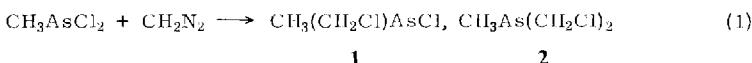


Notiz über Chlor(chlormethyl)methylarsin

Markus Wieber* und Bernt Eichhorn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr
Eingegangen am 21. März 1973

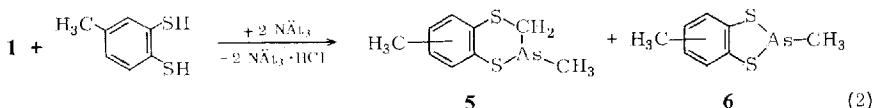
Arsen trichlorid und Diazomethan reagieren zu Produkten verschiedenen Alkylierungsgrades, aus denen das einfach alkylierte Dichlor(chlormethyl)arsin nur in minimalen Ausbeuten isoliert werden kann^{1,2)}. Auch bei der Reaktion von Dichlormethylarsin³⁾ mit CH_2N_2 in Äther im Verhältnis 1:1 entstehen 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 **I** in CH_3AsCl_2 und dessen Reaktion mit dem Alkohol oder Thiol -- ein unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wenig wahrscheinlicher Fall.

⁴⁾ 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. Winkler und H. H. Winkler, Monatsh. Chem. 78, 1159, 1161, 1163.*

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 (X = S) gezeigt.

3) Direkte As—C-Spaltung beim nucleophilen Angriff von $\ominus\text{XR}$ am Arsenatom.

Während bei X = 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 $^1\text{H-NMR}$ -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): $^1\text{H-NMR}$: 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): $^1\text{H-NMR}$: 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 $\text{NAt}_3 \cdot \text{HCl}$ wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 10^{-2} Torr destilliert.

1. *Phenol:* Lösungsmittel Benzol, Reaktionsdauer 20 h, Raumtemp.; Ausb. 73% *Methan-arsonigsäure-diphenylester*, $\text{CH}_3\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ ⁸⁾, Sdp. 92—95°C/0.01 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: 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. — $^1\text{H-NMR}$: 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 $^1\text{H-NMR}$ -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.* 1094746 (1960) [*C. A.* **55**, 25754 (1961)].

1 + Brenzcatechin: Lösungsmittel Xylool/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 Xylool/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 10 stdg. 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 CH_2 -Protonen weist neben der Stabilität des Arsen als bezüglich Inversion⁹⁾ auch darauf hin, daß die Entstehung eines von theoretisch denkbaren zwei Isomeren bezüglich der Stellung der CH_3 -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).