

Massenspektroskopische Analyse cyclischer Arsenigsäureester

Friedhelm Kober*, Werner J. Rühl und Lorenz Zimmer

Fachbereich 8 der Technischen Hochschule Darmstadt,
E. Zintl-Institut*, D-6100 Darmstadt, Hochschulstr. 4, und
Hessische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt,
D-6100 Darmstadt, Rheinstr. 91

Eingegangen am 13. Juni 1975

Die Massenspektren der cyclischen Arsenigsäureester $RXYAsCH_3$ ($X, Y = O, S$) und RO_2AsX ($X = F, Cl$) bei Elektronenstoß- und chemischer Ionisation werden verglichen. Die Spektren mit chemischer Ionisation zeigen eine partielle Dimerisierung der Ester und Halogen-Austausch-Reaktionen bei den Halogeniden.

Mass Spectrometric Analysis of Cyclic Arsenious Acid Esters

The mass spectra of cyclic arsenious acid esters $RXYAsCH_3$ ($X, Y = O, S$) and RO_2AsX ($X = F, Cl$) with electron-impact and chemical ionization are compared. The chemical ionization spectra show, that the esters partly exist as dimeric molecules and that there occur scrambling-reactions with the halides.

Molekülmasse-Bestimmungen an cyclischen Arsenigsäureestern ergaben, daß diese z. T. dimer sind oder einen Assoziationsgrad (AG) – definiert als Verhältnis von gefundener zu berechneter Mol.-Masse – zwischen 1 und 2 haben^{1,2}). Da genauere Analysen fehlen, haben wir die Dimerisierung von 2-Methyl- bzw. 2-Halogen-1,3,2-dioxarsolanen, -arsenanen und -arsepanen RO_2AsX ($R =$ Kohlenwasserstoff-Rest; $X = CH_3, F, Cl$) und den Einfluß von R und X massenspektrometrisch untersucht. Über die Ergebnisse berichten wir in der vorliegenden Arbeit.

Ergebnisse

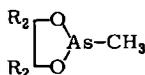
Die Massenspektren der Methyl-Derivate $RXYAsCH_3$ ($X, Y = O, S$) bei Elektronenstoß-Ionisation geben Hinweise auf das Vorliegen von Dimeren nur durch ein Signal von etwa 1% relativer Intensität, dem das Bruchstück $[M_2 - CH_3]^+$ zugeordnet werden kann. Die Elektronenstoß-Ionisation führt bei den labilen Dimeren sofort zu einer Fragmentierung. Deshalb wurden bei älteren massenspektrometrischen Untersuchungen an ähnlichen Arsinen keine Hinweise auf Dimere gefunden³). Bei der Fragmentierung tritt als Basispeak meist das $[M - CH_3]^+$ auf, gefolgt vom Molekül-Ion. Charakteristisch

¹) O. Adler und F. Kober, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

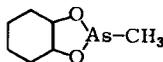
²) F. Kober und W. J. Rühl, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

³) R. H. Anderson und R. H. Cragg, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 1414.

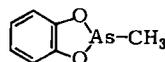
ist die Abspaltung der CH_2O -Gruppe außer bei **2**, **3**, **4** und **12**, bei denen dieses Bruchstück nicht entstehen kann.



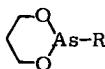
- 1:** R = H
2: R = CH_3



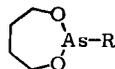
3



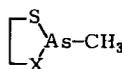
4



- 5:** R = CH_3
6: R = Cl
7: R = F



- 8:** R = CH_3
9: R = Cl
10: R = F



- 11:** X = O
12: X = S

Völlig andere Spektren entstehen bei chemischer Ionisation mit Isobutan. Mit Ausnahme der auch hier monomeren Verbindung **4** treten Massen auf, die den Dimeren $[\text{M}_2]^+$, $[\text{M}_2 + \text{H}]^+$ bzw. deren Abbauprodukt $[\text{M}_2 - \text{CH}_3]^+$ zuzuordnen sind. Außerdem tritt die dem Monomeren $[\text{M} + \text{H}]^+$ zuzuordnende Masse auf. Tab. 1 zeigt den Assoziationsgrad, der sich aus den Molekülmasse-Bestimmungen ergibt und das Intensitätenverhältnis $I_{\text{Dimer}}/I_{\text{Monomer}}$ der Peaks, die den Massen der Dimeren und Monomeren zuzuordnen sind. Dabei fällt auf, daß in Übereinstimmung mit der Molekülmasse-Bestimmung nur das Brenzcatechin-Derivat **4** keine dimeren Anteile enthält. Allerdings ist – wegen der sehr verschiedenen Bedingungen der Meßmethoden – keine Parallelität zwischen AG und $I_{\text{D}}/I_{\text{M}}$ zu beobachten.

Tab. 1. Ergebnisse der Molekülmasse-Bestimmung und Intensitätsverhältnis

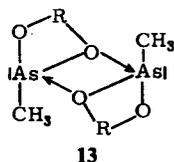
$$I_{\text{Dimer}}/I_{\text{Monomer}} (= I_{\text{D}}/I_{\text{M}})$$

Arsenigsäureester	Mol.-Masse gef. ^{a)}	ber.	Assoziationsgrad (= AG)	$I_{\text{D}}/I_{\text{M}}$ ^{b)}
2-Methyl-1,3,2-dioxarsolan (1)	305	150	2.03	0.02
2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3,2-dioxarsolan (2)	220	206	1.06	0.01
2-Methylperhydro-1,3,2-benzodioxarsol (3)	233	204	1.14	0.08
2-Methyl-1,3,2-benzodioxarsol (4)	200	198	1.00	0.00
2-Methyl-1,3,2-dioxarsenan (5)	234	167	1.40	0.03
2-Methyl-1,3,2-dioxarsepan (8)	242	178	1.35	0.09
2-Methyl-1,3,2-oxathiarsolan (11)	204	166	1.22	0.11
2-Methyl-1,3,2-dithiarsolan (12)	187	182	1.02	0.07
2-Chlor-1,3,2-dioxarsenan (6)	257	184	1.39	0.9
2-Fluor-1,3,2-dioxarsenan (7)	320	168	1.90	0.2
2-Chlor-1,3,2-dioxarsepan (9)	260	198	1.31	0.05
2-Fluor-1,3,2-dioxarsepan (10)	275	182	1.51	0.4

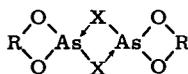
^{a)} Dampfdruckosmetrisch in Benzol.

^{b)} Massenspektroskopisch.

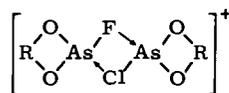
Die Dimerisierung kann nur durch eine Donor-Acceptor-Bindung zwischen Sauerstoff und Arsen bewirkt werden. Mit Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Arsen entsteht für das Dimere die Molekülstruktur 13.



13



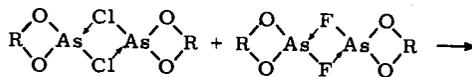
14



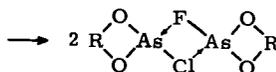
15

Jedes As-Atom ist von seinen Bindungspartnern trigonal-bipyramidal umgeben mit dem freien Elektronenpaar in äquatorialer Position und einer pseudotetraedrischen Struktur der Brücken-O-Atome. 4 ist monomer, da mit der $C_6H_4O_2$ -Gruppe die Struktur 13 nicht zu realisieren ist. Entsprechend der schwachen Wechselwirkung $O \rightarrow As$ sind die Addukte labil und können im Massenspektrum bei Elektronenstoß-Ionisation nur mit extrem geringer Intensität nachgewiesen werden.

Analoge Ergebnisse fanden wir bei den Halogeniden RO_2AsX mit $X = F$ oder Cl . Bei Elektronenstoß-Ionisation treten das Molekül-Ion des Dimeren oder dessen Fragmentierungsprodukte nicht auf. Bei Aufnahme des Spektrums mit chemischer Ionisation tritt eine Masse auf, der das Ion $[M_2 + H]^+$ zuzuordnen ist, daneben noch Bruchstücke des Dimeren wie $[M_2 - X]^+$ und das Monomere M^+ . Die Dimerisierung erfolgt mit Sicherheit über Halogenbrücken entsprechend 14. Bestätigt wird diese Annahme durch Spektren der Gemische RO_2AsCl/RO_2AsF , bei denen das Ion 15 auftritt sowie die Monomeren $[RO_2AsCl]^+$ und $[RO_2AsF]^+$ und deren Fragmentierungsprodukte. Dieser Befund beweist, daß die Halogenide eine Austauschreaktion nach Gl. (1) eingehen, die durch andere spektroskopische Methoden (IR, ^{19}F - und 1H -NMR) nicht eindeutig zu beobachten ist.



(1)



Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Grobe für seine Anregungen und Diskussionen sowie die Unterstützung der Arbeit durch Mittel des Institutes. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Methyl-Verbindungen RO_2AsCH_3 wurden durch Umsetzung von $CH_3As[N(CH_3)_2]_2$ mit den entsprechenden Diolen erhalten⁴⁾; $CH_3As[N(CH_3)_2]_2$ wurde durch Umsetzung von CH_3AsCl_2 mit Dimethylamin in Äther dargestellt⁵⁾. Die Halogenide RO_2AsX wurden durch Umsetzung von RO_2AsCH_3 mit AsX_3 dargestellt²⁾.

Die Massenspektren wurden auf einem Du Pont-Gerät 21-419B unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Direkt einlaß $50^\circ C$; indirekter Einlaß (Druckdrossel) $100^\circ C$; Ionenquellentem-

⁴⁾ R. H. Anderson und R. H. Cragg, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 425.

⁵⁾ K. Mödritzer, Chem. Ber. 92, 2637 (1959).

peratur 150°C; Ionisierungsenergie 70 eV; Auflösung 1100; Reaktanzgas Isobutan. In Tab. 2 sind die Massenspektren durch Angabe der Massenzahlen, der zuzuordnenden Bruchstück-Ionen und der relativen Intensitäten beschrieben. (Werte geordnet nach abnehmender Intensität.)

Tab. 2. Zusammenfassung der Massenspektren; m/e (relat. Intensität in %)

1:	151 $[M + H]^+$ (100); 150 M^+ (33); 135 $[M - CH_3]^+$ (15); 285 $[M_2 - CH_3]^+$ (3)	301 $[M_2 + H]^+$ (2)
2:	207 $[M + H]^+$ (100); 206 M^+ (4); 191 $[M - CH_3]^+$ (3);	413 $[M_2 - H]^+$ (2); 397 $[M_2 - CH_3]^+$ (1)
3:	205 $[M + H]^+$ (100); 204 $[M]^+$ (17); 409 $[M_2 + H]^+$ (8);	189 $[M - CH_3]^+$ (7); 393 $[M_2 - CH_3]^+$ (4)
4:	199 $[M + H]^+$ (100); 255 $[M + C_4H_9]^+$ (52); 198 $[M]^+$ (28);	241 $[M + C_3H_7]^+$ (9); 183 $[M - CH_3]^+$ (6)
5:	165 $[M + H]^+$ (100); 164 $[M]^+$ (10); 149 $[M - CH_3]^+$ (8);	319 $[M_2 + H]^+$ (3); 303 $[M_2 - CH_3]^+$ (1.0)
6:	185 $[M + H]^+$ (100); 369 $[M_2 + H]^+$ (87); 333 $[M_2 - Cl]^+$ (73);	149 $[M - Cl]^+$ (47)
7:	317 $[M_2 - F]^+$ (100); 169 $[M + H]^+$ (50); 149 $[M - F]^+$ (34);	337 $[M_2 + H]^+$ (10)
8:	179 $[M + H]^+$ (100); 178 M^+ (11); 357 $[M_2 + H]^+$ (9);	163 $[M - CH_3]^+$ (8); 341 $[M_2 - CH_3]^+$ (7)
9:	199 $[M + H]^+$ (100); 163 $[M - Cl]^+$ (57); 316 $[M_2 - Cl]^+$ (9);	397 $[M_2 + H]^+$ (5)
10:	183 $[M + H]^+$ (100); 365 $[M_2 + H]^+$ (42); 345 $[M_2 - F]^+$ (14);	163 $[M - F]^+$ (13)
11:	167 $[M + H]^+$ (100); 166 M^+ (97); 333 $[M_2 + H]^+$ (11);	151 $[M - CH_3]^+$ (7); 317 $[M_2 - CH_3]^+$ (3)
12:	183 $[M + H]^+$ (100); 182 M^+ (12); 365 $[M_2 + H]^+$ (7);	349 $[M_2 - CH_3]^+$ (6); 167 $[M - CH_3]^+$ (5)

Die *Molekülmasse-Bestimmungen* wurden auf einem Gerät der Firma Knauer dampfdruckosmometrisch in benzolischer Lösung durchgeführt. Angegeben sind die Mittelwerte mehrere Messungen bei verschiedener Verdünnung.

[258/75]