¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung an 1,4-Heteroarsenaniumsalzen

¹H and ¹³C NMR Spectroscopy of 1,4-Hetero-arsenanium Salts

SAMIR SAMAAAN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **32b**, 908–911 [1977]; eingegangen am 5. April 1977)

1,4-Heteroarsenanium Salts, Conformation, Configuration, ¹³C NMR, ¹H NMR

The synthesis of the 1,4-azarsenanium salts **3** and **6** is described. Conformation and configuration of the 1,4-oxa- and -azarsenanium salts have been studied *via* ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

In einer ersten Untersuchung konnte gezeigt werden, daß quart. Diallyl-arsoniumsalze bei der Behandlung mit der molaren Menge verd. Natronlauge bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute zu 2,6-Dimethyl-4,4-diphenyl-(**1**) bzw. -4-methyl-4-phenyl-1,4-oxarsenaniumsalzen (**2**) cyclisiert werden¹. Eine Röntgenstrukturanalyse von **1** als Bromid sowie als Nitrat^{2,3} hat ergeben, daß der gesättigte Sechsring in einer Sesselformation mit bisäquatorialen Methylsubstituenten vorliegt. Inzwischen konnte diese Cyclisierungsreaktion zu einer allgemein gültigen Synthese von 1,4-oxa-, -thia- und -azaphosphorinaniumsalzen ausgebaut werden^{4,5}. Aus den weniger reaktiven Arsoniumsalzen ließen sich durch Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid die entsprechenden 1,4-Thiarsenaniumsalze in reiner Form vorläufig nicht isolieren. Im Gegensatz hierzu setzt sich Diallyldiphenylarsoniumbromid mit Methylamin in wäßriger Lösung in etwa 80-proz. Ausbeute zum erwarteten 1,2,6-Trimethyl-4,4-diphenyl-1,4-azarsenaniumsalz (**3**) um (Gl. (1)):

Ausgehend von quart. Salzen mit zwei Allylresten erhält man sowohl bei den Arsonium- als auch den Phosphoniumsalzen C-substituierte 1,4-Diheterocyclohexane. Theoretisch sollten die C-unsubstituierten Heterocyklen aus den entsprechenden

quart. Divinylsalzen zugänglich sein. Monomere Divinyl-phosphoniumsalze konnten durch Alkylierung von tert. Divinyl-phosphanen nicht isoliert werden^{5,6}. Es ist jedoch zu erwarten, daß sowohl die tert. Divinyl-arsane weniger nucleophil als auch die quart. Divinylarsoniumsalze für eine Michael-Addition weniger reaktiv als die entsprechenden Phosphor-Verbindungen sind. Dies ist auch der Fall. Divinyl-phenylarsan ließ sich mit Methyl- bzw. Benzylbromid in hoher Ausbeute zu den monomer quart. Salzen **4** bzw. **5** alkylieren. **5** setzt sich mit Methylamin in wäßr. Lösung nach 14 Tagen bei Raumtemperatur in 85-proz. Ausbeute zu 1-Methyl-4-benzyl-4-phenyl-1,4-azarsenaniumsalz (**6**) um (Gl. (2)):

Beim Vorliegen analoger konformativer Verhältnisse in **1**, **2** und **3** kann durch Vergleich mit **6** die Frage untersucht werden, ob die Konformation bzw. Konfiguration der 2,6-dimethylsubstituierten Verbindungen **1–3** (und mit einigen Einschränkungen bei den analogen Phosphorinaniumsalzen) hauptsächlich durch die Substituenten in 2,6-Stellung beeinflusst wird. Hierzu sollten die konformativen bzw. konfigurativen Verhältnisse dieser Verbindung ¹H- bzw. ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Nach der Röntgenstruktur-Analyse liegt **1** als einheitliches 1,3-*cis*-Isomeres vor^{2,3}. In den ¹H-NMR-Spektren von **1–3** erscheint für die Methylgruppen

jeweils ein einzelnes Dublett, das im Falle von **1** bis 80 °C unverändert bleibt. Dies spricht dafür, daß auch in Lösung sowohl **1** als auch **2** und **3** in Bezug auf die 2.6-Substituenten als einheitliche Isomere vorliegen. Die Konformation von **1** nach der Röntgenstruktur-Analyse entspricht der Newman-Projektion in Abb. 1.

Abb. 1. Newman-Projektion von **1** in fester Phase.

Die gauche-Position, die das Sauerstoffatom mit den freien Elektronenpaaren zum Arsoniumzentrum einnimmt (As–O-Abstand: 3,11 Å)³ begünstigt eine elektrostatische 1.4-Wechselwirkung. Beim Vorliegen der gleichen Konformation in Lösung sollte einestärke Lösungsmittelabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums zu beobachten sein. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrums von **1** mit zunehmender Protonierungsfähigkeit des Lösungsmittels.

Abb. 2. Lösungsmittelabhängigkeit des 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrums von **1**. A: in CDCl_3 ; B: in D_2O ; C: in DCl (20-proz. in D_2O); D: in CF_3COOH .

Eine analoge Abhängigkeit zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **2**, **3** und **6**. Zumindest in Chloroform sollte **1** die gleiche Konformation wie in fester Phase (Abb. 1) besitzen. Dies konnte aus den 90 MHz- ^1H -NMR-Parametern von **1** bestätigt werden. Nach P. T. FORREST läßt sich der Diederwinkel H_a, H_c (s. Abb. 1) bei starren Sesselsystemen aus der gauche-Kopplungskonstante ($J_{\text{H}_a\text{H}_c}$) unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten der Substituen-

ten am Äthanfragment bestimmen⁷. Das Signal für H_b ist zwar 1. Ordnung, die Signale für H_a und H_c , die sich z.T. überlagern, sind jedoch höherer Ordnung. Nach Simulation des 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrums der Ringprotonen von **1** in Chloroform konnten die Kopplungskonstanten ermittelt werden (Abb. 3).

Abb. 3. A: 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **3** (Ringprotonen); 1 Hz = 1 mm. B: Simuliertes Spektrum. $J_{\text{H}_a\text{H}_b}$: -13,5 Hz; $J_{\text{H}_a\text{H}_c}$: 1,3 Hz; $J_{\text{H}_b\text{H}_c}$: 11,2 Hz.

Aus der gefundenen gauche-Kopplungskonstante $J_{\text{H}_a\text{H}_c}$ von 1,3 Hz errechnet sich nach der Beziehung von P. T. FORREST für den Diederwinkel ein Wert von 65,4°. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit dem bei der Röntgenstrukturanalyse gefundenen Diederwinkel von annähernd 63°³. Demnach ist anzunehmen, daß **1**, **2** und **3** in aprot. Lösungsmitteln als Sesselsysteme vorliegen, deren Ringinversion bei Raumtemperatur zu langsam ist. Dies bedeutet, daß bei unterschiedlichen exocyclischen Substituenten am Arsen, wie z. B. in **2**, Isomere auftreten sollten. **2** stellt tatsächlich ein Isomeren-gemisch dar wie das ^{13}C -Spektrum zeigt. Eine Trennung eines der reinen Isomeren konnte vorläufig nicht erzielt werden (eine solche Trennung ist jedoch bei den 1.4-Heterophosphorinaniumsalzen⁵ gelungen).

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Salze **1–3** und **6** sind in Tab. I zusammengefaßt.

Wie aus Tab. I zu ersehen ist, erscheinen bei den Salzen **1–3**, deren Ringinversion bei Raumtemp. zu langsam ist, für axiale und äquatoriale Substituenten zwei verschiedene Signale. Im Gegensatz hierzu ist die Ringinversion in **6** zu schnell, daß für den Phenyl- bzw. Benzylrest lediglich ein Signal als Mittelwert beobachtet wird. Somit besitzt die elektrostatische 1.4-Wechselwirkung bei Raumtemperatur kaum einen Einfluß auf die Ringinversion.

Über die ^{13}C -NMR-Spektroskopie quart. Arsoniumsalze ist relativ wenig bekannt⁸. Vergleicht man die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Kohlen-

Tab. I. ^{13}C -chemische Verschiebung (in ppm auf TMS bezogen) der 1.4-Heteroarsenaniumsalze in CDCl_3 .

Salz	Y	R	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	1-ph	o-ph	m-ph	p-ph
1	O	ph	27,9	71,8	24,0	^a	119,5 123,7	131,6 133,0	130,5 130,9	133,7 133,8
2^b	O	CH ₃	28,0 28,0	71,4 71,4	23,6 23,6	12,4 9,5	121,0 123,5	132,1 132,1	129,9 130,0	133,2 133,2
3^c	N-CH ₃	ph	17,9	55,4	22,7	^a	120,5 124,2	131,5 132,1	131,1 131,1	134,2 134,4
6^d	N-CH ₃	ph-CH ₂	20,7	51,9	—	33,4	121,0	133,1	130,5	133,6

^a Bei R = Phenyl werden die Daten unter denen des axialen Phenylrestes angegeben.

^b Isomerengemisch. Die untere Zeile gilt für dasjenige Isomere mit axialer Methylgruppe am Arsen.

^c N-CH₃: 24,6 ppm.

^d Mittelwerte; N-CH₃: 46,4 ppm; C₆H₄-CH₂: C₁: 128,8; C₂: 130,5; C₃: 129,6; C₄: 128,8.

stoffatome C₁, C₄ und 1-ph in den Salzen 1–3 mit denen der entsprechenden Phosphorinaniumsalze⁵, so sind die ersten um 2–3 ppm zu tieferem Feld verschoben. Wie bei den N-Methyl-1.4-azaphosphorinaniumsalzen gezeigt werden konnte, sind die C₁-Atome in **3** und **6** durch einen γ -Effekt der N-Methylgruppe um 7–10 ppm abgeschirmt. Eine relativ hohe Abschirmung zeigt die N-Methylgruppe in **3** wie in den analogen 2.6-dimethylsubstituierten 1.4-Azaphosphorinaniumsalzen⁵. Im Vergleich zur chemischen Verschiebung der N-Methylgruppe in **6** beträgt diese Abschirmung über 20 ppm. Dies kann nur auf den Einfluß der 2.6-Dimethylsubstituenten, die γ -ständig zur N-Methylgruppe sind, zurückgeführt werden. Die Größenordnung der Abschirmung deutet darauf hin, daß die γ -Effekte der beiden äquatorialen Methylgruppen sich additiv auf die N-Methylgruppe auswirken.

Experimenteller Teil

Die 60 MHz- ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Bruker-HX-60 aufgenommen. Die 90 MHz- ^1H -NMR-Spektren, die ^1H -Entkopplungsexperimente sowie die Simulationsversuche wurden am Bruker-WH-90 gemessen bzw. vorgenommen. Zur Simulation des 90 MHz- ^1H -NMR-Spektrums von **3** diente ein ITR CAC-Programm der Firma Nicolet Instrument Corporation. Die 22,63 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Bruker-WH-90 aufgenommen und wurden Breitband entkoppelt. Bei allen NMR-Spektren diente TMS als innerer Standard.

Divinyl-phenylarsan: Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung von ca. 3 mol Vinylmagnesium-

chlorid in 1,2 l THF⁹ unter Rühren und Eiskühlen eine Lösung von 112 g (0,5 mol) Dichlor-phenylarsan in 200 ml THF langsam getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 2–3 h unter Rückfluß erhitzt. Es werden anschließend ca. 800 ml abdestilliert und durch Äther ersetzt. Nach Zersetzung mit 250–300 ml verd. Salzsäure, Abtrennung der organischen Phase und Trocknung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvak. zweimal destilliert. Ausbeute: 75,2 g (73% d.Th.); Sdp. 118–122 °C/20–25 Torr. Das Arsan wird in Form seiner Salze **6** und **7** identifiziert.

Benzyl-divinyl-phenylarsoniumbromid (5): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 29 g (0,17 mol) Benzylbromid in 150 ml absol. Acetonitril zum Sieden gebracht. Zur siedenden Lösung werden dann 21 g (0,1 mol) Divinyl-phenylarsan unter gutem Rühren innerhalb 2 h getropft. Anschließend wird weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird durch Zugabe von trock. Äther **7** ausgefällt, das aus Acetonitril/Äther umkristallisiert wird. Ausbeute: 33,7 g (85% d.Th.); Schmp. 118–119 °C (in wäßrigem Methanol kann **7** durch Zugabe von Perchlorsäure in das entsprechende Perchlorat, Schmp. 69–70 °C, umgewandelt werden).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{AsBr}$ (377,2)

Ber. C 54,14 H 4,81,

Gef. C 54,09 H 5,03.

60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 4,95 ppm, s (2 H); 5,9–7,4 ppm, m (6 H, vinyl) 7,0–7,9 ppm, m (10 H, arom.).

Divinyl-methyl-phenylarsoniumbromid (4): Dieses wird analog **7** hergestellt. Ausbeute: 58% d.Th.

Schmp. 88–91 °C (hygroskopisch); Perchlorat: Schmp. 122–123 °C (aus Chloroform/Äther).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AsClO}_4$ (320,6)

Ber. C 41,21 H 4,41,
Gef. C 40,88 H 4,35.

60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 2,75 ppm, s (3 H); 6,2–7,6 ppm, m (6 H, vinyl.) 7,4–7,9 ppm, m (5 H, aromat.).

1.2.6-Trimethyl-4.4-diphenyl-1.4-azarsenanium-perchlorat (3): 11,8 g (0,03 mol Diallyl-diphenylarsoniumbromid werden in ca. 100 ml Wasser gelöst, mit 0,04 mol Methylamin (in Form einer wäßrigen Lösung) versetzt und 2 Wochen im verschlossenen Gefäß bei 35 °C gerührt. Nach Abdampfen zur Trockene konnte der Rückstand nicht kristallin erhalten werden. Es wurde im wäßrigen Methanol aufgenommen und mit Perchlorsäure versetzt. Nach längerem Stehenlassen fällt 3 als N-Hydropерchlorat aus, das aus Äthanol/Äther umkristallisiert wird. Ausbeute: 13,2 g (81% d.Th.); Schmp. 190 °C Zers.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{AsCl}_2\text{NO}_8$ (542,2)

Ber. C 42,09 H 4,83 N 2,58,
Gef. C 42,07 H 4,76 N 2,51.

3 g (5,5 mmol) 3 N-hydropерchlorat werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit 6 mmol Natriumhydroxid in 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Der Rückstand der organischen Phase wird aus

Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 2,1 g (86% d.Th.); Schmp. 169 °C.

60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 1,38 ppm, d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,0$ Hz (6 H); 1,9–2,4 ppm, m (2 H); 2,6–3,2 ppm, m (2 H); 2,9–3,7 ppm, m (2 H); 2,25 ppm, s (N- CH_3); 7,3–8,2 ppm, m (10 H, aromat.).

1-Methyl-4-benzyl-4-phenyl-1.4-azarsenanium-bromid (6): 4 g (1 mmol) 5 werden in 50 ml Wasser gelöst, mit 2 mmol Methylamin (in Form einer wäßrigen Lösung) versetzt und 2 Wochen bei 35 °C gerührt. Anschließend dampft man zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand aus Methanol/Äther um. Ausbeute: 3,6 g (85% d.Th.); Schmp. 245–246 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{AsBrN}$ (408,0)

Ber. C 52,94 H 5,68 N 3,43,
Gef. C 52,93 H 5,73 N 3,49.

60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 2,2 bis 3,4 ppm, m (8 H, Ringprotonen); 4,87 ppm, s (2 H); 7,15–8,3 ppm, m (10 H, aromat.); 2,25 ppm, s (N- CH_3).

Herrn Dipl.-Chem. W. SCHMITT-SODY und Herrn E. WÜSTNER am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz möchte ich für die Entkopplungs- und Simulationsexperimente sowie für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren herzlich danken.

¹ L. HORNER und S. SAMAAN, *Phosphorus* **4**, 1 [1974].

² M. DRÄGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 79 [1975].

³ M. DRÄGER, *J. Organomet. Chem.* **94**, 383 [1975].

⁴ S. SAMAAN, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3927.

⁵ S. SAMAAN, *Chem. Ber.*, im Druck.

⁶ S. auch: J. SHUTT und S. TRIPPETT, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 2038.

⁷ P. T. FORREST, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2628 [1975].

⁸ P. FROYEN und D. G. MORRIS, *Acta Chem. Scand. (B)* **30**, 435 [1976].

⁹ H. E. RAMSDEN, *J. Org. Chem.* **22**, 1602 [1957].