

Cyclische Ester der Methanarsinsäure

Von

M. Wieber und H. U. Werther

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 28. Dezember 1967)

In benzol. Lösung entstehen bei Anwesenheit einer Base fünfgliedrige cyclische Ester der Methanarsinsäure durch Umsetzung von 1,2-Diolen und 1,2-Dithiolen mit Methylarsendihalogenuid.

1,2-diols and 1,2-dithiols react with methylarsenic diiodide in benzene solution and accordance of triethylamine as a base yielding cyclic esters.

Die Klasse der Organoarsinsäureester ist wegen ihrer insektiziden Eigenschaften schon mehrfach untersucht worden¹, doch ist über cyclische Produkte vergleichsweise wenig bekannt^{2, 3}. Die nachstehend beschriebenen Verbindungen sind unter dem Gesichtspunkt dargestellt worden, im Vergleich mit eigenen früheren Untersuchungen einen möglichst umfassenden Überblick über Heterocyclen zu bekommen, die Elemente der IV., V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems enthalten.

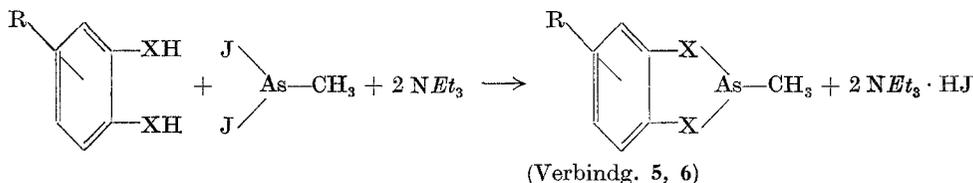
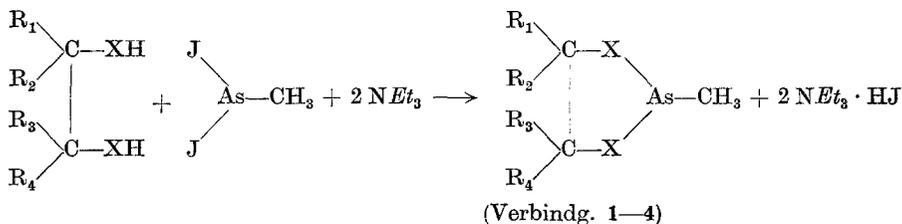
Ausgangsprodukt zur Darstellung der Arsolane ist das nach *Millar*⁴ erhaltene Methylarsendijodid. Dessen Umsetzung mit 1,2-Diolen und 1,2-Dithiolen führt zur Darstellung von Arsolanen und Benzoarsolanen, wobei die Anwesenheit von äquivalenten Mengen Triäthylamin zur Bindung des freiwerdenden Jodwasserstoffes notwendig ist:

¹ *Gmelins Handb. Anorg. Chemie* **17**, 84 (1952).

² *G. Kamai und N. A. Chadaeva*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **81**, 837 (1951); Chem. Abstr. **47**, 3792 c (1953).

³ *L. A. Stocken*, J. Chem. Soc. **1947**, 592.

⁴ *I. T. Millar, H. Heaney, D. M. Heinekey und W. C. Fernelius*, Inorg. Syntheses **VI**, 113 (1960).



1 R₁—R₄ = H; X = O

2 R₁—R₄ = H; X = S

3 R₁, R₃ = CH₃; R₂, R₄ = H; X = O

4 R₁—R₄ = CH₃; X = O

5 R = H; X = O

6 R = CH₃; X = S

Die Ringe mit dreiwertigem Arsen interessierten uns besonders im Vergleich mit entsprechenden phosphorhaltigen Heterocyclen. Phospholane mit dreiwertigem Phosphor im Ring sind schwer darstellbar und unterliegen bei der Synthese aus Methylchlorphosphin und einem Diol leicht der Polymerisation neben gleichzeitiger Umlagerung nach *Arbuzow*⁵. Die entsprechenden Phosphor(V)-heterocyclen sind jedoch stabil⁶.

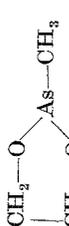
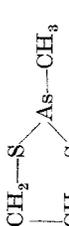
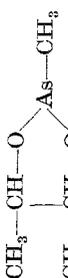
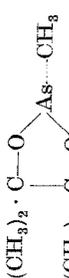
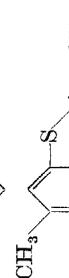
Eine derartige starke Empfindlichkeit zeigen Arsolane mit dreiwertigem Arsen nicht. Eine Umlagerung in die Stufe des fünfwertigen Arsens wurde in keinem Falle beobachtet. Sie ist auch nicht zu erwarten, wenn man die geringe Bindungstendenz berücksichtigt, die das freie Elektronenpaar des dreiwertigen Arsens im allgemeinen besitzt. Aus diesem Grund scheiterten auch alle Versuche, das Arsen im Ring durch Umsetzung mit einem organischen Peroxid oder durch Anlagerung von Schwefel in den vierbindigen Zustand zu überführen. Dennoch besitzen mindestens die sauerstoffhaltigen Arsolane nur relativ geringe Stabilität und zeigen eine gewisse Tendenz zur Polymerisation. Dies konnte am Beispiel des 2-Methyl-1,3,2-dioxarsolans festgestellt werden, dessen Molekulargewicht im Laufe mehrerer Wochen deutlich anstieg. Ein gewisser Einfluß des freien Elektronenpaares am Arsen auf die schwache Ring-As—O-Bindung kann deshalb nicht ausgeschlossen werden.

Einführung von Methylgruppen in α -Stellung zur C—O-Bindung erhöht die Ringstabilität. Dies zeigt die Erhöhung der Ausbeuten an

⁵ M. Wieber und J. Otto, Chem. Ber. **100**, 974 (1967).

⁶ M. Wieber und U. Werther, Mh. Chem. **99**, 1153 (1968).

Tabelle 1. Analytische und physikalische Daten der dargestellten Heterocyclen

Verb. Nr.	C Ber.		H Ber.		S Ber.		As Ber.		Mol. Gew. (Benzol)	Ausb. %	Sdp., °C/mm	Schmp., °C
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.				
 1 C ₃ H ₇ O ₂ As	24,0	4,66	—	50,0	150	48	61/12	28—30				
	23,7	4,72	—	48,9	142	—	—	—				
 2 C ₃ H ₇ AsS ₂	19,8	3,84	35,2	41,2	182	81	120/12	—				
	20,4	4,02	34,1	40,9	168	—	—	—				
 3 C ₅ H ₁₁ O ₂ As	33,7	6,18	—	42,1	178	71	54/12	37				
	33,5	6,40	—	41,0	180	—	—	—				
 4 C ₇ H ₁₅ O ₂ As	40,8	7,28	—	36,5	206	89	75/12	59				
	39,9	7,00	—	35,8	200	—	—	—				
 5 C ₇ H ₇ O ₂ As	42,4	3,54	—	37,8	198	71	87/10 ⁻¹	87				
	41,5	3,53	—	36,6	207	—	—	—				
 6 C ₈ H ₉ AsS ₂	39,4	3,69	26,2	30,7	244	89	106/10 ⁻²	—				
	40,8	3,90	25,1	30,3	246	—	—	—				

cyclischem Produkt und die Abnahme seiner Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Der Donatoreffekt der Methylgruppen erhöht demnach die Elektronendichte am Sauerstoff und verstärkt so die schwache As—O-Bindung.

In Tabelle 2 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten zusammengestellt. Für alle As— CH_3 -Protonen zeigen die Spektren ein zu erwartendes Singulett. Im Falle des 2,4,5-Trimethyl-1,3,2-dioxarsolans, Tab. 2, Verb. 3, fällt dieses Singulett mit dem Multiplett der C— CH_3 -Protonen zusammen und kann deshalb nicht gesondert bestimmt werden. Bei den Arsolanen aus 1,2-Glykol, 1,2-Äthandithiol und Pinakon (Verb. 1, 2, 4) zeigen auch die Ringprotonen und die C— CH_3 -Protonen nur ein Singulett, was auf eine schnelle fortwährende Inversion oder auf einen planaren Aufbau des Ringes hinweist⁷.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *Max Schmidt*, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Allgemeines Arbeitsprinzip

Die Reaktion wird in einem 500-ml-Dreihalskolben (versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler) durchgeführt. Im Kolben befinden sich 0,1 Mol Diol und die äquivalente Menge Triäthylamin in etwa 250 ml Benzol. Zu dieser Mischung wird die Lösung von 0,1 Mol Methylarsendijodid in 100 ml Benzol getropft, während die Temp. auf 80° C eingestellt wird.

Nach 3 Stdn. filtriert man möglichst schnell unter N_2 den Niederschlag von Triäthylaminhydrojodid ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotavapor. Die verbleibenden Rückstände werden dann im Wasserstrahlvakuum oder Ölpumpenvakuum destilliert.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der dargestellten Heterocyclen (5proz. Lösung in Benzol; δ -Werte in ppm bezüglich *TMS* [ext. Standard bei niedrigeren Feldern]; Varian A 60)

Verb. Nr.	As— CH_3 (S)	CH_2 — CH_2 (S)	CH_3 —C	CH_3 —CH (M)	C_6H_4 (M)	CH_3 — C_6H_4 (S)
1	0,26	3,10				
2	0,86	2,60				
3	1,10		1,10 (M)	3,70		
4	0,60		0,64 (S)			
5	1,29				6,90	
6	1,56				6,98	2,22

(M) = Multiplett, (S) = Singulett.

⁷ E. W. Abel und R. P. Bush, *J. Organomet. Chem.* **3**, 245 (1965).