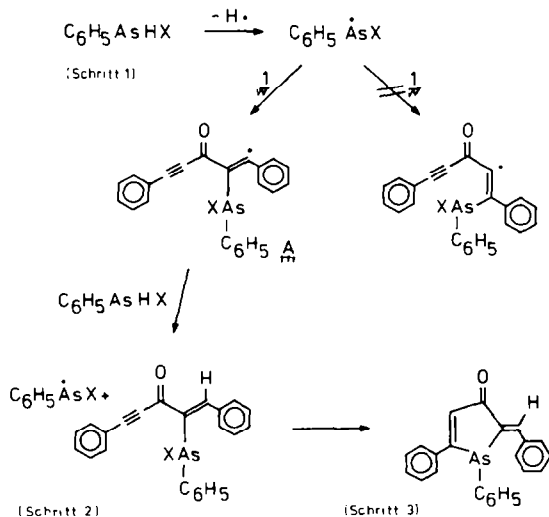
1,5 - Dialkylsubstituierte Pentadiin - 1,4 - one - 3 reagieren mit Phenylarsin analog dem Diphenyl - pentadiin - 1,4 - on - 3 (1).

Mit Heptadiin - 2,5 - on - 4¹⁷ (10) in siedendem Dimethoxyäthan in Gegenwart von AIBN erhält man in 41-proz. Ausbeute das 2 - Methylen - arsolen - 4 - on - 3 (11) als farbloses Öl, mit 1,5 - Di - *tert*.butyl - pentadiin - 1,4 - on - 3¹⁸ (12) bildet sich 13, farbloses Öl, in 42-proz. Ausbeute:



Die 1H -NMR-Spektren von 11 und 13 bestätigen, dass die thermische bzw. radikalische Cycloaddition von primären Arsinen (Phosphinen) sowohl an 1,5 - diaryl - wie 1,5-dialkylsubstituierte Pentadiin - 1,4 - one - 3 ausschliesslich zu 2 - Methylen - arsolen(phospholen) - 4 - onen - 3 erfolgt.

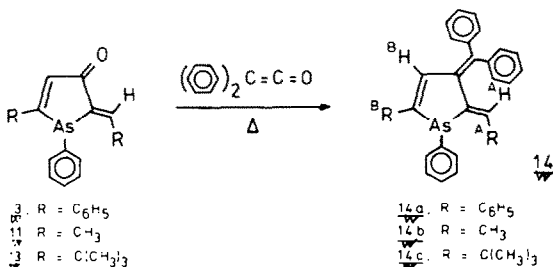
Während in 11 das exocyclische Vinylproton H_A entsprechend 3 und 6 bei tiefem Feld¹² (6.66 ppm) liegt und durch die geminale CH_3 -Gruppe mit einer erwarteten grossen Kopplungskonstante ($J_{H/CH_3} = 7$ Hz) zum Quartett aufgespalten wird, erscheint das Cyclopentenon - Vinyl -



H_B bei deutlich höherem Feld, die J_{H/CH_3} -Kopplungskonstante beträgt in Übereinstimmung mit der Literatur nur 1.5 Hz. Im 2-Methylen-arsolen-4-on-3 ist die Lage des Ring-Vinylprotons H_B ($\delta = 6.53$ ppm) praktisch identisch mit der von H_B in 11.

Reaktion der 2-Methylen-arsolen-4-one-3 mit Diphenylketen

Die Methylen-arsolene 3, 11 und 13 reagieren mit dem Diphenylketen/Chinolin-Addukt in der Schmelze (150–200°C) glatt und analog den γ -Pyronen²⁰ und den Phosphacyclohexadienonen²¹ zu den 2,3-Bis-methylen-arsolenen - 4 14.



14a, $R = C_6H_5$, intensiv gelbe Kristalle (Chloroform/Äthanol) Schmp. 129–131°C; Ausb. 69%. **14b**, $R = CH_3$, gelbe Kristalle (Chloroform/Äthanol), Schmp. 120–123°C, Ausb. 34%. **14c**, $R = C(CH_3)_3$; hellgelbe Kristalle (Chloroform/Äthanol), Schmp. 98–100°C.

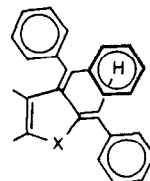
In den 1H -NMR-Spektren (siehe exp. Teil) erscheinen die Vinyl-Protonen H_A der exocyclischen Doppelbindung in 2-Stellung wohl durch ihre Lage im Anisotropiekegel eines Phenylkerns der benachbarten Diphenylmethylengruppe—ähnlich dem entsprechenden Effekt in den Carbonylverbindungen (3, 11 und 13)—generell bei deutlich tieferem Feld (**14a**, $\delta = 7.59$ ppm, **14b**, $\delta = 6.80$ ppm, **14c**, $\delta = 6.84$ ppm) gegenüber den Arsacyclopenten-Vinylprotonen H_B (**14b**, $\delta = 5.79$ ppm, **14c**, $\delta = 5.95$ ppm).

In den Elektronenabsorptionsspektren bewirkt der Austausch der $>C=O$ durch die $>C=C(C_6H_5)_2$ -Gruppe und die damit verbundene Vergrößerung des konjugierten Systems in der Phenylverbindung 3 ($\lambda_{max} = 326$ nm) einen ausgeprägten bathochromen Effekt (**14a**, $\lambda_{max} = 365$ nm), der in den alkylsubstituierten Arsolenonen weitaus weniger deutlich ist.

Elektrocyclische Reaktionen der 2,3-Bis-methylen-arsolene - 4

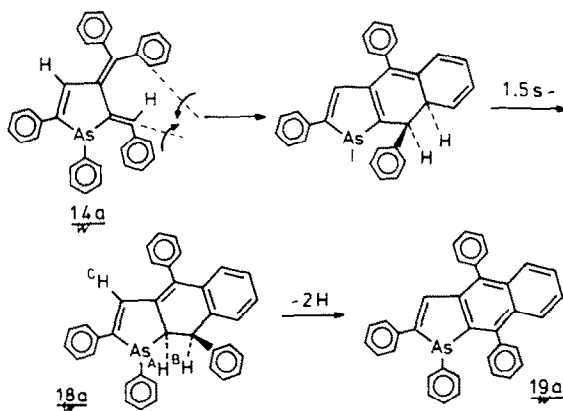
Die 2,3-Bismethylen-arsolene - 4 **14** sind strukturell den 1,2-Bismethylen-indanen **15**,²² den 1,2-Bismethylen-cycloalkanen **16**²³ und den 2,3-Bismethylen-dihydrobenzofuranen **17**²⁴ eng verwandt, charakteristisch ist die Häufung von Phenylsubstituenten an den benachbarten Methylengruppen des alicyclischen bzw. heterocyclischen Ringsystems.

Heller und Mitarbeiter²² haben die Verbindungen der Indanreihe als "overcrowded molecules" bezeichnet, Modellbetrachtungen zeigen, dass eine koplanare Einstellung der beiden Methylengruppen als Folge der Phenylsubstitution nicht mehr möglich ist.



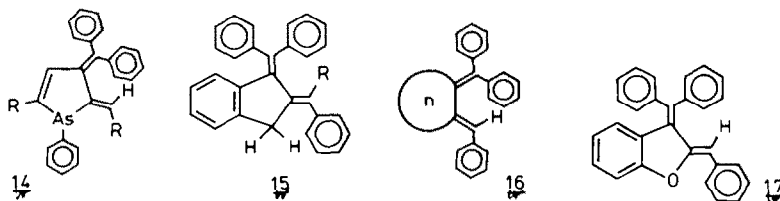
In diesen Systemen (**15**–**17**) können die benachbarten *endo*-Methylengruppen als *cis*-Butadiene betrachtet werden, die unter Einbeziehung der $C=C$ -Doppelbindung einer hierzu *cis*-ständigen Phenylgruppe als all-*cis*-Hexatriene thermische und photochemische Ringschlussreaktionen eingehen.

Die 2,3-Dimethylen-arsolene - 4 **14** zeigen unter Thermolysebedingungen ein völlig analoges Verhalten. 1-Phenyl-2-benzyliden-3-diphenylmethyl-5-phenylarsolen-4 (**14a**) unterliegt bei 300°C in der Schmelze einem disrotatorischen Ringschluss mit anschließender 1,5-sigmatroper Wasserstoffverschiebung²⁵ zum 9,9a-Dihydrobenz[f]arsindol (**18a**), Schmp. 217–220°C (aus Chloroform/Äthanol), Ausb. 70%.



Die Struktur **18a** des Cyclisierungsproduktes wird durch das 1H -NMR-Spektrum erhärtet. Die benachbarten aliphatischen Ringprotonen H_A , H_B erscheinen als charakteristisches AB-Spektrum bei $\delta = 4.25$ ppm ($J_{H/H} = 7.5$ Hz), während das Arsolenvinylproton H_C in den Bereich der aromatischen Protonen ($\delta = 6.82$ – 7.66 ppm) fällt.

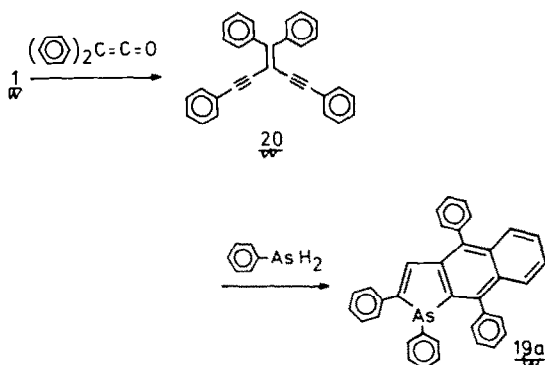
Die Erzwingung eines planaren "Phenylbutadien"-Chromophors in **14a** durch den Ringschluss zu **18a** bewirkt eine nochmalige bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums im UV-Spektrum von $\lambda_{max} = 365$ nm zu $\lambda_{max} = 397$ nm bei gleichzeitiger



starker Zunahme der molaren Extinktion ($\epsilon = 18.400$ bzw. 47.700).

Das Dihydrobenzarsindol **18a** lässt sich durch Umsetzung mit DDQ in siedendem Benzol glatt zum Benz[f]-arsindol **19a** dehydrieren, Schmp. $188-191^\circ\text{C}$ (aus Chloroform/Äthanol), Ausb. 59%. Das Massenspektrum ($m/e = 532$, $M^+[\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{As}]$ (100% rel. Int.), das ^1H -NMR-Spektrum (Multipl. aromatischer Protonen bei $\delta = 6.83-7.66$ ppm) und die kurzzeitige Verschiebung im UV-Spektrum nach $\lambda_{\text{max}} = 381$ nm ($\epsilon = 57.950$) beweisen diese aromatisierende Dehydrierung von **18a** zu **19a**.

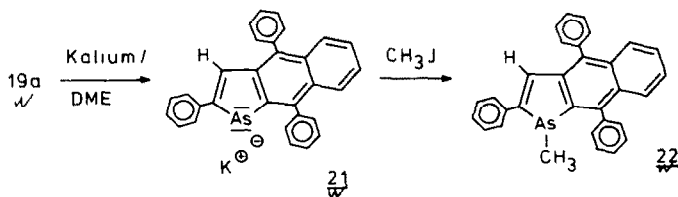
Überraschenderweise bildet sich das Benz[f]arsindol **19a** unmittelbar bei der Umsetzung des aus dem 1,5-Diphenylpentadiin-1,4-on-3 (**1**) mit Diphenylketen erhältlichen 1,5-Diphenyl-3-diphenylmethyl-pentadiin-1,4 (**20**) (Schmp. $127-128^\circ\text{C}$, Ausb. 18%) mit Phenylarsin in siedendem Benzol, (Schmp. $191-192^\circ\text{C}$) in 55-proz. Ausbeute.



Unter der Annahme einer intermediären Bildung des 2,3-Bismethylen-arsolens-4 **14a** lassen die sehr milden Bedingungen des Ringschlusses zu **18a** bzw. **19a** (**14a** cyclisiert nicht in siedendem Benzol) vermuten, dass **19a** hier nicht über die Reaktionsfolge eines elektrocyclischen Ringschlusses mit anschließender sigmatroper H-Verschiebung und Dehydrierung gebildet wird.

Da Phenylarsin allenfalls als reduzierendes Agens reagieren kann, kommen als mögliche Dehydrierungsmittel nur das gekreuzt konjugierte Pentadiin **20** oder **18a** selbst (im Sinne einer Redoxdisproportionierung) in Frage. Diese Problematik legt ebenfalls einen gänzlich anderen Mechanismus für die Umsetzung von **20** zu **19a** nahe.

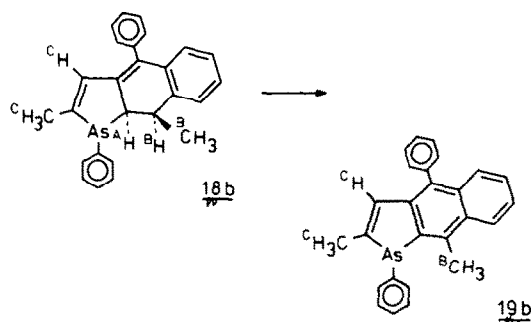
Der Arsolcharakter des Benz[f]arsindols **19a** wird durch die für 1-Arylarsole charakteristische Alkalimetallspaltung²⁶ zum Anion **21** unterstrichen, das Anion lässt sich mit Methyljodid glatt zum 1-Methylbenz[f]arsindol **22** alkylieren, hellgelbe Kristalle, Schmp. $178-181^\circ\text{C}$ (aus Chloroform/Äthanol), Ausb. 55%. Der $\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3$ -Austausch am Arsen indiziert sich im ^1H -NMR-Spektrum durch ein scharfes Singulett der Methylgruppe bei $\delta = 1.08$ ppm.



Die für das 2-Benzyliden-arsolen-4 **14a** beschriebene elektrocyclische Reaktion gelingt auch—entsprechende Beispiele sind bislang weder von analogen alicyclischen noch heterocyclischen Systemen beschrieben—with 2-Alkyliden-3-diphenylmethyl-arsolenen-4.

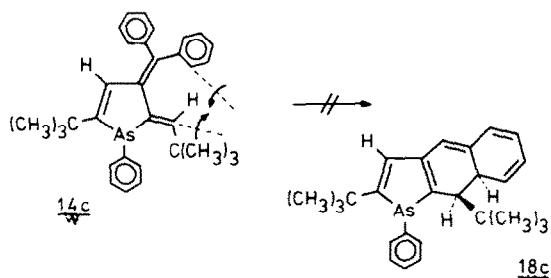
1-Phenyl-2-äthyliden-3-diphenylmethyl-5-methyl-arsolen-4 (**14b**) cyclisiert in der Schmelze bei $350-400^\circ\text{C}$ analog **14a** zum Dihydrobenz[f]arsindol **18b**, farblose Kristalle, Schmp. $110-111^\circ\text{C}$ (aus Äthanol/Petroläther), Ausb. 29%.

Wie im Falle des phenylsubstituierten 2,3-Dimethylen-arsolen-4 **14a** ist auch nach der Cyclisierung von **14b** zu **18b** im ^1H -NMR-Spektrum von **18b** das charakteristische AB-Spektrum der beiden *cis*-ständigen $\text{H}_\text{A}/\text{H}_\text{B}$ -Protonen bei $\delta = 3.34$ ppm ($J_{\text{H/H}} = 6$ Hz) zu beobachten; die charakteristische $\text{H}_\text{B}/\text{CH}_3(\text{B})$ -Kopplung $J = 7$ Hz beweist, dass H_B nicht einer nachträglichen, thermisch erlaubten 1,5-sigmatropen Verschiebung zu einem zu **18a** isomeren ohne exocyclische Doppelbindung am Arsolenring unterliegt.



Das Dihydroarsindol **18b** lässt sich entsprechend **18a** durch DDQ zum Benz[f]arsindol **19b** dehydrieren, farblose Nadeln, Schmp. $95-97^\circ\text{C}$ (aus Äthanol), Ausb. 26%. Bemerkenswerterweise erfahren bei dieser aromatisierenden Dehydrierung, bei der zugleich das Arsolensystem in **18b** in ein benzanneliertes Arsol (**19b**) übergeht, das Arsolringproton H_c ($\delta = 6.72$ ppm (q) bzw. $\delta = 6.80$ ppm (q) (**18b**)) und die Arsol-methylgruppe $\text{CH}_3(\text{C})$ ($\delta = 1.95$ ppm (d) bzw. $\delta = 2.08$ ppm (d) (**18b**)) praktisch keine chemische Verschiebung bzw. Änderung der $\text{H}_\text{c}/\text{CH}_3(\text{c})$ -Kopplungskonstanten (siehe exp. Teil). Im Gegensatz zur kurzzeitigen Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums bei der Dehydrierung von **18a** ist die Aromatisierung von **18b** zu **19b** von einem bathochromen Effekt (von $\lambda_{\text{max}} = 343$ nm nach 362 nm) begleitet, das "Heteroanthracensystem" **19b** absorbiert in Übereinstimmung mit ähnlichen Systemen langwelliger als die Phenylbutadien-Dihydrovorstufe **18b**.

Das 1-Phenyl-2-*tert.* butyl-methylen-3-diphenyl-methylen-5-*tert.* butyl-arsolen-4 (**14c**) ist zur elektrocyclischen Reaktion zu **18c** nicht mehr befähigt, offensichtlich verhindert die *tert.* Butyl-Substitution aus sterischen Gründen die Ringschlussreaktion zur Dihydroverbindung:



Im Gegensatz zu den Systemen der Indanreihe **15** waren photochemische electrocyclische Reaktionen mit den Arsolenen **14a–14c** bislang nicht zu erzielen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A-60 mit TMS als inneren Standard aufgenommen. Die UV-Spektren sind mit dem Gerät Beckmann DB-GT, die Massenspektren mit dem Varian MAT SM1 bzw. CH5 bei 70 eV gemessen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Alle Arbeiten wurden unter Reinststickstoff durchgeführt.

Phenyl-trimethylsilyl-arsin(4), Phenyl-bis(trimethylsilyl)arsin(5)

Unter Rühren werden bei Raumtemp. 6.30 g (41 mmol) Phenylarsin in 10 ml abs. THF mit 85 mmol *n*-Butyllithium (2-molar in Hexan) versetzt. Nach 30 min. Reaktionszeit tropft man ebenfalls unter Rühren bei Raumtemp. 8.90 g (82 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml abs. THF zu und rührt noch 1 h bei 25°C weiter. Nach dem Abfritten des farblosen Niederschlages und Abdestillieren des Lösungsmittels wird i. Vak. fraktionierend destilliert. **4**, $K_{p0.1} = 50^\circ\text{C}$; 2.25 g (23%); ^1H -NMR (in Substanz); $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: $\delta = -0.02$ ppm, s (9H); AsH : $\delta = 2.5$ ppm, s (1H).

Phenyl-H: $\delta = 6.75\text{--}7.3$ ppm, m (5H); **5**, $K_{p0.1} = 63^\circ\text{C}$; 3.5 g (29%); ^1H -NMR (in Substanz); $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: $\delta = 0.11$ ppm, s (18H), Phenyl-H: $\delta = 6.63\text{--}7.2$ ppm, m (5H).

Cycloaddition von Phenylarsin, **4** und **5** an 1,5-Diphenyl-pentadiin-1,4-on-3 (**1**)—Allgemeine Vorschrift

Äquimolare Mengen **1** und Arsin werden nach Zugabe einer Spatelspitze Azoisobuttersäuredinitril in abs. Benzol (ca. 3 ml pro mmol) unter Reinststickstoff 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Solvens wird weitgehend abgezogen und der Rückstand mit Benzol an Al_2O_3 (Woelm neutral) chromatographiert. Das anfallende gelbe Öl erstarrt nach dem Anreiben mit Äthanol kristallin.

1,5-Diphenyl-2-benzyliden-arsolen-4-on-3 (**3**)

1.00 g (4.34 mmol) **1** und 670 mg (4.35 mmol) Phenylarsin ergeben 470 mg (28%) **3**; gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 140\text{--}141^\circ\text{C}$ (Äthanol). $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{AsO}$ (384.3) Ber. C, 71.89; H, 4.46; Gef. C, 72.41; H, 4.58.

1,5-Diphenyl-2-benzyliden-4-trimethylsilyl-arsolen-4-on-3 (**6**)

4.94 g (21.5 mmol) **1** und 4.00 g (21.7 mmol) **4** ergeben 271 mg (2.8%) **6a**; hellgelbe Kristalle; $\text{Fp} = 146\text{--}147^\circ\text{C}$ (Äthanol). $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{AsOSi}$ (456.4) Ber. C, 68.42; H, 5.49; Gef. C, 67.94; H, 5.17. ^1H -NMR (CDCl_3); $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: $\delta = 0.07$ ppm, s (9H); H_α : $\delta = 8.20$ ppm, s (1H); Phenyl-H: $\delta = 6.81\text{--}7.66$ ppm, m (15H); UV (Cyclohexan); $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm ($\epsilon = 6.600$).

1,5-Diphenyl-2-phenyl-(trimethylsilyl)-methylen-4-arsolen-4-on-3 (**7**)

1.29 g (5.6 mmol) **1** und 1.7 g (5.7 mmol) **5** ergeben 546 mg (19%) **7**; hellgelbe Kristalle; $\text{Fp} = 144\text{--}145^\circ\text{C}$ (Ligroin). $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{AsOSi}_2$ (528.6) Ber. C, 65.88; H, 6.29; Gef. C, 66.22; H, 6.17. ^1H -NMR (CDCl_3); $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (A): $\delta = 0.10$ ppm, s (9H); $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (B): $\delta = 0.21$ ppm, s (9H); Phenyl-H: $\delta = 6.55\text{--}7.41$ ppm, m (15H); UV (Cyclohexan); $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm ($\epsilon = 7.400$).

1-Phenyl-2-äthyliden-5-methyl-arsolen-4-on-3 (**11**)

Unter Reinststickstoff werden 600 mg (5.66 mmol) 1,5-Dimethyl-pentadiin-1,4-on-3 und 880 mg (5.7 mmol) Phenylarsin in 15 ml abs. Dimethoxyäthan nach Zugabe einer Spatelspitze Azoisobuttersäuredinitril 7 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation des Rückstandes (10^{-2} Torr/ 150°C Ölbadtemp.) isoliert man 604 mg (41%) **11**, farblose Öl. ^1H -NMR (CDCl_3); H_α : $\delta = 7.31$ ppm (q), $J_{\text{H/C}} = 7$ Hz; CH_3 (A): $\delta = 1.85$ ppm (d) H_β : $\delta = 6.66$ ppm (q), $J_{\text{H/C}} = 1.5$ Hz; CH_3 (B): $\delta = 2.19$ ppm (d); Phenyl-H: $\delta = 7.28\text{--}7.48$ ppm.

1-Phenyl-2-(2',2'-dimethyl)propyliden-5-tert.butylarsolen-4-on-3 (**13**)

850 mg (4.47 mmol) 1,5-Di-tert.butyl-pentadiin-1,4-on-3 und 690 mg (4.48 mmol) Phenylarsin werden in 15 ml abs. Dimethoxyäthan nach Zugabe einer Spatelspitze Azoisobuttersäuredinitril 7 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert (10^{-2} Torr, 160°C Ölbadtemp.). Man isoliert 640 mg **13** (42%), farbloses Öl. ^1H -NMR (CDCl_3); H_α , Phenyl-H: $\delta = 7.0\text{--}7.43$ ppm, m (6H); H_β : $\delta = 6.53$ ppm (s); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (A): 0.88 ppm (s); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (B): 1.02 ppm (s).

1,5-Diphenyl-2-benzyliden-3-diphenylmethylen-arsolen-4-on-3 (**14a**)

300 mg (0.78 mmol) Arsolonen **3** und 203 mg (0.39 mmol) Diphenylketen-Chinolin-Addukt werden 20 min auf 150°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 (Woelm neutral) chromatographiert. Aus der ersten gelben Fraktion lassen sich 288 mg (69%) **14a** isolieren; intensiv gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 129\text{--}131^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$). $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{As}$ (534.6) Ber. C, 80.90; H, 5.06; Gef. C, 79.36; H, 5.08. ^1H -NMR (CDCl_3); H_α : $\delta = 7.59$ ppm (s), Aryl-H, H_β : $\delta = 7.0\text{--}7.48$ ppm (m); UV (Äthanol); $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm ($\epsilon = 18.400$); 355 (17.900) sh; 311 (15.350); 240 (22.000); MS; $m/e = 534$, M^+ (100% rel. Int.).

1-Phenyl-2-äthyliden-5-methyl-3-diphenylmethylen-arsolen-4 (**14b**)

400 mg (1.54 mmol) **11** und 600 mg (1.16 mmol) Diphenylketen-Chinolin-Addukt werden 10 min. auf 200°C erhitzt. Die anschließende Chromatographie des Rohmaterials an Al_2O_3 (Woelm neutral) mit Benzol liefert ein Öl, das nach dem Versetzen mit Äthanol/Petroläther in der Kälte kristallisiert. Man isoliert 217 mg (34%) **14b**; gelbe Nadeln, $\text{Fp} = 120\text{--}123^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$). $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{As}$ (410.4) Ber. C, 76.10; H, 5.65; Gef. C, 75.73; H, 5.52. ^1H -NMR (CDCl_3); H_α : $\delta = 6.8$ ppm (q), $J_{\text{H/C}} = 2$ Hz; CH_3 (A): $\delta = 1.9$ ppm (d); H_β : $\delta = 5.79$ ppm (q), $J_{\text{H/C}} = 7$ Hz; CH_3 (B): $\delta = 1.51$ ppm (d); Phenyl-H: $\delta = 6.96\text{--}7.72$ ppm (m); UV (Äthanol); $\lambda_{\text{max}} = 335$ nm ($\epsilon = 13.100$) sh; 324 (14.050); 315 (12.700) 240 (19.600) sh.

1-Phenyl-2-(2',2'-dimethyl)propyliden-3-diphenyl-methylen-5-tert.butylarsolen-4 (**14c**)

650 mg (1.9 mmol) **13** und 500 mg (0.97 mmol) Diphenylketen-Chinolin-Addukt werden 30 min. auf 180°C erhitzt. Die Chromatographie mit Benzol an Al_2O_3 (Woelm neutral) liefert 123 mg (13%) **14c**; hellgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 98\text{--}100^\circ\text{C}$ ($\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$). ^1H -NMR (CDCl_3); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (A): $\delta = 0.78$ ppm (s), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (B): $\delta = 1.03$ ppm (s); H_α : $\delta = 5.95$ ppm (s); H_β : $\delta = 6.84$ ppm (s); Phenyl-H: $\delta = 6.97\text{--}7.65$ ppm, m (15H). UV (Äthanol); $\lambda_{\text{max}} = 232$ nm ($\epsilon = 8.600$); 318 (9.000); 241 (16.900).

1,2,4,9-Tetraphenyl-9,9a-dihydrobenz[f]arsindol (**18a**)

100 mg (1.19 mmol) **14a** werden 5 min. auf 300°C erhitzt. Die anfangs orange Schmelze wird hellgelb. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation gebracht. Man isoliert 70 mg (70%) **18a**; hellgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 217\text{--}220^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$). $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{As}$ (534.6) Ber. C, 80.90; H, 5.05; Gef. C, 79.82; H, 5.05. UV (Chloroform); $\lambda_{\text{max}} = 397$ nm ($\epsilon = 47.700$) sh; 379 (52.200); 366 (47.750) sh; 297 (39.900) sh; 254 (46.600).

1,2,3,9 - Tetraphenyl - benz[f]arsindol (19a)

60 mg (0.11 mmol) **18a** und 26 mg (0.11 mmol) DDQ werden in 5 ml Benzol 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, anschließend wird mit Benzol an Al_2O_3 (Woelm neutral) chromatographiert. Aus der gelben Fraktion isoliert man 35 mg (59%) **19a**; hellgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 188\text{--}191^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$). $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{As}$ (532.6) Ber. C, 81.20; H, 4.7; Gef. C, 80.35; H, 4.35. UV (Äthanol); $\lambda_{\text{max}} = 381\text{ nm}$ ($\epsilon = 57.950$); 361 (43.500) sh; 348 (50.700) sh; 346 (51.000); 330 (50.750); 314 (50.000); 305 (49.300); 267 (51.000).

1,5 - Diphenyl - 3 - diphenylmethylen - penta - 1,4 - diin (20)

1.07 g (4.65 mmol) **1,5 - Diphenyl - penta - 1,4 - diin - 3 - on (1)** und 1.30 g (2.51 mmol) Diphenylketen - Chinolin - Addukt werden 10 min. auf 130°C erhitzt. Die Schmelze wird mit wenig Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 (Woelm neutral) chromatographiert. Aus der ersten hellgelben Fraktion isoliert man 320 mg (18%) **20**; hellgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 127\text{--}128^\circ\text{C}$ (Petroläther 50/70). $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$ (380.5) Ber. C, 94.75; H, 5.27; Gef. C, 94.67; H, 5.32. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); Aryl-H: $\delta = 6.95\text{--}7.5\text{ ppm}$ (m); MS: m/e 380, M^+ (100% rel. Int.).

Umsetzung von 20 mit phenylarsin

Unter Reinststickstoff werden 950 mg (2.5 mmol) **20** und 385 mg (2.5 mmol) Phenylarsin in 20 ml abs. Benzol nach Zugabe einer Spatelspitze Azoisobuttersäuredinitril 7 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen der Lösung wird mit Benzol an Al_2O_3 (Woelm neutral) chromatographiert. Aus der ersten gelben Fraktion isoliert man 727 mg **19a** (55%), hellgelber Feststoff, $\text{Fp} = 191\text{--}192^\circ$.

1 - Methyl - 2,4,9 - triphenylbenz[f]arsindol (22)

Unter Reinststickstoff lässt man 150 mg (0.28 mmol) **19a** in 5 ml abs. Dimethoxyäthan mit 30 mg (0.77 mmol) Kalium zwei h miteinander reagieren. Die intensiv grüne Reaktionslösung wird hierauf in der Kälte mit überschüssigem Methyljodid versetzt, dabei wird ein Farbumschlag der Lösung nach hellgelb beobachtet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mit Benzol aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet, eingeeengt und mit Benzol an Al_2O_3 (Woelm neutral) chromatographiert. Aus der ersten hellgelben Fraktion lassen sich 73 mg (55%) **22** als schwach hellgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 178\text{--}181^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$) isolieren. $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{As}$ (470.5) Ber. C, 79.20; H, 4.90; Gef. C, 78.54; H, 5.04. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); CH_3 : $\delta = 1.08\text{ ppm}$ (s); Aryl-H, Arsol-H: $\delta = 7.08\text{--}7.66\text{ ppm}$ (m).

1,4 - Diphenyl - 2,9 - dimethyl - 9,9a - dihydrobenz[f]arsindol (18b)

540 mg (1.32 mmol) **14b** werden vorsichtig auf $350\text{--}400^\circ\text{C}$ erhitzt. Sobald eine braune Färbung der Schmelze auftritt, lässt man erkalten. Die Chromatographie mit Benzol an Al_2O_3 (Woelm neutral) liefert ein farbloses Öl, das beim Anreiben mit einem Gemisch aus Äthanol/Petroläther in der Kälte kristallin erstarrt. Man isoliert 156 mg (29%) **18b**; farblose Kristalle, $\text{Fp} = 110\text{--}111^\circ\text{C}$. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{As}$ (410.4); Ber. C, 76.10; H, 5.65; Gef. C, 75.35; H, 5.75. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); H_A/H_B : AB-Spektrum, $\delta = 3.34\text{ ppm}$, $J_{\text{H/H}} = 6\text{ Hz}$; $J_{\text{H/B}}/\text{CH}_3 = 7\text{ Hz}$; $\text{CH}_3(\text{B})$: $\delta = 1.3\text{ ppm}$ (d); H_C : $\delta = 6.72\text{ ppm}$ (q), $J_{\text{H/C}}/\text{CH}_3 = 1.3\text{ Hz}$; $\text{CH}_3(\text{C})$: $\delta = 1.95\text{ ppm}$ (d); Aryl-H: $\delta = 6.83\text{--}7.66\text{ ppm}$ (m). UV (Äthanol); $\lambda_{\text{max}} = 343\text{ nm}$ ($\epsilon = 21.850$) sh; 332 (27.000); 322 (23.600) sh; 235 (26.300) sh.

1,4 - Diphenyl - 2,9 - dimethyl - benz[f]arsindol (19b)

140 mg (0.34 mmol) **18b** werden mit 80 mg (0.35 mmol) DDQ in 5 ml Benzol 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wird mit Benzol an Al_2O_3 (Woelm neutral) chromatographiert. Die ersten Fraktionen liefern ein Öl, das mit Äthanol zur Kristallisation gebracht werden kann. Es resultieren 36 mg **19b** (26%); farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 95\text{--}97^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); H_C : $\delta = 6.8\text{ ppm}$ (q), $J_{\text{H/C}}/\text{H}_3 = 2\text{ Hz}$; $\text{CH}_3(\text{C})$: $\delta = 2.08\text{ ppm}$ (d); $\text{CH}_3(\text{B})$: $\delta = 2.7\text{ ppm}$ (s); Aryl-H: $\delta = 7.1\text{--}8.15\text{ ppm}$ (m). UV (CDCl_3); $\lambda_{\text{max}} = 362\text{ nm}$ ($\epsilon = 3500$); 345 (4.800); 322 (19.600); 310 (19.100); 2.85 (32.300); 274 (42.700); 268 (42.900).

Versuch zur Pyrolyse von 14c

100 mg **14c** werden 5 min. auf ca. 400°C erhitzt, wobei sich die Schmelze braun färbt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung (Al_2O_3 , Woelm neutral) erhält man das Ausgangsmaterial weitgehend zurück (80 mg), das erwartete Umlagerungsprodukt wird nicht beobachtet. Drastischere Bedingungen führen zur Zersetzung von **14c**.

LITERATUR

- ¹Methoden der Organischen Chemie—Houben-Weyl, Bd. 12/1; Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- ²E. H. Bray, *Tetrahedron* **27**, 5523 (1971).
- ³G. Märkl und R. Potthast, *Angew. Chem.* **79**, 58 (1967).
- ⁴R. P. Welcher und N. E. Day, *J. Org. Chem.* **27**, 1824 (1962).
- ⁵G. Märkl und H. Olbrich, *Angew. Chem.* **78**, 598 (1966); G. Märkl, D. E. Fischer und H. Olbrich, *Tetrahedron Letters* 645 (1970).
- ⁶Y. Kashman und O. Awerbouch, *Tetrahedron* **26**, 4213 (1970).
- ⁷Y. Kashman und E. Benary, *Ibid.* **28**, 4091 (1972).
- ⁸G. Märkl und G. Dannhardt, *Tetrahedron Letters* 1455 (1973).
- ⁹G. Märkl und H. Hauptmann, *Ibid.* 3257 (1968).
- ¹⁰H. Hauptmann, Dissertation, Würzburg (1970).
- ¹¹H. Olbrich, Dissertation, Würzburg (1969).
- ¹²D. W. Mathiesen, *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, S. 182. Academic Press, London (1967).
- ¹³H. Hauptmann, Diplomarbeit, Würzburg (1968).
- ¹⁴J. Chauvelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 734 (1954).
- ¹⁵O. Lefebvre-Soubeyran, *Ibid.* 1266 (1966).
- ¹⁶G. Märkl und H. Olbrich, *Tetrahedron Letters* 3813 (1968).
- ¹⁷J. Chauvelier, *Ann. Chimie* **3**, 395 (1948).
- ¹⁸P. Ivitzky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 357 (1924); E. Müller und A. Segitz, *Liebigs Ann. Chem.* 1583 (1973).
- ¹⁹H. Staudinger, *Die Ketene*, S. 144, 147. Ferdinand Enke, Stuttgart (1912).
- ²⁰H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 1494 (1908).
- ²¹G. Märkl und H. Olbrich, *Angew. Chem.* **78**, 598 (1966).
- ²²H. G. Heller, D. Auld und K. Salisbury, *J. Chem. Soc. (C)* 682 (1967); R. J. Hart und H. G. Heller, *Ibid.* 1321 (1972) (daselbst weitere Lit.).
- ²³J. Dale und P. O. Kristiansen, *Acta Chem. Scand.* **26**, 961 (1972).
- ²⁴J. S. Hastings und H. G. Heller, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1839 (1972).
- ²⁵Nguyễn Trong Anh, *Die Woodward-Hoffman-Regeln und ihre Anwendung*, S. 59ff. Verlag Chemie (1972).
- ²⁶G. Märkl und H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **84**, 438 (1972).