

ORGANOARSEN-VERBINDUNGEN

XXIV*. ZUR SYNTHESE DER PERHYDRO-1,3-AZARSENINE

A. TZSCHACH und P. FRANKE

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (D.D.R.)

(Eingegangen den 13. Mai 1974)

Summary

The reaction of NaAsHR with $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ yields the corresponding secondary 3-aminopropylarsines, $\text{RAs(H)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, which with aldehydes and ketones form the perhydro-1,3-azarsenines. The properties and reactivity of these heterocyclic compounds are described.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von NaAsHR mit $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ liefert die sekundären 3-Aminopropylarsine, $\text{RAs(H)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, die mit Aldehyden und Ketonen zu den Perhydro-1,3-azarseninen reagieren. Eigenschaften und Reaktionsverhalten dieser Heterocyclen werden beschrieben.

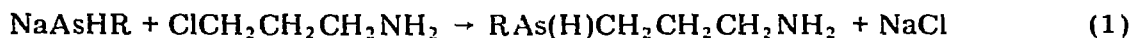
In Fortführung früherer Arbeiten über cyclisierende Kondensationen sekundärer 2-Aminoäthylarsine mit Aldehyden und Ketonen [2] sowie Ketocarbonsäuren [3] wird über die Reaktion von sekundären 3-Aminopropylarsinen mit carbonylfunktionellen Verbindungen berichtet. Als Ausgangskomponente wurden 3-Aminopropylphenylarsin (I) und 3-Aminopropylbutylarsin (II) eingesetzt. Versuche, diese sekundären Arsine durch Addition der entsprechenden primären Arsine an Allylamin darzustellen, waren erfolglos. Weder durch Basenkatalyse noch durch radikalische Initiierung (Azo-bis(isobutyronitril) und/oder UV-Strahlung) waren I und II zugänglich. Im Falle der Umsetzung von Phenylarsin mit Allylamin unter radikalischen Bedingungen wurde nahezu quantitativ Arsenobenzol erhalten. I und II sind dagegen in sehr guten Ausbeuten aus den Alkaliarsiden NaAsHR und 3-Chlorpropylamin gemäss Gl. 1 in fl. Ammoniak zugänglich.

* XXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE I

DERIVATE VON I UND II

Verbindungen	Eigenschaften	Summenformel	Analysendaten Gef. (Ber.)			
			As	Halogen	N	S
$\text{PhAs(II)(CH}_2)_3\text{NH}_3\text{Cl}^-$	luftempfindliche Kristalle Schmp. 147–148°C (EtOH/H ₂ O) lös.: Äthanol und Wasser	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AsClN}$	30.13 (30.20)	14.46 (14.32)		
$[\text{BuAs(II)(CH}_2)_3\text{NH}_3\text{Cl}]^-$	luftempfindliche Kristalle Schmp. 63–65°C (EtOH/H ₂ O) lös.: Äthanol und Wasser	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{AsClN}$	32.46 (32.92)	15.24 (15.58)		
$\text{PhAs(II)(CH}_2)_3\text{NHC(O)NHPh}$	farbl. Kristalle, wenig luftempfindl., Schmp. 112–114°C (EtOH) lös.: Dioxan und Aceton	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{AsN}_2\text{O}$	22.27 (22.56)		8.32 (8.48)	
$\text{BuAs(H)(CH}_2)_3\text{NHC(O)NHPh}$	unlös.: Äther farbl. Kristalle, wenig luftempfindl. Schmp. 90–91°C (EtOH) lös.: CHCl ₃ , unlos. Äther	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{AsN}_2\text{O}$	23.89 (24.15)		9.26 (9.63)	
$\text{PhAs(Br)(CH}_2)_3\text{NH}_3\text{Br}^-$	farbl. Kristalle, Schmp. 146–147°C (MeOH) lös.: Wasser und Äthanol	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AsBr}_2\text{N}$	20.35 (20.20)	42.55 (43.08)	3.80 (3.78)	
$[\text{MePhAs(CH}_2)_3\text{NH}_3\text{I}]^-$	unlös.: Äther hellgelbe Kristalle Schmp. 161–163°C (MeOH) unlös.: Äther	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{AsIN}$	21.04 (21.22)	35.71 (35.94)	4.05 (3.97)	
$\text{PhAs(CH}_2)_3\text{NH}_2$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{PbAs(CH}_2)_3\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	farbl. Kristalle Schmp. 218°C (MeOH/H ₂ O) lös.: Wasser	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AsNO}_2$	31.01 (30.82)		5.66 (5.76)	
$\text{BuAs(CH}_2)_3\text{NH}_2$ $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{BuAs(CH}_2)_3\text{NH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	farbl. Kristalle Schmp. 191–193°C lös.: Äthanol	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{AsNS}_2$	29.43 (29.35)		5.86 (5.49)	24.61 (25.12)



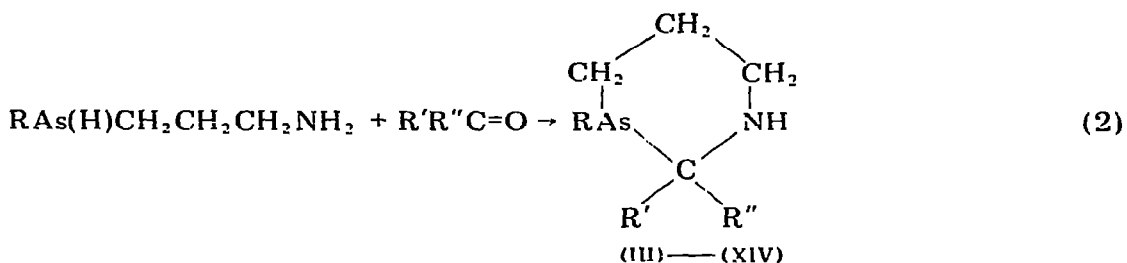
(I) R = Ph

(II) R = Bu

Für die Reaktionsführung ist es vorteilhaft, 3-Chlorpropylamin unmittelbar vor der Umsetzung aus dem entsprechenden Hydrochlorid frisch darzustellen, da es auch in ätherischer Lösung wenig beständig ist. I und II sind als farblose, luftempfindliche Flüssigkeiten durch Vakuumdestillation aus den Reaktionsansätzen isolierbar. Im IR-Spektrum finden sich bei 3295 und 3375 cm^{-1} die für die NH_2 -Gruppierung typischen Banden, bei 2080 cm^{-1} beobachtet man die As—H-Valenzschwingung. I und II enthalten zwei nucleophile Zentren, die interessante Reaktionen erwarten liessen. Gemäss der Konzeption von Pearson stellt das leicht polarisierbare Arsenatom die "weichere" und das basischere Stickstoffatom die "härtere" Base dar. Die Umsetzungen mit "harten" Säuren wie HCl, Phenylisocyanat und Formamid sollten daher am Stickstoffatom erfolgen, während "weiche" Säuren wie Br_2 oder CH_3I am Arsenatom reagieren. Die in Tabelle 1 angeführten Derivate von I und II stehen im Einklang mit diesen Erwartungen.

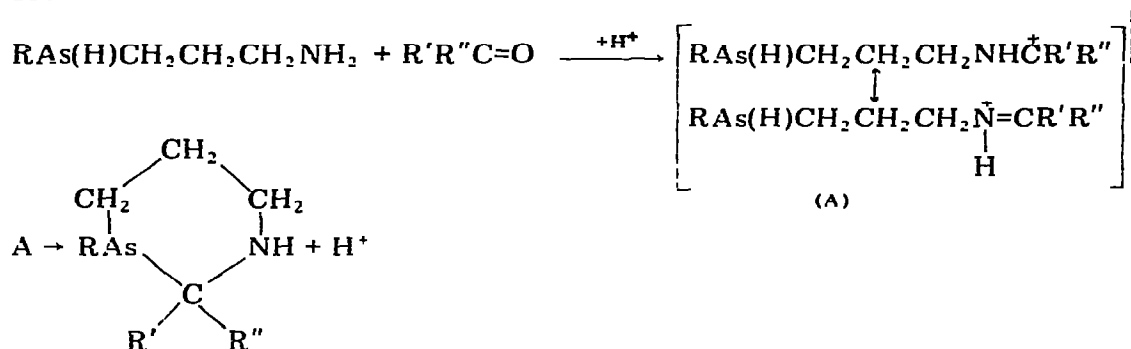
Perhydro-1,3-azarsenine

Mit Aldehyden und Ketonen reagieren I und II nach Gl. 2 unter Ringschlussreaktion zu den Perhydro-1,3-azarseninen (III—XIV). Während die Aldehyde bereits bei Raumtemperatur und in exothermer Reaktion reagieren, ist im Falle der Ketone teilweise mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad notwendig. Die Umsetzung wird vorteilhaft in Benzol als Lösungsmittel ausgeführt.



Für den Reaktionsverlauf ist ein modifizierter Mannich-Mechanismus anzunehmen, da nach theoretischen Vorstellungen primär eine Wechselwirkung der Carbonylverbindung am Stickstoffatom erfolgt, wie vielfach bei Pictet—Spenglerschen Cyclisierungen [4, 5] bewiesen wurde. Das intermediär gebildete Carbonium-Immonium-Ion (A) addiert die As—H-Bindung unter Cyclisierung zu den Perhydro-1,3-azarseninen.

III—XIV stellen farblose, teilweise i. Vak. destillierbare Verbindungen dar, die an Luft weitgehend stabil sind und sich in Äther, Aceton, Äthanol und Benzol gut lösen. Im Gegensatz zu den Hexahydropyrimidinen sind III—XIV gegenüber Salzsäure beständig und bilden gut isolierbare Hydrochloride, wie Tabelle 2 demonstriert.



Die für einige Vertreter der Perhydro-1,3-azarsenine ermittelten pK_a -Werte entsprechen den für die sekundäre Aminogruppe zu erwartenden Werten [6]. Im Spektrum der Perhydro-1,3-azarsenine findet sich zwischen 3330 und 3350 cm^{-1} jeweils eine charakteristische Bande, die der sekundären Aminogruppe zugeordnet wird. Eine As—H-Valenzschwingung ist nicht nachweisbar, was eine Ring-Ketten-Tautomerie zwischen Schiffscher Base und Ringsystem ausschliesst.

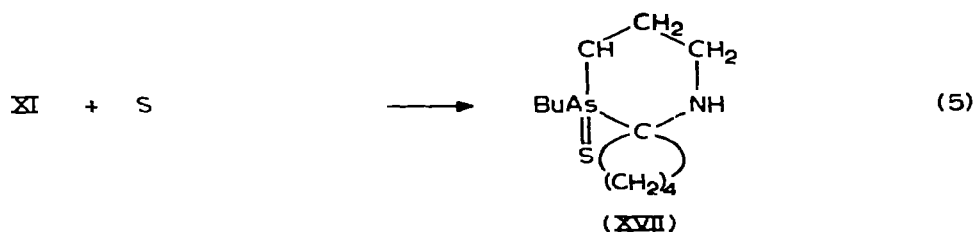
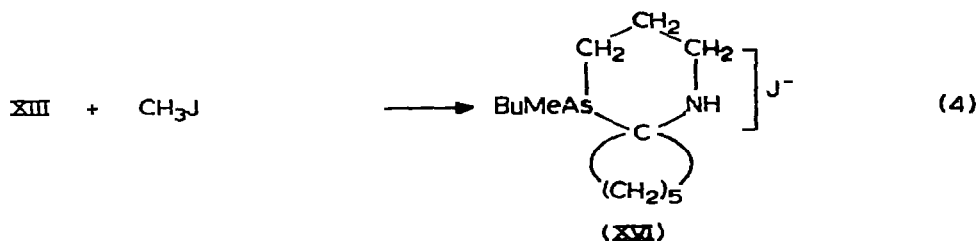
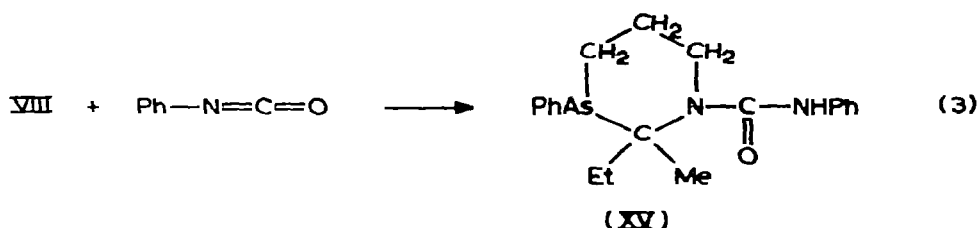
Die Struktur der Verbindungen wurde auch durch die ^1H -NMR-Spektren bestätigt. In III beobachtet man z.B. bei δ 2.74 ppm ein Singulett (2 H) und bei δ 1.54–1.76 ppm ein Multipllett (6 H). Das Signal der NH-Gruppe erscheint bei δ 2.08 ppm als Singulett (1 H), während die Signale der Phenylprotonen bei δ 7.08–7.42 ppm (5 H) auftreten. Als Beweis für eine Ringstruktur in VIII kann das Auftreten von zwei Signalen für die CH_3 -Gruppe (δ 0.96 und δ 1.03 ppm) gewertet werden. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da in VIII die CH_3 -Gruppe an einem optisch aktiven Zentrum gebunden vorliegt. III–XIV enthalten mit der sekundären Aminogruppe und der tertiären Arsinfunktion zwei reaktionsfähige Zentren. An ausgewählten Beispielen wurde gezeigt, dass mit HCl und Phenylisocyanat gemäss Gl. 3 Umsetzungen an der N—H-Gruppierung erfolgen, während mit CH_3J und Schwefel Reaktionen am As-Atom beobachtet werden, wie Gl. 4 und 5 lehren.

TABELLE 2

PERHYDRO-1,3-AZARSENINE III–XIV

Nr.	R	R'	R''	Sdp. (°C/mmHg)	pK_a^b	Schmp. d. Hydrochloride (°C)
III	Ph	H	H	98–99/0.0004		154–155
IV	Ph	Me	H	108–110/0.001	9.28	171
V	Bu	Me	H	92–93/0.04		
VI	Ph	Et	H	115–117/0.006	9.04	174–176
VII	Ph	Ph	H	Schmp: 113–115		
VIII	Ph	Me	Et	HV ^a	9.60	165
IX	Ph	i-Bu	Me	HV		190–191
X	Ph	$(\text{CH}_2)_4$		HV		
XI	Bu	$(\text{CH}_2)_4$		109/0.06		96–97
XII	Ph	$(\text{CH}_2)_5$		HV		182–184
XIII	Bu	$(\text{CH}_2)_5$		113–114/0.05		103
XIV	Ph	$(\text{CH}_2)_6$		HV	9.38	187–188

^a HV = Hochvakuum $\sim 10^{-5}$ mmHg. ^b Bestimmung in 80% Methylglykol/20% Wasser; potentiometrische Titration mit Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung.



Die Struktur der Perhydro-1,3-azarsenhydrochloride und von XVI konnte durch IR-Spektren bewiesen werden. In den Hydrochloriden treten die für Ammoniumstrukturen [7] typischen Banden auf, während die NH-Bande in XVI die gleiche Lage wie in XIII hat.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Argon in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen und die Analysenmethoden (Arsen, Stickstoff und Halogene) sind in früheren Mitteilungen beschrieben.

(3-Aminopropyl)-phenylarsin (I). 0.5 Mol Monophenylarsin werden unter Argon in 500 ml fl. NH_3 gelöst und portionsweise mit 11.5 g Natrium versetzt. Anschliessend wird die Lösung tropfenweise mit 0.55 Mol 3-Chlorpropylamin, gelöst in 200 ml Äther umgesetzt. Nach langsamem Abdampfen des NH_3 wird vom NaCl abfiltriert, der Äther abdestilliert und I i. Vak. destilliert. Ausbeute: 95 g (= 90% d.Th.) vom Sdp. $134^\circ\text{C}/6$ mmHg. Gef.: As, 35.61; N, 6.27. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{AsN}$ ber.: As, 35.49; N, 6.63%.

(3-Aminopropyl)-butylarsin (II). Analog I werden aus 0.5 Mol Monobutylarsin, 11.5 g Natrium und 0.55 Mol 3-Chlorpropylamin 83 g (= 87% d. Th.) II vom Sdp. $116^\circ\text{C}/14$ mmHg erhalten. Gef.: As, 39.11. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{AsN}$ ber.: As, 39.19%.

Perhydro-3-phenyl-1,3-azarsenine (III). 0.05 Mol I werden mit 0.05 Mol

Formaldehyd umgesetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das Wasser abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausbeute: 6.0 g (= 54.6% d.Th.). Gef.: As, 33.39; N, 6.24. $C_{10}H_{14}AsN$ ber.: As, 33.57; N, 6.28%.

Perhydro-3-phenyl-2-methyl-1,3-azarsenine (IV). 0.05 Mol I werden in 250 ml Benzol gelöst und tropfenweise mit 0.05 Mol frisch destilliertem Acetaldehyd umgesetzt. Anschliessend wird 2–3 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausbeute: 8.1 g (= 69.8% d.Th.). Gef.: As, 31.32; N, 6.05. $C_{11}H_{16}AsN$ ber.: As, 31.59; N, 5.91%.

Perhydro-3-butyl-2-methyl-1,3-azarsenine (V). Analog IV werden 0.05 Mol II mit 0.05 Mol Acetaldehyd umgesetzt. Ausbeute: 8.3 g (= 76.7% d.Th.). Gef.: As, 34.59; N, 6.49. $C_9H_{20}AsN$ ber.: As, 34.66; N, 6.48%.

Perhydro-3-phenyl-2-äthyl-1,3-azarsenin (VI). 0.05 Mol I werden mit 0.05 Mol frisch destilliertem Propionaldehyd umgesetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das gebildete Wasser i. Vak. abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausbeute: 9.8 g (= 78.3% d.Th.). Gef.: As, 29.67; N, 5.96. $C_{12}H_{18}AsN$ ber.: As, 29.83; N, 5.58%.

Perhydro-2,3-diphenyl-1,3-azarsenin (VII). 0.05 Mol I werden mit 0.05 Mol frisch destilliertem Benzaldehyd umgesetzt. Nach der exothermen Reaktion werden 30 ml Äthanol hinzugefügt, wobei nach einigen Tagen VII kristallisiert. Ausbeute: 10.5 g (= 70.1% d.Th.). Gef.: As, 24.86; N, 4.53. $C_{16}H_{18}AsN$ ber.: As, 25.04; N, 4.68%.

Perhydro-3-phenyl-2-methyl-2-äthyl-1,3-azarsenin (VIII). 0.05 Mol I werden mit 0.05 Mol Methyläthylketon umgesetzt und 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Anschliessend wird das Wasser i. Vak. abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Ausbeute: 11.8 g (= 90.7% d.Th.). Gef.: As, 28.43; N, 5.69. $C_{13}H_{20}AsN$ ber.: As, 28.25; N, 5.28%.

Perhydro-3-phenyl-2-methyl-2-isobutyl-1,3-azarsenin (IX). 0.05 Mol I und 0.05 Mol Methylisobutylketon werden 5–6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, anschliessend zieht man das gebildete Wasser i. Vak. ab und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Ausbeute: 12.5 g (= 86.3% d.Th.). Gef.: As, 25.63; N, 5.06. $C_{15}H_{24}AsN$ ber.: As, 25.55; N, 4.78.

Perhydro-3-phenyl-2,2-tetramethylen-1,3-azarsenin (X). 0.05 Mol I und 0.05 Mol Cyclopentanone werden 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, dann zieht man das gebildete Wasser i. Vak. ab und destilliert anschliessend der Rückstand im Hochvakuum. Ausbeute: 12.5 g (= 92.6% d.Th.). Gef.: As, 26.86; N, 5.49. $C_{14}H_{20}AsN$ ber.: As, 27.02; N, 5.05%.

Perhydro-3-butyl-2,2-tetramethylen-1,3-azarsenin (XI). 0.05 Mol II und 0.05 Mol Cyclopentanone werden kurz auf dem Wasserbad erwärmt, das Wasser abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausbeute: 12.1 g (= 95.2% d.Th.). Gef.: As, 29.06; N, 5.41. $C_{12}H_{24}AsN$ ber.: As, 29.12; N, 5.45%.

Perhydro-3-phenyl-2,2-pentamethylen-1,3-azarsenin (XII). Analog X resultieren aus 0.05 Mol I und 0.05 Mol Cyclohexanon 13.0 g (= 89.6% d.Th.) XII. Gef.: As, 25.85; N, 4.56. $C_{15}H_{22}AsN$ ber.: As, 25.72; N, 4.81%.

Perhydro-3-butyl-2,2-pentamethylen-1,3-azarsenin (XIII). Analog X werden aus 0.05 Mol II und 0.05 Mol Cyclohexanon 13.1 g (= 97% d.Th.) XIII erhalten. Gef.: As, 27.76; N, 5.58. $C_{13}H_{26}AsN$ ber.: As, 27.62; N, 5.16%.

Perhydro-3-phenyl-2,2-hexamethylen-1,3-azarsenin (XIV). Analog X werden

aus 0.05 Mol I und 0.05 Mol Cycloheptanon 13.8 g (= 90.7% d.Th.) XIV erhalten. Gef.: As, 24.73; N, 4.36. $C_{16}H_{24}AsN$ ber.: As, 24.54; N, 4.59%.

Perhydro-1-N-phenylcarbamoyl-3-phenyl-2-methyl-2-äthyl-1,3-azarsenin (XV). 0.01 Mol VIII werden mit 0.01 Mol Phenylisocyanat in Dioxan gelöst und 3 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird XV aus Äthanol umkristallisiert. Es resultieren 2.0 g (= 52.6% d.Th.) vom Schmp. 194–196°C. Gef.: As, 19.71; M, 7.57. $C_{20}H_{25}AsN_2O$ ber.: As, 19.49; N, 7.28%.

Perhydro-3-methyl-3-butyl-2,2-pentamethylen-1,3-azarsenin-methojodid (XVI). 0.01 Mol XIII werden in 50 ml Äther gelöst und mit 0.01 Mol Methyljodid umgesetzt. Nach einigen Tagen kristallisiert XVI und wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 2.3 g (= 56.2% d.Th.) vom Schmp. 98–101°C. Gef.: As, 17.98; J, 31.14. $C_{14}H_{29}AsJN$ ber.: As, 18.13; J, 30.71%.

Perhydro-3-butyl-2,2-tetramethylen-1,3-azarseninsulfid (XVII). 0.01 Mol XI werden in 70 ml Benzol gelöst und mit 0.01 Mol Schwefel versetzt. Anschliessend wird die Lösung 1 Stde. am Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Methanol versetzt. Nach einiger Zeit kristallisiert XVII und wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.8 g (= 62.1% d.Th.) vom Schmp. 211–213°C. Gef.: As, 25.51; S, 11.30. $C_{12}H_{24}AsNS$ ber.: As, 25.90. S, 11.08%.

Literatur

- 1 A. Tzschach und K. Kellner, J. prakt. Chem., im Druck.
- 2 A. Tzschach und D. Drohne, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 131.
- 3 A. Tzschach und J. Heinicke, J. Prakt. Chem., 315 (1973) 65.
- 4 A. Pictet und T. Spengler, Chem. Ber., 44 (1911) 2030.
- 5 J.B. Hendrickson, D.J. Cram und G.S. Hammond, Organic Chemistry, 3rd. Ed. Intern. Stud. Ed., N.Y. (1970) S. 1215.
- 6 W. Simon, G.H. Lyssy, A. Mönkhofer und E. Heilbronner, Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser, Juris-Verlag, Zürich, 1959.
- 7 R.C. Lord und R.E. Merfield, J. Chem. Phys., 21 (1953) 166.