

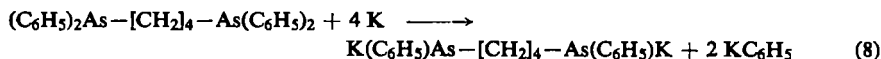




bei der Umsetzung von  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ <sup>3)</sup>,  $\text{NaPHC}_6\text{H}_5$ <sup>8)</sup> und  $(\text{CH}_3)_2\text{AsMgBr}$ <sup>9)</sup> mit  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Diese Beispiele unterstreichen die weitgehende Analogie der Alkali-Organoverbindungen des Arsens und des Phosphors zu den alkaliorganischen Verbindungen. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten des  $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>3)</sup> und des  $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  gegenüber  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  zeigt, daß der Diphenylarsidrest seine Elektronen leichter zur Verfügung stellt, also den stärker nucleophilen Rest repräsentiert, was infolge der stärkeren mesomeren Beanspruchung im Phosphidrest erklärt werden kann.

Bei der Umsetzung von I mit Methylenhalogeniden wurde ein komplizierter Reaktionsverlauf beobachtet, der in seinen Einzelheiten noch nicht aufgeklärt werden konnte. In allen Fällen wurden neben Tetraphenyldiarsin noch andere arsenhaltige Gemische erhalten. Die Bildung von Tetraphenyldiarsin läßt sich nach Gl. (5) und Gl. (6) mit einem Metall-Halogen-austausch erklären; daneben ist mit dem Auftreten von Methylen,  $:\text{CH}_2$ , zu rechnen, das als Carben vielfältige Reaktionen eingeht. Einzelheiten hierüber sollen später mitgeteilt werden.

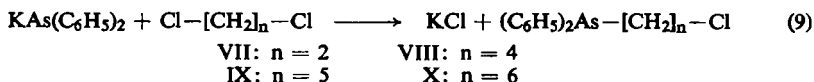
Aus ditert. Arsinen läßt sich mittels Kaliums in Dioxan je ein Phenylrest abspalten. Aus III wurde so entsprechend der Gleichung



nach Hydrolyse das Tetramethylen-bis-monophenylarsin als farbloses, destillierbares Öl erhalten. Die Alkaliverbindungen diskundärer Arsinen bieten zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten, über die später berichtet werden soll.

#### B. Umsetzung von $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $\alpha,\omega$ -Dihalogen-alkanen im Molverhältnis 1:1

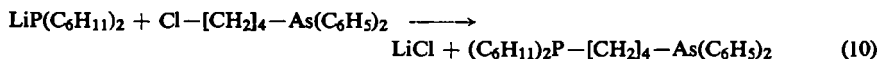
Im Gegensatz zu den vorstehenden Reaktionen wurde eine Dioxanlösung des  $\alpha,\omega$ -Dihalogen-alkans mit I im Molverhältnis 1:1 umgesetzt. Gemäß Gl. (9)



entstanden das [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-diphenylarsin (VII), das [ $\omega$ -Chlor-butyl]-diphenylarsin (VIII), das [ $\omega$ -Chlor-pentyl]-diphenylarsin (IX) und das [ $\omega$ -Chlor-hexyl]-diphenylarsin (X). VII–X wurden aus den Ansätzen durch Vak.-Destillation als farblose Öle isoliert. Als Destillationsrückstand verblieb hierbei immer eine geringe Menge an ditert. Arsinen (etwa 20%).

Erwartungsgemäß reagieren die  $\omega$ -Chlorarsine mit Schwefel und mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Bei dieser Reaktion wurden jedoch nur ölige Produkte erhalten, die nicht kristallisierten.

Das Chloratom der  $\omega$ -Chlorarsine ist nucleophilen Reaktionen zugänglich. Aus I und IX bzw. X wurde in glatter Reaktion IV bzw. V erhalten. Aus  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  und VIII in Dioxan entstand unter starker Erwärmung nach



das [ $\omega$ -Dicyclohexylphosphino-butyl]-diphenylarsin. Es reagierte mit Schwefelkohlenstoff unter Rotfärbung. Das Schwefelkohlenstoff-Addukt des [ $\omega$ -Dicyclohexylphosphino-butyl]-diphenylarsins ist im Gegensatz zu den Addukten tert.

<sup>8)</sup> K. ISSLEIB und D. JAKOB, Chem. Ber. 94, 107 [1961].

<sup>9)</sup> K. EISFELD, Dissertat. Univ. Jena 1956.

aliphatischer Phosphine in Äther löslich. Diese Umsetzungen bieten die Möglichkeit, verschiedene substituierte, komplexchemisch interessante Arsine darzustellen.

Bei der Umsetzung von I mit Dibromalkanen wurden keine  $\omega$ -Bromarsine erhalten. Neben ditert. Arsinen wurde die Bildung von Arsoniumsalzen beobachtet. Aus I und  $\alpha,\omega$ -Dibrom-pentan wurde das 1.1-Diphenyl-cyclopentamethylenarsonium-bromid isoliert. Danach ist anzunehmen, daß sich zunächst das  $\omega$ -Bromarsin gebildet hatte, das jedoch unter den gegebenen Bedingungen zum Arsoniumsalz weiterreagierte.

Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeiten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung von  $KAs(C_6H_5)_2$  und dessen weitere Umsetzung mit Dihalogenalkanen wird in einem Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Gaseinleitungs- bzw. -ableitungsrohr und Tropftrichter versehen ist, unter reinem Argon durchgeführt. Das verwendete Dioxan wird über Benzophenon-natrium und in Argonatmosphäre jeweils frisch destilliert.

*Kalium-diphenylarsid (I)*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben werden 36 g *Triphenylarsin*, 150 ccm Dioxan und 12 g *Kalium* zusammengegeben. Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß und kräftigem Rühren wird die rote Lösung noch heiß über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte abfiltriert. Nach einigen Stunden entsteht  $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan in gut ausgeprägten roten Kristallen, die aus wenig Dioxan umkristallisiert werden. Es löst sich sehr gut in Tetrahydrofuran, weniger gut in Dioxan und ist in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. Ausb. 35 g (67% d. Th.).

$C_{12}H_{10}AsK \cdot 2 C_4H_8O_2$  (444.4) Ber. As 16.85 K 8.80 Gef. As 17.20 K 9.01

*Ditert. Arsine*: Einer Dioxanlösung von I läßt man die berechnete Menge *Dihalogenalkan*, gelöst in etwas Dioxan, im Verlauf von 1 Stde. bei Raumtemperatur zutropfen. Anschließend erhitzt man die Lösung kurze Zeit und filtriert sie über eine G3-Fritte, die mit Kieselgur überschichtet ist. Nach Abdestillieren des Dioxans verbleibt das betreffende *ditert. Arsin* und kann aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden (Einzeldaten s. Tab.).

*Ditert. Arsinsulfide*: Die *ditert. Arsine* werden mit einem großen Überschuß an *Schwefel* bei 150° im Verlauf von 30 Min. umgesetzt. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen mit  $CS_2$  behandelt und das zurückbleibende *ditert. Arsinsulfid* abfiltriert und umkristallisiert (Einzeldaten s. Tab.).

$\omega$ -*Chlorarsine*: Einer Lösung des *Dichloralkans* in Dioxan läßt man bei Raumtemperatur im Verlauf 1 Stde. eine Dioxanlösung von I zutropfen. Vom ausgeschiedenen KCl wird über eine G3-Fritte, die mit Kieselgur überschichtet ist, abfiltriert und anschließend das Dioxan abdestilliert. Das  $\omega$ -*Chlorarsin* wird im Ölpumpenvak. destilliert (Einzeldaten s. Tab.).

*Tetramethylen-bis-monophenylarsin*: 9 g III werden in 100 ccm Dioxan gelöst und mit 3.5 g *Kalium* unter Rückfluß und kräftigem Rühren 2 Stdn. erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein rotes Öl ab, das beim Abkühlen kristallisiert. Die Suspension wird anschließend mit Wasser zersetzt, über eine G3-Fritte, die mit Kieselgur überschichtet ist, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Vak.-Destillation des Rückstands ergibt eine farblose Flüssigkeit. Sdp.<sub>3</sub> 190°. Ausb. 3.7 g (58% d. Th.).

$C_{16}H_{20}As_2$  (362.1) Ber. As 41.37 Gef. As 40.61

Einzeldaten über die Darstellung dritterter Arsine und  $\omega$ -Chlorarsine sowie deren Derivate

Verbindung	Ausgangssubstanzen		Derivate	Eigenschaften	Ausb. in g. (% d.Th.)	Analyseendaten	
	X-[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -X Menge in g	KAs(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Menge in g				Mol.-Gew.	Ber. Gef.
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As-[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>							
II: n = 3	III: n = 4	VI: n = 2					
IV: n = 5	V: n = 6						
II	Br-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -Br <sub>8</sub>	35	150	farbl. Nadeln aus Äthanol lösl. Benzol, Aceton, Äthanol, Petroläther unösl. Wasser	10,5 (54,3)	500,3	As 29,94 29,91
	IIa (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			farbl. Kristalle aus Toluol/Petroläther Schmp. 138-140° lösl. Aceton, Benzol schwer lösl. CS <sub>2</sub> , Petroläther, Methanol	1,8 (82)	564,4	As 26,54 25,81 S 11,36 10,74
	aus 2 g II und 3 g Schwefel in der Schmelze bei 150°						
III	Cl-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -Cl <sub>5</sub>	34	150	farbl. Nadeln aus Dioxan/Äthanol Schmp. 122-123° lösl. Benzol, Aceton, Dioxan schwer lösl. bzw. unösl. Petroläther, Methanol, Wasser	15 (77,3)	514,3	As 29,12 29,10
	IIIa (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			aus 2 g III und 3 g Schwefel analog IIa			
	IIIb (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			aus 1 g III und 0,62 g Br <sub>2</sub> in 20 ccm Benzol	2 (86)	578,4	As 26,02 26,02 S 11,08 11,30
IV	Br-[CH <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> -Br	35	150	bläugelbe Kristalle Schmp. 105° schwer lösl. Äther, Benzol Zers. dch. Wasser	1,3 (93)	833,9	Br 38,33 37,91
	IVa (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As-[CH <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> -As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			aus Benzol/Petroläther analog IIa	12 (56,2)	528,4	As 28,35 28,51
	aus 2 g IV und 3 g Schwefel						
	IVb (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> -As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			aus Benzol/Petroläther analog IIa	1,8 (80)	592,5	As 25,28 24,63 S 10,82 10,07

V	$\text{Cl}-[\text{CH}_2]_6-\text{Cl}$	35	150	Va $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-[\text{CH}_2]_6-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aus 2 g V und 3 g Schwefel analog IIa Vb $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-[\text{CH}_2]_6-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aus 2 g V und 1,2 g $\text{Br}_2$ in 30 ccm Benzol	farbl. Kristalle aus Dioxan Schmp. 117–118° Löslichkeit analog III Schmp. 209–211° aus Toluol Löslichkeit analog IIa nahezu farblose Kristalle Schmp. 138° Löslichkeit analog IIIb	15 (71) 2 (87) 2,5 (78)	542,4 606,5 862,0	As As Br	27,62 24,70 10,57 37,09	27,50 24,41 10,90 38,17
VI	$\text{Cl}-[\text{CH}_2]_4-\text{Cl}$	35	150	VIa $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-[\text{CH}_2]_4-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aus 2 g VI und 3 g Schwefel analog IIa VIb $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-[\text{CH}_2]_4-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aus 2 g VI und 1,3 g $\text{Br}_2$ in 20 ccm Benzol	farbl. Kristalle Schmp. 100° Löslichkeit analog III Schmp. 200° aus Toluol Löslichkeit analog IIIb Zers. ab 110°	11 (57,3) 2 (88,5) 1 (34)	486,3 550,4 806,0	As As Br	30,81 27,22 39,66	30,84 26,97 12,00 38,31
VII	$\text{Cl}-[\text{CH}_2]_8-\text{Cl}$	34	150		farbl. Flüssigkeit Sdp. <sub>4</sub> 178–182°	10 (44,8)	292,6	As Cl	25,60 12,12	26,18 11,73
VIII	$\text{Cl}-[\text{CH}_2]_{10}-\text{Cl}$	35	150	III aus 2 g VIII und I in 50 ccm Dioxan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-[\text{CH}_2]_{10}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aus 6 g VIII und 3,8 g LiP( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> in 70–80 ccm Dioxan	farbl. Flüssigkeit Sdp. <sub>4</sub> 198–200° Schmp. 122–123° farbl. Kristalle aus Äthanol Schmp. 49–51 reagiert mit $\text{CS}_2$ unter Rotfärbung	10 (40,5) 12 (72) 4 (44,5)	320,6 — 482,1	As Cl As	23,36 11,06 15,53	22,90 10,60 15,31
IX	$\text{Cl}-[\text{CH}_2]_{12}-\text{Cl}$	35	150		Flüssigkeit Sdp. <sub>3</sub> 200–202°	9,5 (35,7)	334,7	As Cl	22,38 10,59	22,13 11,14
X	$\text{Cl}-[\text{CH}_2]_{13}-\text{Cl}$	35	150		Flüssigkeit Sdp. <sub>6</sub> 224–226°	10 (36,4)	348,7	As Cl	21,48 10,05	22,10 9,82

 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-[\text{CH}_2]_n-\text{Cl}$ 

VII: n = 2 VIII: n = 4

IX: n = 5 X: n = 6

*Umsetzung von  $KAs(C_6H_5)_2$  mit 1.2-Dibrom-äthan:* Zu 31 g I, gelöst in 150 ccm Dioxan, läßt man unter Rühren eine Lösung von 6.8 g 1.2-Dibrom-äthan in 50 ccm Dioxan tropfen. Das im Verlauf der Umsetzung entstehende Gas wird in einem Gasometer aufgefangen. Ausb. 630 ccm Äthylen (73% d. Th.). Die Reaktionslösung wird über eine G 3-Fritte filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Zugabe von 80 ccm Äthanol kristallisiert  $(C_6H_5)_2As-As(C_6H_5)_2$  aus. Ausb. 11.5 g (71% d. Th.); Schmp. 128–129° aus (Dioxan/Äthanol).

$C_{24}H_{20}As_2$  (458.2) Ber. As 32.70 Gef. As 32.85

*1.1-Diphenyl-cyclopentamethylen-arsoniumbromid:* 18 g 1.5-Dibrom-pentan, gelöst in 150 ccm Dioxan, werden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 35 g I in 100 ccm Dioxan umgesetzt. Vom ausgeschiedenen KBr wird abfiltriert und das Dioxan abdestilliert. Das zurückbleibende Öl kristallisiert auf Zugabe von Äther. Schmp. 232–234° (aus Äthanol/Äther). Ausb. 7 g (39.2% d. Th.). Die Substanz ist in Äthanol und Wasser gut, in Äther und Dioxan schwer löslich.

$C_{17}H_{20}As]Br$  (379.1) Ber. As 19.76 Br 21.08 Gef. As 19.10 Br 21.42

---