

## AUSTAUSCH-REAKTIONEN AN CYCLISCHEN ARSINIGSÄUREESTERN

F. KOBER\* und W.J. RÜHL

*Fachbereich 8 der Technischen Hochschule Darmstadt, E. Zintl-Institut, 61 Darmstadt, Hochschulstr. 4 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. Mai 1975)

### Summary

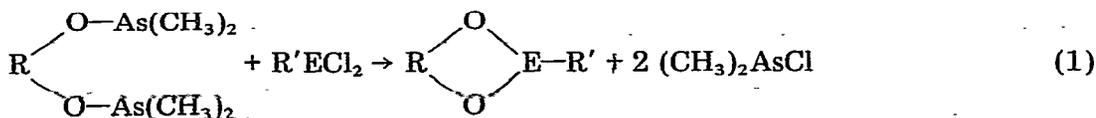
The reactions of 2-methyl-[1,3,2]-diox-arsolanes, -arsenanes and -arsepines  $\text{RO}_2\text{AsCH}_3$  with halides  $\text{AsX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) and  $\text{R}'\text{ECl}_2$  ( $\text{E} = \text{element}, \text{R}' = \text{halogen}$  or alkylgroup) leads with preservation of the cyclic structure to the formation of the esters  $\text{RO}_2\text{AsX}$  respectively  $\text{RO}_2\text{ER}'$  and  $\text{CH}_3\text{AsX}_2$ . The mechanism of the reaction is discussed.

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von 2-Methyl-[1,3,2]-dioxarsolanen, -arsenanen und -arsepinen  $\text{RO}_2\text{AsCH}_3$  mit  $\text{AsX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) und  $\text{R}'\text{ECl}_2$  ( $\text{E} = \text{Element}, \text{R}' = \text{Halogen}$  oder Alkylgruppe) führt unter Erhalt der Ringstruktur zu den Estern  $\text{RO}_2\text{AsX}$  bzw.  $\text{RO}_2\text{ER}'$  und  $\text{CH}_3\text{AsX}_2$ . Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

### Einleitung

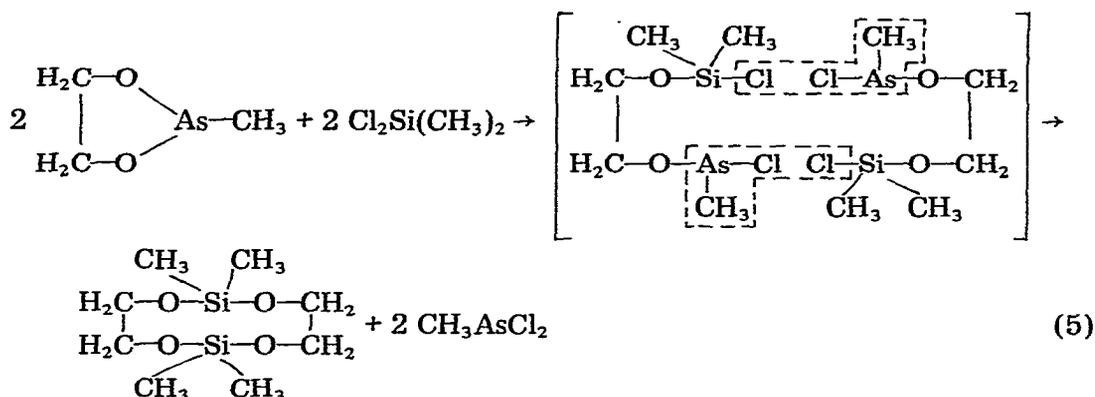
Die Umsetzung von Dimethylarsinigsäure-dioleestern  $\text{R}[\text{OAs}(\text{CH}_3)_2]_2$  mit  $\text{R}'\text{ECl}_2$  ( $\text{E} = \text{As}, \text{P}, \text{Si}; \text{R}' = \text{Halogen}$  oder Alkylgruppe) führt nach Gl. 1 zu  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  und den cyclischen Estern  $\text{RO}_2\text{ER}'$  [1].



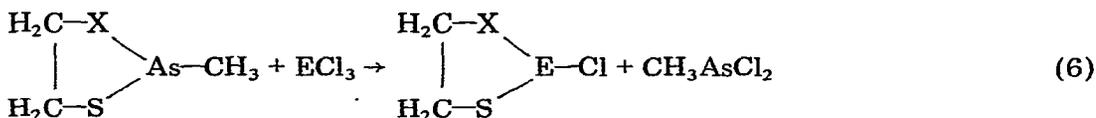
Ähnliche Reaktionen geht das Brenzcatechin-trichlorphosphoran  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PCl}_3$  mit  $\text{AsF}_3$  ein [2]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Umsetzung cyclischer Arsinigsäureester  $\text{RXYAsCH}_3$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}$ ) mit Halogeniden  $\text{AsX}_3$ ,  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) und  $\text{R}'\text{ECl}_2$  ( $\text{R}' = \text{Alkylgruppe}$  oder Halogen;  $\text{E} = \text{Element}$ ).



spaltung nach der Ringöffnung entstanden sein muss.



Die Thiarsolane  $(\text{CH}_2)_2\text{OSAsCH}_3$  und  $(\text{CH}_2)_2\text{S}_2\text{AsCH}_3$  setzen sich trotz der Stabilität der As-S-Bindung [3-5] mit  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{PCl}_3$  zu den entsprechenden Chloriden  $(\text{CH}_2)_2\text{SXECI}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) und  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$  um. Auch im Überschuss der  $\text{EX}_3$ -Komponente treten nur die cyclischen Produkte auf.



( $\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{X} = \text{O}, \text{S}$ )

Mit  $\text{PF}_3$  und  $\text{AsF}_3$  bleibt diese Umsetzung aus; bei Reaktionstemperaturen über  $80^\circ\text{C}$  tritt Zersetzung ein.

## Experimentelles

### Ausgangsverbindungen

Die Arsinigsäureester wurden durch Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  mit den entsprechenden Diolen erhalten; das  $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  durch Einleiten von Dimethylamin in eine ätherische Lösung von  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$  [6-8].  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{As}(\text{CF}_3)_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$  wurden nach den entsprechenden Literaturvorschriften präpariert [9-15].

### Umsetzungen

Etwa 5 g Arsinigsäureester werden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührer in  $50 \text{ cm}^3$  absolutem Benzol vorgelegt, dann lässt man eine benzolische Lösung des Halogenids unter Rühren zutropfen. Die Lösung wird unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas 12 Stunden am Rückfluss gekocht, das Benzol und das  $\text{CH}_3\text{AsX}_2$  wird bei Normaldruck destilliert, die übrigen Produkte im Vakuum.

Zur Umsetzung flüchtiger oder leicht hydrolysierender Halogenide werden die Komponenten in Benzol in einer ausgeheizten Ampulle eingeschmolzen und etwa 2 Tage bei  $50^\circ\text{C}$  gehalten.

In Tabelle 1 sind alle experimentellen Daten zusammengefasst. Die Molekülstrukturen wurden durch Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmung-

TABELLE 1  
EXPERIMENTALLE ANGABEN

Komponenten	Lösungs- mittel	Temperatur (°C) und Reaktions- Zeit (Stunden)	Produkte	Sdpkt. (°C/mmHg)	Ausbeute (%)
$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsF}_3$	Benzol	70/20	$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{AsF}$ + $\text{F}_2\text{AsCH}_3$	50/18 76/760	80
$(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsF}_3$	Benzol	70/25	$(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{AsF}$ + $\text{F}_2\text{AsCH}_3$	58/0.2	85
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsF}_3$	Benzol	70/20	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{AsF}$ + $\text{F}_2\text{AsCH}_3$	58/0.1	75
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsF}_3$	Ather	35/50	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AsF}$ + $\text{F}_2\text{AsCH}_3$	100/0.1	70
$(\text{CH}_2)_3\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsF}_3$	Benzol	70/25	$(\text{CH}_2)_3\text{O}_2\text{AsF}$ + $\text{F}_2\text{AsCH}_3$	37/1	35
$(\text{CH}_2)_4\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsF}_3$	Benzol	70/20	$(\text{CH}_2)_4\text{O}_2\text{AsF}$ + $\text{F}_2\text{AsCH}_3$	54/0.5	40
$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsCl}_3$	Benzol	70/30	$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{AsCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	48/0.1 133/760	80
$(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsCl}_3$	Benzol	70/48	$(\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2\text{AsCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	100/0.1	60
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsCl}_3$	Benzol	70/48	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{AsCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	73/0.1	80
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsCl}_3$	Ather	35/50	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AsCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	100/0.2	75
$(\text{CH}_2)_3\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsCl}_3$	Benzol	70/20	$(\text{CH}_2)_3\text{O}_2\text{AsCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	42/0.1	45
$(\text{CH}_2)_4\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsCl}_3$	Benzol	70/20	$(\text{CH}_2)_4\text{O}_2\text{AsCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	70/0.1	40
$(\text{CH}_2)_2\text{OSAsCH}_3$ + $\text{AsCl}_3$	Benzol	75/48	$(\text{CH}_2)_2\text{OSAsCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	65/0.2	55
$(\text{CH}_2)_2\text{S}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{AsCl}_3$	Benzol	75/50	$(\text{CH}_2)_2\text{S}_2\text{AsCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	95/0.1	50
$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{PCl}_3$	Benzol	50/20	$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{PCl}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	38/15	30
$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	Benzol	60/50	$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ + $(\text{CH}_2)_4\text{O}_4\text{Si}_2(\text{CH}_3)_4$	42/0.1 65/0.1	55 5
$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{AsCH}_3$ + $\text{Cl}_2\text{SO}$	Benzol	60/25	$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{SO}$ + $\text{Cl}_2\text{AsCH}_3$	52/14	40

en sowie IR- und NMR-Spektren und deren Vergleich mit Spektren authentischer Proben ermittelt. Von einigen Produkten wurden die Massenspektren aufgenommen. Einige der Halogenide sind assoziiert und die gemessenen Molekulargewichte liegen höher als die berechneten. Die Massenspektren bestätigen diese Ergebnisse.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen und der C-H-Analysen zusammengefasst.

Tabelle 3 zeigt die Daten der NMR- und Massenspektren. Die NMR-Spektren sind in ppm bezogen auf TMS angegeben. Bei den Massenspektren sind Massenzahl, zuzuordnendes Bruchstückion und relative Intensität angegeben. Aufgenommen wurden die Massenspektren auf einem Gerät "Finnigan 3100D"

TABELLE 2

## ERGEBNISSE DER CH-ANALYSEN (%) UND MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNGEN

Verbindung	C		H		Molekulargewicht	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsFO <sub>2</sub>	15.1	15.6	2.6	2.6	160	154
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsClO <sub>2</sub>	13.9	14.1	2.3	2.3	212	170
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Si	39.9	40.7	8.5	8.4	120	118
C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	40.0	40.7	8.6	8.4	245	236
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	22.1	22.2	3.6	3.7	100	108
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> AsFO <sub>2</sub>	34.2	34.3	5.6	5.7	223	210
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> AsClO <sub>2</sub>	31.8	31.8	5.4	5.4	235	226
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> AsFO <sub>2</sub>	33.0	34.6	4.8	4.8	203	208
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> AsClO <sub>2</sub>	31.8	32.0	4.4	4.4	220	224
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> AsFO <sub>2</sub>	35.4	35.6	2.0	1.9	215	202
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> AsClO <sub>2</sub>	33.0	33.0	1.7	1.8	228	218
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> AsFO <sub>2</sub>	20.9	21.4	3.5	3.5	320	168
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> AsClO <sub>2</sub>	19.1	19.5	3.1	3.2	257	184
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> AsFO <sub>2</sub>	26.1	26.4	4.2	4.0	275	182
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> AsClO <sub>2</sub>	23.9	24.2	3.9	4.0	260	198
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsClOS	12.9	12.9	2.1	2.1	190	186
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsClS <sub>2</sub>	12.1	11.8	2.0	1.9	227	202
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ClOP	18.7	18.9	3.1	3.1	132	126

TABELLE 3

## NMR- UND MASSENSPEKTREN (MS)

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsClO <sub>2</sub> :	NMR 4.3 MS C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsClO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 170, 20%; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 135, 100%.
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsFO <sub>2</sub> :	<sup>1</sup> H-NMR 4.2 <sup>19</sup> F-NMR 62 MS C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsO <sub>2</sub> F <sup>+</sup> , 154, 25%; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> AsO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 135, 100%.
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> P:	NMR 4.2 MS C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> P <sup>+</sup> , 126, 25%; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sup>+</sup> , 91, 100%.
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> AsFO <sub>2</sub> :	<sup>1</sup> H-NMR 4.2; 2.00 <sup>19</sup> F-NMR 87 MS C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> As <sub>2</sub> FO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , 317, 20%; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> AsFO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 168, 10%; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> AsO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 149, 100%.
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> AsClO <sub>2</sub> :	NMR 4.2; 2.0 MS C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> As <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , 333, 10%; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> AsClO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 184, 10%; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> AsO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 149, 100%.
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> AsFO <sub>2</sub> :	<sup>1</sup> H-NMR 3.9; 2.0 <sup>19</sup> F-NMR 81 MS C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> AsFO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 182, 10%; C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> AsO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 163, 100%.
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> AsClO <sub>2</sub> :	NMR 4.1; 1.7 MS C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> AsClO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 198, 100%; C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> AsO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 163, 100%.
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> :	NMR 4.4 MS C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , 108, 100%; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 92, 70%.
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Si:	NMR 0.1; 3.7 MS C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Si <sup>+</sup> , 118, 50%; (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , 103, 100%; (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sup>+</sup> , 88, 55%.
C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> :	NMR 0.1; 3.9 MS C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 236, 10%; (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> , 221, 10%; (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 206, 100%.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AsF:	<sup>1</sup> H-NMR 1.2 <sup>19</sup> F-NMR 54.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AsCl:	NMR 1.3
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> AsF:	<sup>1</sup> H-NMR 4.4; 3.5; 1.5 <sup>19</sup> F-NMR 62
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> AsCl:	NMR 4.5; 3.5; 1.6
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> AsF:	<sup>1</sup> H-NMR 6.9 <sup>19</sup> F-NMR 55
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> AsCl:	NMR 7.0.
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SOAsCl:	NMR 4.5; 3.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>2</sub> AsCl:	NMR 3.6

bei 70 eV Ionisierungsenergie. Bei einigen Halogeniden treten Bruchstücke halogenüberbrückter Dimerer wie  $\text{RO}_2\text{AsXAsO}_2\text{R}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) auf, was die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt.

## Dank

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. Herrn Dr. L. Zimmer von der Hessischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

## Literatur

- 1 F. Kober und W.J. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 M. Eisenhut und R. Schmutzler, *Phosphorus*, 4 (1974) 73.
- 3 N.A. Chadaeva, K.A. Mamakov, R.R. Shagidullin und G. Kamai, *Zh. Obshch. Khim.*, 34 (1973) 824.
- 4 N.A. Chadaeva, K.A. Mamakov und G. Kamai, *Z. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 821.
- 5 F. Kober und W.J. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 406 (1974) 52.
- 6 K. Moedritzer, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2637.
- 7 G.O. Doak und L.D. Freedman, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley—Interscience, London, 1970.
- 8 R.H. Anderson und R.H. Cragg, *Chem. Commun.*, 7 (1970) 425.
- 9 H.L. Long, H.J. Emeleús und H.V.H. Briscoe, *J. Chem. Soc.*, (1946) 1123.
- 10 T. Tzschach und W. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326 (1964) 280.
- 11 F. Kober, *J. Fluorine Chem.*, 2 (1972/73) 247.
- 12 G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, 1960.
- 13 E.G. Walaschewski, *Chem. Ber.*, 86 (1959) 272.
- 14 A. Michaelis und H. Lösner, *Chem. Ber.*, 27 (1894) 264.
- 15 E. Krause und A. v. Grosse, *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*, M. Ständig, Wiesbaden, 1965.