

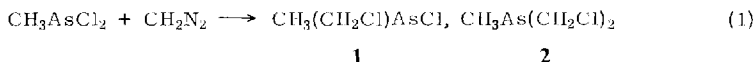
Notiz über Chlor(chlormethyl)methylarsin

Markus Wieber* und Bernt Eichhorn

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

Eingegangen am 21. März 1973

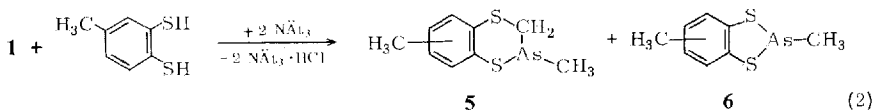
Arsentrichlorid und Diazomethan reagieren zu Produkten verschiedenen Alkylierungsgrades, aus denen das einfach alkylierte Dichlor(chlormethyl)arsin nur in minimalen Ausbeuten isoliert werden kann^{1,2)}. Auch bei der Reaktion von Dichlormethylarsin³⁾ mit CH_2N_2 in Äther im Verhältnis 1:1 entstehen nach (1)



1 und **2** nebeneinander. Das Hauptprodukt **1** kann mit 40% Ausb. durch Destillation an einer Drehbandkolonne gut abgetrennt werden. **1** und **2** sind farblose, die Schleimhäute außerordentlich angreifende Verbindungen, die sich bei Raumtemp. innerhalb von einigen Wochen unter Rückbildung von CH_3AsCl_2 zersetzen *).

Die Eliminierung der Methylengruppe spielt auch bei Substitutionsreaktionen von **1** und **2** eine Rolle: Bei der Umsetzung von Phenol, Brenzcatechin, Thiophenol und Toluol-3,4-dithiol mit **1** können in den ersten beiden Fällen ausschließlich Methanarsonigsäureester $\text{CH}_3\text{As}(\text{OR})_2$ isoliert werden.

Bei der Umsetzung von **1** mit Thiophenol isoliert man mit 17% Ausb. **3** neben dem Hauptprodukt **4**⁵⁾ (30%). **3** ist bei Raumtemp. nicht stabil (vgl. **1**), sondern reagiert zu **4**. Mit Toluol-3,4-dithiol erhält man **5** mit etwa 50% Rohausbeute neben **6**⁶⁾ nach (2). **5** verändert sich im Gegensatz zu **3** nicht bei 10stdg. Erhitzen auf 150°C.



Zusammenfassend können für die Reaktionen mit Nucleophilen, bei denen die Methylengruppe eliminiert wird, folgende Wege diskutiert werden:

1) Zerfall von **1** in CH_3AsCl_2 und dessen Reaktion mit dem Alkohol oder Thiol -- ein unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wenig wahrscheinlicher Fall.

*) Versuche, das dabei formal auftretende CH_2 durch eine Carbenabfangreaktion⁴⁾ beispielsweise mit Cyclohexen zu binden, waren bisher nicht erfolgreich.

1) G. I. Berz und A. Jakubovich, J. Gen. Chem. USSR **11**, 41 (1941) [C. A. **35**, 5459 (1941)].

2) K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. **377**, 128 (1970).

3) A. Bayer, Liebigs Ann. Chem. **107**, 272 (1859).

4) H. Hohberg, Liebigs Ann. Chem. **703**, 1 (1967).

5) W. W. Waters und J. H. Williams, J. Chem. Soc. **1950**, 18.

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

2) Zerfall des Monosubstitutionsprodukts $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{AsXR}$ zu $\text{CH}_3\text{As}(\text{XR})_2$, wie im Falle von **3** ($\text{X} = \text{S}$) gezeigt.

3) Direkte As—C-Spaltung beim nucleophilen Angriff von ^-XR am Arsenatom.

Während bei $\text{X} = \text{O}$ eine Unterscheidung zwischen 1), 2) und 3) nicht möglich ist, da die As—C-Spaltung quantitativ verläuft, wurde bei **3** Weg 2) nachgewiesen, bei **5** dagegen ausgeschlossen.

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

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden in CDCl_3 mit TMS bei 60 MHz aufgenommen. Die Molmassen wurden kryoskop. in Benzol bestimmt.

1. *Umsetzung von Dichlormethylarsin mit Diazomethan*: Zu 0.21 mol CH_3AsCl_2 in 200 ml Äther werden bei Raumtemp. 0.21 mol äther. CH_2N_2 -Lösung getropft. Nach 10 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an einer Drehbandkolonne bei 12 Torr destilliert.

Sdp. 30–40°C/12 Torr: 1.2 g CH_3AsCl_2

Sdp. 40–44°C/12 Torr: 3.5 g bestehend aus (40%) CH_3AsCl_2 + (60%) $\text{CH}_3\text{As}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ (**1**)

Sdp. 44°C/12 Torr: 15.3 g (39%) **1**

Sdp. 44–68°C/12 Torr: 1.2 g **1** + $\text{CH}_3\text{As}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**2**)

Sdp. 68°C/12 Torr: 3.8 g (10%) **2**.

Chlor(chlormethyl)methylarsin (1): ^1H -NMR: δ 1.72 ppm (s, 3H), 3.85 (s, 2H).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ (174.9) Ber. C 13.7 H 2.86 Cl 40.6

Gef. C 13.5 H 2.76 Cl 39.0 Mol.-Masse 172

Bis(chlormethyl)methylarsin (2): ^1H -NMR: δ 1.12 ppm (s, 3H), 3.65 (s, 4H).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{AsCl}_2$ (188.9) Ber. C 19.0 H 3.70 Cl 37.6

Gef. C 18.6 H 3.74 Cl 36.5 Mol.-Masse 194

Die NMR-Signale der beiden enantiotopen AsCH_2Cl -Protonen in **1** und **2** erscheinen als Singulett, was wir auf intermolekulare Austauschreaktionen⁷⁾ zurückführen.

2. *Umsetzung von 1 mit Nucleophilen*: Äquimolare Mengen **1**, Triäthylamin und Nucleophil werden in einem trockenen inerten Lösungsmittel umgesetzt. Nach Abfiltrieren von $\text{N}(\text{Et})_3 \cdot \text{HCl}$ wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 10^{-2} Torr destilliert.

1 *Phenol*: Lösungsmittel Benzol, Reaktionsdauer 20 h, Raumtemp.; Ausb. 73% *Methanarsonigsäure-diphenylester*, $\text{CH}_3\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ ⁸⁾, Sdp. 92–95°C/0.01 Torr. — ^1H -NMR: δ 1.52 ppm (s, 3H), 7.0 (s, 10H).

1 + *Thiophenol*: Lösungsmittel Äther, Reaktionsdauer 48 h. Reaktionsprodukte: (*Chlor-methyl)methyl(phenylthio)arsin (3)*, Ausb. 17%, Sdp. 96–100°C/0.01 Torr. — ^1H -NMR: δ 1.38 ppm (s, 3H), 3.72 (s, 1H)⁶⁾, 3.58 (s, 1H)⁶⁾, 7.3 (m, 5H).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{AsClS}$ (248.6) Ber. C 38.7 H 4.04 Cl 14.3

Gef. C 39.0 H 4.70 Cl 13.5 Mol.-Masse 243

Die Substanz zersetzt sich beim Stehenlassen, wie am ^1H -NMR-Spektrum erkannt werden kann, auch zu dem bei der Reaktion mitentstandenen *Methylbis(phenylthio)arsin (4)*⁵⁾.

⁷⁾ Siehe M. Wieber und B. Eichhorn, Chem. Ber. **106**, 2733 (1973).

⁸⁾ M. G. Schick und G. Schrader, D. B. P. 1 094 746 (1960) [C. A. **55**, 25754 (1961)].

1 + *Brenzcatechin*: Lösungsmittel Xylol/100°C, Reaktionsdauer 3 h, Ausb. 68% nach Sublimation bei 0,01 Torr. Die Substanz wird durch Analysen und Spektren als *2-Methyl-1,3,2-benzodioxarsol*⁶⁾ identifiziert.

1 + *Toluol-3,4-dithiol*: Lösungsmittel Xylol/100°C, Reaktionsdauer 3 h, Rohausb. (= 1:1-Gemisch von **5** und **6**) 85%, Sdp. 93–112°C/0.01 Torr. Destillation an der Drehbandkolonne liefert neben **6**⁶⁾ mit 30% Ausb. *2,6(bzw. 2,7)-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4,2-benzodithiarsenin (5)*, Sdp. 138–139°C/0.01 Torr.

$C_9H_{11}AsS_2$ (257.2) Ber. C 41.8 H 4.26 S 24.8

Gef. C 42.4 H 4.17 S 24.6 Mol.-Masse 263

Die Substanz verändert sich nicht bei 10stdg. Erhitzen auf 150°C.

¹H-NMR: δ 0.89 ppm (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 7.15 (m, 3H), 3.3 (d, 1H, $J = 12$ Hz)⁶⁾, 2.81 (d, 1H)⁶⁾. Das reine AB-Spektrum der beiden geminalen CH₂-Protonen weist neben der Stabilität des Arsens bezüglich Inversion⁹⁾ auch darauf hin, daß die Entstehung eines von theoretisch denkbaren zwei Isomeren bezüglich der Stellung der CH₃-Gruppe am Benzolteil¹⁰⁾ bevorzugt ist.

⁹⁾ K. Mislow, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 400 (1970).

¹⁰⁾ M. Wieber und C. D. Frohning, *J. Organomet. Chem.* **8**, 459 (1967).