

Synthese von Arsensäureestern

Von

M. Klepp und L. Schmid*

Lehrkanzel für Lebensmittelchemie der Universität Wien

(Eingegangen am 27. Juli 1967)

Es wird die Umsetzung von Benzylhalogeniden und substituierten Benzylhalogeniden mit Ag_3AsO_4 , AgH_2AsO_4 , Ag_2HAsO_4 und PbHAsO_4 beschrieben. Im Zuge dieser Arbeit wurden der Arsensäuretribenzylester, der Arsensäure-tri-p-chlorbenzylester und der Arsensäuretri-p-brombenzylester erstmalig dargestellt.

The reaction of benzyl halides and substituted benzyl halides with Ag_3AsO_4 , AgH_2AsO_4 , Ag_2HAsO_4 and PbHAsO_4 is described. Tribenzyl, tri-p-chlorobenzyl and tri-p-bromobenzyl arsenate were prepared for the first time.

Es sollte versucht werden, den Lecithinen analoge Arsensäurederivate in Anlehnung an bekannte Lecithinsynthesen¹⁻⁴ darzustellen. Als Ausgangsmaterial dafür kamen saure Benzylester oder saure substituierte Benzylester bzw. deren Silbersalze in Betracht. Bekannt sind derzeit nur aliphatische Ester der Arsensäure^{5, 6}. In Analogie zu⁶ versuchten wir die verschieden substituierten Arsensäuretribenzylester durch Umsetzung von Ag_3AsO_4 mit den entsprechenden Benzylhalogeniden darzustellen, und diese dann mittels Natriumjodid in Aceton selektiv zu debenzylieren (s. Reaktionsschema 1).

* Herrn Prof. Dr. E. Philippi zum 80. Geburtstag gewidmet.

¹ G. H. de Haas und L. L. N. van Deenen, Tetrahedron Lett. **1960/9**, 1.

² E. Baer und N. Kates, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1394 (1948).

³ E. Baer und D. Buchnea, Canad. J. Biochem. Biophys. **35**, 1165 (1957).

⁴ R. Hirt und R. Berchtold, Pharm. Acta Helv. **33**, 349 (1958).

⁵ J. M. Crafts, Bl. Soc. chim. France **14**, 99 (1870).

⁶ G. Kamai und K. J. Kusmin, Trudy Kazan. Khim. Technol. Inst. No. 17. 7—10 (1953); Referat. J. Khim. **1955**, 528; Chem. Abstr. **50**, 629 h.

Arsensäure-tri-p-chlorbenzylester

0,015 Mol p-Chlorbenzylbromid (30,9 g), 0,05 Mol Ag_3AsO_4 (23 g), 200 ml Benzol (absol.). Reaktionszeit 2 Stdn. Farblose Kristalle aus Äther. Schmp. 44—46° C, Ausb. 55—70% d. Th. Bei Verwendung von absol. Äther beträgt die Reaktionszeit 24 Stdn., die Ausb. erhöht sich aber auf 81% d. Th.

Arsensäure-tri-p-brombenzylester

0,05 Mol Ag_3AsO_4 (23 g), 0,15 Mol p-Brombenzylbromid (37,5 g), 200 ml Benzol (absol.). Reaktionszeit 2 Stdn. Farblose Kristalle aus Äther. Schmp. 53—55° C; Ausb. 50—70% d. Th.

Umsetzung von PbHAsO_4 mit Benzylchlorid

Zu 0,2 Mol Benzylchlorid (25,3 g) in 200 ml Toluol gibt man 0,1 Mol PbHAsO_4 (34,7 g) und erhitzt unter Rühren 2 Stdn. zum Sieden. Man filtriert unter Luftausschluß und entfernt das Lösungsmittel im Vak. Der Rückstand wird fraktioniert. Fraktion 1: Sdp.₄₂ 165° C, $n_D^{20} = 1,5708$. Fraktion 2: Sdp.₄₂ 176° C, $n_D^{20} = 1,5672$.