

Jochen Ellermann und Karlheinz Dorn

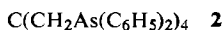
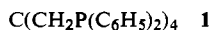
## Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan, ein neues tetratertiäres Arsin<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

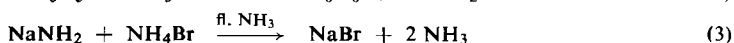
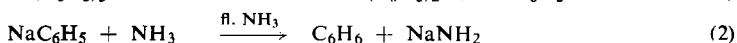
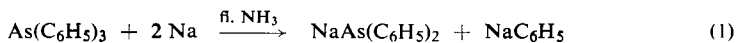
(Eingegangen am 21. Oktober 1966)

Pentaerythrit-tetrabromid reagiert mit Natriumdiphenylarsenid in flüssigem Ammoniak zu Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan,  $C(CH_2As(C_6H_5)_2)_4$ . Die Struktur wird an Hand des IR-Spektrums diskutiert.

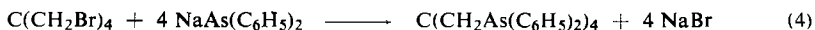
Das kürzlich von uns dargestellte vierzählige Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan<sup>2)</sup> (1), reagiert, wie zahlreiche Untersuchungen<sup>1,3–5)</sup> gezeigt haben, bevorzugt als *zweimal zweizähliger* Reaktionspartner und ist daher als Ausgangsverbindung für die Synthese metall-<sup>1,3–5)</sup> und nichtmetallhaltiger<sup>5)</sup> Spiroheterocyclen besonders geeignet. Aus diesem Grunde erschien uns die Darstellung des zu 1 homologen Arsenderivates Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan (2) von besonderem Interesse.



Zur Darstellung von 2 wird zunächst Triphenylarsin mit Natrium in flüssigem Ammoniak gemäß Gl. (1) zu Natriumdiphenylarsenid und Phenylnatrium umgesetzt. Das Phenylnatrium unterliegt in flüssigem Ammoniak weitgehend der Ammonolyse<sup>6)</sup> und bildet dabei Benzol und Natriumamid (Gl. (2)). Durch Zusatz von Ammoniumbromid wird das Natriumamid zersetzt (Gl. (3)).



Das so von reaktionsfähigen Nebenprodukten befreite, orangerote, in flüssigem Ammoniak teilweise lösliche Natriumdiphenylarsenid wird anschließend mit in Tetrahydrofuran (THF) gelöstem Pentaerythrit-tetrabromid<sup>7)</sup> im Molverhältnis 4 : 1 umgesetzt (Gl. (4)).



<sup>1)</sup> 5. Mitteil. zur Synthese von Spiroheterocyclen. — 4. Mitteil.: J. Ellermann und K. Dorn, Angew. Chem. 78, 547 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 516 (1966).

<sup>2)</sup> J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

<sup>3)</sup> J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. 20b, 920 (1965).

<sup>4)</sup> J. Ellermann und K. Dorn, J. organometal. Chem. 6, 157 (1966).

<sup>5)</sup> J. Ellermann, W. Gruber, F. Poersch und D. Schirmacher, unveröffentlichte Arbeiten.

<sup>6)</sup> C. B. Wooster und N. W. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 52, 688 (1930).

<sup>7)</sup> H. B. Schurink, W. H. Carothers und W. L. McEwen, Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 476 (1948).

Totalanalyse,  $^1\text{H}$ -Protonenresonanzmessung ( $^1\text{H}_{\text{aliph.}} : ^1\text{H}_{\text{arom.}} = 1:5$ ) und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die Formel **2**, Umsetzungen<sup>8)</sup> die auf Grund des tetraedrischen Neopentangerüsts zu erwartende Wirkungsweise als zweimal zweizähliger Reaktionspartner.

Die IR-Banden von **2** im Bereich von 4000–250/cm sind mit den Zuordnungen in den Tabellen 1–3 zusammengestellt.

Zahlreiche Schwingungen der mit Arsen monosubstituierten Phenylgruppen ( $\gamma_{1-5}\text{CH}$ ,  $\nu_{1-6}\text{CC}$ ,  $\delta_{1-5}\text{CH}$ ,  $\gamma_{1-5}\text{CH}$ ,  $\gamma_{1,2}\text{R}$  und  $\delta\text{R}$ ) koppeln nicht mit dem Arsen-substituenten. Als *substituentenunabhängige* Schwingungen treten sie daher lagekonstant in allen monosubstituierten Benzolderivaten auf und können so leicht erkannt und ausgesondert werden (Tab. 1). Zuordnung und Bezeichnung beziehen sich auf grundlegende Arbeiten von *Wiffen*<sup>9)</sup>, *Goubeau et al.*<sup>10,11)</sup> und *Becher et al.*<sup>12)</sup> sowie auf eigene Untersuchungen<sup>2,4)</sup>.

Tab. 1. Substituentenunabhängige Schwingungen der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$ -Gruppierung von  $\text{C}(\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_4$  und deren Kombinationsschwingungen in  $\text{cm}^{-1}$  (Aufnahmen von 4000 bis 600/cm fest in KBr, von 700–200/cm in Nujol suspendiert)

Valenzschwingung		Deformationsschwingung		Kombinationsschwingung	
$\nu_5$	3075 mSch	$\delta_5$	1308 m	$\gamma_5\text{CH} + \gamma_4\text{CH}$	1969 Sch 1953 s–m
$\nu_4$	3065 st	$\delta_4$	1180 s–m	$\gamma_4\text{CH} + \gamma_3\text{CH}$	1900 Sch 1885 s–m 1873 s–m
$\nu_3$	CH 3017 m	$\delta_3$	CH 1160 s–m		
$\nu_2$	3003 m	$\delta_2$	1066 m	$\gamma_4\text{CH} + \gamma_2\text{CH}$	1829 Sch 1813 m
$\nu_1$	2990 mSch	$\delta_1$	1026 m–st 1024 Sch		
$\nu_6$	1578 m	$\gamma_5$	988 s	$\gamma_3\text{CH} + \gamma_2\text{CH}$	1775 ss 1765 ss 1755 ss
$\nu_5$	1575 mSch	$\gamma_4$	überlagert v. $\nu\text{CC}_4$	$\gamma_3\text{CH} + \gamma_1\text{CH}$	1657 s–m 1640 Sch
$\nu_4$	CC 1483 m–st 1473 Sch	$\gamma_3$	CH 912 Sch 908 s	$\nu_1\text{CC} + \delta\text{R}$	1618 ss
$\nu_3$	1435 Sch 1433 sst	$\gamma_2$	842 s–m	$\gamma_2\text{CH} + \gamma_2\text{R}$	1545 s
$\nu_2$	1329 m	$\gamma_1$	748 sst 733 sst	$\gamma_5\text{CH} + \gamma_1\text{R}$	1385 s
$\nu_1^*)$	999 m–st	$\gamma_2$	698 sst	$\delta_2\text{CH} - \gamma_1\text{R}$	667 s
		$\delta$	618 s		
		$\gamma_1$	403 s		
			389 s–m		

\*) (Ring-Pulsat.)

Abkürzungen für die Intensitäten: s = schwach, ss = sehr schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, b = breit. Abkürzungen für die Schwingungsarten:  $\nu$  = Valenzschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung (in-plane),  $\gamma$  = Deformationsschwingung (out-of-plane), R = Ringdeformationsschwingung.

8) Über die Darstellung spiroheterocyclischer Verbindungen mittels Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan wird an anderer Stelle berichtet.

9) D. H. Wiffen, J. chem. Soc. [London] 1956, 1350.

10) J. Goubeau und D. Langhardt, Z. anorg. allg. Chem. 338, 163 (1965), und die dort zit. Lit.

11) J. Goubeau und G. Wenzel, Z. physik. Chem. NF 45, 31 (1965).

12) H. T. Baechle und H. J. Becher, Spectrochim. Acta [London] 21, 579 (1965).

Die *substituentenabhängigen* Schwingungen ( $\nu_{1-3}\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\gamma\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\delta\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) stellen Valenz- und Deformationsschwingungen der  $\text{As}-\text{C}_{\text{Aryl}}$ -Bindung, z. T. gekoppelt mit aromatischen Ringschwingungen, dar. Ihre Lagen können, da massenmäßig  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{As}$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Br}$  vergleichbar ist, aus dem schon seit einiger Zeit zweifelsfrei zugeordneten Schwingungsspektrum des Brombenzols<sup>9)</sup> abgeschätzt werden (Tab. 2). Wie an den zum Vergleich mit aufgenommenen entsprechenden Absorptionen des Triphenylarsins<sup>13)</sup> ebenfalls ersichtlich, zeigen diese substituentenabhängigen Schwingungen bei der Bindung zweier oder mehrerer Phenylgruppen

Tab. 2. Substituentenabhängige Schwingungen der mit X substituierten (X = Br, As) Phenylgruppen

$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>9)</sup>	$\text{C}_{2v}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{C}_{3v}$	$\text{cm}^{-1}$	$-\text{CH}_2-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_s$	$\text{cm}^{-1}$
$\nu_1\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}_1$	1070	$\nu_1\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}_1$	1069 m E 1076 m-st	$\nu_1(\text{s})-\text{CH}_2-\text{As}$ $\nu_1(\text{as})\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\nu_1(\text{s})\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}'$ $\text{A}''$ $\text{A}'$	1100 s 1080 m-st 1073 m
$\nu_2\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}_1$	669	$\nu_2\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}_1$	669 s-m E 692 sst	$\nu_2(\text{s})-\text{CH}_2-\text{As}$ $\nu_2(\text{as})\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\nu_2(\text{s})\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}'$ $\text{A}''$ $\text{A}'$	*) 692 stSch 670 m
$\nu_3\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}_1$	314	$\nu_3\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}_1$	283 s E 317 m-st	$\nu_3(\text{s})-\text{CH}_2-\text{As}$ $\nu_3(\text{as})\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\nu_3(\text{s})\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}'$ $\text{A}''$ $\text{A}'$	336 s-m 314 m 296 m
$\gamma\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5$		458	$\gamma\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}_1$	456 sSch E 472 st	$\gamma_{\text{s}}-\text{CH}_2-\text{As}$ $\gamma_{\text{as}}\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\gamma_{\text{s}}\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}'$ $\text{A}''$ $\text{A}'$	498 sSch 487 st 458 m-st
$\delta\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5$		254 (Ra)	$\delta\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}_1$	257 s E 230 s-m	$\delta_{\text{s}}-\text{CH}_2-\text{As}$ $\delta_{\text{as}}\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\delta_{\text{s}}\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{A}'$ $\text{A}''$ $\text{A}'$	286 s 270 s 257 s

Abkürzungen wie in Tab. 1; Ra -- Raman.

\*) Überdeckt von  $\gamma_2\text{R}$ .

an ein Arsen im wesentlichen keine zusätzlichen massenabhängigen Verschiebungen nach längeren Wellen. Es werden lediglich die auf Grund der Symmetrieverhältnisse zu erwartenden Frequenzaufspaltungen beobachtet. Nach der Methode der lokalen Symmetrie<sup>14)</sup> sollte sich das IR-Spektrum von **2** aus den Schwingungen der  $-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe und des Neopentangerüsts ( $\text{C}(\text{CH}_2)_4$ ) zusammensetzen. Aus den Intensitätsverhältnissen und Frequenzaufspaltungen der substituentenabhängigen Schwingungen des Triphenylarsins,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , kann für dieses eine pyramidale Anordnung mit noch weitgehender  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie angenommen werden. Beim Übergang zu einer pyramidalen  $-\text{CH}_2-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Anordnung ist eine Symmetrierniedrigung nach  $\text{C}_s$  mit Aufspaltung der E-Schwingungen zu erwarten. Tatsächlich werden für die an das Neopentangerüst gebundenen  $-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen derartige Frequenzaufspaltungen beobachtet (Tab. 2). Einschränkend muß jedoch erwähnt werden, daß bisher nur Aufnahmen in Nujolsuspensionen möglich waren, so daß Aufspaltungen durch Effekte im kristallinen Zustand nicht ganz auszuschließen sind. Allerdings sollten dann die gefundenen Intensitätsverhältnisse nicht in so guter Weise den spektralen Erwartungen entsprechen. Für die Zuordnung wurde davon ausgegangen, daß die

<sup>13)</sup> G. B. Deacon und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1965, 6107, und die dort zit. Lit.

<sup>14)</sup> F. A. Cotton, A. O. Liehr und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 2, 141 (1956).

intensitätsstärksten Absorptionen die E- und A''-Schwingungen darstellen. Eine Kopplung zwischen den vier an das Neopentangerüst gebundenen  $-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen kann weitgehend ausgeschlossen werden. Die vorwiegend die  $\text{AsC}_3$ -Valenz- und -Deformationsschwingungen repräsentierenden  $\nu_3$ - und  $\delta$ -Absorptionen sollten nämlich dann, ähnlich wie beim homologen **1**<sup>2)</sup>, eine noch über die Dreiergruppierung hinausgehende Bandenaufspaltung zeigen. Die den  $\text{As}-\text{CH}_2$ -Bindungen entsprechende  $\text{As}-\text{C}_{\text{aliph.}}$ -Valenzschwingung sollte eigentlich um 550/cm auftreten<sup>15)</sup>, jedoch zeigt das Spektrum in diesem Bereich keine Absorptionen. Demgemäß muß angenommen werden, daß die  $\nu\text{As}-\text{C}_{\text{aliph.}}$  durch Kopplung mit den  $\text{As}(\text{C}_{\text{Aryl}})_2$ -Valenzschwingungen (vorwiegend in  $\nu_3$  lokalisiert) auf den Wert von 336/cm erniedrigt wird. In der Schulter bei 498/cm dürfte eher (durch Kopplung mit der  $\gamma\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) eine Deformations- als eine Valenzschwingung der  $\text{As}-\text{C}_{\text{aliph.}}$ -Bindung zum Ausdruck kommen.

Die Schwingungen der *Neopentylgruppe* können relativ leicht durch Vergleich mit den Spektren von Pentaerythrit-tetrachlorid<sup>16)</sup>, -bromid<sup>16)</sup> und ähnlichen Verbindungen<sup>17,18)</sup> zugeordnet werden (Tab. 3). Trennt man von diesen die inneren Schwingungen ( $\nu_{\text{as-}}$ ,  $\nu_{\text{s-}}$ ,  $\delta$ - $\text{CH}_2$ ) und die Deformationsschwingungen ( $\gamma$ -,  $\tau$ -,  $\rho$ - $\text{CH}_2$ ) der

Tab. 3. IR-Absorptionen der Neopentylgruppe von  $\text{C}(\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_4$  (**2**) (fest in KBr von 3000–700/cm und in Nujolsuspension unterhalb 700/cm)

	cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>	Rasse	cm <sup>-1</sup>
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	2955 m	$\gamma\text{CH}_2$	1253 m	$\nu\text{CC}_4$ (F <sub>2</sub> )	978 m—st 973 m
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	2900 m	$\tau\text{CH}_2$	1190 ss, b	$\delta\text{CC}_4$ (F <sub>2</sub> )	?250 m—st
$\delta\text{CH}_2$	1410 st	$\rho\text{CH}_2$	812 m—st 793 m		

Abkürzungen wie Tab. 1; weiterhin bedeuten:  $\delta\text{CH}_2$  = scissoring,  $\gamma\text{CH}_2$  = wagging,  $\tau\text{CH}_2$  = twisting,  $\rho\text{CH}_2$  = rocking.

$\text{CH}_2$ -Gruppen ab, so erhält man schließlich die IR-aktiven Valenz- und Deformationsschwingungen ( $\nu\text{CC}_4$ ,  $\delta\text{CC}_4$ ) des Neopentangerüsts. Aus den alleinigen Aufspaltungen von  $\nu\text{CC}_4$  und  $\rho\text{CH}_2$  muß gefolgert werden, daß beide Schwingungsarten miteinander koppeln und eine abgrenzende Bezeichnung als Gerüstvalenz- oder Rockingschwingung eigentlich nicht mehr möglich ist. Man bezeichnet deshalb die beiden Dubletts bei 970 und 800/cm besser als  $\nu\text{CC}_4/\rho\text{CH}_2$ . Berücksichtigt man diese Kopplungseffekte, so sind die IR-spektroskopischen Erwartungen (jeweils eine intensitätsstarke  $\nu\text{CC}_4$  und  $\delta\text{CC}_4$ ) für eine Tetraedersymmetrie  $T_d$  der Neopentylgruppe auch im Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan erfüllt.

Auf Grund seines tetraedrischen Zentrums und der pyramidal-tetraedrischen Struktur der mit ihm verbundenen  $-\text{CH}_2-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen erscheint somit **2** für die Synthese gewellter Heterospirane besonders geeignet<sup>8)</sup>.

<sup>15)</sup> H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, 1. Aufl., S. 135, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

<sup>16)</sup> J. Ellermann, unveröffentlichte Untersuchungen.

<sup>17)</sup> E. R. Shull, T. S. Oakwood und D. H. Rank, J. chem. Physics **21**, 2024 (1953).

<sup>18)</sup> R. G. Snyder und J. H. Schachtschneider, Spectrochim. Acta [London] **21**, 169 (1965).

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für das zur Verfügung gestellte IR-Gerät.

### Beschreibung der Versuche

4.6 g (200 mg-Atom) *Natrium* werden unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einem I-I-Dreihalskolben in 500 ccm flüssigem *Ammoniak* unter starkem Rühren gelöst und die blaue Lösung mit 30.6 g (100 mMol) *Triphenylarsin* zu *Natriumdiphenylarsenid* und Phenyl-natrium umgesetzt. Das aus letzterem durch Ammonolyse entstehende Natriumamid wird anschließend mit 9.8 g (100 mMol) *Ammoniumbromid* zersetzt.

Zu der roten Lösung von Natriumdiphenylarsenid tropft man sodann innerhalb ca. 10 Min. 9.7 g (25 mMol) *Pentaerythrit-tetrabromid* in 50–100 ccm THF. Nach Abdampfen des Ammoniaks bei Raumtemp. (ca. 15 Stdn.) erhält man einen braunroten Rückstand, der mit 200 ccm THF 2 Tage unter Rückfluß erhitzt wird. Die sich daraus ergebende graubraune Lösung versetzt man mit 250 ccm Wasser und 100 ccm Diäthyläther und trennt die gelbbraune organische Phase ab. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt eine dunkelrote, gummiartige Masse zurück. Durch 20 Min. Erhitzen mit 50 ccm absol. Äthanol unter Rückfluß erhält man schließlich farblose, nadelförmige Kristalle, die abfiltriert (G3), mit wenig Äthanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Die Substanz ist in THF und  $\text{CHCl}_3$  sehr gut, in  $\text{CCl}_4$  und Benzol gut, in Aceton und Äthanol mäßig und in Äther, Dimethylformamid, Cyclohexan und aliphatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich. Schmp.  $173^\circ$ . Ausb. 40%.

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{As}_4$  (984.6) Ber. C 64.66 H 4.97 As 30.43 Gef. C 64.66 H 5.01 As 30.65  
Mol.-Gew. 1035 (osmometr. in Benzol)

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Beckman IR-7-Spektralphotometer aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter 700/cm) wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet.

[444/66]