

ORGANOARSEN-VERBINDUNGEN XII*. ZUR SYNTHESE DER AMIDINOARSINE

A. TZSCHACH UND R. SCHWARZER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle, Halle/Saale (DDR)

(Eingegangen den 20. Februar 1968)

SUMMARY

Alkali metal organoarsides $MAsR_2$ and M_2AsR react with N,N' -dicyclohexylcarbodiimide and with N,N' -diphenylcarbodiimide in an ethereal solution forming (lithioamidino)arsines $R_{3-n}As[-C(NR')N(Li)R']_n$ and yielding the corresponding amidinoarsines on hydrolysis. These are stable against heating and hydrolysis. With CH_3I the corresponding $\{R_{3-n}CH_3As^+[C(NR')NHR']_n\}I^-$ salts are obtained. Phenylarsine and N,N' -dicyclohexylcarbodiimide react at 100° forming arsenobenzene and N,N' -dicyclohexylformamidine.

ZUSAMMENFASSUNG

Alkali-organoarside $MAsR_2$ und M_2AsR reagieren mit N,N' -Dicyclohexylcarbodiimid sowie N,N' -Diphenylcarbodiimid in ätherischer Lösung zu (Lithioamidino)arsinen $R_{3-n}As[-C(NR')N(Li)R']_n$, die nach Hydrolyse die entsprechenden Amidinoarsine liefern. Letztere sind thermisch und gegenüber H_2O stabil und reagieren mit CH_3J zu den Arsoniumsalzen $\{R_{3-n}CH_3As^+[C(NR')NHR']_n\}J^-$. Die Wechselwirkung von Phenylarsin und N,N' -dicyclohexylcarbodiimid führt bei 100° zu Arsenobenzol und N,N' -dicyclohexylformamidin.

EINLEITUNG

In früheren Untersuchungen berichteten wir über die Umsetzungen der Alkaliorganoarside $MAsR_2$ bzw. M_2AsR mit Isocyanaten² und Isothiocyanaten¹. Während im Falle der Isocyanate entweder Additionsreaktionen oder α -Fragmentierungen beobachtet werden, reagieren die Isothiocyanate eindeutig im Sinne einer Addition zu Alkali-thiocarbamoylarsinen. Nucleophile Umsetzungen mit aliphatischen Carbodiimiden $RN=C=NR$ sind nahezu unbekannt³, lediglich mit aromatischen Vertretern wurden einige basenkatalysierte Reaktionen beschrieben^{4,5}. Es war daher von Interesse, das Verhalten der Alkaliorganoarside gegenüber aliphatischen und aromatischen Carbodiimiden zu studieren. Gleichzeitig galt es, einen einfachen Syntheseweg für die Amidinoarsine zu finden.

* Für XI. Mitteilung siehe Ref. 1.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

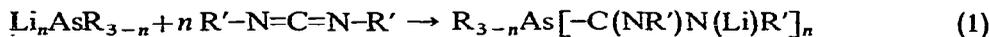
Bei Umsetzungen ätherischer Lösungen bzw. Suspensionen von Lithiumorganoarsiden mit Phenyl- und Cyclohexylcarbodiimid beobachtet man gemäß Gl. (1) eine langsame Entfärbung und nach kurzem Erwärmen kristallisieren im allgemeinen die (Lithioamidino)arsine, (Ia)–(Va), aus (vgl. Tabelle 1).

TABELLE 1

EINZELDATEN DER (LITHIOAMIDINO)ARSINE (Ia)–(Va)

Verbindung	Ausbeute (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten	
			As (%) gef. (ber.)	N (%) gef. (ber.)
$R_2As-C(NR')-NLiR'$ (Ia) $R = R' = C_6H_{11}$	85	$C_{25}H_{44}AsLiN_2$ (454.5)	16.13 (16.50)	1.48 (1.52)
(IIa) $R = C_6H_5, R' = C_6H_{11}$	96	$C_{25}H_{32}AsLiN_2$ (442.4)	16.85 (16.96)	1.45 (1.57)
(IIIa) ^a $R = R' = C_6H_5$	88	$C_{29}H_{30}AsLiN_2O$ (504.4)	14.97 (14.86)	1.31 (1.37)
(IVa) $R = C_6H_{11}, R' = C_6H_5$	80	$C_{25}H_{32}AsLiN_2$ (442.4)	16.75 (16.96)	1.65 (1.57)
(Va) $C_4H_9As[C(NC_6H_{11})NLiC_6H_{11}]_2$	96	$C_{30}H_{53}AsLi_2N_4$		2.60 (2.49)

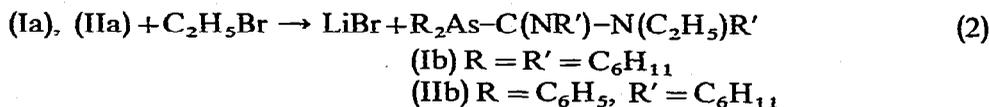
^a Enthält ein Molekül $(C_2H_5)_2O$.



(Ia)–(Va) sind in Tetrahydrofuran und Dioxan gut und in Äther, Petroläther und Benzol im allgemeinen schwer löslich. Lediglich (IVa) und (Va) sind auch teilweise in Äther löslich, so daß eine Isolierung erst nach Zusatz von Petroläther möglich ist; (Va) wird nur als Öl erhalten.

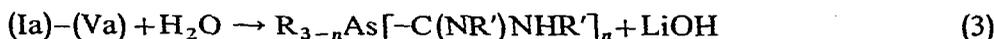
Als Mechanismus für die Umsetzung nach Gl. (1) ist ein nucleophiler Angriff des Arsid-Anions am C-Atom des Carbodiimids zu diskutieren. Eine Reaktion, die durch elektrophile Teilchen eingeleitet wird, ist auszuschließen, da auch im Falle der Verwendung von Kalium-diphenylarsid die Umsetzung mit etwa der gleichen Geschwindigkeit abläuft und Phenylcarbodiimid bedeutend rascher als Cyclohexylcarbodiimid reagiert.

Mit Äthylbromid reagieren (Ia)–(Va) in Benzol unter Abspaltung von Lithiumbromid entsprechend Gl. (2) zu (Äthylamidino)arsinen wie beispielsweise die Umsetzungen von (Ia) und (IIa) zu (Ib) bzw. (IIb) beweisen.



(Ib) und (IIb) stellen farblose unangenehm riechende Öle dar, die sich in organischen Lösungsmitteln gut lösen.

Nach hydrolytischer Aufarbeitung sind aus (Ia)–(Va) die entsprechenden amidinoarsine (I)–(V) gemäß Gl. (3) zugänglich.



(I)–(V) lassen sich aus heißem Äthanol umkristallisieren, sie sind gegenüber Atmosphärien stabil und lösen sich gut in Tetrahydrofuran, Äther, Dioxan sowie Benzol.

TABELLE 2

EINZELDATEN DER DARGESTELLTEN AMIDINOARSINE (I)–(V)

Verbindung	Ausbeute (%)	Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten	
				As (%) gef. (ber.)	N (%) gef. (ber.)
$R_2As-C(NR')-NHR'$					
(I) $R = R' = C_6H_{11}$	81	Farbl. Kristalle Schmp. 96°	$C_{25}H_{45}AsN_2$ (448.5)	17.08 (16.72)	6.39 (6.24)
(II) $R = C_6H_5, R' = C_6H_{11}$	80	Farbl. Kristalle 89°	$C_{25}H_{33}AsN_2$ (436.5)	16.94 (17.15)	6.37 (6.42)
(III) $R = R' = C_6H_5$	78	Gelbe amorphe Substanz	$C_{25}H_{21}AsN_2$ (424.4)	17.90 (17.69)	6.41 (6.59)
(IV) $R = C_6H_{11}, R' = C_6H_5$	62	Hellgelbe Krist. Schmp. 82–83°	$C_{25}H_{33}AsN_2$ (436.5)	17.03 (17.20)	6.70 (6.43)
(V) $C_4H_9As[C(NC_6H_{11})NHC_6H_{11}]_2$	92	Gelbl. Öl	$C_{39}H_{55}AsN_4$ (546.8)	13.45 (13.70)	9.95 (10.24)

In Benzol lösen sich (I)–(V) monomolekular wie z.B. für (II) aus kryoskopischen Untersuchungen—berechnet 436.5, gefunden 428—hervorgeht. In den IR-Spektren finden sich die für C–H-, N–H- und C=N-Bindungen charakteristischen Absorptionen. Während die Banden für C–H-Bindungen relativ lagekonstant sind und im üblichen Bereich auftreten, zeigen die N–H- und C=N-Valenzschwingungsbanden einen typischen Substituenteneinfluß (Tabelle 3). Im Falle des Übergangs von

TABELLE 3

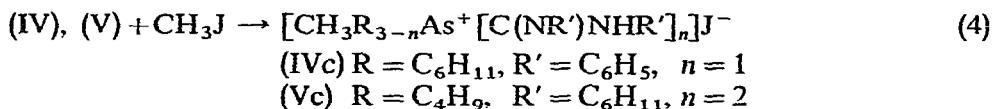
CHARAKTERISTISCHE BANDEN DER AMIDINOARSINE IN cm^{-1} (FESTKÖRPERSPEKTREN)

Band	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
N–H	3490	3440	3410	3450	3450
C=N	1599	1597	1614	1610	1605

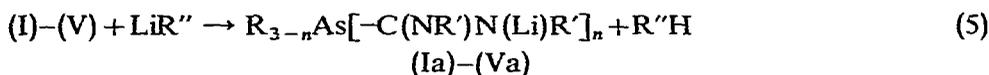
aryl- zu alkylsubstituierten Verbindungen beobachtet man aufgrund des +I-Effektes der Cyclohexylgruppen eine Verschiebung der N–H-Absorption von 3410 nach 3490 cm^{-1} . Es ist bemerkenswert, daß auch die Substituenten am Arsenatom einen signifikanten Einfluß ausüben. Die Verschiebung der C=N-Valenzschwingungsbande nach höheren Wellenzahlen im Falle phenylsubstituierter Verbindungen läßt sich aus der Erhöhung der Elektronegativität der Arsen- und Stickstoffatome durch aromatische Reste und der dadurch bedingten Zunahme der Kraftkonstante der Iminogruppierung erklären.

Während die Amidinoarsine (I)–(V) gegenüber Wasser beständig sind, zersetzen sie sich langsam mit verdünntem Natriumhydroxid unter Abspaltung von primären und sekundären Arsinen.

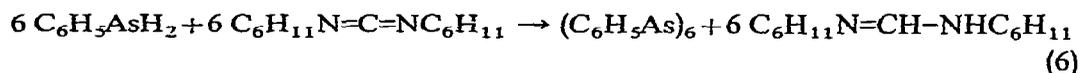
Elektrophile Agentien wie beispielsweise Methyljodid, greifen am nucleophilen Arsenatom an, wie die Bildung der Arsoniumsalze (IVc) und (Vc) gemäß Gl. (4) lehrt.



Das Vorliegen von Arsoniumsalzen—theoretisch wäre auch eine Quartärisierung am Stickstoffatom zu diskutieren—wird durch IR-Spektren bewiesen. In (IVc) und (Vc) tritt die N–H-Absorption an der gleichen Stelle wie in (IV) und (V) auf. Im Falle einer Ammoniumstruktur wäre eine Verschiebung der Absorption nach niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten⁶. Mit Phenyllithium bzw. Butyllithium reagieren (I)–(V) unter Metallierung zu (Ia)–(Va) gemäß Gl. (5).



Versuche, (I)–(V) direkt aus Carbodiimiden und Arsinen darzustellen, verliefen unbefriedigend. Eine Umsetzung wird erst bei höheren Temperaturen (ab 100°) beobachtet und ist im hohen Maße von Nebenreaktionen begleitet. Im Falle der Wechselwirkung des Phenylarsins mit Dicyclohexylcarbodiimid resultiert beispielsweise gemäß Gl. (6) in etwa 80-proz. Ausbeute Arsenobenzol und *N,N'*-Dicyclohexylformamidin.



Über den Mechanismus dieser Reaktionen können noch keine Angaben gemacht werden. Es sei an dieser Stelle lediglich auf Umsetzungen der Organozinnhydride mit Isocyanaten⁷ und Carbodiimiden⁸ hingewiesen, wobei im Falle der Isocyanate als Primärschritt ein nucleophiler Angriff eines Hydrid-Wasserstoffs auf das elektronenarme C-Atom der –N=C=O-Gruppe diskutiert wird⁹ und bei Überschuß an Organozinnhydrid Sn–Sn-funktionelle Verbindungen und Formamid-Derivate resultieren¹⁰.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Umsetzungen werden unter Luftausschluß in Argonatmosphäre ausgeführt, und die verwendeten Lösungsmittel über Benzophenon-natrium jeweils frisch destilliert. Arsen wird nach der üblichen Methode durch Aufschluß mit Perhydrol/ H_2SO_4 und nach Reduktion mit Hydrazinsulfat titrimetrisch mit $KBrO_3$ bestimmt und der Stickstoffgehalt volumetrisch nach Pregl–Dumas ermittelt. Die Synthesen der für die Umsetzungen verwendeten Alkali-organoarside sind in früheren Mitteilungen beschrieben. *N,N'*-diphenylcarbodiimid¹¹ und *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimid¹² konnte nach den üblichen Methoden dargestellt werden.

1. (Lithioamidino)arsine (Ia)–(Va)

Methode A. In einem Schlenkgefäß werden 0.01 Mol sek. bzw. prim. Arsin in 20 ml Äther gelöst, mit der entsprechenden Menge Phenyllithium metalliert und die stöchiometrische Menge Carbodiimid zugefügt. Man erhitzt anschließend 30 Min unter Rückfluß und filtriert die schwerlöslichen (Lithioamidino)arsine (Ia)–(Va) ab, wäscht mit Äther und trocknet i. Vak. (IVa) und (Va) werden nach Abdestillieren des Äthers und nach Zugabe von Petroläther erhalten (Einzeldaten siehe Tabelle 1).

Methode B. (I)–(V) (0.01 Mol) werden in 30 ml Äther gelöst und mit der stöchiometrischen Menge ätherischer Phenyllithium-Lösung umgesetzt. Die Isolierung erfolgt wie bei *Methode A.*

Amidinoarsine (I)–(V): (Ia)–(Va) (0.01 Mol) werden in 30 ml Äther oder Benzol suspendiert und mit wenig H₂O hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. (I)–(V) lassen sich aus Äthanol umkristallisieren (Einzeldaten siehe Tabelle 2).

2. (Äthylamidino)arsine

Dicyclohexyl(N-äthyl-N,N'-dicyclohexylamidino)arsin (Ib). (Ia) (0.01 Mol) wird in 30 ml Benzol suspendiert und mit etwa 3 g Äthylbromid umgesetzt. Anschließend wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, vom ausgefallenen LiBr abfiltriert und das Benzol i. Vak. entfernt. (Ib) verbleibt als zähes Öl, das in Benzol und THF löslich ist. Ausb. 94% d. Th. (Gef.: As, 15.53. C₂₇H₄₉AsN₂ ber.: As, 15.74%)

Diphenyl(N-äthyl-N,N'-dicyclohexylamidino)arsin (IIb). Analog (Ib) wird (IIb) in 84-proz. Ausbeute erhalten. (Gef.: As, 16.24. C₂₇H₃₇AsN₂ ber.: As, 16.15%)

3. Amidinoarsonium-jodide

Methyl-dicyclohexyl(N,N'-diphenylamidino)arsonium-jodid (IVc). (IV) (0.005 Mol) wird in 20 ml Benzol gelöst und mit überschüssigem CH₃J 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der Niederschlag abgetrennt, in Äthanol gelöst und mit Äther gefällt. Es resultieren schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 175°; Ausb. 85% d. Th. (Gef.: J, 22.25. C₂₆H₃₆AsJN₂ ber.: J, 21.95%)

Methylbutylbis(N,N'-dicyclohexylamidino)arsonium-jodid (Vc). Analog (IVc) resultiert (Vc) in farblosen Kristallen vom Schmp. 130–132° in 48-proz. Ausbeute. (Gef.: J, 18.03. C₃₁H₅₈AsJN₄ ber.: J, 18.45%)

4. Umsetzung von Phenylarsin mit Dicyclohexylcarbodiimid

In einem Schlenkgefäß werden 3.75 g Phenylarsin und 5.02 g Dicyclohexylcarbodiimid 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsprodukt und nach Zugabe von Äther lassen sich 3.0 g (80% d. Th.) Arsenobenzol vom Schmp. 196° (i. Vak.)¹³ abfiltrieren.

Aus dem Filtrat resultieren nach Abdestillieren des Äthers 4.5 g (89% d. Th.) N,N'-dicyclohexylformamidin (IR-Spektrum: NH 3280 cm⁻¹, C=N: 1650 cm⁻¹), das zur näheren Identifizierung durch Umsetzung mit gasförmigem HCl in das entsprechende Hydrochlorid vom Schmp. 182–184° überführt wurde. (Gef. Cl, 14.92; N, 11.48. C₁₃H₂₅ClN₂ ber.: Cl, 15.08; N, 11.92%)

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB, Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse und für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

LITERATUR

- 1 A. TZSCHACH UND R. SCHWARZER, *J. Prakt. Chem.*, 309 (1968) 21.
 - 2 A. TZSCHACH UND R. SCHWARZER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 709 (1967) 248.
 - 3 K. HARTKE UND E. PALOU, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3155.
 - 4 H. G. KHORANA, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 159.
 - 5 F. KURZER UND K. DOURAGHI-ZADEH, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 107.
 - 6 R. C. LORD UND R. E. MERIFIELD, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 166.
 - 7 W. P. NEUMANN, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 849; daselbst weitere Literaturzitate.
 - 8 W. P. NEUMANN, *Die Organische Chemie des Zinns*, Enke, Stuttgart, 1967, S. 84.
 - 9 A. J. LEUSINK UND J. G. NOLTES, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 584.
 - 10 D. H. LORENZ UND E. J. BECKER, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1707.
 - 11 R. ROTTER, *Monatsh. Chem.*, 47 (1926) 355.
 - 12 E. SCHMIDT, *Ber.*, 71 (1938) 1938.
 - 13 A. MICHAELIS UND C. SCHULTE, *Ber.*, 14 (1881) 912.
- J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 363-368