

ARSENORGANO-VERBINDUNGEN

XXXV *. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DER 1,3-OXARSOLAN-5-ONE UND 1,3-OXARSENAN-6-ONE

A. TZSCHACH * und W. VOIGTLÄNDER

Martin-Luther-Universität, Weinbergweg, 402 Halle (S), (D.D.R.)

(Eingegangen den 13. März 1978)

Summary

By addition of phenylarsino-acetic acid and β -n-butylarsino- and β -phenylarsino-propionic acid, respectively, to aldehydes and ketones, followed by an intramolecular condensation reaction, 1,3-oxarsolan-5-ones and 1,3-oxarsenan-6-ones, respectively, are formed. The structures of the compounds are established by investigating their IR, ^1H NMR and mass spectra.

Zusammenfassung

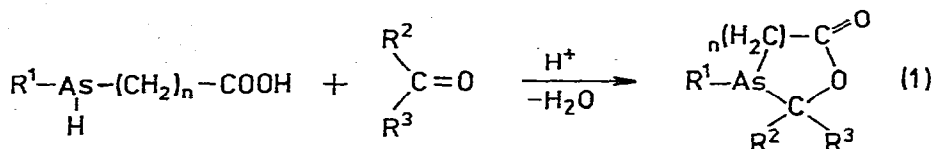
Durch Addition von Phenylarsinoessigsäure bzw. β -n-Butyl- sowie β -Phenylarsinopropionsäure an Aldehyde und Ketone und nachfolgende intramolekulare Kondensation werden 1,3-Oxarsolan-5-one bzw. 1,3-Oxarsenan-6-one erhalten. Die Struktur der Verbindungen wird durch IR-, ^1H -NMR- und massenspektroskopische Daten bewiesen.

Die durch Wechselwirkung von sekundären Arsinen mit Carbonylverbindungen primär entstehenden α -Hydroxyalkylarsine stellen extrem labile Produkte dar und wurden bislang nur wenig untersucht [2–7]. Es erschien uns daher interessant zu prüfen, inwieweit es möglich ist, die labilen Primärprodukte aus sekundärem Arsin und Carbonylverbindung durch eine zweite im Molekül vorhandene Gruppierung im Sinne einer Kondensationsreaktion zu fixieren. Hierzu schienen die von uns u.a. dargestellten α - bzw. β -arsinofunktionellen Carbonsäuren [8] besonders geeignet.

Entsprechend unseren Erwartungen fanden wir, dass Phenylarsinoessigsäure mit geeigneten Aldehyden und Ketonen gemäss Gl. 1 zu 1,3-Oxarsolan-5-onen I–VII reagiert (Tab. 1). Versuche, unter Verwendung von β -n-Butyl- bzw.

* XXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

β -Phenylarsinopropionsäure in analoger Reaktion das entsprechende Sechsringsystem zu synthetisieren, verliefen im Gegensatz zu gleichen Bemühungen auf phosphororganischem Gebiet [9] erfolgreich (s. Tab. 2). Nach Gl. 1 konnten gleichfalls die 1,3-Oxarsenan-6-one (VIII–XV) erhalten werden.



(I–VII) : $n = 1$

(VIII–XV) : $n = 2$

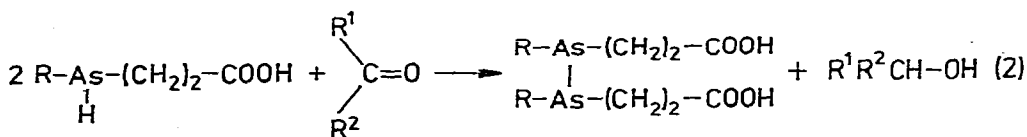
Zur Synthese von I–XV werden die entsprechenden sekundären arsinofunktionellen Carbonsäuren in siedendem Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure mit einem geringen Überschuss Carbonylverbindung unter kontinuierlicher Separation des Reaktionswassers umgesetzt. Nach Entfernen der *p*-Toluolsulfonsäure und Abziehen des Lösungsmittels werden I–XV durch Hochvakuumdestillation gereinigt.

Die Reaktionszeiten sind stark von der Reaktivität der eingesetzten Carbonylverbindung abhängig, wobei für die Synthese der 1,3-Oxarsenan-6-one durchweg längere Reaktionszeiten beobachtet werden.

Dieser Sachverhalt sowie auch das signifikante Absinken der Ausbeuten an 1,3-Oxarsenan-6-onen gegenüber den 1,3-Oxarsolan-5-onen ist die Folge relativ hoher Spannungen im Sechsringsystem. Im Verlauf unserer Studien konnten wir zwei charakteristische Konkurrenzreaktionen beobachten.

(a) In Umsetzungen von Phenylarsinoessigsäure mit reaktionsträgen Ketonen beobachtet man infolge des Ausbleibens des Additions-Schrittes die Bildung von Arsenobenzol und Essigsäure, d.h. den Zerfall der Phenylarsinoessigsäure.

(b) β -*n*-Butylarsino- bzw. β -Phenylarsinopropionsäure reagieren mit Ausnahme von Cyclohexanon mit Ketonen lediglich unter Protonentransfer im Sinne von Gl. 2 zu den Biarsinen XVI und XVII sowie den entsprechenden Alkoholen, was offensichtlich durch sterische Hinderung des Ringschlusses zu erklären ist. Die Bildung der Alkohole konnte gaschromatographisch eindeutig nachgewiesen werden.



(XVI) : $\text{R} = n\text{-Bu}$

(XVII) : $\text{R} = \text{Ph}$

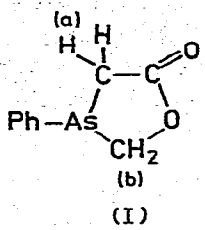
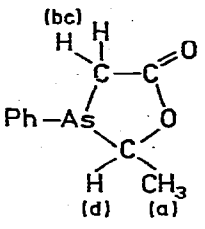
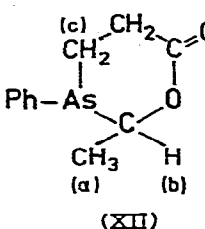
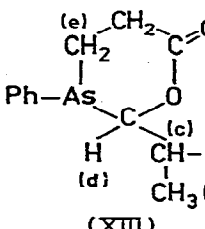
IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopische Daten beweisen die für I–XV diskutierten Strukturen. In den IR-Spektren bestätigt das Fehlen der für die Edukte charakteristischen Absorptionen den erfolgreichen Reaktionsverlauf. Die $\text{C}=\text{O}$ -Absorption der 1,3-Oxarsolan-5-one tritt zwischen 1745 und 1756 cm^{-1} auf und liegt damit bei etwas tieferen Wellenzahlen als für die entsprechen-

TABELLE 2
1,3-OXARSENAN-6-ONE VIII-XV

Vorb.	R ¹	R ²	R ³	Arsino- carbon- säure (g)	g Ketoverbindung	Ausbeute (% d. Th.) (g)	Reaktionsdauer Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	As gef. (ber.) (%)
VIII	n-Bu	H	Me	6.3	2.0 CH ₃ CHO	31.0 (2.2)	2 $\frac{1}{2}$ h; farblos, bewegl. Flüssigk. dest. i. HV, lösli. i. Alkohol, Äther Benzol, THF, Aceton;	C ₉ H ₁₇ AsO ₂ (282,15)	31,93 (32,27)
IX	n-Bu	H	Et	6.7	2.5 CH ₃ CH ₂ CHO	46.2 (3.7)	unlösli. i. H ₂ O, Hexan 2 $\frac{1}{2}$ h; farblos, leicht ölige Flüssigkett. dest. i. HV, Löslichk. analog VIII	C ₁₀ H ₁₉ AsO ₂ (246,17)	30,68 (30,44)
X	n-Bu	H	Ph	5.8	3.3 PhCHO	56.8 (4.7)	3 h; dest. i. HV; hellgelb. visk. Flüssigkett., Löslichk. analog VIII	C ₁₄ H ₁₉ AsO ₂ (294,21)	25,81 (25,46)
XI	Ph	H	H	8.4	2.0 (CH ₂ O) _n	26.0 (2.3)	1 $\frac{1}{2}$ h; farblos, Öl, dest. i. HV, Löslichk. analog VIII	C ₁₀ H ₁₁ AsO ₂ (238,11)	31,93 (31,46)
XII	Ph	H	Me	7.9	3.0 CH ₃ CHO	38.6 (3.4)	2 h; Eigenschaften analog VIII, dest. i. HV	C ₁₁ H ₁₃ AsO ₂ (252,13)	30,10 (29,71)
XIII	Ph	H	t-Pr	9.4	3.5 (CH ₃) ₂ CHCHO	61.8 (7.2)	3 h; dest. i. HV, Eigen- schaften analog VIII	C ₁₃ H ₁₇ AsO ₂ (280,19)	26,62 (26,74)
XIV	Ph	H	Ph	7.3	4.0 PhCHO	46.4 (4.9)	3 $\frac{1}{2}$ h; hellgelb, zähes Öl dest. i. HV, lösli. i. Al- kohol, Benzol, THF, Aceton; unlösli. i. Wasser, Petrol- äther	C ₁₆ H ₁₅ AsO ₂ (314,20)	24,16 (23,84)
XV	Ph	-(CH ₂) ₅ -		11.8	5.5 Cyclohexanon	8.1 (1.3)	24 h; wasserhelles hoch- visk. Öl; dest. i. HV, Löslichk. analog XIV	C ₁₅ H ₁₉ AsO ₂ (306,22)	24,80 (24,46)

TABELLE 3

¹H-NMR-DATEN AUSGEWÄHLTER VERTRETER DER 1,3-OXARSOLAN-5-ONE UND 1,3-OXARSENAN-6-ONE (δ , ppm *J*, Hz)

Verbindung	A	B	Kopplungs- konstanten			
 (I)	δ_a δ_b	2.32 4.16		(AB) (AB)		
 (II)	δ_a $\delta_{b/c}$ $\delta_{c/b}$ δ_d	1.46 2.44 2.64 4.63 A/B = 3/2 ^b	1.03 2.61 2.77 4.72 A/B = 3/2 ^b	(D) (AB) (AB) (Q)	³ J _{ad} ² J _{bc}	6.6 17.0 7.2 16.5
 (XII)	δ_a δ_b δ_c	1.09 4.27 1.40–2.75 A/B = 7/5 ^b	1.37 4.24 (M)	(D) (Q)	³ J _{ab}	6.8
 (XIII)	$\delta_{a/b}$ δ_{ce} δ_d	0.87 1.42–2.73 4.36 A/B = 9/7 ^b	0.81 (M) 3.90 (D)	(T) (M) (D)	³ J _{cd}	5.4 10.0

^a (AB): AB-System. ^b Isomerenverhältnis.

den carbocyclischen γ -Lactone (1760–1770 cm^{-1}) [10]. Eine bei 1437 cm^{-1} auftretende Bande, welche sich durch hohe Lagekonstanz auszeichnet, ist der in 4-Stellung befindlichen Methylengruppe zuzuordnen [11]. Für die 1,3-Oxarsolan-6-one ist die C=O-Absorption zwischen 1725–1740 cm^{-1} zu beobachten. Auch hier tritt für die zur Carbonylgruppe α -ständige Methylengruppe bei 1432–1438 cm^{-1} eine scharfe Absorption auf. Damit unterscheiden sich die

1,3-Oxarsenan-6-one nur unwesentlich von den entsprechenden δ -Lactonen.

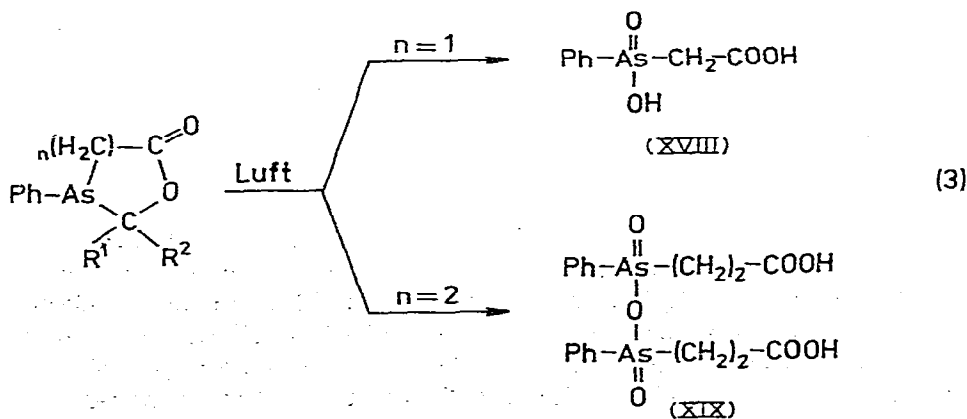
In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden infolge des Vorliegens eines asymmetrischen Zentrums am C-2-Kohlenstoff im Falle verschiedener Reste R^1 und R^2 sowie der hohen Inversionsbarriere des dreibindigen Arsenatoms [12] Diastereomere beobachtet, deren Vorliegen eindeutig die cyclische Struktur bestätigt. Wie die in Tabelle 3 zusammengestellten Daten zeigen, liegen die chemischen Verschiebungen der C-2-Protonen der 1,3-Oxarsolan-5-one mit δ 4.16–4.63 ppm nahe dem Wert der O-CH₂-Protonen des strukturanalogen γ -Butyrolacton (δ 4.37 ppm) [13]. Die für die C-4-Protonen der 1,3-Oxarsolan-5-one beobachteten geminalen Kopplungskonstanten von 16.5–18.0 Hz entsprechen gleichfalls den Erwartungen [14].

Die durchgeführten massenspektroskopischen Studien dienen in erster Linie der Molmassebestimmung. Die erwarteten Molpeaks wurden ausnahmslos beobachtet, wobei ihre Intensität nur in Ausnahmefällen 3% des Basispeaks übersteigt. Als Basispeak in den Spektren der 3-phenylsubstituierten Derivate fungiert der Peak m/e 152, dem eine Spezies $(\text{Ph-As})^+$ zuzuordnen ist. Aus den massenspektroskopischen Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass im Falle der 1,3-Oxarsolan-5-one die As-C-4-, im Falle der 1,3-Oxarsenan-6-one jedoch die As-C-2-Bindung die geringste Stabilität aufweist.

Zur näheren Charakterisierung beider Ringsysteme wurde deren Hydrolyse- und Oxydationsverhalten sowie die Einwirkung von LiAlH_4 studiert. Erwartungsgemäss wird für die 1,3-Oxarsenan-6-one eine bedeutend geringere Hydrolysebeständigkeit als für die 1,3-Oxarsolan-5-one beobachtet. So sind erstere lediglich gegen Wasser bei Raumtemperatur resistent, während sich letztere erst durch Kochen mit verd. HCl in Umkehrung der Bildungsgleichung zersetzen. Diese markanten Unterschiede sind konformativ bedingt [15].

Beide Ringsysteme können sowohl in Substanz als auch in unpolaren Solventien einige Zeit ohne erkennbare Oxydation an der Luft gehandhabt werden. Durch Behandeln ihrer etherischen Lösungen mit Luft lassen sich Oxydationen durchführen. Hierbei werden beide Ringsysteme zerstört und liefern gemäss Gl. 3 jeweils charakteristische Oxydationsprodukte. Die erwarteten As-Oxide der Heterocyclen konnten in keinem Fall erhalten werden.

Die Einwirkung von LiAlH_4 auf das 1,3-Oxarsolan-5-on- und 1,3-Oxarsenan-6-on-Ringsystem führt in glatter Reaktion gemäss Gl. 4 zu den entsprechenden ω -Hydroxyalkylarsinen und Alkoholen. Die As-C-2-Bindung wird demzufolge



2-Carboxyäthyl-phenylarsinsäureanhydrid (XIX)

Eine Lösung von 4.9 g (IX) in Ether wird mit Luft oxydiert. Nach Abdestillieren des Ethers wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Es resultieren 3.7 g (= 74.2% d. Th.) XIX vom Fp. 237–238°C. Analyse: Gef.: As, 29.87. $C_{18}H_{20}As_2O_7$ (498.18) ber.: As, 30.07%.

Literatur

- 1 J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 1.
- 2 R. Adams und C.S. Palmer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42 (1920) 2375.
- 3 R. Adams und C.S. Palmer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44 (1922) 1356.
- 4 P.J. Busse und K.J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 107.
- 5 K.R. Raver, A.B. Bruker und L.Z. Soborovski, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 1162.
- 6 W.R. Cullen und G.E. Styan, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 151.
- 7 P.J. Busse, K.J. Irgolic und R.J.G. Dominguez, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 43.
- 8 A. Tzschach und W. Voigtländer, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 9 H. Oehme, K. Issleib und E. Leissing, *J. Prakt. Chem.*, 314 (1972) 66.
- 10 G. Olah, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Akademieverlag, Berlin, 1960.
- 11 A.R. Katritzky und A.P. Ambler, *Physical methods in heterocyclic chemistry*, Vol. II, Academic Press, New York/London.
- 12 R.D. Baechler, J.P. Casey, G.H. Senkler jr. und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2859.
- 13 H.A. Szymanski und R.I. Yelin, *NMR-Band Book*, IFI/Plenum, New York/London, 1968.
- 14 A. Zschunke, *Kernmagnetische Resonanzspektroskopie in der org. Chemie*, WTB Akademieverlag, Berlin, 1971.
- 15 R. Huisgen und H. Ott, *Tetrahedron*, 6 (1959) 253.
- 16 N.G. Gaylord, *Reduction with complex Hydrides*, Interscience Publ., New York/London, 1956, S. 512.
- 17 G. Thomas, *Chem.-Z.*, 85 (1961) 567.