

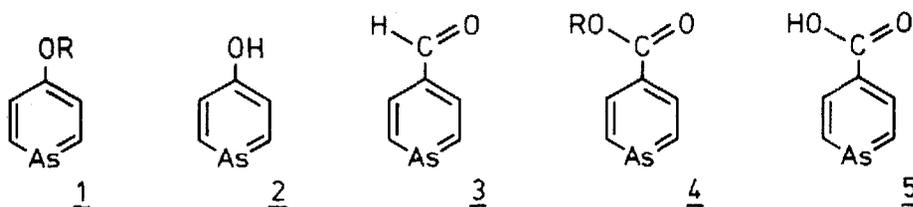
4-CARBOXY-ARSENIN \equiv 4-ARSA-BENZOESÄURE

G. Märkl und H. Kellerer

Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 9 January 1976; received in UK for publication 23 January 1976)

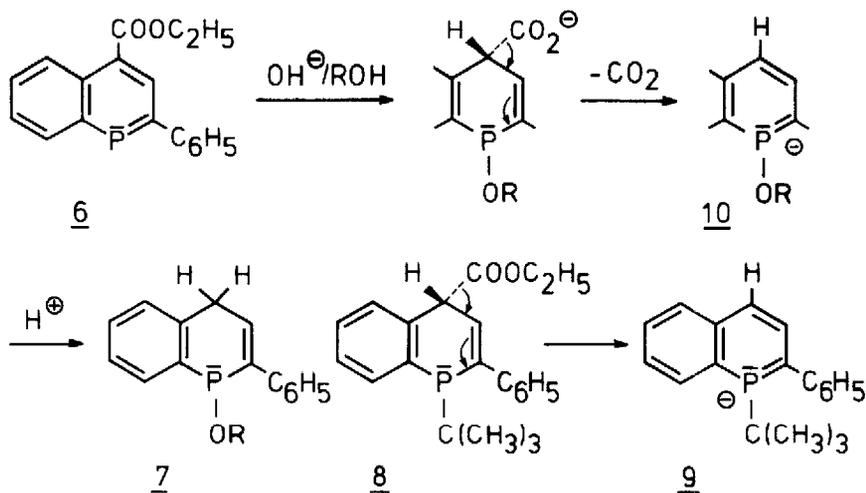
Die bislang bekannten Arsabenzole mit funktionellen Gruppen im Ring sind die 4-Alkoxyarsabenzole 1 [1], 4-Hydroxyarsabenzol 2 ("Arsaphenol") [2], Arsabenzol-4-carbaldehyd 3 ("Arsabenzaldehyd") [3] und 4-Carbäthoxyarsabenzol 4 ("Arsabenzoesäureäthylester") [4]:



Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine außerordentliche Ähnlichkeit der $^1\text{H-NMR}$ -, MS-, IR- und UV-Spektren mit den entsprechenden Benzol- und Pyridinderivaten aus, Überraschenderweise gibt es aber auch - im Gegensatz zu den Pyridinderivaten - Übereinstimmungen physiologischer Eigenschaften, so besitzen die Verbindungen 2-4 einen mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen praktisch identischen Geruch.

"Arsabenzoesäuren", z.B. das 4-Carboxyarsabenzol 5, sind noch nicht bekannt. Dem Arsabenzoesäureester 4 kommt daher besonderes Interesse zu, zumal das einzige bislang bekannte Derivat einer "Phosphabenzoesäure", das 2-Phenyl-4-carbäthoxyphosphanaphthalin 6 [5] beim Versuch der alkalischen oder sauren Esterverseifung ein gänzlich unerwartetes Verhalten zeigt.

Hiernach ist die Verseifung von Phosphabenzoesäureestern von einem Angriff des nucleophilen Solvens auf den Phosphor und Decarboxylierung zu 7 begleitet; die spontane Decarboxylierung bei der Verseifung von 1-tert. Butyl-2-phenyl-4-carbäthoxy-1.4-dihydrophosphanaphthalin 8 zu 1-tert. Butyl-2-phenyl-1.4-dihydrophosphanaphthalin macht die auch durch Umsetzung von Phosphabenzolen mit RLi oder RMgX sich leicht bildenden 1-R-Phosphabenzolanionen 9 [6] und auch 10 (als 8π -Systeme) als treibende Kraft für das unerwartete Reaktionsverhalten wahrscheinlich:



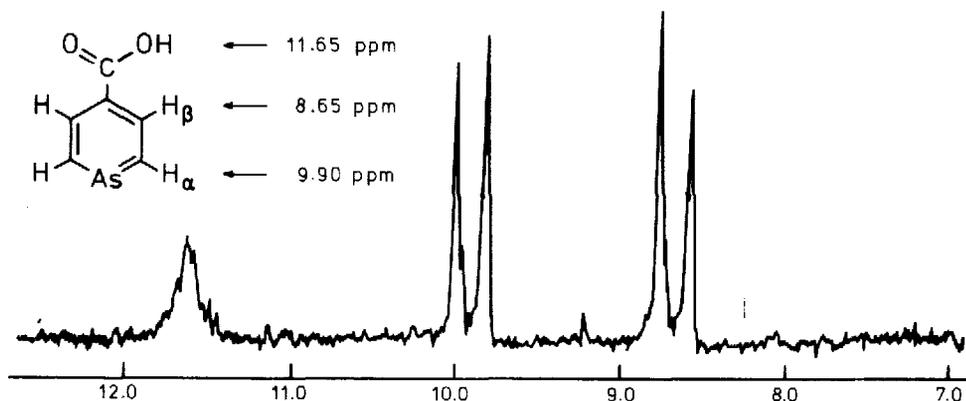
Die deutlichen Verschiedenheiten im chemischen Verhalten der Phospha- und Arsabenzole werden auch hier offenkundig; in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Arsabenzole nicht zur Bildung von 1-R-Arsabenzolanionen (analog 9) befähigt sind, läßt sich der Arsabenzoesäureäthylester 4 in einer Reinststickstoff-Schutzgasatmosphäre glatt verseifen, ohne daß Decarboxylierung eintritt. In Methanol/wssrg. 50-proz. Natronlauge (v/v=2:1) scheidet sich bereits wenige Minuten nach der Esterzugabe das Natriumsalz der Arsabenzoesäure 5 praktisch quantitativ ab.

IR-Spektrum (KBr): $\nu(\text{COO}^-)$: 1410, 1560 cm^{-1} ;

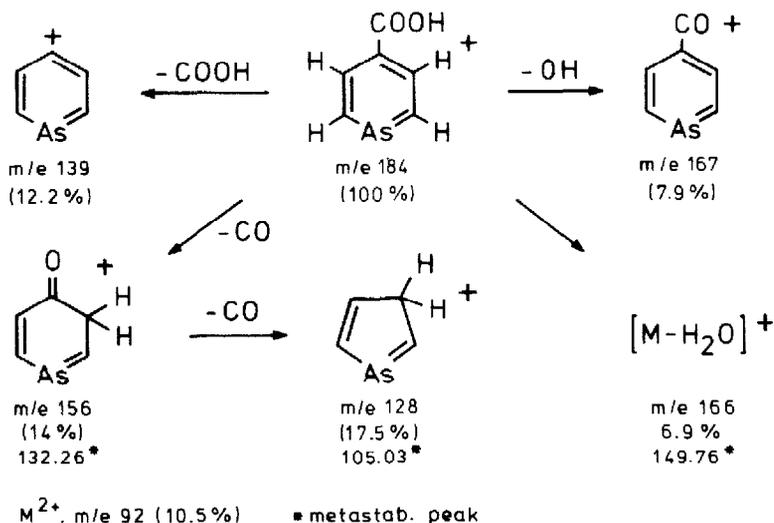
Nach dem Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure wird die Arsabenzoesäure 5 in Benzol aufgenommen, die nach Gefriertrocknung isolierte farblose Säure kann durch Sublimation (10^{-2} Torr, Badtemp. 100-120°C) gereinigt werden;

Arsabenzoesäure 5, farblose Nadeln von maggiartigem Geruch, Schmp. 158-159°C (unter Reinststickstoff), Ausb. 58%; die Verbindung ist in kristalliner Form an der Luft rel. beständig, verfärbt sich aber nach einiger Zeit braun unter Abscheidung von elementarem Arsen.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3) liegt das Proton der Carboxylgruppe bei $\delta = 11.65$ ppm; im A_2X_2 -Spektrum der Ringprotonen (H_β , $\delta = 8.65$ ppm H_α , $\delta = 9.90$ ppm, $J_{\text{H}_\alpha/\text{H}_\beta} 11$ Hz) weisen durch den Anisotropieeffekt der Carboxylgruppe (wie im zugehörigen Ester, H_β , $\delta = 8.61$ ppm) die benachbarten Ringprotonen (H_β) gegenüber den bislang bekannten Arseninen (z.B. 4-Cyclohexylarsenin, H_β , $\delta = 7.80$ ppm; 4-Äthoxyarsenin, H_β , $\delta = 7.60$ ppm) eine deutliche Tieffeldverschiebung von rd. 0.8-0.9 ppm auf. Dieser $\Delta\delta$ -Wert ist deutlich größer als die chemische Verschiebung der o-ständigen H-Atome in der Benzoesäure gegenüber Benzol.



Das Massenspektrum von 5 zeigt das charakteristische Zerfallsschema der Benzoesäure, der Zerfall in die Bruchstücke erfolgt aber mit deutlich geringerer Intensität:



Das IR-Spektrum (KBr) der Arsabenzoesäure 5 ist weitgehend identisch mit dem der Benzoesäure [8];

$\nu(\text{OH})$: 2560, 2670, 2860, 2930, 2970, 3030 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1682, 1691 (sh) cm^{-1} ;
 $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{OH})$: 1425 cm^{-1} ; $\nu(\text{Ring})$: 1310 (?) cm^{-1} (ss); in der Benzoesäure liegt diese Bande bei 1320 cm^{-1} (ss); $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{OH})$: 1295 (ss); $\delta(\text{OH})$: 940 cm^{-1} ;
 $\nu(=\text{CH}, \text{oop})$: 730 cm^{-1} (ss);

Im UV-Spektrum (Äthanol), $\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$ ($\epsilon = 23.800$) zeigt 5 gegenüber der Benzoesäure ($\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$, $\epsilon = 890$; 280 nm, $\epsilon = 700$)* und der Isonicotinsäure ($\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$, $\epsilon = 2600$) nur eine schwache bathochrome Verschiebung.

* insbes. auch im Vergleich zu anderen Arsabenzol-/Benzol-Derivaten;

Für die Arsabenzol-4-carbonsäure wurde die scheinbare Dissoziationskonstante pK_{MCS}^* im System 80-Gew.-Proz. Methylcellosolve (MCS)/ 20-Gew.-Proz. Wasser nach der Standard-Mikromethode der hälftigen Titration von W.Simon [7] zu 6.28 bestimmt (Konz. $c=3,7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, Titration mit Tetramethylammoniumhydroxid, exp. Äquivalentgewicht 189, theor. Wert 184).

In der Tabelle sind die pK_{MCS}^* -Werte einiger p-substituierter Benzoesäuren und der Pyridin-4-carbonsäure dem pK_{MCS}^* -Wert der Arsabenzoesäure gegenübergestellt.

Arsabenzol-4-carbonsäure	pK_{MCS}^* (± 0.07)	6.28	pK_A^*	4.10
Pyridin-4-carbonsäure		5.38		
Benzoesäure		6.63		4.20
p-Fluorbenzoesäure		6.37		4.14
p-Chlorbenzoesäure		6.13		3.98

Die Arsabenzoesäure ist (entspr. dem Elektronegativitätsunterschied $X_N=3.0$; $X_{As}=2.2$) schwächer sauer als die Pyridin-4-carbonsäure, aber stärker sauer als Benzoesäure, der -M und -I-Effekt des Heteroatoms führt zu einem pK_{MCS}^* -Wert, der zwischen den Werten von p-Chlor- und p-Fluorbenzoesäure liegt.

Wie W.Simon zeigen konnte, besteht für die Benzoesäuren ein linearer Zusammenhang zwischen den pK_{MCS}^* -Werten und den zu den thermodynamischen Dissoziationskonstanten K_A^* in Wasser entsprechenden pK_A^* -Werten; betrachtet man die Arsabenzoesäure als eine p-subst. Benzoesäure, so erhält man hiernach für 5 einen Wert $pK_A^* = 4.10$.

Der pK_{MCS}^* -Wert des 4-Hydroxyarsabenzols ist nicht genau bestimmbar, der abgeschätzte Wert liegt bei 10.3-10.4 (entsp. einem pK_A^* -Wert = 8.7-8.8); Arsaphenol ist also deutlich stärker sauer als Phenol ($pK^* = 9.91$), der mesomere und induktive Effekt des Arsens macht sich ausgeprägter bemerkbar als in der Arsabenzoesäure 5.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl u. F. Kneidl, Angew.Chem. 86,745(1974);
- [2] G. Märkl, H. Baier u. S. Heinrich, Angew.Chem. 87,743(1975);
- [3] G. Märkl u. F. Kneidl, Angew.Chem. 86,746(1974);
- [4] G. Märkl, H. Kellerer u. F. Kneidl, Tetrahedron Letters 1975,2411;
- [5] G. Märkl u. K.-H. Heier, Tetrahedron Letters 1974,4501;
- [6] G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Letters 1968,3611;
- [7] W. Simon, Helv.chim.Acta 41,1835(1958); wir danken Herrn Prof. W. Simon, ETH Zürich, für die Messung der pK_{MCS}^* -Werte.