

Chemie Polyfunktioneller Moleküle

XCIX *. Hydrolyse und oxidative Hydrolyse von Tetrakis[(diiodarsino)methyl]methan. Kristallstrukturanalyse eines Organoarsenoxid-Arsonigsäure-Derivats **

Jochen Ellermann*, Ludwig Brehm, Eberhard Köck,

Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

Ekkehard Lindner*, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Mai 1987)

Abstract

Hydrolysis of $C(CH_2AsI_2)_4$ (V) gives the combined arsonous acid-organoarsenic oxide compound $(HO)_2AsCH_2C(CH_2AsO)_3$ (VIa). Boiling VIa with D_2O results in the formation of $(DO)_2AsCH_2C(CH_2AsO)_3$ (VIb). The crystal structure of VIb was solved by X-ray diffraction studies. Crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with a 661.5(3), b 852.8(3), c 1922.4(4) pm, β 97.95(3)°, and $Z = 4$. Data collection yielded 3261 reflections, of which 2098 with $I \geq 3\sigma(I)$ gave $R = 0.045$. The molecule consists of a heteroadamantane, containing a six-membered As_3O_3 ring as basis, and a methylarsonous acid substituent in the bridgehead position. The solid state shows appreciable evidence for the existence of two different intermolecular $AsOD \cdots O$ bonding systems.

Heating VIa gives the insoluble compound $[C(CH_2AsO)_4]_n$ (VII) and water is eliminated. The oxidative solvolysis of V or VII with H_2O_2 results in the formation of $C[CH_2AsO(OH)_2]_4$ (VIII). Reduction of VIII with sulfur dioxide in methanol regenerates VIa.

Zusammenfassung

Die Hydrolyse von $C(CH_2AsI_2)_4$ (V) liefert die kombinierte Arsenigsäure-Organoarsenoxid-Verbindung $(HO)_2AsCH_2C(CH_2AsO)_3$ (VIa). Erhitzt man VIa in

* XCVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. H.L. Krauss mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

siedendem D_2O , so bildet sich $(DO)_2AsCH_2C(CH_2AsO)_3$ (VIb), dessen Kristallstruktur röntgenographisch gelöst wurde. VIb kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zelldimensionen a 661.5(3), b 852.8(3), c 1922.4(4) pm, β 97.95(3)° und $Z = 4$. Auf der Grundlage von 3261 unabhängigen Reflexen [2098 mit $I \geq 3\sigma(I)$] wurde die Struktur bis zu einem R -Wert von 0.045 verfeinert. Das Molekül besteht aus einem Heteroadamantan mit einem sechsgliedrigen As_3O_3 -Ring als Basis und einem Methylarsonigsäure-Substituenten in der Brückenkopfposition. Im Festzustand werden die Moleküle untereinander durch zwei verschiedenartige $(AsOD \cdots O)$ -Brückensysteme zusammengehalten.

Beim Erhitzen von VIa entsteht unter Eliminierung von Wasser die unlösliche Verbindung $[C(CH_2AsO)_4]_n$ (VII). Die oxidative Solvolyse von V oder VII mit H_2O_2 führt zur Bildung von $C[CH_2AsO(OH)_2]_4$ (VIII), dessen Reduktion mit SO_2 in Methanol wiederum VIa ergibt.

Einleitung

Alkylarsinoxide vom Typ $(RAsO)_n$ [2] sind schon lange bekannt [3,4] und auf verschiedenen Wegen, besonders leicht aber durch alkalische Hydrolyse von Alkyldihalogenoarsinen $RAsX_2$ ($X = Cl, Br, I$), darstellbar [5]. Dennoch fehlen, mit Ausnahme von $[(Mesityl)AsO]_4$ [6], und des komplexchemisch stabilisierten $cyclo-(CH_3AsO)_6$ [7], Kristallstrukturanalysen für diese Verbindungsklasse. Molekulargewichtsbestimmungen und 1H -NMR-Spektren deuten darauf hin, dass die Alkylarsinoxide vorwiegend als Cyclotrimere ($n = 3$) oder/und Cyclotetramere ($n = 4$) mit As_3O_3 -Sechsringen bzw. As_4O_4 -Achtringen vorliegen [3–6,8]. Strukturell deutlich besser charakterisiert, sind die durch Hydrolyse von $Cl_2AsCH_2AsCl_2$ [9,10], $I_2As(CH_2)_3AsI_2$ [11], $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$ [12] und $[HN(CH_2CH_2AsI_2)_3]I$ [13], entstehenden polycyclischen, Alkylarsinoxide $[OAsCH_2AsO]_2$ (I) [10], $[OAs(CH_2)_3AsO]_2$ (II) [11], $CH_3C(CH_2AsO)_3$ (III) [14,15] und $[N(CH_2CH_2)_3]_8(As_4O_4)_6$ (IV) [13]. Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass es sich bei I und III um Adamantanderivate, bei II um einen Tricyclus und bei IV um einen neuartigen Cryptanden [16,17] handelt. Während III einen As_3O_3 -Sechsring enthält, weisen die drei anderen Polycyclen As_4O_4 -Achtringe in jeweils unterschiedlichen Konformationen auf. Der Geometrie des Organogerüsts kommt dabei eine entscheidende Bedeutung zu. In diesem Zusammenhang interessierte nun das Hydrolyseverhalten des tetrafunktionellen Alkylarsendiiodids $C(CH_2AsI_2)_4$ (V) [18]. Zwar hatten Sommer und Rothe [19] bereits die Hydrolyse von $C(CH_2AsCl_2)_4$ untersucht, jedoch gaben sie für das monomere Hydrolyseprodukt der Zusammensetzung $C(CH_2AsO)_4$ eine ungewöhnliche Struktur an (Fig. 1).

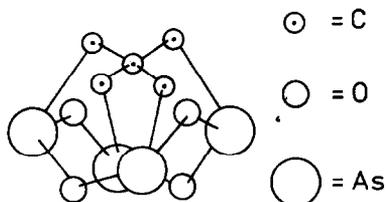
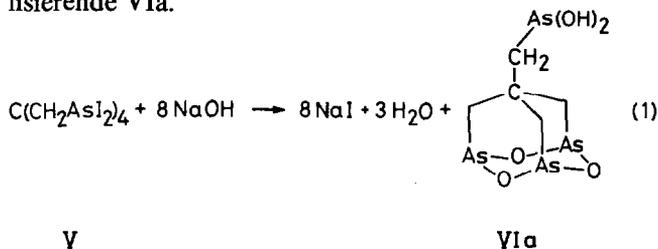


Fig. 1. Strukturvorschlag von Sommer et al. [19] für das Hydrolyseprodukt von $C(CH_2AsCl_2)_4$.

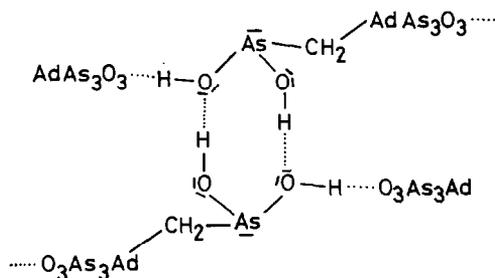
Betrachtungen an Stereomodellen zeigen aber, dass sich eine derartige Struktur, mit einem tetraederischen Kohlenstoff als Verzweigungszentrum, nicht realisieren lässt und für die Ausbildung eines planaren Kohlenstoffzentrums in diesem Molekül keine Veranlassung besteht. Stattdessen sollte das Produkt eher eine spirocyclische Struktur besitzen [20] oder adamantanartige Bauelemente, wie in III [14,15], enthalten. Da die genannten Autoren für $C(CH_2AsO)_4$, ausser Elementaranalyse und einer Molekulargewichtsbestimmung, keine spektroskopischen und strukturellen Belegdaten angaben, versuchten wir die Verbindung erneut darzustellen und nach Möglichkeit strukturell zu charakterisieren.

Ergebnisse und Diskussion

Sommer et al. hatten das für ihre Hydrolysereaktionen verwendete $C(CH_2AsCl_2)_4$ weder in Reinsubstanz isolieren, noch spektrometrisch charakterisieren können [19]. Dementsprechend erschien es uns, wegen möglicher Fehlerquellen, als Ausgangsmaterial ungeeignet. Für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten wir daher das in hoher Reinheit und guten Ausbeuten zugängliche homologe Iodderivat $C(CH_2AsI_2)_4$ (V) [18]. Setzt man es gemäss Gl. 1 mit verdünnter, wässriger Natronlauge in THF um, so erhält man das in farblosen Blättchen auskristallisierende VIa.



IR- und 1H -NMR-Spektrum beweisen, dass in VIa eine $[(HO)_2As]$ -Gruppe vorliegt. Damit unterscheidet es sich von dem von Sommer et al. beschriebenen $C(CH_2AsO)_4$ rein formal um 1 Mol H_2O . Es enthält aber kein Kristallwasser wie das Fehlen der IR-aktiven $\delta(H_2O)$ -Bande bei etwa 1600 cm^{-1} beweist. Um in den IR-Spektren von VIa die $[(HO)_2As]$ -Bande durch Spektrenvergleich eindeutig lokalisieren zu können, wurde auch das zu VIa homologe Deuteriumderivat $(DO)_2AsCH_2C(CH_2AsO)_3$ (VIb) durch Erhitzen des ersteren mit D_2O dargestellt. Unter weitgehendem H/D-Austausch an der $[(HO)_2As]$ -Gruppe fällt VIb in Form farbloser, luftstabiler Blättchen an. Sie unterscheiden sich elementaranalytisch von VIa kaum, sind aber bezüglich der Kristallqualität für eine Röntgenstrukturanalyse besser geeignet als die von VIa. Dementsprechend wurde die später beschriebene Röntgenstrukturanalyse mit Kristallen von VIb ausgeführt. Beide Verbindungen sind in Methanol gut und in Wasser mässig löslich. Weder in Wasser noch in Methanol kann für VIa,b eine Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Die in VIa,b vorhandenen $[(HO)_2As]$ - bzw. $[(DO)_2As]$ -Gruppen sind aufgrund ihrer breiten IR- und Raman-aktiven $\nu(OH)/\nu(OD)$ -Banden (Tab. 1) in $(AsOH \cdots O)$ - bzw. $(AsOD \cdots O)$ -Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. Die $\delta(OH \cdots O)$ -Absorptionen werden im Erwartungsbereich [21,22] von $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ gefunden, ebenso ihr Oberton bei 2180 cm^{-1} . Für die $\delta(OD \cdots O)$ -Bande (Tab. 1) wurde nur eine versuchsweise Zuordnung vorgenommen. Wie für VIb röntgenographisch

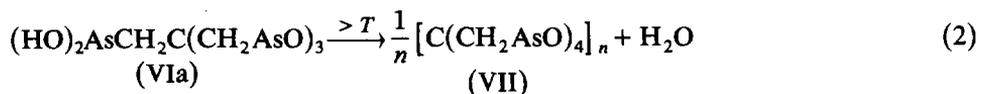


Ad = Organischer Adamantylrest

Fig. 2. Wasserstoffbrückenbindungssystem in VIa,b.

bestätigt (Fig. 5), so ist auch für VIa wegen der IR-Spektren-Analogie das in Fig. 2 wiedergegebene Wasserstoffbrückenbindungssystem mit einem zentralen achtgliedrigen Ring anzunehmen. Gleichzeitig bildet dieses Ringsystem noch H-Brücken zu den As_3O_3 -Ringen der Adamantylgruppen zweier benachbarter Moleküle aus. In Übereinstimmung mit einer derartigen Anhäufung von Arsen- und Sauerstoffatomen findet man im Massenspektrum von VIa peaks wie die von As_4O_6 und As_5O_7 . Letzterem wird eine homoadamantanähnliche Struktur (Fig. 3) mit As_3O_3 -Sechsringen und As_4O_4 -Achtringen zugeschrieben.

Daneben zeigen das FD- und EI-Massenspektrum von VIa noch die Bruchstückionen $[\text{OAsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]^+$ (Int. < 1%), $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]^+$ und $[\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]^+$ (nähere Einzelheiten siehe exp. Teil). Das Molekülion von VIa wird unter den notwendigen Aufnahmebedingungen (190°C) erwartungsgemäss nicht beobachtet. Denn, wie Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie zeigen, verliert VIa beim Erhitzen zwischen $140\text{--}200^\circ\text{C}$ in zwei endothermen Prozessen Wasser und kondensiert hierbei zum unlöslichen, polymeren Feststoff VII (Gl. 2).



Wird die Temperatur noch weiter gesteigert ($> 290^\circ\text{C}$), so zersetzt sich VII unter Bildung von As_4O_6 .

In den Schwingungsspektren von VII finden sich erwartungsgemäss keine $\nu(\text{OH})$ -Banden mehr. Man beobachtet insgesamt eine Verbreiterung aller Banden

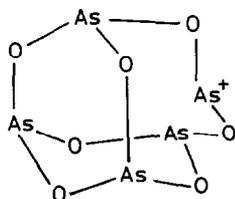


Fig. 3. Strukturvorschlag für das As_5O_7^+ -Ion.

Tabelle 1

Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1})^a von $(\text{HO})_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (VIa) und $(\text{DO})_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (VIb)

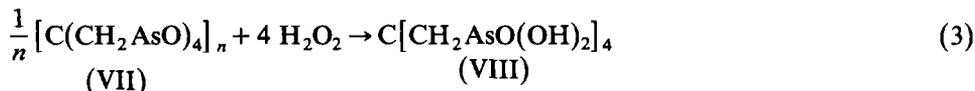
Zuordnung	VIa		VIb	
	IR ^b	Raman	IR ^b	Raman
$\nu(\text{OH}\cdots\text{O})$	3210m-st, br		3220ss, br ^c	
$\nu(\text{CH}_2)$		2938Sch } 2930st } 2922Sch }		2938st } 2927st } 2919Sch }
	2920s	2888sst 2860s 2834s	2900s	2897m, Sch } 2887sst } 2858s } 2832ss }
	2860s		2850s-m	
$2 \times \delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$	2180ss, br			
$\nu(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})$			2400m-st } br 2340Sch }	2420s, br
$\delta(\text{CH}_2)$	1415s	1431ss 1400m } 1387Sch }	1410s 1395s-m 1387m } 1380Sch }	1416ss 1401s-m 1390s
	1390s-m			
$\gamma(\text{CH}_2)$	1290ss	1296ss 1268s-m 1256s-m 1255m 1212s-m 1212s } 1200Sch }	1285s 1250m 1210s-m 1195s	1292ss 1268s-m 1258s-m 1211s
	1190s		1170s	1172s
$\tau(\text{CH}_2)$	1170ss	1174s		
$\delta(\text{OH}\cdots\text{O})$	1135s-m	1141s		
$\tau(\text{CH}_2)$		1108s	1120s	1125s
$\delta(\text{OH}\cdots\text{O})$	1100s		1105ss ^c	
$\nu(\text{CC})$	1075s, br 1030s 1015s-m 1003s-m	1040s 1017s, br } 1005s }	1080s 1030s-m 1015m 1003m	1072s 1040s 1020s 1006s
$\delta(\text{OD}\cdots\text{O})$			850m	
$\rho(\text{CH}_2)$		832	820Sch } 810m }	830ss
	812s-m 795m	818ss 798s-m	792m-st 775Sch }	798s
$\nu(\text{AsO})$	750st } 738sst, br } 730st } 700Sch }	764ss 739s	755st } 735sst, br } 720st }	738s 720ss 699sst
$\nu(\text{AsC})$	645m 630m 600ss 560s	658m 614s-m 590s 560s	642m 630m 560s	649m 612s
$\nu(\text{AsO})$	513m-st 480m-st 460s-m	518m-st 486m 465st	513m-st 482m-st 460m	518m-st 486s-m 464m-st 425ss
$\delta(\text{CC}_4)$		425ss		
	370m	399s-m	392s	400s-m
$\delta(\text{CC}_4)$	360m-st 325ss	362m 337s	360s-m } 355Sch }	360m 327ss
$\delta(\text{O}-\text{As}-\text{O})$	290s-m	298st	287m	299st
und		276m		275m
$\delta(\text{C}-\text{As}-\text{O})$	244s-m			243s-m

Tabelle 1 (Fortsetzung)

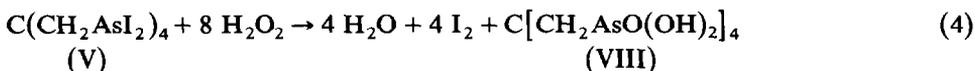
Zuordnung	VIa		VIb	
	IR ^b	Raman	IR ^b	Raman
$\delta(\text{O-As-O})$		206m		205m
und		185Sch		190s
$\delta(\text{C-As-O})$		162s-m		160s-m
		129s		127s
		111s		
Gitterschwingungen		86m		86m
		66st		65st

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit. ^a IR: Substanz in KBr, Raman: reine Festsubstanz. ^b Nur im Bereich 4000–250 cm⁻¹ vermessen. ^c Es wurde kein vollständiger H/D-Austausch erreicht, daher sind geringfügig (AsOH)-Gruppen in VIb vorhanden.

und ein Verschwinden der Feinaufspaltungen. Zusammen mit der Unlöslichkeit bestätigt dieser Sachverhalt den polymeren Charakter von VII. Ein Vergleich der Schwingungsspektren von VII mit denen von VIa und VIb (Tab. 1) zeigt jedoch, dass das Strukturelement $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ auch in VII enthalten ist (Tab. 2). Die Verbindung VII hat zwar die gleiche Zusammensetzung wie das von Sommer et al. [19] beschriebene Produkt. Jedoch zeigt es nicht die von diesen Autoren erwähnte Löslichkeit in Benzol. Im Gegenteil, es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich! Lediglich in 30-proz. Wasserstoffperoxid löst es sich unter Bildung der tetrafunktionellen Arsonsäure VIII (Gl. 3).



Sie ist auch direkt durch oxidative Hydrolyse von V mit H₂O₂ zugänglich (Gl. 4).



Tetrakis(aronomethyl)methan (VIII) fällt beim Eindunsten der wässrigen Lösungen als farbloses, mikrokristallines Pulver an und ist, ausser in Wasser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Der erste pK_a-Wert für alle vier $-\text{CH}_2\text{AsO}(\text{OH})_2$ -Gruppen beträgt 4.0. Die Leitfähigkeit in Wasser entspricht der eines 1:4-Elektrolyten. Für den Festzustand von VIII kann aus dem Auftreten von zwei intensiven und breiten IR-aktiven $\nu(\text{OH} \cdots \text{O})$ -Banden bei 2250 und 2730 cm⁻¹ gefolgert werden, dass jeder (As=O)-Sauerstoff Akzeptor in zwei sehr starken, intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gebunden ist, während die (AsOH)-Gruppen jeweils nur eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden [23]. Das ¹H-NMR-Spektrum von VIII (Solvens D₂O) zeigt erwartungsgemäss für die Methylenprotonen ein Singulett bei $\delta = 3.40$. Das Signal der Arsonsäuregruppe und des undeuterten Anteils des Lösungsmittels D₂O fallen zusammen ($\delta = 4.50$).

Wird VIII in Methanol, unter Iodid-Katalyse, mit flüssigem Schwefeldioxid

Tabelle 2

Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1})^a von $[\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_4)_n$ (VII) und $\text{C}[\text{CH}_2\text{AsO}(\text{OH})_2]_4$ (VIII)

Zuordnung	VII		VIII	
	IR ^b	Raman ^c	IR ^d	Raman
$\nu(\text{CH}_2)$	2950s	2930s, br	2975ss 2930ss	2989m 2933m-st 2912Sch
	2910s-m			
	2870m	2885s, br		
$\nu(\text{OH}\cdots\text{O})$ und $2\times\delta(\text{OH}\cdots\text{O})?$			2730st, br 2250st, br	
	1412s		1414s-m	1410s-m
$\delta(\text{CH}_2)$	1393Sch			
	1385s-m	1394s, br		
	1280s		1298s	1293s-m
$\gamma(\text{CH}_2)$	1255m	1264s, br	1285s 1235s-m 1220s-m	1207s
	1200s-m			
	1165ss, br		1175s 1160m	
$\tau(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{OH}\cdots\text{O})$			1103s, br	
$\nu(\text{CC})$	1095s-m		1065ss	1067ss
	1035s-m		1055ss	1023ss
	1010m		1015s	1010ss
$\nu(\text{As}=\text{O})$ $\rho(\text{CH}_2)$			990s	992ss
			885st, br 830s-m	836m 825Sch
$\nu(\text{As}-\text{O})$	790st	790s, br		806s, br
	765st, Sch		795Sch	782s
	740sst, br		780st 755st, Sch	766ss 725s
$\nu(\text{AsC})$	685m-st	700s-m, br		690st
	unter $\nu(\text{AsO})$			
$\nu(\text{AsC})$	605s			606s, br
	565s			545ss
$\nu(\text{As}-\text{O})$	512m-st	515s, br	520s-m	
	485m-st	495s, br	485s-m	489ss
	450m	460s, br		
$\delta(\text{CC}_4)$	407s	400s		425ss
	395s			390s
	368	366s		333s, br
	355 Sch			315ss
$\delta(\text{O}-\text{As}-\text{O})$ und	285s	292s 272s		
$\delta(\text{C}-\text{As}-\text{O})$		246s, br		234s
$\delta(\text{O}-\text{As}-\text{O})$ und		208s		218s
$\delta(\text{C}-\text{As}-\text{O})$				186s 162s

Abkürzungen wie in Tab. 1. ^a IR: Substanz in KBr, Raman: reine Festsubstanz. ^b Nur bis 250 cm^{-1} vermessen. ^c Der pulverige Zustand der Probe und die starke Fluoreszenz bedingten ein intensitätschwaches und wenig aufgelöstes Raman-Spektrum. ^d Nur bis 400 cm^{-1} vermessen.

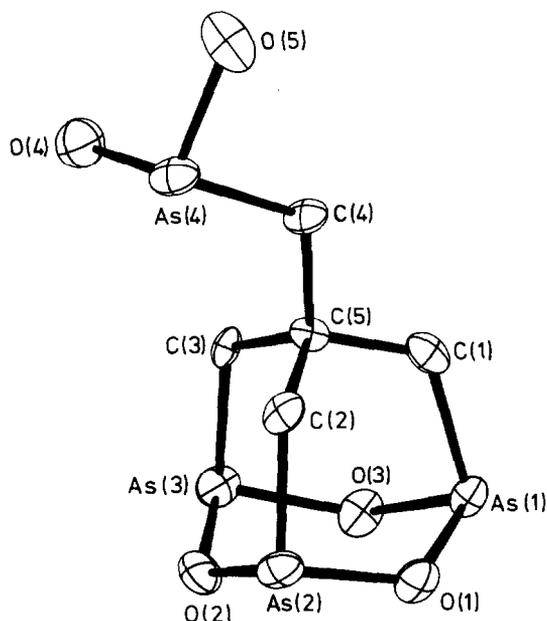
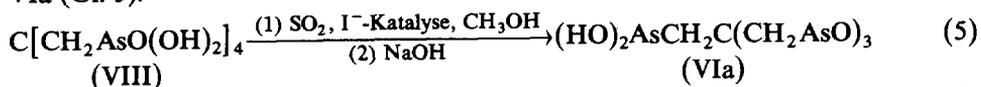


Fig. 4. ORTEP-Darstellung des Moleküls von VIb.

umgesetzt [24], so bildet sich unter Reduktion aller Arsonsäuregruppen wiederum VIa (Gl. 5).



Das Rohprodukt, das nach Abziehen des Methanols im Vakuum als gelbes Öl anfällt, wird mit einer heissen, verdünnten Alkalihydroxidlösung behandelt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert VIa in farblosen Blättchen aus. Es ist aufgrund seiner Elementaranalyse, sowie seines IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem nach Gl. 1 erhaltenen VIa identisch.

Röntgenstrukturanalyse von $(\text{DO})_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (VIb)

Figur 4 zeigt ein Molekül von VIb und Figur 5 gibt die Molekülanordnung in der

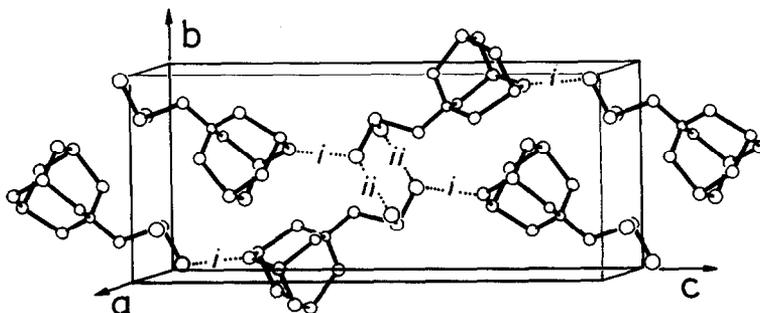


Fig. 5. ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von $(\text{DO})_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (VIb).

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und Winkel (°) in VIb (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

As(1)–O(1)	180.0(6)	As(3)–C(3)	193.9(8)
As(1)–O(3)	180.2(6)	As(4)–O(4)	179.1(7)
As(1)–C(1)	195.9(9)	As(4)–O(5)	180.6(7)
As(2)–O(1)	180.2(6)	As(4)–C(4)	196.4(8)
As(2)–O(2)	178.3(6)	C(1)–C(5)	152.7(12)
As(2)–C(2)	194.7(9)	C(2)–C(5)	155.6(11)
As(3)–O(2)	179.8(6)	C(3)–C(5)	153.9(9)
As(3)–O(3)	179.4(6)	C(4)–C(5)	155.4(11)
O(1)–As(1)–O(3)	100.4(3)	As(2)–O(2)–As(3)	125.9(4)
O(1)–As(1)–C(1)	99.1(3)	As(1)–O(3)–As(3)	124.6(3)
O(3)–As(1)–C(1)	99.1(3)	As(1)–C(1)–C(5)	119.1(6)
O(1)–As(2)–O(2)	100.7(3)	As(2)–C(2)–C(5)	119.5(5)
O(1)–As(2)–C(2)	96.9(3)	As(3)–C(3)–C(5)	118.9(5)
O(2)–As(2)–C(2)	99.9(3)	As(4)–C(4)–C(5)	116.9(6)
O(2)–As(3)–O(3)	98.6(3)	C(1)–C(5)–C(2)	108.9(6)
O(2)–As(3)–C(3)	98.2(3)	C(1)–C(5)–C(3)	112.5(6)
O(3)–As(3)–C(3)	101.3(3)	C(1)–C(5)–C(4)	106.6(6)
O(4)–As(4)–O(5)	101.0(3)	C(2)–C(5)–C(3)	111.0(6)
O(4)–As(4)–C(4)	100.9(3)	C(2)–C(5)–C(4)	106.9(6)
O(5)–As(4)–C(4)	92.7(3)	C(3)–C(5)–C(4)	110.8(6)
As(1)–O(1)–As(2)	124.1(3)		

Elementarzelle wieder. Die Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Sie liegen im Erwartungsbereich [11,13]. Ein Molekül von VIb besteht aus dem Adamantangerüst $C(CH_2AsO)_3$ mit einem gewellten As_3O_3 -Sechsring und einer $(DO)_2AsCH_2$ -Gruppe. Die D-Atome der beiden an As(4) gebundenen DO-Gruppen konnten nicht lokalisiert werden. Der intermolekulare O(3)–O(5)-Abstand (i) liegt mit 279.5(8) pm (mit $i: x, 0.5 - y, z - 0.5$) in der Größenordnung von (O–H···O)-Wasserstoffbrückenbindungen [25]. Gleiches gilt für den intermolekularen Abstand O(4)–O(5) (ii) = 281.1(10) pm ($ii: 1 - x, 1 - y, 1 - z$). Der intramolekulare Abstand O(4)–O(5) beträgt 276.7(8) pm.

Experimenteller Teil

7-(Arsonigsäuremethyl)-2,4,9-trioxa-1,3,5-triarsatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan (VIa) und $[C(CH_2AsO)_4]_n$ (VII)

(a) Durch Hydrolyse von Tetrakis[(diiodarsino)methyl]methan (V) mit wässriger Natronlauge. 3.93 g (2.84 mmol) $C(CH_2AsI_2)_4$ (V) werden in 50 ml heissem THF gelöst. Unter Rühren wird die rote Lösung tropfenweise mit soviel Natronlauge (etwa 1 M) versetzt, bis die Lösung sich entfärbt hat. Ein herausgenommener Tropfen der wässrigen Lösung soll neutral reagieren (Universalindikatorpapier). Das THF wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der farblose Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt. Man lässt abkühlen und filtriert die farblosen Blättchen VIa nach 12 ab. Nach dem Waschen mit 5 ml kaltem THF und Trocknen i. Vak. erhält man 709 mg VIa (55.5%). Schmp. > 300 °C (Zers.). VIa ist gut löslich in Methanol, mässig löslich in heissem Wasser und niederen alpha-

tischen Alkoholen. Durch Erhitzen von VIa i. Vak. auf 190 °C erhält man den farblosen, in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoff VII.

MS (VIa; 70 eV, Direkteinlass, 200 °C, Quelltemp. 150 °C): $m/e = 487$ (3%, As_5O_7); 432 [< 1 , $(\text{O}=\text{AsCH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$]; 396 (16, As_4O_6); 341 [3, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$]; 327 [100, $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$]; 311 [4, $\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{O}_2$]; 300 (10, As_4); 289 (24, As_3O_4); 273 (25, As_3O_3); 257 (10, As_3O_2); 199 (8, HAs_2O_3); 182 (29, As_2O_2); 91 (67, AsO).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , TMS): δ (ppm): 1.82 (s, 2H, $\text{C-CH}_2\text{-As}(\text{OH})_2$), 2.10 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$], 4.64 (s, AsOH und undeuterierter Anteil von CD_3OD).

TGA: Einwaage 44.9 mg, $\Delta m_1 = 1.0$ mg (150 °C); $\Delta m_2 = 0.6$ mg (185 °C), ab etwa 290 °C Zers. (Bildung von As_4O_6). Analyse (VIa): Gef.: C, 13.38; H, 2.00. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{As}_4\text{O}_5$ (449.8) ber.: C, 13.35; H, 2.24%. Analyse (VII): Gef.: C, 13.98; H, 1.93. $\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_4\text{O}_4$ (431.8) ber.: C, 13.91; H, 1.86%.

(b) Durch Reduktion von $\text{C}[\text{CH}_2\text{AsO}(\text{OH})_2]_4$ (VIII) mit Schwefeldioxid. 384 mg (0.64 mmol) VIII (Darstellung s.u.) werden in 30 ml Methanol suspendiert. Auf die bei -190 °C eingefrorene Suspension kondensiert man etwa 10 ml Schwefeldioxid, lässt auftauen und versetzt mit etwa 200 mg festem KI. Die blassgelbe Lösung wird 5 h gerührt, das SO_2 entweicht dabei über ein Rückschlagventil. Das Methanol wird unter vermindertem Druck abdestilliert, dann wird der ölige, gelbe Rückstand mit 50 ml NaOH (etwa 0.1 M) versetzt, kurz aufgeköcht und filtriert (P 4). Beim Abkühlen kristallisiert farbloses VIa aus. Es wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 116 mg VIa (38.5%). Die so erhaltene Substanz ist laut IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, sowie Elementaranalyse mit der nach Methode (a) synthetisierten Verbindung identisch. Analyse: Gef.: C, 13.59; H, 2.19. Molmasse (osmometrisch in CH_3OH): 470 g mol^{-1} . $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{As}_4\text{O}_5$ (449.8) ber.: C, 13.35; H, 2.24%.

7-(*O*-Dideuteroarsonigsäuremethyl)-2,4,9-trioxa-1,3,5-triarsatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan, (DO)₂ $\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (VIb)

253 mg (0.56 mmol) VIa und 7 ml D_2O werden i. evak. Einschlussrohr 1 d auf 150 °C erhitzt. Das Rohr wird nach dem langsamen Abkühlen geöffnet, die gebildeten Blättchen VIb werden abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 191 mg (75.4%). Analyse: Gef.: C, 13.55; H (D), 2.37. $\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_4\text{O}_5\text{D}_2$ (452.8) ber.: C, 13.29; H (D), 2.67%.

Röntgenstrukturanalyse von VIb *

Plättchenförmige Einkristalle von VIb mit den Abmessungen $0.4 \times 0.4 \times 0.1 \text{ mm}^3$ wurden aus D_2O erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen. Tabelle 4 enthält die Kristalldaten, Messbedingungen und das Ergebnis der Verfeinerungen. Aus den gefundenen Auslöschungen liess sich die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ ableiten. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden [26]. Nach Verfeinerung [27] aller Atomlagen (ausser H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIF-ABS [28]) durchgeführt. Die D-Atome der beiden OD-Gruppen konnten nicht

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52425, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 4

Kristall- und Messdaten von VIb

Summenformel	$C_5H_8As_4D_2O_5$
Molmasse	451.82
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	a 661.5(3) pm b 852.8(3) pm c 1922.4(4) pm β 97.95(3) $^\circ$
Zellvolumen V	1074.1×10^6 pm 3
Berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	2.794 g cm $^{-3}$
Formeleinheiten Z	4
Strukturfaktor $F(000)$	848
Strahlung	Mo- K_α (Graphitmonochromator, λ 0.71073 Å)
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$	123.05 cm $^{-1}$
Messbereich $\theta_{\text{max.}}$	29°
Scan-Modus	$\omega/2\theta$
Scangeschwindigkeit	variabel
Bereich von h, k, l	h : 0–9 k : 0–11 l : –26–26
Gesamtzahl der Reflexe	3261
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	2098
Verfeinerte Parameter	128
Absorptionskorrektur	empirisch (Programm DIFABS)
R-Werte	$R = 0.045$ $R_w = 0.051$

eindeutig lokalisiert werden und bei der Einführung der berechneten H-Atompositionen der CH_2 -Gruppen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige R-Wert von 0.045. Die Lageparameter von VIb sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Lageparameter der Atome von VIb (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z
As(1)	0.9712(1)	0.1403(1)	0.26514(4)
As(2)	0.8781(1)	–0.1362(1)	0.36723(5)
As(3)	0.5124(1)	0.0334(1)	0.27030(5)
As(4)	0.6173(2)	0.2528(1)	0.53159(4)
O(1)	1.0347(9)	–0.0423(7)	0.3098(3)
O(2)	0.6363(9)	–0.1354(8)	0.3131(3)
O(3)	0.7151(9)	0.0985(8)	0.2243(3)
O(4)	0.354(1)	0.2834(9)	0.4978(4)
O(5)	0.677(1)	0.4342(8)	0.5784(3)
C(1)	0.908(1)	0.265(1)	0.3448(4)
C(2)	0.845(1)	0.046(1)	0.4259(4)
C(3)	0.543(1)	0.174(1)	0.3502(4)
C(4)	0.750(1)	0.321(1)	0.4514(4)
C(5)	0.757(1)	0.2005(9)	0.3912(4)

Tetrakis[(arsonsäure)methyl]methan bzw. Tetrakis(arsonomethyl)methan (VIII)

(a) *Durch oxidative Hydrolyse von $C(CH_2AsI_2)_4$ (V).* 2.20 g (1.59 mmol) V werden in 50 ml Dichlormethan suspendiert. Unter Rühren tropft man dazu 5 ml Wasserstoffperoxid (30-proz.). Nach beendeter Iodentwicklung wird der Rückstand mit 200 ml heissem Wasser extrahiert. Man lässt die Lösung bis auf etwa 5 ml bei Raumtemp. verdunsten. Der sich bildende, farblose, opaleszierende Niederschlag von VIII wird abfiltriert (P 4) und bei 110 °C (3 h) getrocknet. Ausb. 665 mg (73.3%). Schmp.: ab 268 °C Zers. VIII ist mässig löslich in heissem Wasser und unlöslich in allen anderen Lösungsmitteln.

¹H-NMR (D₂O, ext. DMSO): δ (ppm): 3.40 (s, CH₂-As), 4.50 [s, AsO(OH)₂] und undeutlierter Anteil des D₂O].

Leitfähigkeit (H₂O, 24 °C): Λ_M 437 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ (3.29×10^{-4} M). pK_a = 4.0. Analyse: Gef.: C, 10.68; H, 2.78. C₅H₁₆As₄O₁₂ (567.8) ber.: C, 10.57; H, 2.84%.

(b) *Durch Oxidation von $[C(CH_2AsO)_4]_n$ (VII) mit H₂O₂.* 150 mg (0.34 mmol) VII in 10 ml Wasser suspendiert, werden unter Rühren mit 0.3 ml H₂O₂ (30-proz.) versetzt. Nach 2 h nimmt man in 100 ml heissem Wasser auf, filtriert (P 4) von geringen Mengen unlöslicher Bestandteile ab und lässt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdunsten. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie oben. Ausb. 175 mg VIII (90.5%). Das so erhaltene VIII ist nach dem IR-Spektrum und der Elementaranalyse identisch mit der nach Methode (a) dargestellten Verbindung. Analyse: Gef.: C, 10.57; H, 2.78. C₅H₁₆As₄O₁₂ (567.8) ber.: C, 10.57; H, 2.84%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die stete Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 863.
- 2 Weitere in der Literatur übliche Bezeichnungen sind: Alkylarsoxane, Arsenosoalkane, Oxo-organoarsine, Organoarsonigsäureanhydride.
- 3 S. Samaan, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), H. Kropf (Hrsg.), 4. Aufl., Bd. XIII/8, S. 164, Thieme Verlag, Stuttgart, 1978 und die dort zit. Lit.
- 4 A. Tzschach und J. Heinicke, Arsenheterocyclen, 1. Aufl., S. 85, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1978 und die dort zit. Lit..
- 5 M. Durand und J.P. Laurent, J. Organomet. Chem., 77 (1974) 225.
- 6 A.M. Arif, A.H. Cowley und M. Pakulski, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 165.
- 7 A.L. Rheingold und A.J. DiMaio, Organometallics, 5 (1986) 394.
- 8 H.C. Marsmann und J.R. van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 3969.
- 9 F. Popp, Chem. Ber., 82 (1949) 152.
- 10 J. Kopf, K. von Deuten und G. Klar, Inorg. Chim. Acta, 38 (1980) 67.
- 11 J. Ellermann, L. Brehm, E. Lindner, W. Hiller, R. Fawzi, F.L. Dickert und M. Waidhas, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1986) 997.
- 12 J. Ellermann, H. Schössner und H.A. Lindner, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 603.
- 13 J. Ellermann, A. Veit, E. Lindner und S. Hoehne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 382; J. Organomet. Chem., 252 (1983) 153.
- 14 J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 975.
- 15 B.J. McKerley, K. Reinhardt, J.L. Mills, G.M. Reisner, J.D. Korp und I. Bernal, Inorg. Chim. Acta, 31 (1978) L411.

- 16 J. Ellermann, A. Veit und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 51.
- 17 J. Ellermann und A. Veit, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 766.
- 18 J. Ellermann, H. Schössner, H. Haag und H. Schödel, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 33.
- 19 K. Sommer und A. Rothe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378 (1970) 303.
- 20 J. Ellermann und K. Dorn, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 643.
- 21 K. Nakamoto, in *Infrared and Raman-Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., Wiley and Sons, New York, London, Sidney, Toronto, 1978, S. 329.
- 22 S.N. Vinogradov und R.H. Linnell, in *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, 1971, S. 69.
- 23 S.W. Peterson, E. Gebert, A.H. Reis Jr., M.E. Druyan, G.W. Mason und d.F. Peppard, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 466; 471.
- 24 Loc. cit 3, S. 156 und 158.
- 25 Loc. cit 22, S. 177.
- 26 Multan 82, P. Main et al., Department of Physics, University of York, York, England.
- 27 Structure Determination Package (SDP) von B.A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- 28 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* 39 (1983) 158.