

ALFRED TZSCHACH und GEORG PACHOLKE<sup>1)</sup>Arsen-organo-Verbindungen, III<sup>2)</sup>

## Zur Darstellung der diskundären Arsine



Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 18. September 1963)

Eine einfache Darstellung von Alkali-Arsenverbindungen des Typs  $\text{MeAsHC}_6\text{H}_5$  ( $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) wird beschrieben.  $\text{KAsHC}_6\text{H}_5$  reagiert mit Dihalogenalkanen  $\text{X}-[\text{CH}_2]_n-\text{X}$  ( $n > 2$ ) unter Bildung der entsprechenden diskundären Arsine  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HAS}-[\text{CH}_2]_n-\text{AsHC}_6\text{H}_5$ . Bei Verwendung von 1,2-Dihalogen-äthan und Methylchlorid entstehen infolge von Metall-Halogen-Austauschreaktionen einmal Äthylen, Arsenobenzol und Phenylarsin, zum anderen Arsenobenzol, Phenylarsin und Methyl-phenylarsin. Die diskundären Arsine liefern mit Methyljodid unter Abspaltung von  $\text{HJ}$  die Arsoniumsalze  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{As}^{\oplus}-[\text{CH}_2]_n-\text{As}^{\oplus}\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2] 2\text{J}^{\ominus}$  und durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd die Bis-arsinsäuren  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O})(\text{OH})-[\text{CH}_2]_n-\text{As}(\text{O})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ . Die beiden Wasserstoffatome der diskundären Arsine reagieren mit Phenyllithium, wobei die entsprechenden Dilithiumarside erhalten werden.

In Fortführung der Untersuchungen über das reaktive Verhalten der Alkaliarside gegenüber Dihalogenalkanen<sup>3)</sup> interessierte zur Synthese von diskundären Arsinen eine einfache Darstellung der Monoalkaliverbindungen primärer Arsine  $\text{MeAsHC}_6\text{H}_5$ , da bisher lediglich das Natriumderivat aus Phenylarsin und Natrium in flüssigem Ammoniak beschrieben wurde<sup>4)</sup>.

## A. Darstellung der Monoalkaliderivate des Phenylarsins

Im Rahmen von Arbeiten über As-H-Aciditäten primärer und sekundärer Arsine<sup>5)</sup>, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird, wurde für die erste Dissoziationsstufe des Phenylarsins ein  $\text{p}K_a$ -Wert von 22.2–22.3 und für die zweite Dissoziationsstufe ein solcher von etwa 36 gefunden. Auf Grund dieser Meßergebnisse sollte eine stufenweise Metallierung des Phenylarsins keine Schwierigkeiten bereiten.

Beim Erwärmen von Phenylarsin mit Kalium oder Natrium in Dioxan oder Tetrahydrofuran bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Kalium- bzw. Natrium-phenylarsid, sofern man ein Reaktionsverhältnis von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$ :Alkalimetall = 1:0.9 einhält. Aus den roten Dioxanlösungen kristallisieren in 90-proz. Ausbeute  $\text{KAsHC}_6\text{H}_5$  (I) als Didioxanat bzw.  $\text{NaAsHC}_6\text{H}_5 \cdot 2$  Dioxan in gelben Nadeln. I und  $\text{NaAsHC}_6\text{H}_5$

<sup>1)</sup> G. PACHOLKE, Teil der geplanten Dissertat.

<sup>2)</sup> II. Mittel.: A. TZSCHACH und W. LANGE, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>3)</sup> A. TZSCHACH und W. LANGE, Chem. Ber. **95**, 1360 [1962].

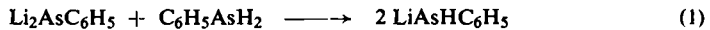
<sup>4)</sup> F. G. MANN und B. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4544.

<sup>5)</sup> R. KÜMMEL, Diplomarb. Univ. Halle 1963.

sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und färben sich bei Luftzutritt intensiv rot. Für Arbeiten im präparativen Maßstab ist es günstiger, I zu verwenden, da Phenylarsin mit Kalium rascher als mit Natrium reagiert.

Im Gegensatz zur Umsetzung in Tetrahydrofuran oder Dioxan verläuft die Reaktion in Benzol oder Petroläther äußerst träge. Aus Kalium und Phenylarsin entstand in Benzol erst nach 20 Std. und bei kräftigem Rühren braungelbes I, das frei von metallischem Kalium war.

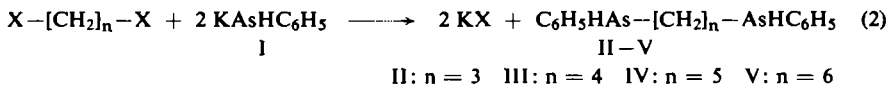
Schließlich wurde auch die Metallierung des Phenylarsins mit Phenyllithium in Äther untersucht. Die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 ergibt eine gelbe Lösung, aus der nach Zugabe von Dioxan gelbes  $\text{LiAsHC}_6\text{H}_5 \cdot 1$  Dioxan ausfällt. Bei einem Reaktionsverhältnis von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}:\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2 = 2:1$  wird dagegen gelbes, in Äther unlösliches  $\text{Li}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$  erhalten. Erwartungsgemäß reagiert  $\text{Li}_2\text{AsC}_6\text{H}_5$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$  in Äther entsprechend Gl. 1



in einer Austauschreaktion zum ätherlöslichen Lithium-phenylarsid.

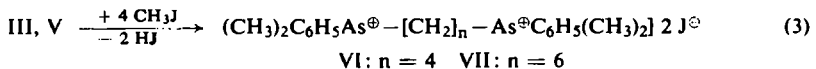
### B. Umsetzung von $\text{KAsHC}_6\text{H}_5$ mit $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen

Versetzt man bei Raumtemperatur eine Lösung oder Suspension von I in Tetrahydrofuran, Dioxan oder Benzol mit Dihalogenalkanen, so bilden sich unter Entfärbung der Lösung entsprechend Gl. 2



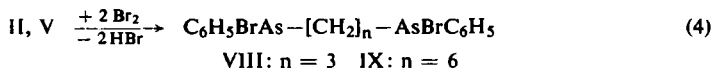
die disekundären Arsine (II–V) in 60–70-proz. Ausbeute als farblose, luftempfindliche und, mit Ausnahme von V, im Vakuum destillierbare Substanzen. Ein Überschub an Dihalogenalkan ist zu vermeiden, um Nebenreaktionen auszuschließen.

Zur Charakterisierung von II–V wurden beispielsweise III und V in Äthanol mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  umgesetzt. Unter Abspaltung von  $\text{HJ}$  entstanden hierbei nach Gl. 3



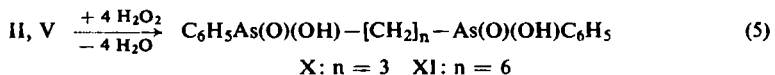
Arsoniumsalze ditertiärer Arsine (VI, VII) als gut kristallisierende Verbindungen.

Außerdem reagieren II und V mit  $\text{Br}_2$  unter Abspaltung von  $\text{HBr}$  nach Gl. 4



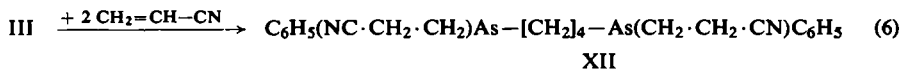
zu den Bis-bromarsinen VIII und IX. Sie sind blaßgelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche, stark haut- und schleimhautreizende Öle, die sich mit Phenylmagnesiumbromid zu den entsprechenden ditertiären Arsinen<sup>3)</sup> umsetzen.

Die Oxydation von II–V mit verdünntem  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Aceton führte zu Bis-arsinsäuren. Als Beispiel sei die Oxydation von II und V angeführt.



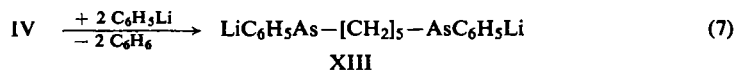
Nach Gl. 5 entstanden X und XI als farblose, in heißem Wasser und Äthanol gut lösliche Verbindungen. X und XI liefern mit salzsaurer  $ZrOCl_2$ - bzw.  $Th(NO_3)_4$ -Lösung farblose, voluminöse Fällungen.

Analog der Addition sekundärer Arsine an geeignete Olefine<sup>6)</sup> wurde die Umsetzung von diskundären Arsinen mit Acrylnitril näher untersucht. Bei mehrstündigem Erhitzen von III mit Acrylnitril entstand nach Gl. 6



Tetramethylen-1.4-bis-[( $\beta$ -cyan-äthyl)-phenylarsin] (XII) als verunreinigtes, nicht destillierbares Öl. Behandelt man XII mit äthanol. KOH, so entwickelt sich Ammoniak und nach der Aufarbeitung läßt sich Tetramethylen-1.4-bis-[( $\beta$ -carboxy-äthyl)-phenylarsin]  $C_6H_5(HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2)As-[CH_2]_4-As(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)C_6H_5$  als farbloses, viskoses Öl isolieren.

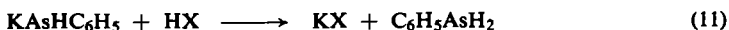
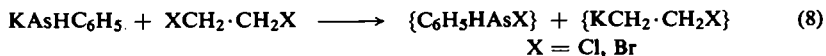
Mit Phenyllithium reagieren II–V in Äther unter Bildung der gelben Alkylen-bis-lithium-phenylarside, z. B.:



XIII ist ätherlöslich und läßt sich mit Dioxan als Didioxanat ausfällen. Über die Darstellung weiterer Lithiumderivate von II–V und über deren reaktives Verhalten, besonders gegenüber 1.2-Dibrom-äthan, wird in einer der nächsten Mitteilungen berichtet.

### C. Umsetzung von $KAsHC_6H_5$ mit 1.2-Dihalogen-äthan und Methylenechlorid

Die Wechselwirkung von I mit 1.2-Dichlor-äthan und 1.2-Dibrom-äthan führt nicht zu Äthylen-1.2-bis-monophenylarsin, sondern es erfolgt, wie im Falle des Kalium-diphenylarsids<sup>3)</sup> und verschiedener Alkaliorganophosphide<sup>7)</sup> schon häufig beobachtet, bevorzugt ein Metall-Halogen-Austausch, wobei neben Kaliumhalogenid Äthylen entsteht. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsansätze wurden als arsenhaltige Reaktionsprodukte Arsenobenzol und Phenylarsin isoliert. Danach ist folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich:



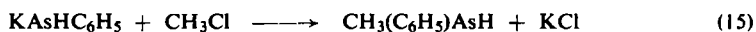
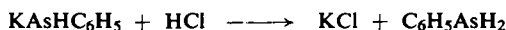
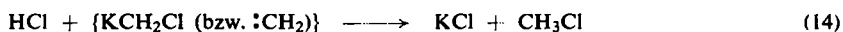
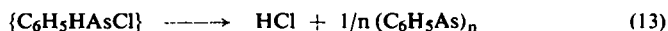
Das Zwischenprodukt  $C_6H_5HAsCl$  bzw.  $C_6H_5HAsBr$  ist demnach nur sehr kurzzeitig beständig, so daß kein  $C_6H_5HAs-AsHC_6H_5$  gebildet wird. Der entstehende Halogenwasserstoff reagiert mit I nach Gl. 11 unter Bildung von  $C_6H_5AsH_2$ . Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von I und  $KAs(C_6H_5)_2$  gegenüber 1.2-Dichlor-

<sup>6)</sup> F. G. MANN und A. J. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1957, 3336.

<sup>7)</sup> K. ISSLEIB und D. JACOB, Chem. Ber. 94, 107 [1961]; daselbst weitere Literaturzitate.

äthan, wobei im Falle von  $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  eine normale Kupplungsreaktion erfolgt<sup>3)</sup>, zeigt, daß der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HAs}$ -Rest stärker nucleophil ist, was infolge der stärkeren mesomeren Beanspruchung der Elektronenpaare im Diphenylarsidrest erklärt werden kann.

Ein Metall-Halogen-Austausch scheint auch bei der Umsetzung von I mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  stattzufinden. Als Reaktionsprodukte wurden  $\text{KCl}$ , Arsenobenzol, Methyl-phenylarsin und Phenylarsin isoliert. Diese Produkte lassen sich durch einen analogen Reaktionsverlauf wie bei der Wechselwirkung von  $\text{KPhC-C}_6\text{H}_{11}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>8)</sup> erklären.



Zur Identifizierung wurden Phenylarsin und Methyl-phenylarsin aus dem Reaktionsansatz abdestilliert und nach Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Aceton als Arsenobenzol und Methyl-phenylarsinsäure charakterisiert.

Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB danken wir für sein förderndes Interesse an diesen Arbeiten und für seine jederzeit gewährte freundliche Unterstützung.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>9)</sup>

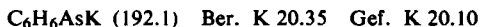
Das verwendete Phenylarsin wurde durch Reduktion von Benzolarsonsäure<sup>10)</sup> mit Zinkamalgam<sup>11)</sup> gewonnen.

##### Kalium-phenylarsid (I)

a) *Darstellung in Dioxan*: In einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit Rührer und Rückflußkühler, werden 16.5 g Phenylarsin, 3.2 g Kalium und 350 ccm Dioxan zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 1–2 Stdn. erhitzt, wobei eine klare Lösung resultiert. Nach dem Abkühlen kristallisiert  $\text{KAsHC}_6\text{H}_5 \cdot 2 \text{Dioxan}$  in gelben Nadeln aus. Es wird über eine G3-Fritte abfiltriert, mit 40 ccm Dioxan gewaschen und i. Ölpumpenvak. bei 50° getrocknet. Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz löst sich gut in THF, weniger gut in kaltem Dioxan und ist in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. Ausb. 27.0 g (90% d. Th.).



b) *Darstellung in Benzol*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben werden 18.0 g Phenylarsin, 70 ccm Benzol und 2.3 g Kalium 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der zunächst olivgrüne Niederschlag färbt sich im Verlaufe der Umsetzung braun. Er wird über eine G3-Fritte abfiltriert und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 11.0 g (98% d. Th.).



c) *Darstellung in Tetrahydrofuran*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben werden 40 g Phenylarsin mit 5 g Kalium in 100 ccm THF umgesetzt. Die Reaktion beginnt sofort unter Wasserstoffentwicklung und ist nach 1 Stde. beendet. Die rote Lösung enthält  $\text{KAsHC}_6\text{H}_5$ .

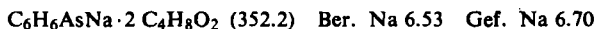
<sup>8)</sup> K. ISSLEIB und G. DÖLL, Chem. Ber. 94, 2664 [1961].

<sup>9)</sup> Zur Arbeitsmethode vgl. frühere Mitteil.

<sup>10)</sup> Org. Syntheses 15, 59 [1935].

<sup>11)</sup> C. S. PALMER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 44, 1356 [1922].

*Natrium-phenylarsid*: 5 g Phenylarsin, 0.7 g Natrium und 100 ccm Dioxan ergeben im Verlaufe von 3 Stdn. eine orangefarbene Lösung, aus der beim Abkühlen  $NaAsHC_6H_5 \cdot 2$  Dioxan auskristallisiert. Ausb. 8 g (75% d. Th.).



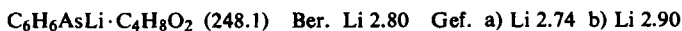
*Dilithium-phenylarsid*: 1.9 g  $C_6H_5AsH_2$  werden in 30 ccm Äther gelöst und langsam mit 32.4 ccm einer äther. Phenyllithiumlösung (1 ccm = 64 mg  $C_6H_5Li$ ) versetzt. Im Verlaufe der Umsetzung entsteht eine gelbe Fällung von  $Li_2AsC_6H_5$ , die abfiltriert, 2mal mit je 10 ccm Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Die Substanz ist in THF wenig und in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. Ausb. 1.9 g (93% d. Th.).



*Lithium-phenylarsid*

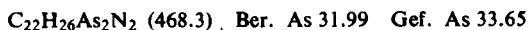
a) 2.9 g  $C_6H_5AsH_2$  werden in 30 ccm Äther gelöst und langsam 20.0 ccm einer äther. Phenyllithiumlösung (1 ccm = 64 mg  $C_6H_5Li$ ) hinzugegeben. Aus der gelben Lösung läßt sich durch Zusatz einiger ccm Dioxan  $LiAsHC_6H_5 \cdot 1$  Dioxan als blaßgelbe, luftempfindliche Substanz ausfällen. Es wird über eine G3-Fritte abfiltriert, mit 10 ccm Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.1 g (82% d. Th.).

b) 0.9 g  $Li_2AsC_6H_5$  werden in 40 ccm Äther suspendiert und mit 0.9 g  $C_6H_5AsH_2$  umgesetzt. Im Verlaufe einiger Min. resultiert eine klare Lösung von  $LiAsHC_6H_5$ , aus der sich mit Dioxan  $LiAsHC_6H_5 \cdot 1$  Dioxan fällen läßt. Ausb. 2.2 g (83% d. Th.).

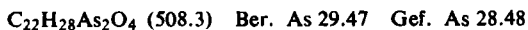


*Disekundäre Arsine (II–V)*: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wird eine Suspension von I in Dioxan unter Rühren mit der ber. Menge an Dihalogenalkanen, gelöst in Benzol, umgesetzt. Nach Reaktionsende wird die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, der farblose, gelartige Niederschlag über eine mit Kieselgur überschichtete G3-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird i. Ölpumpenvak. destilliert (Einzeldaten s. Tab.).

*Tetramethylen-1.4-bis-[(β-cyan-äthyl)-phenylarsin] (XII)*: 6.4 g III und 3.8 g Acrylnitril werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren überschüss. Acrylnitrils hinterbleibt eine viskose, in Cyclohexan lösliche, in Äthanol unlösliche Flüssigkeit. Die Substanz ließ sich weder durch Destillation noch durch Umkristallisieren reinigen. Ausb. 6.5 g (79% d. Th.).



*Tetramethylen-1.4-bis-[(β-carboxy-äthyl)-phenylarsin]*: 6.5 g XII werden mit 5 g KOH in 12.5 ccm Wasser/12.5 ccm Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich XII unter Ammoniakentwicklung langsam löst. Nach dem Abkühlen wird mit 30 ccm Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich Tetramethylen-1.4-bis-[(β-carboxy-äthyl)-phenylarsin] als farbloses, viskoses Öl ab. Zur Reinigung wird in verd. Natronlauge gelöst, mit Äther ausgeschüttelt und das Öl durch Ansäuern wieder ausgefällt. Die gereinigte Säure wird i. Ölpumpenvak. getrocknet. Farbloses, nicht destillierbares, viskoses Öl. Ausb. 4.4 g (63% d. Th.).



*Umsetzung von I mit Methylenchlorid*: 44.0 g  $KAsHC_6H_5 \cdot 2$  Dioxan werden in 100 ccm Dioxan suspendiert und mit 5.2 g  $CH_2Cl_2$  in 10 ccm Benzol umgesetzt. Die Reaktionslösung wird über eine G3-Fritte, die mit Kieselgur überschichtet ist, abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 50 ccm Benzol versetzt. Im Verlaufe einiger Stdn. kristal-

## Darstellung diskondärer Arsine sowie deren Derivate

Verbindung	Ausgangssubstanzen	Derivate	Eigenschaften	Ausb. in g. (% d. Th.)	Mol.-Gew.	Analyse (%)
II: n = 3 III: n = 4 IV: n = 5	X - [CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> - X (g)	(g)				As Br
II	Cl - [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> - Cl (13.2)	Cl - [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> - Cl (45.5)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. <sub>2</sub> 178 - 180° Farbl. nicht destillierbares Öl	27.0 (67) 3.0 (69)	348.1	Ber. 43.04 Gef. 42.50 Ber. — Gef. — 31.59 31.57
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BrAs - [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> - AsBrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (VIII); Aus 3.0 g II und 2.76 g Br <sub>2</sub> in 30 ccm Äther. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels Rückstand mit Benzol behandelt. VIII liefert mit C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgBr (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As - [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> - As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , Schmp. 69 - 70° C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> As(O)(OH) - [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> - As(O)(OH)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (X); Aus 1.5 g II in 30 ccm Aceton mit verd. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels Rückstand unkristallisiert	Farbl. Kristalle aus Äthanol/Aceton. Schmp. 179 - 180°, lösl. in Äthanol, heißem Wasser, unlösl. in Aceton, Äther	0.6 (34)	412.1	Ber. 36.35 Gef. 36.23
III	Cl - [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> - Cl (6.0)	(18.2)	Farbl. Flüssigkeit, Sdp. <sub>3</sub> 203°, Schmp. 57 - 59° (aus Petroläther)	10 (59)	362.2	Ber. 41.37 Gef. 40.81
IV	Cl - [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> - Cl (15.3)	(42.0)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> As <sup>⊕</sup> - [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> - As <sup>⊖</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ⊖ (VI); Erhitzen von 3.2 g III und 6.0 g CH <sub>3</sub> J in 25 ccm Äthanol	3.0 (50)	674.1	Ber. — Gef. — 37.65 37.53
V	Cl - [CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> - Cl (8.9)	(22.2)	LiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> As - [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> - AsC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li · 2 Dioxan (XIII); Aus 3.5 g IV und 33.0 ccm C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li (1 ccm = 47 mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li) und 50 ccm Äther. Anschließend mit 3 ccm Dioxan gefällt	26.0 (64) 4.0 (76)	376.2	Ber. 39.83 Gef. 39.10 Ber. 2.45 (Li) Gef. 2.45
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> As <sup>⊕</sup> - [CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> - As <sup>⊖</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ⊖ (VII); Analog VI aus 1.5 g V und 4.0 g CH <sub>3</sub> J C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BrAs - [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> - AsBrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (IX); Analog VIII aus 7.5 g V und 6.15 g Br <sub>2</sub> in 50 ccm Äther. 4.8 g IX liefern mit C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgBr in Äther (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> , Schmp. 117 - 119° C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> As(O)(OH) - [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> - As(O)(OH)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (XI); Analog X aus 4.0 g V	Farbl. Flüssigkeit, nicht destillierbar. Rückstand i. Ölumpensvak. im Ölbad auf 180° erhitzt Schmp. 209° (aus Äthanol) Bläugelbeses Öl, nicht destillierbar 3.5 (73)	20.0 (91) 0.9 (33) 8.0 (71) 3.5 (73)	390.2	Ber. 38.39 Gef. 36.86 Ber. — Gef. — 36.04 35.55 Ber. — Gef. — 29.17 28.80
		Analog X aus 4.0 g V	Farbl. Kristalle aus Äthanol/Aceton, Schmp. 167 - 168°. Löslichkeit analog X	1.5 (33)	454.2	Ber. 32.98 Gef. 32.92

lisieren 4.5 g (50% d. Th.) *Arsenobenzol* vom Schmp. 209–212°<sup>12)</sup> aus. Das Filtrat liefert bei der Destillation i. Vak. 6.5 g eines Gemisches aus  $C_6H_5AsH_2$  und  $CH_3(C_6H_5)AsH$  vom Sdp.<sub>15</sub> 68–72°. 1.5 g der Mischung werden in Aceton gelöst und mit verd.  $H_2O_2$  oxydiert, wobei sich *Arsenobenzol* abscheidet. Ausb. 0.4 g, Schmp. 209–211°<sup>12)</sup>. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl aus Aceton/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g  $CH_3(C_6H_5)AsO_2H$  vom Schmp. 176°<sup>13)</sup>.

*Umsetzung von I mit 1.2-Dibrom-äthan:* 31.3 g  $KAsHC_6H_5 \cdot 2$  Dioxan werden in 100 ccm THF gelöst und mit 8.0 g 1.2-Dibrom-äthan in 50 ccm THF umgesetzt. Das im Verlaufe der Umsetzung entstehende Gas wird in einem Gasometer aufgefangen. Ausb. 740 ccm Äthylen (78% d. Th.). Die Reaktionslösung wird über eine G3-Fritte filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Zugabe von 50 ccm Benzol kristallisiert *Arsenobenzol* aus. Ausb. 4.0 g (62% d. Th.), Schmp. 209–212°<sup>12)</sup>. Aus dem Filtrat lassen sich nach Abdestillieren des Lösungsmittels 3.8 g (59% d. Th.)  $C_6H_5AsH_2$  vom Sdp.<sub>14</sub> 57° gewinnen.

*Reaktion von I mit 1.2-Dichlor-äthan:* Analog der Umsetzung von I mit 1.2-Dibrom-äthan werden aus 29.0 g  $KAsHC_6H_5 \cdot 2$  Dioxan und 3.9 g 1.2-Dichlor-äthan in 100 ccm THF 600 ccm Äthylen (68% d. Th.), 4.5 g *Arsenobenzol* (75% d. Th.) und 3.0 g  $C_6H_5AsH_2$  (50% d. Th.) erhalten.

<sup>12)</sup> A. MICHAELIS und A. SCHÄFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1742 [1913].

<sup>13)</sup> W. STEINKOPF und G. SCHWEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2807 [1921].