

ALFRED TZSCHACH und WALTRAUT DEYLG

Arsen-organo-Verbindungen, VI¹⁾Zur Reaktion der Alkaliarside MeAsR_2 mit cyclischen Äthern

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 2. Oktober 1964)

$\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan und $\text{LiAs}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ reagieren mit Epoxyden, wie Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Phenyläthylenoxyd und Cyclohexenoxyd, unter Bildung der entsprechenden 2-Hydroxy-alkyl-diorganoarsine. Die OH-Gruppierung läßt sich sowohl infrarot-spektroskopisch nachweisen als auch nach ZEREWITINOW quantitativ bestimmen. Die Hydroxyalkyl-arsine liefern mit Acetylchlorid und Benzylchlorid die entsprechenden Ester und mit CH_3J die für tert. Arsine charakteristischen Arsoniumsalze. Außerdem wird die Darstellung der 3- und 4-Hydroxy-alkyl-diorganoarsine aus Trimethylenoxyd bzw. Tetrahydrofuran mit $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{LiAs}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ beschrieben.

Die Reaktion von Grignard-Verbindungen und Alkaliorganyle mit Epoxyden²⁾, Trimethylenoxyd³⁾ und Tetrahydrofuran⁴⁾ führt unter Ringöffnung zu den entsprechenden Hydroxyderivaten. Ein analoges Reaktionsverhalten wird auch bei der Umsetzung dieser cyclischen Äther mit Alkali-organoheteroverbindungen des Siliciums⁵⁾, Germaniums⁶⁾, Zinns⁷⁾ und des Phosphors⁸⁾ beobachtet, wobei allgemein in guten Ausbeuten die 2-, 3- und 4-Hydroxy-alkylderivate der betreffenden Elemente erhalten werden.

Die bemerkenswert gute Komplexbildungstendenz einiger der Hydroxyphosphine⁹⁾ veranlaßte uns, die diesen Verbindungen analogen Arsenderivate darzustellen. Gleichzeitig sollte durch die Umsetzungen der Alkaliarside mit unsymmetrisch substituierten Epoxyden die Richtung der Epoxydringöffnung untersucht werden.

A. Umsetzung von MeAsR_2 mit Epoxyden

Bei der Zugabe von Äthylenoxyd, Propylenoxyd und Phenyläthylenoxyd zu einer Lösung oder Suspension von $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan oder $\text{LiAs}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ in Äther

1) V. Mitteil.: A. TZSCHACH und W. DEYLG, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

2) N. G. GAYLORD und E. I. BECKER, Chem. Reviews **49**, 413 [1951]; daselbst weitere Literaturzitate.

3) C. G. DERICK und D. W. BISSELL, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2478 [1916]; S. SEARLES, ebenda **73**, 124 [1951].

4) H. NORMANT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci **239**, 1510 [1954].

5) H. GILMAN, D. AOKI und D. WITTENBERG, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1107 [1959].

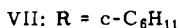
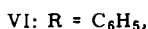
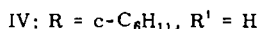
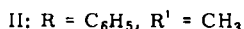
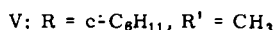
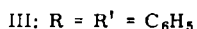
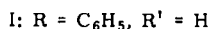
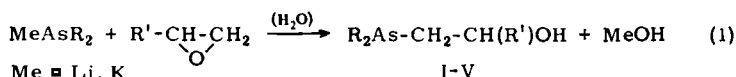
6) A. Y. GARNER und A. A. TEDESCHI, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4735 [1962].

7) H. GILMAN und D. ROSENBERG, J. org. Chemistry **18**, 1554 [1953].

8) K. ISSLEIB und H. M. MÖBIUS, Chem. Ber. **94**, 102 [1961]; K. ISSLEIB und H. ROLOFF, unveröffentl. Ergebnisse; K. B. MALLION und F. G. MANN, Chem. and Ind. **1963**, 654.

9) K. ISSLEIB und H. MATSCHNER, unveröffentl. Ergebnisse.

oder Dioxan entfärbte sich die Lösung unter exothermer Reaktion. Nach hydrolytischer Aufarbeitung lassen sich in Ausbeuten um 65% die 2-Hydroxy-alkyl-diphenyl- bzw. -dicyclohexylarsine (I–V) gewinnen (1). Analog reagiert auch Cyclohexenoxyl (2).



Während I, II und IV–VII durch Destillation oder Kristallisation aus den Reaktionsansätzen gewonnen werden können, ist III ein Öl, das sich bei Destillation i. Vak. unter Arsenabscheidung zersetzt.

In I–VII läßt sich der Hydroxylwasserstoff nach ZEREWITINOW¹⁰⁾ quantitativ bestimmen; im IR-Spektrum ist die charakteristische OH-Bande um 3400/cm erkennbar. Zur Strukturaufklärung von II und III wurden H-NMR-Spektren angefertigt, da die Umsetzungen im Falle unsymmetrisch substituierter Epoxyde zu zwei Produkten führen können.

Als Vergleichssubstanz wurde I gewählt, da sich hier die Signale gut zuordnen lassen. Das Spektrum von I zeigt das Proton der OH-Gruppe bei $\tau = 6.55$ ppm, ein Triplett bei $\tau = 6.08\text{--}6.55$ ppm, das offensichtlich der mit der OH-Gruppe verbundenen CH₂-Gruppe entspricht¹¹⁾, außerdem ein Triplett bei $\tau = 7.48\text{--}7.92$ ppm, das zu der mit dem Arsenatom verbundenen CH₂-Gruppe gehört. In den NMR-Spektren der Substanzen II und III treten Signale um $\tau = 7.7$ ppm auf, während die Signale bei $\tau = 6.3$ ppm, die einer CH₂-OH-Gruppierung entsprechen, fehlen. Für II und III ist danach die in (1) formulierte Struktur anzunehmen, was einer Epoxydringöffnung am primären C-Atom entspricht. Eine derartige Ringöffnung läßt sich sowohl mit dem großen Raumbedarf als auch mit der hohen Basenstärke der Alkali-organoarside erklären¹²⁾.

Mit CH₃J reagieren I–VII unter Quartärsalzbildung, wie für 3-bindige Arsenverbindungen zu erwarten. Aus I, VI und VII werden in Äther mit überschüssigem CH₃J im Verlaufe einiger Tage das Methyl-[2-hydroxy-äthyl]-diphenylarsoniumjodid (Ia)¹³⁾,

¹⁰⁾ L. TSCHUGAEFF und TH. ZEREWITINOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2023 [1907].

¹¹⁾ Signal der CH₂-Gruppe im C₂H₅OH bei $\tau = 6.3$ ppm nach Varian-Spektrenkatalog Nr. 14.

¹²⁾ F. FISCHER, Z. Chem. **2**, 297 [1962].

¹³⁾ F. F. BLICKE und E. C. CATALINE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 419 [1938].

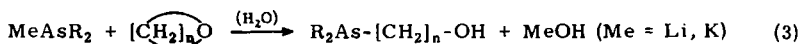
das Methyl-[2-hydroxy-cyclohexyl]-diphenylarsoniumjodid (VIa) und das Methyl-[2-hydroxy-cyclohexyl]-dicyclohexylarsoniumjodid (VIIa) als farblose, kristalline Verbindungen erhalten.

Analog den Hydroxyalkyl-phosphinen¹⁴⁾ lassen sich auch die 2-Hydroxy-alkylarsine mit Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid verestern. Bei mehrstündigem Erhitzen von I, II und IV mit CH_3COCl oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in CHCl_3 entstehen die entsprechenden Ester als farblose, destillierbare Flüssigkeiten von esterartigem Geruch.

Erwartungsgemäß reagieren I–VII mit Salzen der Übergangselemente unter Komplexbildung. Aus IV und CuBr wird ein 1:1-Addukt in farblosen Kristallen erhalten. Über weitere Komplexverbindungen wird später an anderer Stelle berichtet.

B. Umsetzung der Arside MeAsR_2 mit Trimethylenoxyd und Tetrahydrofuran (THF)

Während die Alkali-organoarside mit Epoxyden in exothermer Reaktion reagieren, ist bei Umsetzung mit Trimethylenoxyd eine nennenswerte Erwärmung nicht zu beobachten, und für eine Reaktion mit THF ist sogar längeres Kochen unter Rückfluß notwendig. Nach Gl. (3) werden dabei in Ausbeuten um 50% die 3- und 4-Hydroxy-



VIII: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 3$

X: $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $n = 3$

IX: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 4$

XI: $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $n = 4$

alkyl-diorganoarsine (VIII–XI) als farblose, destillierbare Substanzen erhalten. Im Gegensatz zur Darstellung von VIII, bei der sowohl $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Dioxan}$ als auch $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ verwendet werden können, läßt sich IX nur mit $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gewinnen. Das am $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Dioxan}$ koordinierte Dioxan scheint die Umsetzung mit THF zu verhindern.

Analog I–VII lassen sich auch VIII–XI mit CH_3J zu Arsoniumsalzen und mit Acetylchlorid zu den betreffenden Estern umsetzen. Aus IX und CH_3J wurde dabei in Äther $\{\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}^\oplus\text{-}[\text{CH}_2]_4\text{-OH}\}\text{J}^\ominus$ (IXa) als farblose, kristalline Substanz und aus VIII mit CH_3COCl $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As-}[\text{CH}_2]_3\text{-OAc}$ (VIIIb) als farblose, destillierbare Flüssigkeit erhalten.

Eine analoge Ringöffnungsreaktion sollte auch mit Tetrahydropyran möglich sein. Entsprechende Versuche verliefen jedoch auch bei Variation der Reaktionsbedingungen (längere Reaktionsdauer) sowohl mit $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Dioxan}$ als auch $\text{LiAs}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ ergebnislos. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wurde stets das entsprechende sek. Arsin erhalten.

Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB danken wir für sein wohlwollendes Interesse an diesen Arbeiten und Herrn Dr. G. SCHELER, Physikalisches Institut der Universität Jena, für die NMR-Messungen.

14) E. STEINIGER, Chem. Ber. 95, 2541 [1962].

Darstellung der Hydroxyalkyl-diphenyl- und -dicyclohexylarsine sowie deren Derivate

Verbin- dung	Ausgangssubstanzen cycl. Äther	KAs(C ₆ H ₅) ₂ : 2 Dioxan (g)	Derivate	Eigenschaften	Ausb. in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	As		i OH (nach ZERE- WITT- NOW)
							J	NOV	
I	Äthylen- oxyd 4.1	33	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ As [®] CH ₂ CH ₂ OHJ [®] (Ia) aus 3.5 g I und 2.5 g CH ₃ J in Äther	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₂ 193—196°15), Isl. in Äther, Dioxan, Benzol, unsl. in Wasser	13.5 (66)	C ₁₄ H ₁₈ AsO (274.2)	Ber. 27.33 Gef. 27.01	— —	6.20 6.31
			(C ₆ H ₅) ₂ AsCH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₅ aus 6.5 g I und 20.0 g C ₆ H ₅ COCl in 50 ccm CHCl ₃ ; 3 Stdn. Rückfluß- erhitzen	Farbl. Kristalle, Schmp. 175° (aus Äther), Isl. in Äthanol, Wasser, unsl. in Benzol, Äther, Dioxan	3.0 (57)	C ₁₅ H ₁₉ AsOJ (416.1)	Ber. — Gef. —	30.50 29.70	— —
II	Propylenoxyd 3.9	30	(C ₆ H ₅) ₂ AsCH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₅ aus 4.0 g II, 15 g CH ₃ COCl und 50 ccm CHCl ₃ ; 7 Stdn. erhitzt	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₂ 247—250°, Isl. in Dioxan, CHCl ₃ , Äther	4.5 (50)	C ₂₁ H ₁₉ AsO ₂ (378.3)	Ber. 19.80 Gef. 20.12	— —	— —
			(C ₆ H ₅) ₂ AsCH ₂ CH(CH ₃)OAc aus 4.0 g II, 15 g CH ₃ COCl und 50 ccm CHCl ₃ ; 7 Stdn. erhitzt	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₃ 197—199°	13.5 (69)	C ₁₅ H ₁₇ AsO (288.2)	Ber. 25.99 Gef. 24.84	— —	5.90 5.55
			(C ₆ H ₅) ₂ AsCH ₂ CH(CH ₃)OCOC ₆ H ₅ aus 6.5 g II, 20 g C ₆ H ₅ COCl und 50 ccm CHCl ₃ ; 3 Stdn. erhitzt	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₄ 178—180°	3.0 (65)	C ₁₇ H ₁₉ AsO ₂ (330.2)	Ber. 22.68 Gef. 23.20	— —	— —
III	Styroloxyd 9.0	30		Farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₁ 245—247°	4.0 (46)	C ₂₂ H ₂₁ AsO ₂ (392.3)	Ber. 19.10 Gef. 19.80	— —	— —
VI	Cyclohexen- oxyd 7.1	32		Blaßgelbes Öl, nicht destillierbar. Rück- stand i. Ölpumpenvak. im Ölbad auf 120° erhitzt	18.0 (76)	C ₂₀ H ₁₉ AsO (350.3)	Ber. 21.39 Gef. 20.37	— —	4.86 4.83
				Farbl. Kristalle, Schmp. 130° (aus Dioxan/Äthanol), Isl. in Dioxan, Äther, unsl. in Wasser	14.0 (59)	C ₁₈ H ₂₁ AsO (328.2)	Ber. 22.82 Gef. 22.61	— —	5.18 5.01

VIII	Trimethylenoxyd 4.1	31	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}^\oplus\text{-C}_6\text{H}_9\text{OHJ}^\ominus$ (VIa) aus 3.0 g VI und 2.0 g CH_3J in Äther	Farbl. Kristalle, Schmp. 206—207° (aus Äthanol), Löslich- keit analog Ia	2.5 (58)	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{AsOJ}$ (470.2)	Ber. — Gef. —	26.99 — 26.90 —	—
IX	THF 25	$\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As-}[\text{CH}_2]_3\text{-OAc}$ (VIIIb) aus 6.5 g VIII, 1.5 g CH_3COCl in 50 ccm CHCl_3 ; 3 Stdn. erhitzt	Farbl. Kristalle, Schmp. 42—43° (aus Äther/Petroläther), Sdp.-1 185—187°	10 (52)	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{AsO}$ (288.2)	Ber. 25.99 — Gef. 26.01 —	5.90 — 5.66 —	—
IV	Äthylenoxyd 3.4	$\text{LiAs}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ 19	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}^\oplus\text{-(CH}_2)_4\text{-OHJ}^\ominus$ (IXa) aus 4.0 g IX und 4.0 g CH_3J in Äther	Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-3,4 195—197° Farbl. Kristalle, Schmp. 114—115° (aus Äther), Löslich- keit analog Ia	5 (64)	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{AsO}_2$ (330.2)	Ber. 22.69 — Gef. 23.06 —	—	—
V	Propylenoxyd 2.6	11	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ aus 2.5 g IV, 1.5 g CH_3COCl in 50 ccm CHCl_3 ; 5 Stdn. erhitzt	Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-3 172—173° Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-9 182—184°	3.5 (55)	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{AsO}$ (302.2)	Ber. 24.79 — Gef. 25.40 —	5.63 — 5.58 —	—
VII	Cyclohexen- oxyd 5.3	13.5	$\text{CH}_3(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}^\oplus\text{-C}_6\text{H}_9\text{OHJ}^\ominus$ (VIIa) aus 3.0 g VII und 1.7 g CH_3J in Äther	Farbl. Kristalle, Schmp. 53—54° Sdp.-10 233—236°	2 (34)	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{AsOJ}$ (444.2)	Ber. — Gef. —	28.57 — 27.24 —	—
X	Trimethylenoxyd 1.2	5		Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-8 185—187°	14 (63)	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{AsO}$ (286.3)	Ber. 26.16 — Gef. 25.40 —	5.94 — 6.24 —	—
XI	THF 25	7.5		Farbl. Kristalle, Schmp. 53—54° Sdp.-10 233—236°	1.8 (63)	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{AsO}_2$ (328.3)	Ber. 22.82 — Gef. 23.31 —	—	—
				Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-8 185—187°	7.5 (56)	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{AsO}$ (300.3)	Ber. 24.95 — Gef. 24.62 —	5.66 — 5.80 —	—
				Farbl. Kristalle, Schmp. 53—54° Sdp.-10 233—236°	8 (43)	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{AsO}$ (340.4)	Ber. 22.01 — Gef. 22.30 —	5.00 — 5.31 —	—
				Farbl. Kristalle, Schmp. 130—131° (aus Äther), Löslich- keit analog Ia	2.5 (58)	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{AsOJ}$ (482.4)	Ber. — Gef. —	26.31 — 25.70 —	—
				Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-1 161—163°	4.0 (66)	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{AsO}$ (300.3)	Ber. 24.95 — Gef. 25.40 —	5.66 — 5.31 —	—
				Farbl. Flüssigkeit, Sdp.-1 180—181°	4.5 (47)	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{AsO}$ (314.3)	Ber. 23.83 — Gef. 24.05 —	5.41 — 5.39 —	—

15) G. I. BRAZ, A. YA und YU. V. MARKOVA, Z. allg. Chem. (russ.) 18, 316 [1948], C. A. 42, 6764 [1948].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Lithium-dicyclohexylarsid: Zu 35 g ($c\text{-C}_6\text{H}_{11}$)₂AsH¹⁶⁾ in 50 ccm Äther werden langsam 200 ccm äther. *Phenyllithium*-Lösung (1 ccm = 60.5 mg LiC₆H₅) gegeben. Im Verlaufe einiger Min. kristallisiert LiAs($c\text{-C}_6\text{H}_{11}$)₂ aus. Es wird über eine G3-Fritte abfiltriert und bei 70° i. Vak. getrocknet. Das blaßgelbe Produkt ist in THF und Dioxan löslich, unlöslich in Benzol und Petroläther. Ausb. 33 g (92%).

C₁₂H₂₂AsLi (248.1) Ber. As 30.20 Li 2.80 Gef. As 31.00 Li 2.78

Lithium-diphenylarsid: 7.0 g (C₆H₅)₂AsH¹⁷⁾ werden in 20 ccm Äther gelöst und mit 23 ccm einer äther. *Phenyllithium*-Lösung (1 ccm = 104 mg LiC₆H₅) umgesetzt. Der Äther wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand im Ölpumpenvak. auf dem Wasserbad einige Zeit erhitzt und danach Petroläther hinzugegeben. Das gelbe LiAs(C₆H₅)₂ ist in Äther und THF löslich, in Benzol und Petroläther unlöslich. Ausb. 5.5 g (82%).

C₁₂H₁₀AsLi (236.1) Ber. As 31.74 Li 2.94 Gef. As 30.91 Li 2.78

2-Hydroxy-alkyl-diorganoarsine I–VII: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wird eine Suspension oder Lösung der *Alkali-organoarside* in 100 ccm Dioxan oder Äther mit der ber. Menge *Epoxyd* bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach beendeter Epoxydzugabe erhitzt man noch kurze Zeit zum Sieden. Danach wird die Lösung mit wenig Wasser zersetzt, mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit i. Ölpumpenvak. destilliert (Einzeldaten s. Tab.).

3-Hydroxy-alkyl-diorganoarsine VIII und X: Analog I–VII werden die *Alkali-organoarside* in Äther suspendiert und mit der ber. Menge *Trimethylenoxyd* umgesetzt. Anschließend wird 1 Stde. erhitzt und wie üblich aufgearbeitet (Einzeldaten s. Tab.).

4-Hydroxy-alkyl-diorganoarsine IX und XI: Die Lösung der *Alkali-organoarside* in *Tetrahydrofuran* wird 15 Stdn. zum Sieden erhitzt, anschließend THF abdestilliert, Äther hinzugegeben, der Reaktionsansatz mit Wasser zersetzt und wie üblich aufgearbeitet (Einzeldaten s. Tab.).

*) Zur Arbeitsmethode vgl. frühere Mitteilungen.

¹⁶⁾ A. TZSCHACH und W. LANGE, Z. anorg. allg. Chem. 326, 280 [1964].

¹⁷⁾ Dargestellt durch Hydrolyse von KAs(C₆H₅)₂·2Dioxan.