

## Oxidation von cyclischen Methanarsonigsäureestern

Markus Wieber\*, Bernt Eichhorn und Josef Götz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 21. März 1973

Cyclische Organoarsonigsäureester (**1a–d**) werden durch  $\text{SeO}_2$  nicht zu normalen Organoarsonigsäureestern, sondern zu spirocyclischen Orthoestern (**2a–d**) oxidiert. Wird die Reaktion in Gegenwart von 1,2-Diolen durchgeführt, so erhält man in bestimmten Fällen erstmals unsymmetrische Orthoester der Methanarsonsäure (**4, 5**); diese Verbindungsklasse (**4, 6, 7**) ist auch zugänglich durch Addition von *o*-Chinonen an 2-Organo-1,3,2-dioxarsoleen und -arsolanen.

### Oxidation of Cyclic Esters of Methanarsonous Acid

Oxidation of cyclic esters of arsonous acid (**1a–d**) with  $\text{SeO}_2$  does not yield normal arsonic acid esters but spirocyclic esters of orthoarsonic acids (**2a–d**). In the presence of 1,2-diols in certain cases unsymmetrical esters of methanorthoaarsonic acid (**4, 5**) could be obtained. This type of compounds (**4, 6, 7**) may also be prepared by addition of *o*-quinones to 2-organo-1,3,2-dioxarsoles and -arsolanes.

Die Oxidation von Organoarsonigsäureestern  $\text{RAs}(\text{OR})_2$  mit Selendioxid führt in glatter Reaktion zu den entsprechenden Organoarsonsäureestern  $\text{RAs}(\text{O})(\text{OR})_2$ <sup>1)</sup>. Die Reaktion auf 2-Methyl-1,3,2-dioxarsole und -arsolane<sup>2)</sup> zu übertragen, gelingt aber nicht, denn es bilden sich dabei nach (1) spirocyclische Orthoester der Methanarsonsäure (**2a–d**), die größtenteils von *Salmi*<sup>3)</sup> durch Veresterung von Organoarsonäuren mit 1,2-Diolen dargestellt, aber wenig charakterisiert worden waren<sup>4)</sup>. In der Annahme, daß die Oxidationsreaktion (1) über die Stufe eines cyclischen Organoarsonigsäureesters abläuft, versuchten wir letzteren durch Zugabe von 1,2-Diolen abzufangen und erhielten so nach (2) die spirocyclischen Arsonsäureester ohne Bildung von polymerem Methanarsonsäure-anhydrid.

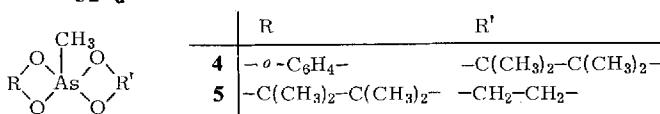
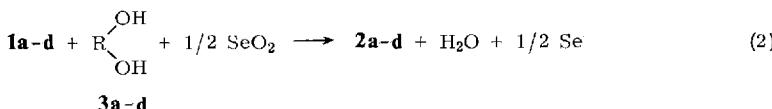
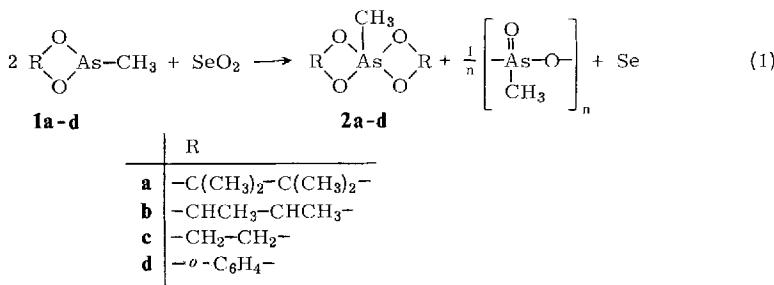
Um zu zeigen, daß bei der Reaktion (2) nicht Reaktion (1) vorgelagert ist, indem das Methanarsonsäure-anhydrid mit einem zweiten mol 1,2-Diol reagiert, was auch zur quantitativen Bildung von **2** führen würde, wurde **1d** mit Pinakon und **1a** mit Glycol umgesetzt. Man erhielt die erwarteten unsymmetrischen Spiroverbindungen **4** und **5**.

1) L. M. Wrebel, T. P. Dawson, J. R. Hooton und T. E. Dalbey, J. Org. Chem. **22**, 452 (1957).

2) M. Wieber und H. U. Werther, Monatsh. Chem. **99**, 1159 (1968).

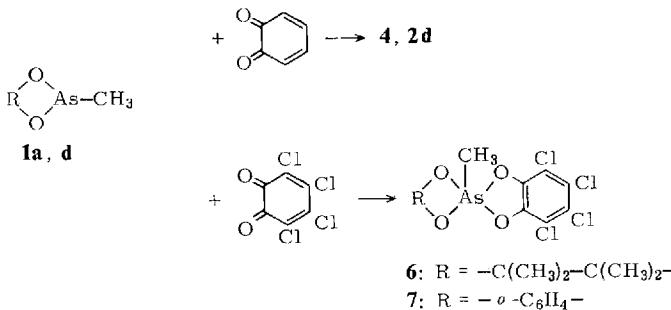
3) E. J. Salmi, K. Merivuori und E. Laaksonen, Suomen Kemistilehti **19B**, 102 (1946) [C. A. **41**, 5440 (1947)].

4) G. O. Doak und L. D. Freedmann, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, S. 43, John Wiley and Sons, New York 1970.



Andere Kombinationen R und R' konnten auf diese Weise nicht erhalten werden, da bei den Reaktionsbedingungen (Rückflußkochen und Wasserabscheidung in Benzol) bereits Symmetrisierungsreaktionen bevorzugt ablaufen.

Diese Symmetrisierungsreaktionen können im allgemeinen unterdrückt werden, wenn man *o*-Chinone als Oxidationsmittel für die Arsokane verwendet:



Die Reaktion ist in der Phosphorchemie als „Ramirez-Reaktion“<sup>5)</sup> wohl bekannt. Sie wurde aber bisher, von einer Ausnahme abgesehen<sup>6)</sup>, wobei keine Produkte beschrieben wurden, noch nicht auf das Arsen übertragen. Als Oxidationsmittel für die Arsenverbindungen **1a**, **d** eigneten sich hierbei Tetrachlor-*o*-chinon und *o*-Chinon. Mit Phenanthrenchinon und den 1,2-Diketonen Biacetyl und Benzil findet auf Grund des geringen Redoxpotentials keine Reaktion statt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

5) *F. Ramirez*, Pure Appl. Chem. **9**, 337 (1964).

6) D. A. Davenport, F. F. Farris und W. R. Robinson, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 613 (1971).

## Experimenteller Teil

Alle Mol.-Massen sind kryoskopisch in Benzol bestimmt.  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ , TMS int., 60 MHz.

1. *Oxidation von **1a–d** mit  $\text{SeO}_2$ :* Zu 0.05 mol **1** in ca. 100 ml Benzol werden 0.03 mol getrocknetes, fein gepulvertes  $\text{SeO}_2$  gegeben. Es scheidet sich rotes Selen ab und die Lösung erwärmt sich. Es wird nun 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 2 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und aus dem braunen Rückstand das gesuchte Reaktionsprodukt bei 10<sup>-1</sup> Torr abdestilliert; dabei verbleiben Methanarsonsäure-anhydrid, überschüss.  $\text{SeO}_2$  und Se im Destillationsrückstand.

*PermethyI-2,2'-spirobi[1,3,2-diox-λ<sup>5</sup>-arsolan] (2a)*<sup>3)</sup>: Schmp. 63–65°C (Sdp.<sup>3)</sup> 131 bis 132°C/3 Torr), Ausb. 78%. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{AsCH}_3$  δ = 2.04 ppm (s, 3H),  $\text{CCH}_3$  1.20 (s, 12H), 1.26 (s, 12H). Dabei bleibt das  $\text{CCH}_3$ -Signal zwischen –60 und 150°C gleich. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird es bei ca. 170°C reversibel zu einem breiten Singulett<sup>7)</sup>.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{AsO}_4$  (322.3) Ber. C 48.51 H 8.40  
Gef. C 48.13 H 8.81 Mol.-Masse 322

*2,4,4',5,5'-Pentamethyl-2,2'-spirobi[1,3,2-diox-λ<sup>5</sup>-arsolan] (2b)*: Sdp. 53–56°C/0.01 Torr, Ausb. 69%. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{AsCH}_3$  δ = 1.97 ppm (m, 3H),  $\text{CCH}_3$  1.18 (m, 12H), CH 3.41, 3.97 (2 m, 4H). Alle Signale treten als Multipletts auf, da bei der Darstellung des Arsolans **1b**<sup>2)</sup> das Isomerengemisch von 2,3-Butandiol verwendet wurde.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{AsO}_4$  (266.2) Ber. C 40.63 H 7.15 Gef. C 40.76 H 7.02

*2-Methyl-2,2'-spirobi[1,3,2-diox-λ<sup>5</sup>-arsolan] (2c)*<sup>3)</sup>: Schmp. 52–54°C (Sdp.<sup>3)</sup> 110–111°C/4 Torr), Ausb. 79%. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{AsCH}_3$  δ = 1.97 ppm (s, 3H),  $\text{CH}_2$  3.83, 3.87 (2 m, 8H).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_4$  (210.0) Ber. C 28.62 H 5.24  
Gef. C 27.86 H 5.61 Mol.-Masse 199

*2-Methyl-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodiox-λ<sup>5</sup>-arsol] (2d)*<sup>3)</sup>: Schmp. 150–152°C (Lit.<sup>3)</sup> 151.6°C), Ausb. 64%. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{AsCH}_3$  δ = 2.36 ppm (s, 3H), 6.98 (m, 8 aromat. H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{AsO}_4$  (306.1) Ber. C 51.02 H 3.60  
Gef. C 50.61 H 4.00 Mol.-Masse 318

2. *Oxidation von **1** mit  $\text{SeO}_2$  bei Anwesenheit von 1,2-Diolen:* Die Suspension von 0.006 mol  $\text{SeO}_2$  in 50 ml Benzol wird unter Rückfluß an einem Wasserrabscheider erhitzt. Dazu werden 0.01 mol **1** und 0.01 mol Diol **3a–d** getropft. Anschließend wird noch 1 h gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei 1., die Identifizierung NMR-spektroskopisch.

<b>1a</b> + Pinakon ( <b>3a</b> )	→	<b>2a</b>	Ausb. 85%
<b>1b</b> + 2,3-Butandiol ( <b>3b</b> )	→	<b>2b</b>	Ausb. 89%
<b>1c</b> + Glycol ( <b>3c</b> )	→	<b>2c</b>	Ausb. 78%
<b>1d</b> + Brenzcatechin ( <b>3d</b> )	→	<b>2d</b>	Ausb. 76%
<b>1d</b> + <b>3c</b>	→	<b>2d</b> + <b>2c</b> -Gemisch	
<b>1d</b> + <b>3b</b>	→	<b>2d</b> + <b>2b</b> -Gemisch	

<sup>7)</sup> H. Goldwhite, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 651.

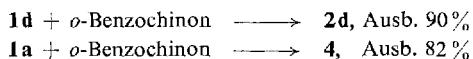
*2,4',4',5',5'-Pentamethylspiro[1,3,2-benzodiox-λ<sup>5</sup>-arsol-2,2'-(1',3',2'-diox-λ<sup>5</sup>-arsolan)]* (4): Aus **1d** und Pinakon (**3a**), Sdp. 119–122°C/0.1 Torr, Schmp. 73–75°C, Ausb. 81%. — <sup>1</sup>H-NMR: AsCH<sub>3</sub> δ = 2.12 ppm (s, 3H), CCH<sub>3</sub> 1.30 (s, 12H); 4 aromat. H 6.8 (m).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>AsO<sub>4</sub> (314.2) Ber. C 49.77 H 6.05  
Gef. C 49.49 H 6.23 Mol.-Masse 309

*2,4,4,5,5-Pentamethyl-2,2'-spirobi[1,3,2-diox-λ<sup>5</sup>-arsolan]* (5): Aus **1a** und Glycol (**3c**), Sdp. 53–56°C/0.1 Torr, Ausb. 71%. — <sup>1</sup>H-NMR: AsCH<sub>3</sub> δ = 1.95 ppm (s, 3H), CCH<sub>3</sub> 1.25 (s, 6H), 1.23 (s, 6H), CH<sub>2</sub> 3.82 (m, 4H). — Bei längerem Aufbewahren in CDCl<sub>3</sub> tritt allmählich Symmetrisierung ein.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>AsO<sub>4</sub> (266.1) Ber. C 40.61 H 7.15  
Gef. C 41.28 H 7.47 Mol.-Masse 273

3. *Oxidation von **1** mit o-Chinonen:* Zu 0.01 mol **1**, gelöst in Äther, wird langsam eine Lösung von 0.01 mol o-Chinon getropft. Anfangs tritt sofort Entfärbung auf, gegen Ende der Reaktion dauert dies länger. Nach Einengen der Lösung kristallisiert das Reaktionsprodukt meist aus.



*4,5,6,7-Tetrachlor-2,4',4',5',5'-pentamethylspiro[1,3,2-benzodiox-λ<sup>5</sup>-arsol-2,2'-(1',3',2'-diox-λ<sup>5</sup>-arsolan)]* (6): Aus **1a** und Tetrachlor-o-benzochinon, Schmp. 176–178°C, Ausb. 73%. — <sup>1</sup>H-NMR: AsCH<sub>3</sub> δ = 2.35 ppm (s, 3H), CCH<sub>3</sub> 1.33 (s, 12H).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>AsCl<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (452.2) Ber. C 34.53 H 3.31 Cl 31.42 Gef. C 35.47 H 3.67 Cl 30.81

*4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodiox-λ<sup>5</sup>-arsol]* (7): Aus **1d** und Tetrachlor-o-benzochinon, Schmp. 203–205°C, Ausb. 68%. — <sup>1</sup>H-NMR: AsCH<sub>3</sub> δ = 2.44 ppm (s, 3H), 4 aromat. H 6.8 (m).

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>AsCl<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (444.1) Ber. C 34.98 H 1.68 Cl 31.87 Gef. C 34.49 H 2.21 Cl 30.66  
[101/73]