

Arsen-organo-Verbindungen. XI¹⁾

Zur Darstellung der Thiocarbamoylarsine, $R_2As-C(S)-NHR'$

Von A. TZSCHACH und R. SCHWARZER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Aus Alkali-organoarsiden $MAsR_2$ bzw. M_2AsR und Isothiocyanaten $R'-N=C=S$ werden nach hydrolytischer Aufarbeitung die Thiocarbamoylarsine $R_{3-n}As[-C(S)-NHR']_n$ ($n = 1$ und 2 ; $R = C_6H_5$, $c-C_6H_{11}$, $n-C_4H_9$; $R' = C_6H_5$, C_2H_5) erhalten. Sie reagieren mit Lithiumphenyl im Sinne eines Metall-Wasserstoff-Austausches zu Lithium-thiocarbamoylarsinen, die mit Äthylbromid die S-Äthyl-isothiocarbamoylarsine $R_2As-C(NR')-SC_2H_5$ liefern. Mit Methyljodid und Anilin beobachtet man eine Abspaltung des Thiocarbamoylrestes, wobei im letzteren Falle unter Arsinbildung die betreffenden Thioharnstoffe resultieren. Die Strukturen der Verbindungen werden mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen sichergestellt.

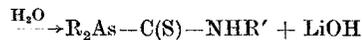
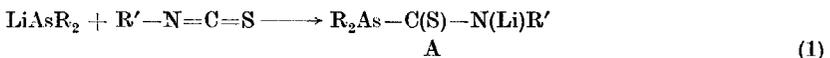
In einer früheren Mitteilung¹⁾ berichteten wir u. a. über die Wechselwirkung der Lithium-organoarside mit Isocyanaten. In Abhängigkeit von den Organoresten des Arsens und des Isocyanats wurde entweder eine Additionsreaktion beobachtet oder es resultierte im Sinne einer α -Fragmentierung — für den Fall der Wechselwirkung des Lithium-diphenylarsids mit Phenylisocyanat näher untersucht — Kohlenmonoxid, Tetraphenylbiarsin und Lithiumanilid. Isothiocyanate sind wie z. B. aus kinetischen Untersuchungen mit Anilin und der relativen Beständigkeit in Wasser folgt, gegenüber nucleophilen Agenzien weniger reaktionsfähig als die entsprechenden Isocyanate²⁾. Zur Synthese der bisher unbekanntenen Thiocarbamoylarsine, die hinsichtlich ihrer fungistatischen und bakteriostatischen Wirksamkeit besonderes Interesse beanspruchen, wurden die stark nucleophilen Alkali-organoarside $MAsR_2$ bzw. M_2AsR eingesetzt. Nach orientierenden Versuchen

¹⁾ X. Mitteilung: A. TZSCHACH u. R. SCHWARZER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

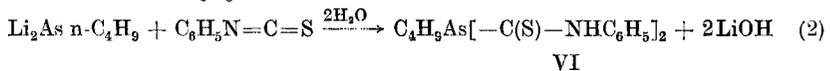
²⁾ C. N. R. RAO u. R. VENKATARAGHAVAN, Tetrahedron **19**, 1509 (1963); C. NAEGLI, A. TYABJE u. L. CONRAD, Helv. chim. Acta **21**, 1127 (1938).

reagieren As—H-funktionelle Verbindungen erst bei höheren Temperaturen und unter starker Zersetzung mit Isothiocyanaten. Gleichzeitig sollte geprüft werden, ob auch im Falle der Isothiocyanate Fragmentierungsreaktionen auftreten.

Die Wechselwirkung ätherischer Lösungen von Isothiocyanaten mit Lösungen bzw. Suspensionen von Alkali-organoarsiden führt bei Zimmertemperatur entsprechend Gl. (1) und (2) zu Lithium-thiocarbamoylarsinen (A), die nach hydrolytischer Aufarbeitung die Thiocarbamoylarsine I—VI liefern. Im Gegensatz zur Umsetzung der Isocyanate¹⁾ tritt hier nur eine geringe Wärmetönung auf, was den verminderten elektrophilen Charakter der Isothiocyanate unterstreicht.



- I: R = *c*-C₆H₁₁, R' = C₆H₅;
 II: R = *c*-C₆H₁₁, R' = C₂H₅;
 III: R = *c*-C₆H₁₁ und C₆H₅, R' = C₆H₅;
 IV: R = *c*-C₆H₁₁ und C₆H₅, R' = C₂H₅;
 V: R = R' = C₆H₅



I—VI lassen sich aus der ätherischen Phase in 65—70proz. Ausbeute als gelbe kristalline Verbindungen isolieren. Sie besitzen charakteristischen, ekelerregenden Geruch und sind gegenüber Atmosphärien nur begrenzt haltbar. Nach einigen Tagen beobachtet man an der Luft langsame Zersetzung unter Braunfärbung und H₂S-Abspaltung. In Benzol lösen sich I—VI monomolekular, wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen z. B. an I — gef.: 359, ber.: 377,4 — beweisen.

Die Struktur von I—VI wird durch IR-spektroskopische Untersuchungen gestützt. Sowohl in den Festkörper- als auch in Lösungsmittelspektren sind die für N—H-Bindungen charakteristischen Absorptionen³⁾ bei 3200 bis 3300 cm⁻¹ und 1500—1550 cm⁻¹ nachweisbar. Absorptionen für S—H- und C=N-Bindungen treten dagegen nicht auf, so daß eine tautomere Isothiocarbamoylstruktur R₂As—C(NR')—SH auszuschließen ist.

Während I—VI gegenüber nucleophilen Agenzien wie Wasser relativ stabil sind, beobachtet man mit Anilin eine Zersetzung. Nach Gl. (3) werden unter Spaltung der Arsen-Thiocarbamoylbindung Arsine und disubstituierte Thioharnstoffe erhalten.



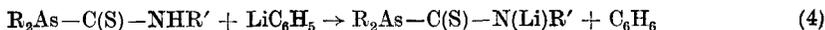
³⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1966.

Die Zersetzung wurde für V näher untersucht und das nach Gl. (3) gebildete Diphenylarsin nach Zugabe von LiC_6H_5 aus ätherischer Lösung als $LiAs(C_6H_5)_2 \cdot 1$ Dioxan⁴⁾ charakterisiert. Die Umsetzung nach Gl. (3) ist weder durch die Acidität noch die Nucleophilität der konkurrierenden Substanzen zu erklären. Sie scheint in der besonderen mesomeren Stabilisierung der planar konfigurierten Thioharnstoffe⁵⁾ begründet zu sein. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung findet zwischen V und Dicyclohexylphosphin auch nach mehrstündigem Erhitzen eine Reaktion nicht statt.

Elektrophile Reaktionen mit Methyljodid führen gleichfalls zur Spaltung der Arsen-Thiocarbamoylbindung wie die Bildung von Dimethyl-dicyclohexyl-arsoniumjodid aus I demonstriert.

An der Quecksilbertropfelektrode⁶⁾ liefern die Thiocarbamoylarsine — an II näher untersucht — in methanolischer $NaClO_4$ -Lösung eine gut ausgebildete anodische Welle. Im untersuchten Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ m ist die anodische Stufe proportional der Depolarisatorkonzentration. Das Halbstufenpotential, gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-elektrode, ist unabhängig von der Depolarisatorkonzentration und wurde zu -175 mV ermittelt. Die logarithmische Analyse spricht für einen einelektro-nigen Elektrodenvorgang, da mit einer stationären Elektrode eine reversible Reaktion zu beweisen war (Steigungskoeffizient = 58 mV). In Übereinstimmung mit anderen Autoren⁷⁾ ist für den Elektrodenvorgang eine Reaktion mit Hg-Ionen und eine Komplexbildung mit II zu diskutieren. Eine Koordination über Arsen — prinzipiell wäre auch eine Fixierung über das Schwefelatom möglich — ist hier wahrscheinlich, da im Falle der analogen Carbamoylarsine beispielsweise für Dicyclohexyl-[N-cyclohexyl-carbamoyl]-arsin ein vergleichbares Verhalten und ein Halbstufenpotential von -237 mV beobachtet wird. Im Falle einer Koordination über das Schwefelatom wäre für beide Substanzklassen ein größerer Unterschied in den Halbstufenpotentialen zu erwarten.

Die Lithium-thiocarbamoylarsine A sind neben der direkten Synthese entsprechend Gl. (1) und (2) auch nach Gl. (4) aus I—VI mit Lithiumphenyl bzw. Lithiumbutyl im Sinne eines Metall—Wasserstoff-Austausches zugänglich, wie es beispielsweise die Umsetzung von I veranschaulicht.



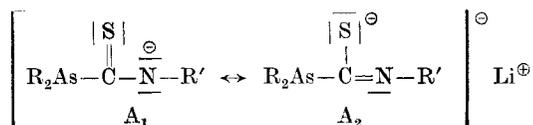
⁴⁾ K. ISSLEIB u. A. TZSCHACH, *Angew. Chem.* **73**, 26 (1961).

⁵⁾ M. J. JANSSEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 454 (1960); **81**, 650 (1962).

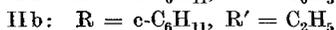
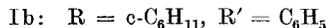
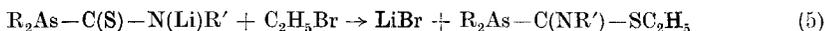
⁶⁾ V. SCHMIDT, Diplomarbeit Universität Halle, 1967.

⁷⁾ J. MASEK, *Collection Szechoslov. Chem. Commun.* **30**, 4117 (1965).

A stellen schwer kristallisierbare, in Petroläther und Benzol unlösliche Öle dar. In Äther sind die Verbindungen teilweise löslich und nach Zusatz von Dioxan lassen sich, wie die Bildung von Ia · 1 Dioxan beweist, die entsprechenden Dioxanate als gelbe kristalline Verbindungen isolieren. Für A ist ein mesomeriestabilisiertes Anion zu diskutieren, das im wesentlichen durch die zwei Grenzstrukturen A₁ und A₂ beschrieben werden kann.



Während die Wechselwirkung von A nach Gl. (1) und (2) mit H₂O bzw. D₂O zur Bildung der N—H- oder N—D-funktionellen Verbindung führt, findet mit Äthylbromid eine Alkylierung am nucleophileren S-Atom unter Bildung der S-Äthyl-isothiocarbamoylarsine statt, wie aus den Umsetzungen von Ia und dem in gleicher Weise dargestellten (c-C₆H₁₁)₂As—C(S)—N(Li)C₂H₅ gemäß Gl. (5) hervorgeht.



Die Isothiocarbamoylstruktur in Ib und IIb konnte IR-spektroskopisch eindeutig durch das Auftreten von Absorptionen bei 1575 bzw. 1580 cm⁻¹ bewiesen werden. In I und II treten in diesem Bereich keine Banden auf.

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen werden unter Luftausschluß in Argonatmosphäre ausgeführt und der verwendete Äther vor Gebrauch über Benzophenonnatrium jeweils frisch destilliert. Lithium-diphenylarsid⁸⁾, Lithium-dicyclohexylarsid⁸⁾, Lithium-cyclohexylphenylarsid⁹⁾ und Dilithium-butylarsid¹⁾ sind nach bekannten Methoden zugänglich.

Thiocarbamoylarsine I—VI: Eine ätherische Suspension des Lithium-organoarsids wird bei Zimmertemperatur tropfenweise mit einer ätherischen Isothiocyanatlösung umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit etwa 5 ml Wasser hydrolysiert. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, mit CaCl₂ getrocknet und der Äther abdestilliert. Nach Zugabe von Petroläther lassen sich I—VI kristallin erhalten (Einzeldaten s. Tab. 1).

Umsetzung von V mit Anilin: 3,7 g V werden mit 0,9 g Anilin 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das farblose Reaktionsgemisch wird mit wenig Äthanol—Wasser (1:1) versetzt, wobei 1,2 g (53% d. Th.) N,N'-Diphenylthioharnstoff vom Schmp. 154 °C¹⁰⁾ resultieren. Aus dem Filtrat lassen sich nach Abdestillieren der Äthanol—Wasser-Mischung mit ätherischer Lithiumphenyllösung nach Zugabe von Dioxan 1,46 g (48% d. Th.) LiAs(C₆H₅)₂ · 1 Dioxan isolieren.

⁸⁾ A. TZSCHACH u. W. DEYDIG, Chem. Ber. **98**, 977 (1965).

⁹⁾ A. TZSCHACH u. W. LANGE, Z. anorg. allg. Chem. **330**, 317 (1964).

¹⁰⁾ B. PAWLEWSKI, Chem. Ber. **37**, 158 (1904).

Tabelle I

Einzeldaten zur Darstellung der Thiocarbamoylarsine

A: $(C_6H_{11})_2AsLi$; B: $(C_6H_5)_2AsLi$; C: $o-C_6H_4C_6H_4AsLi$; D: $C_4H_9AsLi_2$; a: C_6H_5NCS ; b: C_2H_5NCS

Verbindung -arsin	Arsid (g)	Senföl (g)	Eigenschaften	Ausbeute in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	
						ber.	gef.
I Dicyclohexyl- [N-phenylthiocarb- amoyl]-	A (50)	a (2,7)	gelbe Nadeln (aus Äthanol/Petrol- äther) Smp. 68°C l. l. in Benzol, Äthanol, s. l. in Äther, Petroläther	5,3 (70)	$C_{19}H_{26}AsNS$ (377,4)	As 19,89 N 3,71	As 20,3 N 3,88
II Dicyclohexyl- [N-äthylthiocarb- amoyl]-	A (7,8)	b (2,73)	hellgelbe Kristalle Smp. 52°C l. l. in Benzol, THF, Dioxan, Aceton, s. l. in Petroläther	7,1 (69)	$C_{18}H_{26}AsNS$ (329,4)	As 22,73 N 4,26	As 22,57 N 3,72
III Cyclohexylphenyl- [N-phenylthiocarb- amoyl]-	C (2,66)	a (1,48)	gelbe Kristalle Smp. 55°C l. l. in Äther, l. in Äthanol, s. l. in Petroläther	2,6 (51)	$C_{19}H_{22}AsNS$ (371,4)	As 20,24	As 20,57
IV Cyclohexylphenyl- [N-äthylthiocarb- amoyl]-	C (4,96)	b (1,75)	hellgelbe Kristalle Smp. 58°C l. in Äther und Äthanol, s. l. in Petroläther	3,3 (50)	$C_{18}H_{22}AsNS$ (323,3)	As 23,16	As 22,93
V Diphenyl- [N-phenylthiocarb- amoyl]-	B (7,16)	a (4,1)	gelbe Kristalle Smp. 44°C l. in Benzol und THF s. l. in Petroläther	7,2 (65)	$C_{19}H_{16}AsNS$ (365,3)	As 20,51 N 3,83	As 20,35 N 3,72
VI n-Butyl-bis- [N-phenylthiocarb- amoyl]-	D (4,8)	a (8,9)	orangefarbene Kristalle Smp. 78—80°C l. in Äther und THF s. l. in Petroläther	5,0 (38)	$C_{18}H_{21}AsN_2S_2$ (404,5)	As 18,55 S 15,85 N 6,93	As 16,68 S 17,60 N 7,54

Umsetzung von I mit CH_3J : 1,5 g I werden in 30 ml Äther mit 3 g CH_3J 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen scheiden sich 1,2 g (48% d. Th.) Dimethyldicyclohexylarsoniumjodid⁴) in Form glänzender Kristalle aus.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{AsJ}$ (398,2) ber.: J 31,9; gef.: J 31,2.

Lithium-dicyclohexyl-[N-phenylthiocarbamoyl]-arsin · 1 Dioxan (Ia · 1 Dioxan): 2,35 g (C_6H_{11})₂AsH werden in 20 ml Äther mit 11,9 ml Lithiumphenyllösung (1 ml = 68,5 mg LiC_6H_5) metalliert und mit 1,31 g Phenylisothiocyanat umgesetzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt, der Äther teilweise abdestilliert und 2 ml Dioxan hinzugefügt. Ia · 1 Dioxan fällt als hellgelbe kristalline Substanz aus. Sie wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung ist in Tetrahydrofuran und Dioxan gut und in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. Ausbeute 3,3 g (72% d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{AsNSLi} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (471,4) ber.: As 15,92; Li 1,47; gef.: As 16,0; Li 1,39.

Dicyclohexyl-[S-äthyl-N-phenylisothiocarbamoyl]-arsin (Ib): 2,2 g Dicyclohexylarsin gelöst in 30 ml Äther werden mit 12,0 ml Lithiumphenyllösung (1 ml = 63,5 mg LiC_6H_5) metalliert und tropfenweise mit 1,23 g Phenylisothiocyanat umgesetzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 30 ml Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 2 g Äthylbromid wird weitere 2 Stunden erhitzt, das ausgeschiedene LiBr abfiltriert und Benzol sowie überschüssiges Äthylbromid abdestilliert. Es resultieren 2,9 g (77,8% d. Th.) Ib als orangefarbenes Öl. Die Verbindung ist in Benzol gut und in Petroläther schwer löslich.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{AsNS}$ (405,5) ber.: As 18,46; gef.: As 18,15.

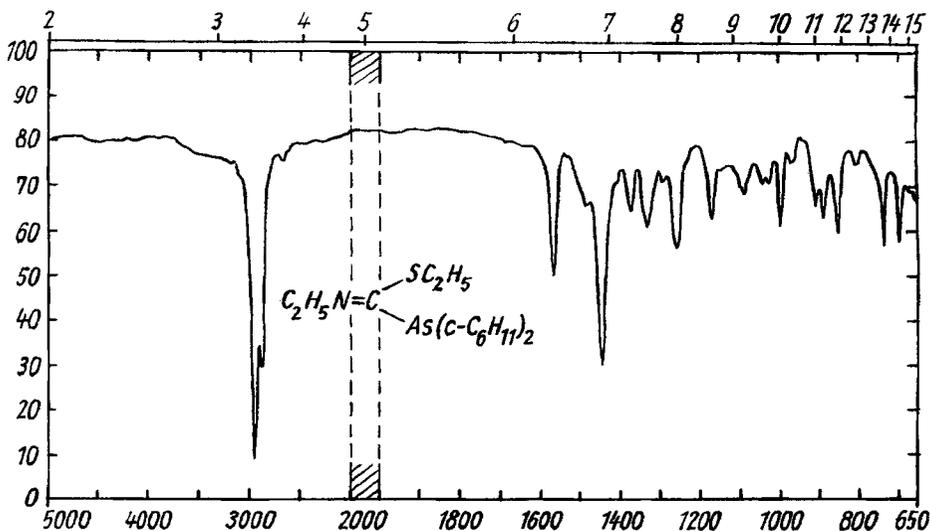


Abb. 1. Spektrum von Dicyclohexyl-[S-äthyl-N-phenylisothiocarbamoyl]-arsin (kapillar)

Dicyclohexyl-[S-äthyl-N-äthylisothiocarbamoyl]-arsin (IIb): Analog Ib werden 3,45 g Dicyclohexylarsin mit 1,2 g Lithiumphenyl metalliert und mit 1,24 g Äthylisothiocyanat umgesetzt. Anschließend werden 3,12 g Äthylbromid hinzugefügt. Nach üblicher Aufarbeitung lassen sich 4,1 g (81% d. Th.) IIb als gelbliches Öl isolieren.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{AsNS}$ (357,4) ber.: As 20,9; gef.: As 20,49.

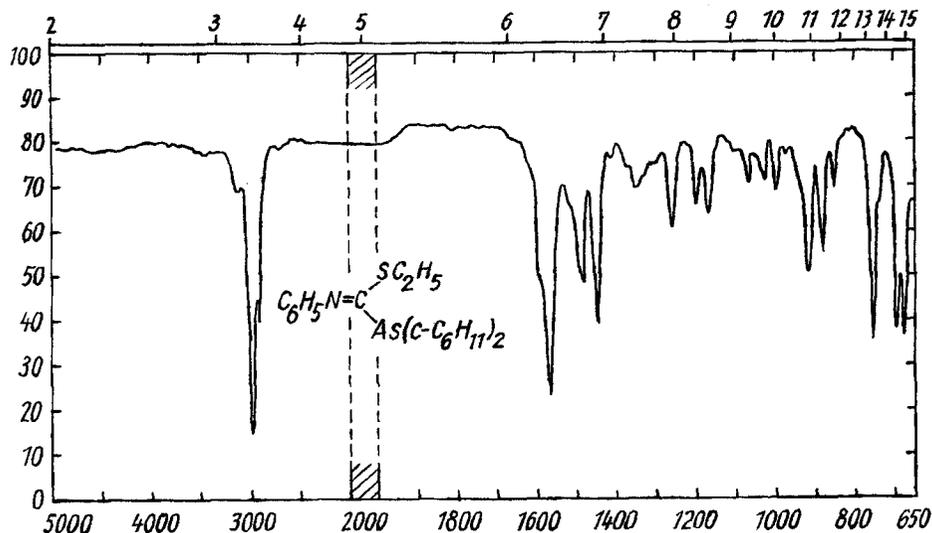


Abb. 2. Spektrum von Dicyclohexyl-[S-äthyl-N-äthylisothiocarbamoyl]-arsin (kapillar)

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB für die jederzeit gewährte freundliche Unterstützung und Herrn Dr. H. MATSCHNER für die Durchführung der polarographischen Untersuchungen.

Halle (Saale), Institut für anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1967.