

Arsenhaltige Heterocyclen

Heterocycles Containing Arsenic

Herbert W. Roesky und Georg Sidiropoulos

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main

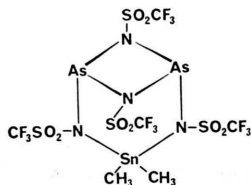
Z. Naturforsch. **33b**, 756-758 (1978); eingegangen am 24. April 1978

Cyclic Compounds, Arsenic, Small Rings

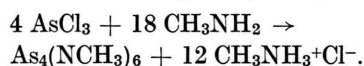
In the reaction of *N,N'*-bis-trimethylsilyl-dimethylurea with $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ a four membered ring $\text{O}=\text{C}(\text{NCH}_3)_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$ **1** could be isolated. **1** was not obtained by cleavage of the Si-N-bonds with the corresponding chloride. In contrast

$\text{CH}_3\text{N}[\text{CONCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ reacts with AsCl_3 to yield the six-membered ring $\text{CH}_3\text{N}(\text{CON}-\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ **2**. The four-membered ring which contains an arsenic-halogen bond seems to be unstable. In the adamantane-type compound, $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_6$, one methylamine could be eliminated by $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ to give $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_5(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ **3**. ^1H , ^{19}F NMR as well as mass spectroscopy have been used in the characterization of the products obtained.

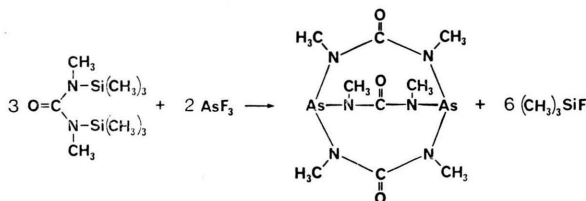
Bei der Reaktion von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit AsCl_3 erhielten wir unter $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ - und $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ -Abspaltung den folgenden Bicyclus [1]:



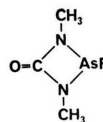
Charakteristisch für diese Reaktion war, daß kein Produkt mit einer intakten Arsen-Chlor-Bindung isoliert werden konnte. Wir hatten gesehen, daß man diesen Reaktionstyp für den Aufbau polycyclischer Ringsysteme einsetzen kann. Bereits Nöth und Vetter [2, 3] konnten zeigen, daß Arsen-trichlorid und Methylamin zu einer adamantan-ähnlichen Verbindung, $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_6$, reagiert



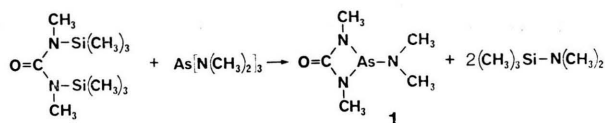
Schmutzler *et al.* [4] fanden bei der Reaktion von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-dimethylharnstoff mit AsF_3 ebenfalls nicht den Vierring. Die Umsetzung verlief zu folgendem fluorfreiem Reaktionsprodukt



Aufgrund dieser Ergebnisse war es offensichtlich, daß die Bildung des Vierrings

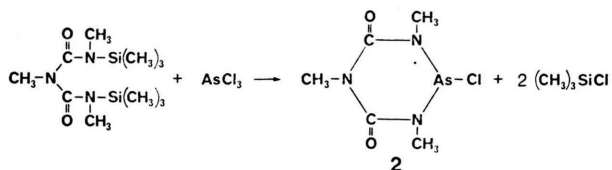


nicht allein aus sterischen Gründen, wie angenommen [4], verhindert wird. Wir haben deshalb *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-dimethylharnstoff mit Tris(dimethylamino)arsan umgesetzt und erhielten in 71-proz. Ausbeute das Arsadiazetidinon-Ringsystem,

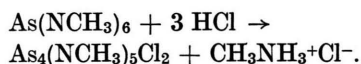


einen stabilen arsenhaltigen Vierring **1**. Die Verbindung läßt sich unzersetzt im Ölpumpenvakuum destillieren. Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung des silylierten Harnstoffs mit $\text{Cl}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$ keine einheitlichen Produkte. Offensichtlich sind die viergliedrigen Ringe, die Arsen-Halogen-Bindungen enthalten, nicht stabil. Die Flüchtigkeit von **1** deutet bereits auf den Vierring hin, der eindeutig durch sein Massenspektrum charakterisiert werden konnte. Für *m/e* erhält man den Molpeak bei 205 mit einer relativen Intensität von 9%. Als Bruchstück mit der höchsten Intensität wird AsN (100%) gefunden. Im ^1H -NMR-Spektrum treten bei Raumtemperatur zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 auf. Im Gegensatz zum Bis(trimethylsilyl)-dimethylharnstoff verhält sich $\text{CH}_3\text{N}[\text{CONCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$. Diese Verbindung reagiert glatt zum halogenhaltigen Sechsring **2**.

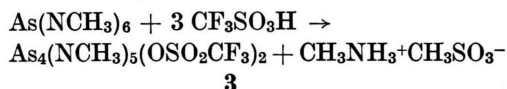
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky, Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt.



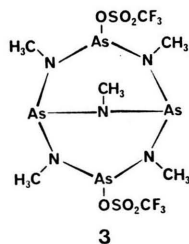
2 ist ein weißer Festkörper, der aus Acetonitril umkristallisiert werden kann und bei 138–140 °C schmilzt. Den Molpeak findet man hier für $m/e = 253$ mit einer relativen Intensität von 31%, während als Bruchstück mit der größten Intensität AsNCH_3 (100%) bei 104 beobachtet wird. $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_6$ läßt sich mit Chlorwasserstoff unter Eliminierung einer Methylaminogruppe gezielt in die Dichlorverbindung überführen [3]



Im Zusammenhang mit der Stabilität halogenhaltiger Ringverbindungen interessierte uns, ob auch stärkere Säuren wie $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ selektiv disubstituierte Produkte ergeben



3 entsteht in 36-proz. Ausbeute, es ist ein hellgelber kristalliner Festkörper, der bei 102 °C schmilzt. Für 3 nehmen wir folgende Struktur an



Im ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum wird jeweils nur ein Signal beobachtet. Eine Aufspaltung der Protonensignale erfolgte bis -60 °C nicht.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen $\text{OC}[\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ [5], $\text{CH}_3\text{N}[\text{CONCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ [5] und $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_6$ [3] werden nach Literaturangaben hergestellt. Verwendete Lösungsmittel und Glasgeräte wurden vorher sorgfältig getrocknet und die Reaktionen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1-Dimethylamino-2.4-dimethyl-1.2.4-arsadiazetidion (1)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetz-

tem Rückflußkühler und Tropftrichter legt man 0,02 mol (4,6 g) $\text{OC}[\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 vor und läßt 0,02 mol (4,1 g) $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ unter Rühren langsam zutropfen. Anschließend wird die Reaktionslösung 2 h lang unter Rückfluß erhitzt, danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp. 63–64 °C/0,2 Torr. Ausbeute 2,9 g (71%).

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{AsN}_3\text{O}$ (204,96)

Ber. C 29,26 H 5,85 As 36,58 N 20,48,
Gef. C 29,2 H 6,1 As 35,4 N 20,9.

^1H -NMR: $\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$ $\delta = 2,74$, NCH_3 $\delta = 2,83$ ppm.

MS: (m/e) 205; M (9%), 170: M-2 CH_3 (7%), 161: M-N(CH_3)₂ (29%), 119: $\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$ (9%), 104: AsNCH_3 (50%), 89: AsN (100%), 75: As (2%) und arsenfreie kleinere Bruchstücke.

1-Chlor-2.4.6-trimethyl-1.2.4.6-arsatriazin-3.5-dion (2)

In einem 100 ml Dreihalskolben legt man 50 ml CH_2Cl_2 vor und läßt 0,03 mol (8,7 g) $\text{CH}_3\text{N}[\text{CONCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ und 0,03 mol (5,5 g) AsCl_3 aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig unter Rühren zutropfen. Die Reaktion ist stark exotherm. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein weißer Festkörper zurück, der aus Acetonitril umkristallisiert wird. Schmp. 138 bis 140 °C. Ausbeute 5,2 g (68%).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{AsClN}_3\text{O}_2$ (253,40)

Ber. C 23,66 H 3,55 As 29,58 N 16,56,
Gef. C 23,5 H 3,7 As 29,5 N 16,5.

^1H -NMR: AsNCH_3 $\delta = 3,13$, NCH_3 $\delta = 3,30$ ppm.

MS: (m/e) 253: M (31%), 218: M-Cl (23%), 196: M-CONCH₃ (62%), 167: ClAsNCH₃CO (15%), 161: As(NCH₃)₂CO (23%), 151: ClAsNCH₃C (8%), 146: AsNCH₃CON (31%), 139: ClAsNCH₃ (69%), 110: AsCl (23%), 104: AsNCH_3 (100%), 89: AsN (23%), 86 (CH_3N)₂CO (85%), 75: As (8%) und kleinere Bruchstücke.

Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_6$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (3)

In einem 250 ml Kolben werden 150 ml CH_2Cl_2 und 0,033 mol (15,5 g) $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_6$ vorgelegt. Aus einem Tropftrichter läßt man bei -60 °C 0,098 mol (14,7 g) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unter Rühren zutropfen. Dabei bildet sich als Festkörper $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{SO}_3\text{CF}_3^-$, der durch Filtration abgetrennt wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Vakuum, bleibt ein hellgelbes kristallines Produkt zurück. Schmp. 102 °C. Ausbeute 8,8 g (36%).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{As}_4\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2$ (742,68)

Ber. C 11,35 H 2,10 As 40,3 F 15,4 N 9,4 S 8,6,
Gef. C 11,7 H 2,2 As 38,7 F 15,7 N 8,6 S 8,3.

^1H -NMR: CH_3 $\delta = 3,3$ ppm, ^{19}F -NMR: CF_3 $\delta = 77,9$ ppm. – MS: Die Verbindung ist nicht unzerstört verdampfbar.

- [1] H. W. Roesky, M. Diehl und M. Banek, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. Nöth und H. J. Vetter, Naturwissenschaften 48, 553 (1961).
- [3] H. J. Vetter, H. Nöth und W. Jahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 328, 144 (1964).
- [4] R. J. Singer, N. Eisenhut und R. Schmutzler, J. Fluorine Chem. 1, 193 (1971/72).
- [5] J. K. Klebe, J. B. Bush (Jr.) und J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc. 86, 4400 (1964).