

Herbert Schumann, Thea Östermann und Max Schmidt

Organozinn-arsine¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 27. Dezember 1965)

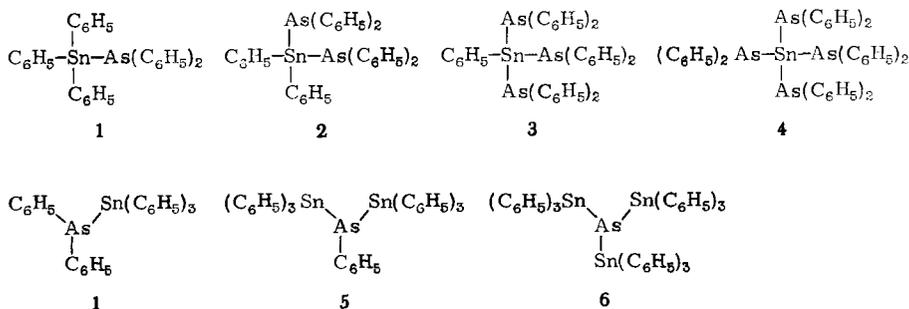
Phenylchlorarsine $(C_6H_5)_{3-n}AsCl_n$ bzw. $AsCl_3$ reagieren unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff mit Lithium-triphenylstannan in Tetrahydrofuran unter Bildung der Organozinn-arsine $(C_6H_5)_3Sn-As(C_6H_5)_2$, $\{(C_6H_5)_3Sn\}_2AsC_6H_5$ und $\{(C_6H_5)_3Sn\}_3As$. Die Umsetzung von Natrium-diphenylarsid mit Organozinnhalogeniden bzw. $SnCl_4$ in flüssigem Ammoniak liefert $(C_6H_5)_3Sn-As(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2Sn\{As(C_6H_5)_2\}_2$, $C_6H_5Sn\{As(C_6H_5)_2\}_3$ und $Sn\{As(C_6H_5)_2\}_4$. Die letzten Verbindungen werden leicht zu den entsprechenden Arsinsäureestern oxydiert, welche auch noch durch Umsetzung der Organozinnhalogenide mit Diphenylarsinsäure zugänglich sind.

Im Rahmen der Ausweitung unserer Kenntnisse auf dem Gebiet metallorganischer Verbindungen haben auch kovalente Verbindungen zwischen IV b- und V b-Elementen immer mehr Interesse gefunden. Neben den schon länger bearbeiteten Silicium-Stickstoff-Verbindungen²⁾ sind besonders die jüngsten Untersuchungen über Stoffklassen mit $Ge-N$ -³⁻⁵⁾, $Ge-P$ -⁶⁻⁸⁾, $Ge-As$ -⁹⁾, $Ge-Sb$ -⁹⁾, $Sn-N$ -¹⁰⁻¹²⁾, $Sn-P$ -¹³⁻¹⁵⁾, $Pb-N$ -¹⁶⁾, $Pb-P$ -¹⁷⁾, $Pb-As$ -⁹⁾ und $Pb-Sb$ -⁹⁾-Bindungen zu nennen. Die Natur der Bindung in diesen meist gegen Sauerstoff und Wasser recht empfindlichen Substanzen ist

- 1) Vorläufige Mitteil.: H. Schumann und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 344 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 316 (1964).
- 2) U. Wannagat in H. J. Emeleus und A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Band 6, S. 225, Academic Press, New York, London 1964.
- 3) F. Rijkens und G. J. M. van der Kerk, *Organogermanium Compounds*, Inst. f. Organic Chemistry T. N. O., Utrecht 1964.
- 4) J. Satgé, M. Lesbre und M. Baudet, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **259**, 4733 (1964).
- 5) I. Ruidisch, *Habilitationsschrift*, Univ. Marburg 1965.
- 6) F. Glockling und K. A. Hooton, *Proc. chem. Soc. [London]* **1963**, 146.
- 7) E. H. Brooks, F. Glockling und K. A. Hooton, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 4283.
- 8) H. Schumann und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 1049 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 1007 (1965).
- 9) H. Schumann und M. Schmidt, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* **1**, 1 (1965).
- 10) E. Wiberg und R. Rieger, *D.A.S.* 1.121.050 (1960), *C. A.* **56**, 14 328b (1962).
- 11) K. Jones und M. F. Lappert, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 1944.
- 12) M. J. Janssen, J. G. A. Luijten und G. I. M. van der Kerk, *J. organometallic Chem.* **1**, 286 (1964).
- 13) H. Schumann, H. Köpf und M. Schmidt, *J. organometallic Chem.* **2**, 159 (1964).
- 14) H. Schumann, H. Köpf und M. Schmidt, *Chem. Ber.* **97**, 2395 (1964).
- 15) I. G. M. Campell, G. W. A. Fowles und L. A. Nixon, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 1389.
- 16) O. J. Scherer und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **75**, 642 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 478 (1963).
- 17) H. Schumann, P. Schwabe und M. Schmidt, *J. organometallic Chem.* **1**, 366 (1964).

noch nicht geklärt. Wir haben es uns zum Ziel gesetzt, durch die Synthese und Untersuchung geeigneter Modell-Verbindungen einen Beitrag zu dieser offenen Frage zu leisten.

Aus der Chemie kovalenter Zinn-Arsen-Verbindungen war bei Beginn dieser Untersuchungen noch kein Vertreter bekannt¹⁸⁾. Wir beabsichtigten, die sich formal vom Tetraphenylzinn ableitende Verbindungsreihe 1–4 und die vom Triphenylarsin abgeleitete Reihe 1, 5 und 6 herzustellen.



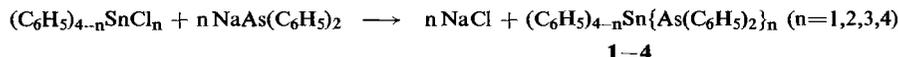
Darstellung

Triphenylzinnchlorid reagiert bei stöchiometrischer Zugabe zu einer Lösung von Natriumdiphenylarsid¹⁹⁾ in flüssigem Ammoniak augenblicklich unter Bildung von Triphenylzinn-diphenylarsin (1) (Schmp. 117–119°) und Natriumchlorid.



Das bei der Darstellung des Natriumdiphenylarsids aus Triphenylarsin und Natrium nebenher entstandene Phenylnatrium wurde vorher mit Ammoniumbromid zerstört^{18c)}.

Beim Einsatz von Diphenylzindichlorid, Phenylzinntrichlorid oder Zinntetrachlorid in diese Reaktion erhält man analog Diphenylzinn-bis-diphenylarsin (2) (Zers.-P. 80°), Phenylzinn-tris-diphenylarsin (3) (Zers.-P. 85°) und Zinn-tetrakis-diphenylarsin (4) (Schmp. 68–70°) als farblose, stark sauerstoffempfindliche Kristalle:

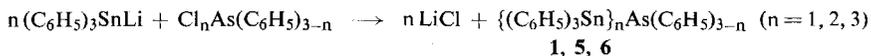


Die Ausbeuten, im allgemeinen zwischen 30 und 40% (bez. auf eingesetztes Triphenylarsin), hängen naturgemäß stark von der Menge des im ersten Schritt gebildeten Natriumdiphenylarsids und außerdem von der Sorgfalt beim Aufarbeiten dieser extrem sauerstoffempfindlichen Substanzen ab. So erhielten wir bei sehr schnellem Aufarbeiten unter katalytisch nachgereinigtem Stickstoff 80% kristallisiertes 3.

¹⁸⁾ Inzwischen sind zu diesem Thema folgende drei Publikationen erschienen: ^{18a)} K. Jones und M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. [London] 1964, 22. ^{18b)} K. Jones und M. F. Lappert, J. organometallic Chem. 3, 295 (1965). ^{18c)} I. G. M. Campell, G. W. A. Fowles und L. A. Nixon, J. chem. Soc. [London] 1964, 3026.

¹⁹⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1962, 1490.

Zur Darstellung der zweiten Verbindungsreihe eignet sich die Umsetzung von Lithium-triphenylstannan²⁰⁾ mit Phenylarsenchloriden bzw. Arsen(III)-chlorid in Tetrahydrofuran:



In Stickstoff-Atmosphäre bilden sich bei zweistündigem Rühren und Raumtemperatur glatt **1**, Bis-triphenylzinn-phenylarsin (**5**) (Schmp. 112–115°) und Tris-triphenylzinn-arsin (**6**) (Schmp. 212–216°). Um störende Nebenreaktionen ähnlich wie bei der Synthese homologer Phosphor-Verbindungen¹⁴⁾ auszuschalten, ist es unbedingt erforderlich, Lithium-triphenylstannan in die vorgelegte Lösung der Arsenchloride so langsam einzutropfen, daß kein Überschuß an der sehr reaktionsfähigen Zinn-Verbindung entsteht. Trotzdem isolierten wir nur 6.5% **6** neben viel Hexaphenyldistannan, Lithiumchlorid und braunem Arsen. Offenbar tritt als Konkurrenzreaktion eine Kondensation des Lithium-triphenylstannans in Gegenwart von Arsen(III)-chlorid, wahrscheinlich nach vorhergehender Ummetallierung, zu Hexaphenyldistannan, Lithiumchlorid und Arsen ein:



Diese Kondensationsreaktion tritt bei der Umsetzung des Lithium-triphenylstannans mit Phenyldichlorarsin schon stärker in den Hintergrund: Unter gleichen Reaktionsbedingungen lassen sich 45% **5** gewinnen. Bei der Synthese von **1** auf diesem Wege (fast 80% Ausb.) fällt schließlich überhaupt kein Hexaphenyldistannan mehr an.

Eigenschaften

Organozinn-arsine sind farblose, kristalline Substanzen, die sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Tetrahydrofuran gut und, wie aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ersichtlich, monomer lösen. Aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, besonders Pentan, können sie unter striktem Sauerstoffausschluß umkristallisiert werden. Bis auf **2** und **3**, die sich zwischen 80 und 90° unter Braunfärbung zersetzen, besitzen alle diese Modellsubstanzen definierte Schmelzpunkte.

Die *Analyse*, die besonders bei der Zinn- und Arsen-Bestimmung Schwierigkeiten bereitet, konnte später mit Hilfe der *Röntgenfluoreszenz*, ähnlich wie bei den homologen Phosphor-Verbindungen²¹⁾, mit befriedigenden Analysenwerten durchgeführt werden. In benzolischer Lösung gelingt die quantitative Erfassung von Zinn und Arsen nebeneinander. Auf die anschließend besprochenen Organozinn-arsinate konnte diese Methode nicht angewandt werden, so daß in diesen Verbindungen Zinn und Arsen nicht analysiert werden konnte.

Sauerstoffreies Wasser vermag Organozinn-arsine, vermutlich wegen der Unbenetzbarkeit, nicht anzugreifen. Dagegen sind alle diese Verbindungen mehr oder weniger oxydationsempfindlich. Das Ausmaß dieser Empfindlichkeit wird wohl im wesentlichen von der Abschirmung des freien Elektronenpaares an den Arsen-Atomen bestimmt. So sind das hochsymmetrische **6** und das nahezu ebenso gut abgeschirmte **5** wochenlang an der Luft haltbar, während alle anderen Verbindungen augenblicklich zumindest oberflächlich oxydiert werden.

²⁰⁾ H. Schumann, K. F. Thom und M. Schmidt, J. organometallic Chem. **1**, 167 (1963).

²¹⁾ C. Mahr und G. Storck, unveröffentlicht.

Die erstmals dargestellten Organometall-arsinate sind farblose, kristalline Festkörper, die sich in keinem organischen Lösungsmittel ohne Zersetzung lösen. Aus diesem Grunde kann auch keine Angabe über die Molekülgröße gemacht werden. *Campbell et. al.*^{18c)} geben für die benzollöslichen Alkylderivate eine dimere Struktur an. Sie vermuten eine Koordination des am freien Elektronenpaar des Arsens gebundenen Sauerstoffs zu den Zinn-Atomen eines benachbarten Moleküls unter Ausbildung eines Zinn-Sauerstoff-Arsen-Sechsringes.

Über die *Infrarotspektren* der neuen Verbindungen und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen bezüglich der Natur der Zinn-Arsen-Bindung soll zusammenfassend später berichtet werden.

Den Herren Prof. Dr. C. Mahr und Dr. G. Storck vom Chemischen Institut der Universität Marburg sind wir für die Bestimmung der Zinn- und Arsen-Werte zu großem Dank verpflichtet. Die Untersuchungen wurden finanziell vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie durch kostenlose Überlassung von Triphenylzinnchlorid von der *Farbwerke Hoechst AG, Werk Gendorf*, unterstützt.

Beschreibung der Versuche

1. *Darstellung der Organozinn-arsine 1–4 (Tab. 1):* Triphenylarsin wird in einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Magnetrührer unter nachgereinigtem Stickstoff in flüssigem Ammoniak aufgeschlämmt. Dazu gibt man in kleinen Portionen Natrium, bis eine tiefbraune Lösung entsteht. Nach der Zugabe äquimolarer Mengen Ammoniumbromid färbt sich diese Lösung rot. Dabei wird das primär entstandene Phenylnatrium zerstört. Zu dieser Lösung von *Natriumdiphenylarsid* gibt man nun portionsweise unter Rühren die angegebenen Mengen an *Organozinnchloriden* bzw. tropft langsam *Zinntetrachlorid* ein. Nach 2stdg. Rühren wird das Ammoniak abdestilliert, der Rückstand unter peinlichstem Sauerstoffausschluß in Benzol aufgenommen, nach möglichst schneller Filtration unter Stickstoff durch eine G3-Umkehrfritte das Benzol abdestilliert, der meist ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und zur Kristallisation angerieben. In einer Umkehrfritte wird vom Pentan abgesaugt und noch mehrmals mit dem gleichen Lösungsmittel kalt nachgewaschen.

Tab. 1. Darstellung und Analysen der Organozinn-arsine 1–4

Triphenylarsin g (mMol) Natrium g (mg-Atom)	NH ₄ Br g (mMol)	Organozinn- Verbindung g (mMol)	Ausb. g (%) Schmp.	Summen- formel	Mol.-Gew.	Analyse			
						C	H	As	Sn
6 (20) 0.9 (40)	2 (20)	(C ₆ H ₅) ₃ SnCl 7.7 (20)	4.8 (42) 117–119°	C ₃₀ H ₂₅ AsSn (1)	579.1 562.0*)	Ber. 62.22 Gef. 62.78	4.35 4.64	12.92 12.8	20.51 20.4
6 (20) 0.9 (40)	2 (20)	(C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂ 3.4 (10)	2.4 (33) 80° (Zers.)	C ₃₆ H ₃₀ As ₂ Sn (2)	731.2 710.0*)	Ber. 59.14 Gef. 59.80	4.14 4.24	20.49 20.1	16.23 15.8
4 (13.5) 0.6 (27)	1.3 (13.5)	C ₆ H ₅ SnCl ₃ 1.5 (4.5)	3.2 (80) 85° (Zers.)	C ₄₂ H ₃₅ As ₃ Sn (3)	883.2 915*)	Ber. 57.12 Gef. 57.41	4.09 4.30	25.45 25.8	13.44 13.90
24 (80) 3.6 (160)	8 (80)	SnCl ₄ 5.2 (20)	7.6 (37) 68–70°	C ₄₈ H ₄₀ As ₄ Sn (4)	1035.2 1004*)	Ber. 55.69 Gef. 56.70	3.90 3.70	28.94 28.3	11.47 11.8

*) Kryoskop. in Benzol.

2. *Darstellung der Organozinn-arsine 1, 5 und 6 (Tab. 2):* In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Hahn wird die Arsen-Verbindung in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Man leitet nachgereinigten Stickstoff durch die Lösung und tropft langsam unter magnetischem Rühren die angegebene Menge *Lithium-triphenylstannan*-Lösung zu. (*Lithium-triphenylstannan* stellten wir aus Triphenylzinnchlorid und Lithium in Tetrahydrofuran dar¹²⁾). Diese Lö-

sungen wurden zur Gehaltsbestimmung nach der Hydrolyse mit *n*/10 HCl gegen Methylrot titriert.) Unter geringer Selbsterwärmung und teilweisem Ausfallen von braunem Arsen tritt spontan Reaktion ein. Um gebildetes Lithiumchlorid, Hexaphenyldistannan und Arsen zu entfernen, wird nach 3 stdg. Rühren das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und durch trockenes, stickstoffgesättigtes Benzol ersetzt. Die *Organozinn-arsine* lösen sich und werden durch eine G3-Umkehrfritte von ungelösten Rückständen abgesaugt. Aus den gelblichen Lösungen wird das Benzol i. Hochvak. abgezogen und das resultierende gelbliche Öl bis zur Bildung farbloser Kristalle angerieben, die in der Umkehrfritte abgesaugt und mehrmals mit getrocknetem Pentan nachgewaschen werden.

Tab. 2. Darstellung und Analysen der Organozinn-arsine 1, 5 und 6

(C ₆ H ₅) ₃ SnLi mMol (in ccm THF)	Arsen- halogenid g (mMol)	Ausb. g (%) Schmp.	Summen- formel	Mol.-Gew.	Analyse			
					C	H	As	Sn
15.2 (29)	(C ₆ H ₅) ₂ AsCl 4.0 (15.2)	7.0 (81) 117–119°	(1)					
31.3 (54)	C ₆ H ₅ AsCl ₂ 3.5 (15.6)	6.0 (45) 112–115°	C ₄₂ H ₃₅ AsSn ₂ (5)	852.1 815*)	Ber. 59.21 Gef. 59.04	4.14 4.06	8.79 8.7	27.86 26.4
50 (43)	AsCl ₃ 3.2 (17)	1.2 (6.5) 212–216°	C ₅₄ H ₄₅ AsSn ₃ (6)	1125.0 1082*)	Ber. 57.66 Gef. 57.82	4.03 4.09	6.66 6.8	31.65 32.0

*) Kryoskop. in Benzol.

3. *Oxydation der Organozinn-arsine 1, 2 und 3 zu den Organozinn-arsinaten 7, 8 und 9*: 0.5 g *Organozinn-arsin* in 10 ccm Benzol werden zu einer Mischung aus 20 ccm Äthanol und 10 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxid* gegeben. Es tritt augenblicklich heftige Reaktion unter Ausfallen eines farblosen Niederschlages ein, der abgesaugt und wiederholt mit Äthanol gewaschen wird. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen sind in Tab. 3 angegeben. Mol.-Gewichte konnten wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen nicht bestimmt werden.

Tab. 3. Aus den Organozinn-arsinen 1–3 gewonnene Organozinn-arsinate 7–9

Organozinn-arsinat (Mol.-Gew.)	Ausb. g (%)	Schmp.	Analysen	
			C	H
C ₃₀ H ₂₅ AsO ₂ Sn (7) (611.1)	0.4 (80)	323°	Ber. 58.96 Gef. 59.18	4.12 4.02
C ₃₆ H ₃₀ As ₂ O ₄ Sn (8) (795.2)	0.4 (80)	330°	Ber. 54.38 Gef. 54.04	3.80 3.48
C ₄₂ H ₃₅ As ₃ O ₆ Sn (9) (979.2)	0.35 (70)	180° (Zers.)	Ber. 51.52 Gef. 51.90	3.60 3.87

4. *Umsetzung der Organozinnhalogenide mit Diphenylarsinsäure*: Die in Tab. 4 angegebenen Mengen *Organozinnhalogenid* werden mit *Diphenylarsinsäure* und äquimolaren Mengen *Triäthylamin* in 100 ccm Benzol 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und Äthanol vom ausgeschiedenen *Triäthylammoniumchlorid* und nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien befreit.

Tab. 4. Organozinn-arsinate 7–9 aus Organozinnhalogeniden und Diphenylarsinsäure

Organozinnhalogenid g (mMol)	Diphenyl- arsinsäure g (mMol)	Triäthyl- amin g (mMol)	Organozinn- arsinat	Ausb. g (%)	Schmp.
(C ₆ H ₅) ₃ SnCl 0.8 (2)	0.5 (2)	0.2 (2)	7	1.2 (98)	323–324°
(C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂ 0.7 (2)	1.0 (4)	0.4 (4)	8	1.2 (68)	330°
C ₆ H ₅ SnCl ₃ 0.36 (1.2)	0.9 (3.6)	0.4 (4)	9	1.0 (85)	178–180° (Zers.)

[583/65]