

ORGANO-ARSENVERBINDUNGEN

XXXI *. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN SEKUNDÄRER ARSINOFUNKTIONELLER CARBONSÄUREN UND IHRER DERIVATE

A. TZSCHACH * und W. VOIGTLÄNDER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Weinbergweg 402, Halle (Saale) (D.D.R.)
 (Eingegangen den 31. März 1977)

Summary

Sodium phenylarside and sodium-n-butylarside react with chloro (bromo) carboxylic acids and their sodium salts, amides or esters in liquid ammonia to give the corresponding secondary arsino carboxylic acid derivatives. Their properties and reactions are described. In some cases the derivatives of arsindiyldi-carboxylic acids are obtained as by-products due to transmetalation reactions.

Zusammenfassung

Natriumphenylarsid und Natrium-n-butylarsid reagieren mit Chlor(Brom)-carbonsäuren sowie deren Natriumsalzen, Amiden und Estern in flüssigem Ammoniak unter Bildung der entsprechenden sekundären arsinofunktionellen Carbonsäurederivate. Ihre Eigenschaften und Reaktionen werden beschrieben. In einigen Fällen werden infolge von Transmetallierungsreaktionen Arsindiyldicarbonsäuren als Nebenprodukte erhalten.

Einleitung

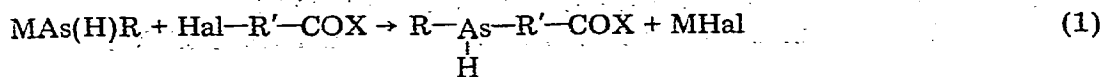
In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die Synthese und Eigenschaften der Diphenylarsinocarbonsäuren $\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ [1]. Durch Umsetzung der β -Diphenylarsinopropionsäure und der γ -Diphenylarsinobuttersäure mit 3 Äquivalenten Natrium und nachfolgende hydrolytische Aufarbeitung wurden von uns erstmalig As—H funktionelle Carbonsäuren dargestellt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in Anbetracht der erfolgreichen Synthese zahlreicher bifunktioneller Arsine des Typs $\text{RAs}(\text{H})(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ($\text{X} = \text{Hal}; \text{OH}; \text{SH}; \text{NH}_2$)

* Für XXX. Mitteilung s. Ref. [9].

[2–5], die sekundären arsinofunktionellen Carbonsäuren einschliesslich ihrer Derivate auf einfache Weise durch direkte Umsetzung von Monoalkaliorganoarsiden mit Halogencarbonsäuren und deren Derivaten zugänglich zu machen.

Ergebnisse

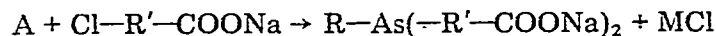
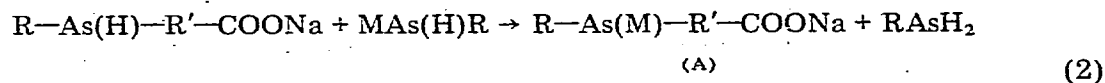
Entsprechend unseren Erwartungen sind prinzipiell gemäss Gl. 1 in fl. NH_3 als Lösungsmittel Vertreter der sekundären arsinofunktionellen Carbonsäuren einschliesslich ihrer Derivate mit $n \geq 2$ ohne Komplikationen zugänglich.



R = n-Butyl, Phenyl; R' = $-(\text{CH}_2)_n$, $-\text{CH}(\text{Me})$, $-\text{CH}(\text{Et})$; Hal = Cl, Br; M = Na, K; X = OM, OR', NH_2 ;
 $n = 1-4; 10$

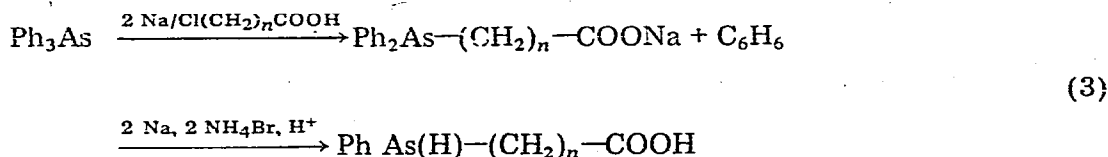
Werden in gleicher Weise α -Halogencarbonsäurederivate umgesetzt, beobachtet man infolge des Einflusses der Carbonylfunktion eine Metall-Halogen-Austauschreaktion. Hier führt lediglich die Umsetzung der freien, in Äther gelösten α -Halogencarbonsäure mit 2 Äquivalenten Alkaliorganoarsid zur Bildung der entsprechenden sekundären α -Arsinocarbonsäuren, Offensichtlich verläuft die Substitution des Halogens durch das Arsid schneller als die Bildung des halogencarbonsäuren Salzes, da andererseits z.B. Natriumchloracetat Metall-Halogen-Austausch eingeht. Die Umsetzung des Alkaliarsids mit freier Halogencarbonsäure im Molverhältnis 2 : 1 (Methode A) ist stets durchführbar. Das rückgebildete Arsin kann nach entsprechender Aufarbeitung wieder verwendet werden.

In den Fällen, in denen die Halogencarbonsäuren beständige Natriumsalze bilden, besteht die Möglichkeit, letztere direkt mit der Arsidlösung umzusetzen. Die nach diesem Verfahren (Methode B) erhaltenen Reaktionsprodukte sind in manchen Fällen infolge schlechter Löslichkeit der Natriumsalze auftretender Transmetallierungsreaktionen durch Arsinöldicarbonylsäuren (vgl. Tab. 4) verunreinigt.



Ihr Anteil schwankt in Abhängigkeit von der Reaktionsführung zwischen 0 und 15% des Gesamtumsatzes. Eine destillative Auftrennung der freien Säuren scheitert an der thermischen Empfindlichkeit der Verbindungen. Die Reinigung erfolgt vorteilhaft über die Trimethylsilylester und deren nachfolgende Verseifung (vgl. Tab. 3).

ω -Phenylarsinocarbonsäuren $\text{PhAs(H)(CH}_2)_n\text{COOH}$ mit $n \geq 2$ sind nach einem eleganten Eintopfverfahren, ausgehend von Triphenylarsin und den freien ω -Chlorcarbonsäuren (Methode C) gemäss Gl. 3 in guter Ausbeute und Reinheit erhältlich.



Eine eventuell erforderliche Reinigung erfolgt ebenfalls über die Trimethylsilyl-ester.

Die sekundären arsinofunktionellen Carbonsäuren I–XIV (Tab. 1) stellen farblose Öle unterschiedlicher Viskosität dar und sind stark luftempfindlich. In wässrigen Säuren und Alkalien sowie in den gebräuchlichen Solventien sind die Verbindungen in der Regel mässig bis gut, in Wasser unlöslich.

Die IR-Spektren zeigen neben der intensiven Carbonylbande im Bereich von 1690 bis 1735 cm^{-1} u.a. in mittleren bis hoher Intensität die As–H-Absorptionsbande, welche in dem für sekundäre Arsine typischem Bereich von 2070 bis 2090 cm^{-1} registriert wird. Die Ergebnisse IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen beweisen eindeutig das Vorliegen von I–XIV als substituierten Carbonsäuren. Wie die $^1\text{H-NMR}$ -Daten lehren, sind die allgemein beim Übergang vom primären zum sekundären Arsin zu beobachtenden Tieffeldverschiebungen im Falle α -arsinofunktioneller Vertreter besonders signifikant, während β - bzw. γ -substituierte Derivate sich nur unwesentlich von unsubstituierten sekundären

TABELLE 1
SEKUNDARE ARSINOCARBONSAUREN $\text{R-As(H)-R}'\text{-COOH}$

Verb.	R	R'	Methode	Ausbeute ^a (% d. Th.)	$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{As-H})$ (ppm)	Summen- formel (Molge- wicht)	As gef. (ber.) (%)
I	n-Bu	$-\text{CH}_2-$	A	49.7	3.18	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{AsO}_2$ (192.08)	39.18 (39.00)
II	n-Bu	$-\text{CH}-$ CH_3	A	47.5		$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{AsO}_2$ (206.11)	36.07 (36.35)
III	n-Bu	$-\text{CH}-$ C_2H_5	A	38.5		$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{AsO}_2$ (220.14)	34.31 (34.09)
IV	n-Bu	$-(\text{CH}_2)_2-$	A	47.5	2.64	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{AsO}_2$ (206.11)	36.61 (36.35)
V	n-Bu	$-(\text{CH}_2)_3-$	A	32.4		$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{AsO}_2$ (220.14)	34.40 (34.03)
VI	n-Bu	$-(\text{CH}_2)_4-$	A	43.2		$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{AsO}_2$ (234.16)	32.17 (31.99)
VII	n-Bu	$-(\text{CH}_2)_{10}-$	A	29.7		$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AsO}_2$ (318.32)	23.88 (23.45)
VIII	Ph	$-\text{CH}_2-$	A	49.8	4.16	$\text{C}_8\text{H}_9\text{AsO}_2$ (212.07)	35.22 (35.33)
IX	Ph	$-\text{CH}-$ CH_3	A	38.2		$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AsO}_2$ (226.10)	32.57 (33.13)
X	Ph	$-\text{CH}-$ C_2H_5	A	41.1		$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{AsO}_2$ (240.12)	31.55 (31.20)
XI	Ph	$-(\text{CH}_2)_2$	A	48.3	3.73	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AsO}_2$ (226.10)	33.25 (33.13)
			B	81.5			
			C	74.2			
XII	Ph	$-(\text{CH}_2)_3$	A	43.7	3.71	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{AsO}_2$ (240.12)	31.10[(31.20)
			C	68.6			
XIII	Ph	$-(\text{CH}_2)_4-$	A	42.1		$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{AsO}_2$ (254.15)	29.91 (29.47)
			C	66.4			
XIV	Ph	$-(\text{CH}_2)_{10}-$	A	36.0		$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{AsO}_2$ (338.31)	22.80 (22.14)
			C	54.3			

^a Ausbeuten beziehen sich auf die angewandte Arsinmenge.

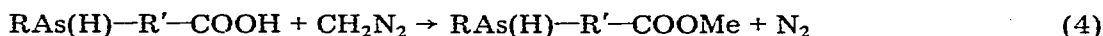
TABELLE 2
 SEKUNDÄRE ARSINCARBONSAUREESTER R-As(H)-R'-COOR"

Verb.	R	R'	R''	Methode	Ausbeute (% d. Th.)	Kp. (°C/ Torr)	Summenformel (Molelgewicht)	As gef. (ber.) (%)	¹ H-NMR δ(as-H) (ppm)
Ia	n-Bu	-CH ₂ -	CH ₃	E	53,6	92-94/0,15	C ₇ H ₁₅ AsO ₂ (206,11)	36,72 (36,36)	3,11
IIa	n-Bu	-CH- CH ₃	CH ₃	E	64,1	118-119/0,2	C ₈ H ₁₇ AsO ₂ (220,14)	33,80 (34,03)	
IIIa	n-Bu	-CH- C ₂ H ₅	CH ₃ *	E	62,1	112-113/0,2	C ₉ H ₁₉ AsO ₂ (234,16)	31,67 (31,99)	
IVa	n-Bu	-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	D	63,9	88/0,12	C ₈ H ₁₇ AsO ₂ (220,14)	34,17 (34,03)	2,51
Va	n-Bu	-(CH ₂) ₃ -	C ₂ H ₅	D	48,6	84-85/0,07	C ₁₀ H ₂₁ AsO ₂ (248,19)	30,35 (30,18)	
VIa	n-Bu	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	D	82,4	98/0,06	C ₁₁ H ₂₃ AsO ₂ (262,21)	28,30 (28,57)	
VIIIa	Ph	-CH ₂ -	CH ₃	E	76,6	105-106/0,2	C ₉ H ₁₁ AsO ₂ (226,10)	33,00 (33,13)	4,17
IXa	Ph	-CH- CH ₃	CH ₃	E	68,5	98-99/0,1	C ₁₀ H ₁₃ AsO ₂ (240,12)	30,79 (31,20)	3,23
Xa	Ph	-CH- C ₂ H ₅	CH ₃	E	56,1	139-140/0,4	C ₁₁ H ₁₅ AsO ₂ (254,15)	29,82 (29,47)	3,11
XIa	Ph	-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	D	90,7	122/0,1	C ₁₀ H ₁₃ AsO ₂ (240,12)	31,30 (31,20)	3,68
XIIa	Ph	-(CH ₂) ₃ -	CH ₃	D	87,6	146/2,0	C ₁₁ H ₁₅ AsO ₂ (254,15)	29,15 (29,48)	
XIIIa	Ph	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	D	87,6	139-140/2,0	C ₁₃ H ₁₉ AsO ₂ (282,20)	26,20 (26,54)	

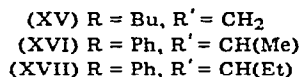
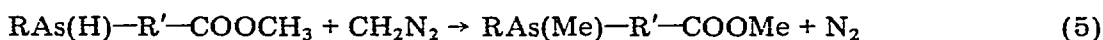
Arsinen unterscheiden. Aufgrund der weitgehend identischen Lage des As—H-Signals zusammengehöriger Säure—Ester-Paare (Tab. 1, 2) kann eine Wechselwirkung der As—H- mit der Säurefunktion mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Analog zur Synthese der freien sekundären Arsinocarbonsäuren sind auch deren Ester durch Umsetzung der jeweiligen Chlor- bzw. Bromcarbonsäureester mit dem gewünschten Arsid im Molverhältnis 1 : 1 in fl. NH₃ als Lösungsmittel in guten Ausbeuten erhältlich (Gl. 1, X = OR') (Methode D).

α -Halogen-carbonsäureester reagieren hierbei unter Metall—Halogen-Austausch und ergeben harizge Reaktionsprodukte. Aus diesen werden Arsenobenzol bzw. Penta-n-butyl-cyclopentarsan in fast quantitativer Ausbeute isoliert. Für Umsetzungen mit Natrium-n-butylarsid mit Halogen-carbonsäureestern ist die Bildung der n-Butylarsindiyldicarbonsäureester (Tab. 4) als Nebenprodukte charakteristisch, wobei die Ausbeuten sehr stark von der Reaktionsführung abhängig sind. Besonders bei langsamen Zutropfen des Esters werden Transmetallierungsreaktionen gemäss Gl. 2 dominant. Die Methylester sind auch durch Wechselwirkung der Carbonsäuren I—XIV mit Diazomethan nach Gl. 4 zugänglich (Methode E).



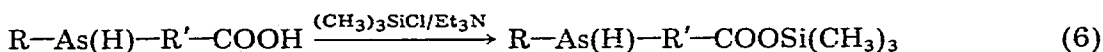
Eine Wechselwirkung von überschüssigem Diazomethan mit der As—H-Funktion wird lediglich im Falle der α -Arsinocarbonsäuren I, IX und X beobachtet. Hierbei resultieren nach Gl. 5 die As-methylierten Ester XV—XVII.



Die am Arsenatom gebundene Methylgruppe ist im ¹H-NMR-Spektrum durch das Auftreten eines Signals bei δ 0.97—1.13 ppm (Singulett) eindeutig nachweisbar. Für die Umsetzung nach Gl. 5 scheint die hohe As—H-Acidität der α -funktionellen Derivate verantwortlich zu sein.

Die nach Methode D oder Methode E dargestellten As—H-funktionellen Carbonsäureester stellen farblose Flüssigkeiten unterschiedlicher Viskosität dar und sind luftempfindlich. Auffallend ist ihr angenehmer Geruch. Sie lösen sich gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser. Einzeldaten der sekundären Arsinocarbonsäureester enthält Tab. 2. Die nach Methode D als Nebenprodukte isolierten Arsindiyldicarbonsäure-Derivate sind in Tab. 4 zuzusammengefasst.

Neben der Veresterung mit Diazomethan besteht in der Umsetzung von I—XIV mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin [6] nach Gl. 6 eine weitere Möglichkeit, die Arsinocarbonsäuren auf schonende Weise in destillierbare Derivate zu überprüfen (Tab. 3), wie einige repräsentative Beispiele demonstrieren.



I Ib, IV b, VIII b, XI b und XII b sind farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche

TABELLE 3

ARSINOCARBONSAURETRIMETHYLSILYLESTER R-As(H)-R'-COOSi(CH₃)₃

Verb.	R	R'	Kp. (°C/Torr)	Summenformel (Molgewicht)	As gef. (ber.) (%)	¹ H-NMR δ(As-H) (ppm)
IIb	n-Bu	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	77/0.07	C ₁₀ H ₂₃ AsSiO ₂ (278.28)	26.64 (26.92)	
IVb	n-Bu	$-(\text{CH}_2)_2-$	71-72/0.05	C ₁₀ H ₂₃ AsSiO ₂ (278.28)	26.85 (26.92)	
VIIIb	Ph	$-\text{CH}_2-$	95/0.03	C ₁₁ H ₁₇ AsSiO ₂ (284.25)	26.24 (26.36)	4.17
XIb	Ph	$-(\text{CH}_2)_2-$	113-114/0.3	C ₁₂ H ₁₉ AsSiO ₂ (298.27)	25.37 (25.12)	3.70
XIIb	Ph	$-(\text{CH}_2)_3-$	104-106/0.05	C ₁₃ H ₂₁ AsSiO ₂ (312.30)	24.06 (23.98)	

Öle und liefern beim Behandeln mit Wasser die freien Säuren und Hexamethyldisiloxan. Die Struktur der Verbindungen wird durch IR-Spektren bestätigt. Zwei gut erkennbare Absorptionen bei 860 bzw. 1255 cm⁻¹ sind der der Trimethylsilylgruppierung zuzuordnen; die As-H-Absorption erscheint bei 2050-2090 cm⁻¹.

Im Hinblick auf Heterocyclensynthesen galt der Darstellung arsinofunktionaler Carbonsäureamide (Tab. 5) besonderes Interesse. Wie am Beispiel der Synthese der β-n-Butyl- und β-Phenylarsinopropionsäureamide IVc und XIc gezeigt wurde, sind in geeigneten Fällen ($n \geq 2$) gemäss Gl. 1 die Halogencarbonsäureamide in die arsinofunktionellen Derivate überführbar (Methode F). Im Falle der α-Halogenderivate werden aber auch hier Metall-Halogen-Austauschreaktionen beobachtet.

Eine weitere günstige Synthesemöglichkeit für sek. Arsinocarbonsäureamide

TABELLE 4

ARSINDIYLDICARBONSAUREDERIVATE

Verb.	Formel	Eigenschaften	Summenformel (Molgewicht)	As gef. (ber.) (%)
XVIII	Bu-As[-(CH ₂) ₂ -COOH] ₂	gelbes zähes Öl, lösl. in Et ₂ O, MeOH, Hexan	C ₁₀ H ₁₉ AsO ₄ (278.17)	27.98 (26.93)
XVIIIa	Bu-As[-CH ₂] ₂ -COOC ₂ H ₅ ₂	hellgelb. Öl Kp. 147-149°C/0.4 Torr	C ₁₄ H ₂₇ AsO ₄ (334.28)	22.63 (22.41)
XVIIIb	Bu-As[-(CH ₂) ₂ -COOSi(CH ₃) ₃] ₂	farbl. Öl Kp. 137°C/0.015 Torr	C ₁₆ H ₃₅ AsSiO ₄ (422.52)	17.56 (17.73)
XIXa	Bu-As[-(CH ₂) ₃ -COOCH ₃] ₂	hellgelb. Öl Kp. 126-128°C/0.08 Torr	C ₁₄ H ₂₇ AsO ₄ (334.28)	23.17 (22.41)
XX	Ph-As[-(CH ₂) ₂ -COOH] ₂	farbl. Krist. aus EtOH/H ₂ O Fp. 84-85°C	C ₁₂ H ₁₅ AsO ₄ (298.16)	25.21 (25.12)
XXa	Ph-As[-(CH ₂) ₂ -COOC ₂ H ₅] ₂	farbl. Öl Kp. 126-127°C/0.03 Torr	C ₁₆ H ₂₃ AsO ₄ (354.26)	21.61 (21.15)
XXb	Ph-As[-(CH ₂) ₂ -COOSi(CH ₃) ₃] ₂	farbl. Öl Kp. 187°C/0.60 Torr	C ₁₈ H ₃₁ AsSi ₂ O ₄ (442.51)	17.22 (16.93)

TABELLE 5
 SEKUNDÄRE ARSIONOFUNKTIONELLE CARBONSAUREAMIDE

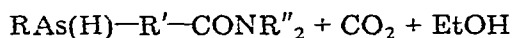
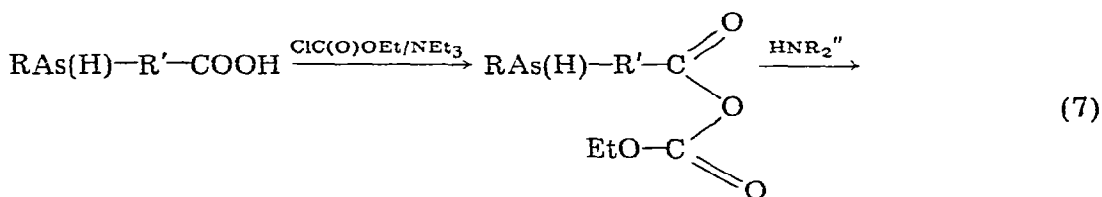
Verb.	Amid	Meth.	Ausbeute (% d. Th.)	Fp. (°C)	Summenformel (Molekulargewicht)	Analyse gef. (ber.) (%)	
						As	N
IVc	BuAs(H)-(CH ₂) ₂ -CONH ₂	F	68.0	39-40 (Et ₂ O/PÄ)	C ₇ H ₁₆ AsNO (205.12)	36.74 (36.52)	6.98 (6.83)
		G	75.1				
Vc	BuAs(H)-(CH ₂) ₃ -CONH ₂	H	66.0	36-37 (PÄ)	C ₈ H ₁₈ AsNO (219.14)	34.37 (34.18)	6.09 (6.39)
		II	64.1				
IVd	BuAs(H)-(CH ₂) ₂ -CONHNH ₂		94.5	40-41	C ₇ H ₁₇ AsN ₂ O (220.15)	34.17 (34.03)	13.02 (12.73)
XIc	PhAs(H)-(CH ₂) ₂ -CONH ₂	F	72.8	77-79 (THF/EtOH)	C ₉ H ₁₂ AsNO (225.11)	33.35 (33.28)	6.04 (6.22)
		G	63.7				
XId	PhAs(H)-(CH ₂) ₂ -CONH-NH ₂	II	57.3	49	C ₉ H ₁₃ AsN ₂ O (240.13)	31.34 (31.20)	11.93 (11.67)
			87.7				
XIIc	PhAs(H)-(CH ₂) ₃ -CONH ₂	H	83.4	72 (Et ₂ O/PÄ)	C ₁₀ H ₁₄ AsNO (239.13)	31.46 (31.33)	6.01 (5.85)
			78.6				
XIc	PhAs(H)-(CH ₂) ₂ -CONH-C-C ₆ H ₁₁	G	78.6	70-72 (Et ₂ O/PÄ)	C ₁₅ H ₂₂ AsNO (307.25)	24.43 (24.38)	4.38 (4.56)

TABELLE 6

 ω -HYDROXYALKYLARSINE R-As(H)-(CH₂)_n-OH

Verb.	R	n	Ausbeute (% d. Th.)	Kp. (°C/Torr)	Summenformel (Molgewicht)	As gef. (ber.) (%)
XXI	n-Bu	3	80.4	113/9	C ₇ H ₁₇ AsO (192.13)	39.14 (38.99)
XXII	n-Bu	4	88.5	75/0.05	C ₈ H ₁₉ AsO (206.15)	36.62 (36.34)
XXIII	Ph	2	71.6	113—114/1.5	C ₈ H ₁₁ AsO (198.09)	38.07 (37.82)
XXIV	Ph	3	71.3	112/0.2	C ₉ H ₁₃ AsO (212.11)	35.40 (35.32)
XXV	Ph	4	71.4	122/0.4	C ₁₀ H ₁₅ AsO (226.14)	32.79 (33.13)
XXVI	Ph	5	87.6	151/3	C ₁₁ H ₁₇ AsO (240.17)	30.86 (31.19)

ist die Umsetzung aktivierter Säurederivate [7] mit NH₃ oder prim. und sek. Aminen gemäss Gl. 7 (Methode G). Die gemischten Carbonsäureanhydride sind aus Chlorameisensäureester und den entsprechenden Arsinocarbonsäuren leicht zugänglich.

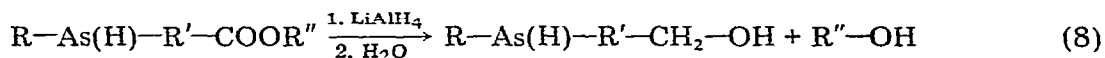


Schliesslich gelingt auch die Ammonolyse der Ester mit NH₃-gesättigtem Äthanol in Gegenwart einer Spur Natrium (Methode H). Wird anstelle von NH₃ eine 72-prox. Hydrazinhydratlösung eingesetzt, sind die entsprechenden Hydrazide zugänglich, wie die Synthese von IVd und XIId zeigt.

Amidierungsversuche an α -Arsinocarbonsäureestern und -anhydriden waren gleichfalls nicht möglich. Es wurde die Abspaltung der Arsinogruppierung und die Bildung von Polyarsanen beobachtet.

Die Struktur der Amide wird durch ihre IR-Spektren gesichert. Neben der As-H-Valenzschwingungsbande bei 2035–2065 cm⁻¹ treten die für Carbonsäureamide zu erwartenden C=O-Banden im Bereich von 1620–1650 cm⁻¹ sowie NH-Absorptionen bei 3010–3350 cm⁻¹ auf. Einen weiteren Strukturbeleg stellt die Reduktion von β -Phenylarsinopropionsäureamid (XIc) mit LiAlH₄ zu γ -Aminopropyl-phenylarsin dar, das durch die Bildung des Hydrochlorids (Fp. 145–146°C) [5] charakterisiert wurde.

Die Reduktion der sek. arsinofunktionellen Carbonsäureester mit LiAlH₄ führt in glatter Reaktion nach Gl. 8 zu den ω -Hydroxyalkylarsinen XXI–XXVI. Einige Verbindungen dieses Typs wurden von uns bereits durch Wechselwirkung entsprechender 1-Chloralkanole mit Natrium-n-butyl- bzw. -phenylarsid



dargestellt. Die Identität der Produkte geht eindeutig aus dem Vergleich ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Daten hervor. Über Eigenschaften und Reaktionen der ω -Hydroxyalkylarsine soll später berichtet werden.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Argon in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen sowie die Analysenmethoden (Arsen; Stickstoff) sind in früheren Mitteilungen beschrieben.

Sekundäre Arsinocarbonsäuren I–XIV

Methode A: In 600 ml fl. NH_3 werden unter Argon 0.4 Mol Arsin mit der äquivalenten Menge Natrium bzw. Kalium metalliert. Die Arsidlösung wird mit 50% der äquimolaren Menge an freier, in 100 ml Äther gelöster Halogencarbonsäure umgesetzt, wobei auf die Einhaltung einer Kältebadtemperatur von -70°C sowie gutes Rühren zu achten ist.

Methode B: Die analog Methode A hergestellte Arsidlösung wird bei -70°C portionsweise mit 90% der äquivalenten Menge Na-Salz der jeweiligen Halogencarbonsäure versetzt. Nach 4–10 Stdn. zersetzt man das überschüssige Arsid durch Zugabe von NH_4Br .

Methode C: Unter Argon werden 9.2 g (0.4 Mol) Natrium in 700 ml fl. NH_3 gelöst. In die tiefblaue Lösung trägt man unter kräftigem Rühren bei -70°C portionsweise 61.2 g (0.2 Mol) feingepulvertes Triphenylarsin ein. Bei entferntem Kältebad wird die Mischung so lange gerührt, bis sie eine tiefrote Färbung angenommen hat. Nach Abkühlen auf -70°C tropft man die äquimolare Menge Halogencarbonsäure, gelöst in 100 ml Äther, unter gutem Rühren zu. Innerhalb 1–2 Stdn. erfolgt weitgehende Entfärbung. 9.2 g (0.4 Mol) Natrium wurden zugesetzt. Nach 1–2 Stdn. resultiert eine tiefweinrote Reaktionsmischung, der 2 Äquivalente NH_4Br zugegeben werden.

Von den nach den Methoden A–C erhaltenen Mischungen wird unter Rühren NH_3 abdestilliert. Danach werden die Rückstände in Abhängigkeit von der Ansatzgrösse mit 200 bis 400 ml sauerstofffreiem Äther–Wasser-Gemisch (1 : 1) aufgenommen, die Lösungen über eine mit Kieselgur beschichtete G3-Fritte filtriert und die Phasen getrennt. Aus der ätherischen Phase kann überschüssiges Arsin redestilliert werden. Die wässrige Phase säuert man unter Eis-Kühlung mit 5 N H_2SO_4 gegen Kongorot an und extrahiert die als Öle gefällten Säuren mehrmals mit Äther. Die ätherischen Extrakte wurden zur Beseitigung von Schwefelsäurespuren mit Wasser gewaschen und anschliessend über Na_2SO_4 bzw. nach vorherigem Abziehen des Äthers durch Kochen mit Benzol am Wasserabscheider azeotrop getrocknet (Einzeldaten s. Tab. 1).

Methode D: Analog zu Methode A wird eine Arsidlösung bereitet. Innerhalb von 10–20 Min. tropft man die in 100 ml Äther gelöste äquimolare Mengen Halogencarbonsäureester zu. In den meisten Fällen resultiert nach vollständiger Zugabe sofort eine farblose Reaktionsmischung. Zu langsames Zutropfen fördert die Bildung von Arsindylcarbonsäureestern. Nach Abdestillieren des NH_3 wird der Rückstand mit Äther extrahiert, das Alkalihalogenid abfiltriert und der Äther schonend abdestilliert. Die rohen Ester fraktioniert man im Ölpumpen-

vakuum. Als hochsiedende Bestandteile werden als Nebenprodukte Arsindiyldicarbonsäureester erhalten (vgl. Tab. 4).

Methode E: Die ätherischen Extracte der nach Methode A—C erhaltenen rohen Arsinocarbonsäuren werden auf -10°C gekühlt und so lange mit frisch bereiteter ätherischer Diazomethanlösung [8] versetzt, bis eine schwache Gelbfärbung durch überschüssiges Diazomethan eben bestehen bleibt. Um die As-Methylierung zu vermeiden, empfiehlt es sich, nur 90% der theoretisch erforderlichen Menge Nitrosomethylharnstoff einzusetzen. Der benötigte Nitrosomethylharnstoff wird nach dem üblichen Verfahren dargestellt (Einzeldata s. Tab. 2).

Sekundäre Arsinocarbonsäuretrimethylsilylester

Ein 0.1-Mol-Ansatz der jeweiligen Arsinocarbonsäure wird wie beschrieben aufgearbeitet und azeotrop getrocknet. Die abgekühlte benzolische Lösung wird mit 10.8 g (0.1 Mol) Trimethylchlorsilan versetzt und anschliessend eine Lösung von 11.1 g (0.11 Mol) Triäthylamin in 50 ml Benzol zugetropft. Nach zwei-stündigem Kochen am Rückfluss filtriert man noch heiss über eine mit Kieselgur beschichtete G3-Fritte und wäscht den Frittenrückstand zweimal mit 50 ml Benzol. Das Benzol wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Feinvakuum fraktioniert (Einzeldata s. Tab. 3).

Sekundäre Arsinocarbonsäureamide

Methode F: 0.2 Mol Arsin werden analog Methode A metalliert und unter kräftigem Rühren mit der äquivalenten Menge sorgfältig getrocknetem und feingepulvertem β -Chlorpropionsäureamid umgesetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das arsinofunktionelle Amid auszufallen. Nach Abdestillieren des NH_3 wird der Rückstand zunächst natriumchloridfrei gewaschen, dann im Vakuum getrocknet und das rohe Amid aus EtOH/THF umkristallisiert.

Methode G: 50 mmol wasserfreie Arsinocarbonsäure werden in 250 ml THF gelöst und mit 50 mmol (7 ml) Triäthylamin versetzt. Nach Kühlen auf -10°C tropft man unter Rühren eine Lösung von 50 mmol (4.8 ml) Chlorameisensäureäthylester in 20 ml THF zu, wobei sich fast augenblicklich Triäthylaminhydrochlorid abscheidet. 20 Min. danach werden 50 mmol des gewünschten Amins, gelöst in 20 ml THF zugetropft. Man rührt 2 Stdn. bei -10°C und zwei weitere Stdn. bei Raumtemperatur, kocht kurz auf und filtriert noch heiss. Der Frittenrückstand wird zweimal mit 50 ml THF gewaschen, das THF abgezogen und der Rückstand aus geeigneten Solventien umkristallisiert (Einzeldata s. Tab. 5).

Methode H: 25 mmol Arsinocarbonsäureester werden in 50 ml NH_3 -gesättigtem Äthanol gelöst und nach Zufügen einer Spur metallischen Natriums für 3—4 Wochen sich selbst überlassen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird aus geeigneten Solventien umkristallisiert (Einzeldata s. Tab. 5).

Arsinocarbonsäurehydrazide

0.1 Mol Ester werden mit 11 g 72-proz. Hydrazinhydratlösung nach Zusatz von Äthanol als Lösungsvermittler auf dem siedenden Wasserbad umgesetzt. Nach 2—3 Stdn. destilliert man im Wasserstrahlpumpenvakuum alle bis 100°C flüchtigen Bestandteile ab und wäscht den Rückstand der Beseitigung von Hydrazinresten mit Wasser. Dann dekantiert man und trocknet das Hydrazid azeotrop

mit Benzol. Nach Abdestillieren desselben entfernt man letzte Lösungsmittelreste unter Erwärmen des Hydrazids über seinen Schmelzpunkt im Ölpumpenvakuum.

ω-Hydroxyalkylarsine

Zu einer Suspension von 3.8 g (0.1 Mol) LiAlH_4 in THF wird unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 0.1 Mol Arsinocarbonsäureester in 70 ml THF langsam zugetropft (Wasserstoffentwicklung!). Nach vollständiger Zugabe rührt man 1 Std. bei Raumtemperatur and 2 Stdn. in der Siedehitze. Dann wird die Mischung auf 0°C abgekühlt und bis zum Erreichen des Klarpunktes vorsichtig mit THF-Wasser-Gemisch (5 : 1) hydrolysiert. Den Hydroxidniederschlag separiert man durch Filtration über eine G3-Fritte, wäscht zweimal mit 75 ml THF nach und engt die Lösung auf ca. 70 ml ein. Dann setzt man 100 ml Äther zu und trocknet über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wird schonend abdestilliert und der Rückstand im Feinvakuum fraktioniert (Einzeldaten s. Tab. 6).

As-Methylarsinocarbonsäuremethylester

Eine ätherische Lösung der Säuren II, IX und X wird bei Raumtemperatur mit einem grossen Überschuss Diazomethanlösung zur Reaktion gebracht. Nach Abdestillieren des Äthers fraktioniert man über eine wirksame Kolonne. XV: Kp. $78-79^\circ\text{C}/0.5$ Torr, As ber.: 34.02; gef.: 35.12%. XVI: Kp. $94-95^\circ\text{C}/0.1$ Torr, As ber.: 29.48, gef.: 30.23%. XVII: Kp. $125-126^\circ\text{C}/0.4$ Torr, As ber.: 27.93; gef.: 28.47%.

Literatur

- 1 A. Tzschach und W. Voigtländer, Z. Anorg. Allg. Chem., 396 (1973) 39.
- 2 A. Tzschach und W. Lange, Chem. Ber., 95 (1962) 1360.
- 3 A. Tzschach, H. Nindel und Ch. König, Z. Chem., 10 (1970) 195.
- 4 A. Tzschach und D. Drohne, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 131.
- 5 A. Tzschach und P. Franke, J. Organometal. Chem., 81 (1974) 187.
- 6 L. Birkofer, A. Ritter und J. Schramm, Chem. Ber. 95 (1962) 426.
- 7 R.A. Boissonas, Helv. Chim. Acta, 34 (1951) 874.
- 8 F. Arndt und J. Amende, Angew. Chem., 43 (1930) 444.
- 9 A. Tzschach und H. Biering, J. Organometal. Chem., im Druck.