

Herbert Schumann und Albrecht Roth

Organometallarsine, V<sup>1-4</sup>)

## Synthese, Infrarot- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Organozinnarsinen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 12. Mai 1969)

Durch Umsetzung von Triphenyl- bzw. Trimethylzinnchlorid mit Diphenylarsin, Dimethylarsin, Phenylarsin, Methylarsin oder Arsenwasserstoff gelang die Synthese von Triphenylstannyl- bzw. Trimethylstannyl-diphenylarsin, Trimethylstannyl-dimethylarsin, Bis(triphenylstannyl)- bzw. Bis(trimethylstannyl)-phenylarsin sowie von Tris(triphenylstannyl)- bzw. Tris(trimethylstannyl)-arsin. Die Darstellung von Diphenylstannyl-bis(diphenylarsin), Phenylstannyl-tris(diphenylarsin) und Zinn-tetrakis(diphenylarsin) erfolgte durch Umsetzung von Diphenylzinnchlorid, Phenylzinntrichlorid bzw. Zinntetrachlorid mit Kalium-diphenylarsid in flüssigem Ammoniak. — Die Infrarot- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen werden diskutiert.

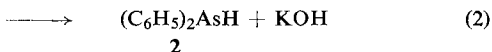
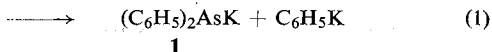
Durch Umsetzung von Phenylchlorarsinen bzw. Arsen-trichlorid mit Lithium-triphenylstannan oder durch Reaktion von Natriumdiphenylarsid mit Phenylzinnhalogeniden bzw. Zinntetrachlorid in flüssigem Ammoniak erhielten wir eine größere Anzahl perphenylierter Organozinnarsine<sup>1,4</sup>). Diese beiden Synthesewege erwiesen sich aber als nur beschränkt geeignet; die Verbindungen waren teilweise in nur sehr geringer Ausbeute und wie sich an Hand der hier beschriebenen Versuche zeigte, zum Teil in unbefriedigender Reinheit isolierbar. Wir suchten deshalb nach einer besseren Darstellungsmethode, die darüber hinaus analoge methylsubstituierte Derivate zugänglich machen sollte<sup>5</sup>).

### Darstellung

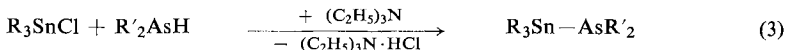
In Analogie zur erfolgreichen Synthese von Triphenylstannyl-diphenylphosphin aus Triphenylzinnchlorid und Diphenylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoff-Acceptor<sup>6</sup>) ließ die Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Diphenylarsin unter gleichen Reaktionsbedingungen die Bildung von Triphenylstannyl-diphenylarsin erwarten. Zur Darstellung des benötigten Diphenylarsins wählten wir

- 1) I. Mitteil.: *H. Schumann* und *M. Schmidt*, *Angew. Chem.* **76**, 344 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 316 (1964).
- 2) II. Mitteil.: *H. Schumann* und *M. Schmidt*, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **1**, 1 (1965).
- 3) III. Mitteil.: *H. Schumann*, *A. Roth*, *O. Stelzer* und *M. Schmidt*, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **2**, 311 (1966).
- 4) IV. Mitteil.: *H. Schumann*, *Th. Östermann* und *M. Schmidt*, *Chem. Ber.* **99**, 2057 (1966).
- 5) Trimethylstannyl-dimethylarsin konnte kürzlich in wäßriger Lösung synthetisiert werden: *E. W. Abel*, *R. Hönigschmidt-Grossich* und *S. M. Illingworth*, *J. chem. Soc. [London]* **1968**, 2623.
- 6) *H. Schumann*, *P. Schwabe* und *O. Stelzer*, *Chem. Ber.* **102**, 2900 (1969).

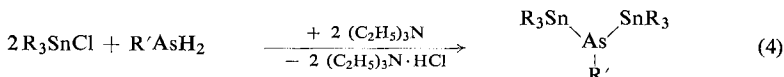
ein der Reduktion von Diphenylarsinsäure mit Zinkamalgame<sup>7)</sup> überlegenes Verfahren, nämlich die Hydrolyse von Kalium-diphenylarsid (1). Letzteres entsteht neben Phenylkalium durch Einwirkung von Kalium auf Triphenylarsin in Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre. Die Hydrolyse der bei dieser Spaltungsreaktion entstehenden dunkelroten Lösung mit sauerstoff-freiem Wasser liefert in 30proz. Ausbeute Diphenylarsin (2).



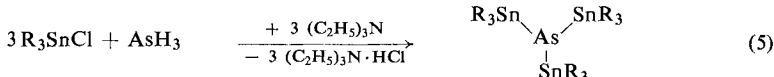
Stöchiometrische Mengen von Triphenylzinnchlorid und 2 reagieren entsprechend der Erwartung in Anwesenheit von Triäthylamin glatt und in guten Ausbeuten zu Triphenylstannyl-diphenylarsin (3). Diese Methode der Darstellung von Organozinnarsinen durch Halogenwasserstoffabsplattung aus Organozinnhalogeniden und Organoarsinen bzw. Arsin in Anwesenheit einer Hilfsbase führt immer dann zum Ziel, wenn Triorganozinn-arsine dargestellt werden sollen. So gelang uns im weiteren die Isolierung von Bis(triphenylstannyl)-phenylarsin (4), Tris(triphenylstannyl)-arsin (5), Trimethylstannyl-diphenylarsin (6), Bis(trimethylstannyl)-phenylarsin (7), Tris(trimethylstannyl)-arsin (8), Triphenylstannyl-dimethylarsin (9), Trimethylstannyl-dimethylarsin (10) und Bis(trimethylstannyl)-methylarsin (11).



	3	6	9	10
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
R'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>



	4	7	11
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>



	5	8
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>

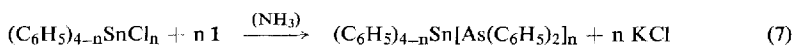
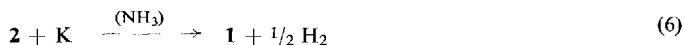
Die neben Diphenylarsin als Ausgangskomponenten notwendigen Arsenverbindungen Phenylarsin, Dimethyl- und Methylarsin sowie Arsin selbst wurden durch

<sup>7)</sup> W. M. Dehn und B. B. Wilcox, Amer. chem. J. 35, 45 (1906).

Reduktion von Benzolarsonsäure mit Zinkamalgam<sup>8)</sup> bzw. durch Reduktion von Dimethylchlorarsin<sup>9)</sup>, Methylchlorarsin<sup>10)</sup> und Arsen-trichlorid mit Lithiumalanat erhalten.

Diphenyl- und Dimethylzinn-dichlorid reagieren mit Organoarsinen in Gegenwart von Triäthylamin nur noch in unbefriedigendem Umfang unter Bildung schmieriger, öligler Produkte, die sich nicht weiter aufarbeiten lassen. Der Grund für dieses gegenüber Triorganozinnchloriden andersartige Verhalten mag in der vergleichsweise größeren Tendenz von Diorganozinn-dichloriden zur Ausbildung stabilerer und durch Organoarsine nicht mehr gezielt angreifbarer Amin-Komplexe zu sehen sein; ein Verhalten, das sich beim Übergang zu Organozinn-trichloriden und Zinntetrachlorid noch weiter verstärkt.

Als geeignet für die Darstellung von Diphenylstannyl-bis(diphenylarsin) (**12**), Phenylstannyl-tris(diphenylarsin) (**13**) und Zinn-tetrakis(diphenylarsin) (**14**) erwies sich dagegen die Umsetzung der entsprechenden Organozinnchloride bzw. von Zinntetrachlorid mit **1** in flüssigem Ammoniak. Der Reaktionsverlauf gestaltet sich jedoch sehr unübersichtlich, wenn das Zinnhalogenid direkt in die bei der Spaltung von Triphenylarsin mit Kalium oder Natrium<sup>4)</sup> in flüssigem Ammoniak entstehende Lösung von **1** bzw. Natrium-diphenylarsid eingetragen wird. Diese Schwierigkeit läßt sich dadurch umgehen, daß man aus **2** (dargestellt aus **1** nach Gl. (2)) und Kalium in flüssigem Ammoniak eine durch keine Zweitprodukte verunreinigte Lösung genau bekannten Gehaltes an **1** bereitet:



	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
n	2	3	4

Entsprechende methylstannyl- bzw. methylarsinsubstituierte Derivate ließen sich auch nach dieser Methode nicht darstellen. Sie sind offenbar unter den gewählten Reaktionsbedingungen instabil.

### Eigenschaften

Die dargestellten Organozinnarsine — **6**, **7**, **8**, **10** und **11** sind unter Normalbedingungen farblose Flüssigkeiten, **3**, **4**, **5**, **9**, **12**, **13** und **14** farblose kristalline Verbindungen — lösen sich gut und ohne Zersetzung in aromatischen Kohlenwasserstoffen und cyclischen Äthern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan. Die Festsubstanzen lassen sich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan oder Methylcyclohexan gut umkristallisieren.

Phenylstannyl-phenylarsine sind in Inertgasatmosphäre thermisch erstaunlich beständig. Von Sauerstoff werden sie dagegen, zum Teil sogar sehr rasch, oxydativ angegriffen.

<sup>8)</sup> C. S. Palmer und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1356 (1922).

<sup>9)</sup> M. v. Auger, C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. **142**, 1152 (1906).

<sup>10)</sup> A. Bayer, Liebigs Ann. Chem. **117**, 272 (1859).

Methylstannyl-methylarsine sind thermisch nur wenig belastbar, durchwegs extrem oxydationsempfindlich und darüber hinaus mehr oder minder lichtempfindlich und selbstentzündlich.

### Infrarot-Spektren

Die beschriebenen Organozinnarsine wurden ausnahmslos IR-spektroskopisch<sup>11)</sup> untersucht und bei der Auswertung die bisher bekannten Literatur-Angaben<sup>12-16)</sup> mit herangezogen.

Betrachtet man in den Organozinnarsinen **3**, **6**, **9** und **10** sowohl die Triorgano-stannyl- als auch die Diorganoarsin-Gruppe jeweils grob angenähert als schwingende Einheit — aufgrund früher dargelegter Betrachtungen<sup>6)</sup> erscheint eine derartige Vereinfachung zulässig —, so sind die aufgeführten Verbindungen einfache Zwei-massen-Moleküle der Symmetrie  $C_s$ . In ihren IR-Spektren ist somit neben den inneren Schwingungen der Triorgano-stannyl- und der Diorganoarsin-Einheit nur eine Sn—As-Valenzschwingung im Bereich um 200/cm als starke bis mittelstarke Bande zu erwarten (Tab. 1).

Geht man bei der Betrachtung der Spektren von **4**, **7** und **11** von analogen Vereinfachungen aus und setzt zudem berechtigterweise voraus, daß der Winkel  $\text{Sn}^{\text{As}}\text{Sn}$  kleiner als  $180^\circ$  ist, so stellen diese Moleküle gewinkelte Dreimassen-Moleküle der Symmetrie  $C_{2v}$  dar. Danach sind außer den inneren Schwingungen der Triorgano-stannyl-Gruppen sowie der Organoarsin-Einheit nur noch drei Schwingungen zu erwarten, nämlich eine antisymmetrische  $\text{Sn}_2\text{As}$ -Valenzschwingung der Rasse  $B_1$ , eine symmetrische  $\text{Sn}_2\text{As}$ -Valenzschwingung ( $A_1$ ) und eine symmetrische  $\text{Sn}_2\text{As}$ -Deformationsschwingung ( $A_1$ ). Von diesen drei Schwingungen ließen sich in den Spektren die beiden erstgenannten zwischen 240 und 190/cm zuordnen (Tab. 2). Eine Lokalisierung der Deformationsschwingung, die mit Sicherheit unterhalb 150/cm, das heißt in einem Bereich auftreten wird, in welchem das von uns benützte Gerät keine deutbaren Spektren mehr liefert, war nicht möglich.

Die Verbindungen **5** und **8** sind unter den gleichen vereinfachenden Gesichtspunkten als Viermassen-Moleküle des Typs  $\text{AB}_3$  zu betrachten. Für sie ergeben sich zwei Möglichkeiten einer symmetrischen Massenordnung, nämlich eine planare Form mit  $D_{3h}$ -Symmetrie oder aber eine trigonale Pyramide der Symmetrie  $C_{3v}$ . Die Ergebnisse umfangreicher schwingungsspektroskopischer Untersuchungen an analog gebauten Organometallphosphinen<sup>6,17-19)</sup> machen eine planare Struktur unwahr-

<sup>11)</sup> Perkin-Elmer 221 und Beckman IR 11, in Nujol-Suspension oder in Substanz kapillar. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Briegleb, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, für die Möglichkeit der Benützung des IR 11-Gerätes.

<sup>12)</sup> H. Kriegsmann und H. Geißler, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 170 (1963).

<sup>13)</sup> D. H. Brown, H. Mohammed und D. W. A. Sharp, Spectrochim. Acta [London] **21**, 659 (1963).

<sup>14)</sup> J. Bernstein, M. Hallmann, S. Pinchas und D. Samuel, J. chem. Soc. [London] **1964**, 821.

<sup>15)</sup> H. Siebert, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie“, Springer-Verlag, Berlin 1966.

<sup>16)</sup> V. S. Griffith und G. A. W. Derwish, J. molecular Spectroscopy **9**, 83 (1962).

<sup>17)</sup> R. E. Hester und K. Jones, Chem. Commun. **1966**, 317.

<sup>18)</sup> S. Craddock, G. Davidson, E. A. Ebsworth, G. M. Sheldrick und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta [London] **22**, 67 (1966).

<sup>19)</sup> E. Fluck, H. Bürger und V. Götze, Z. Naturforsch. **22b**, 912 (1967).

Tab. 1. Zuordnung der Infrarot-Frequenzen von **3**, **6**, **9** und **10** in  $\text{cm}^{-1}$   
 (Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter)

Zuordnung	3	6	9	10
vCH	3040 st	3060 m	3050 Sch	
vCH		3040 Sch		
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$		2980 m	2930 st	2975 st
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$		2900 m	2840 Sch	2905 st
Komb.-Schw.	1955 s	1940 s	1945 s	
Komb.-Schw.	1885 s	1870 s	1875 s	
Komb.-Schw.	1825 s	1800 s	1810 s	
vCC	1580 m	1575 st	1560 s	
vCC	1495 st	1475 st	1475 s	
vCC	1470 st		1455 Sch	
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$		1430 st	1420 st	1425 s
vCC	1380 st	1375 s	1370 m	
vCC	1340 s	1325 s	1330 s	
$\beta\text{CH}$	1302 s	1300 m	1300 m	
$\beta\text{CH}$	1260 s	1260 s	1260 s	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{As})$			1256 m	1253 st
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{Sn})$		1183 m		1182 st
$\beta\text{CH}$	1190 s		1190 s	
$\beta\text{CH}$	1157 s	1155 s	1158 s	
$\beta\text{CH}$	1073 st	1065 m	1071 st	
$\beta\text{CH}$	1021 st	1020 st	1019 st	
Ph(Ring)	997 st	997 st	996 st	
$\gamma\text{CH}$	908 s			
$\rho\text{CH}_3(\text{As})$			892 m	889 st
$\rho\text{CH}_3(\text{As})$			849 st	847 st
$\gamma\text{CH}$	850 s			
$\rho\text{CH}_3(\text{Sn})$		764 st		764 st
$\gamma\text{CH}$	735 Sch	730 st	730 st	
$\gamma\text{CH}$	725 st		724 Sch	
$\gamma\text{CH}$	696 st	691 st	697 st	
$\gamma\text{CH}$	679 Sch		675 s	
$\gamma\text{CH}$	659 s	659 s	658 s	
Ph	618 s	618 s	618 s	
$\nu_{\text{as}}\text{AsC}_2$			572 st	568 m
$\nu_{\text{s}}\text{AsC}_2$			563 Sch	558 Sch
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$		520 st		520 st
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$		501 st		504 st
Ph	472 Sch	469 m		
Ph	460 Sch	456 st		
Ph	447 st		444 st	
Ph	318 m	314 st		
Ph	305 m	304 st		
Ph	269 st	278 st		
Ph	259 Sch	272 Sch		
$\delta\text{AsC}_2$			232 m	228 st
Ph	224 st			
Ph	204 st			
$\nu\text{SnAs}$	199 st	188 m	180 m	203 m
$\delta_{\text{s}}\text{SnC}_3$		172 st		162 st
$\delta_{\text{as}}\text{SnC}_3$		155 m		152 m

Tab. 2. Zuordnung der Infrarot-Frequenzen von 4, 7 und 11 in  $\text{cm}^{-1}$ 

Zuordnung	4	7	11
vCH	3045 m	3060 st	
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$		2980 st	2951 st
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$		2910 st	2900 st
Komb.-Schw.	1950 s	1940 s	
Komb.-Schw.	1885 s	1865 s	
Komb.-Schw.	1820 s	1800 s	
vCC	1580 st	1580 st	
vCC	1490 st	1480 st	
vCC	1470 st		
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$		1435 st	1440 m
vCC	1380 st	1345 s	
$\beta\text{CH}$	1302 s	1300 s	
$\beta\text{CH}$	1255 s	1260 s	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{As})$			1242 st
$\beta\text{CH}$	1190 s		
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{Sn})$		1186 st	1182 st
$\beta\text{CH}$	1152 s	1156 s	
$\beta\text{CH}$	1072 st	1066 m	
$\beta\text{CH}$	1020 st	1021 st	
Ph(Ring)	998 st	999 m	
$\gamma\text{CH}$	905 s		
$\gamma\text{CH}$	848 s		
$\rho\text{CH}_3(\text{As})$			838 Sch
$\rho\text{CH}_3(\text{Sn})$		765 st	765 st
$\gamma\text{CH}$	735 Sch	734 Sch	
$\gamma\text{CH}$	727 st		
$\gamma\text{CH}$	697 st	695 st	
$\gamma\text{CH}$	652 Sch	660 s	
Ph	616 s	612 s	
$\nu_{\text{AsC}}$			549 Sch
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$		521 st	552 st
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$		501 Sch	502 Sch
Ph	461 Sch	462 st	
Ph	446 st		
Ph	294 m	294 st	
Ph	268 st		
Ph	254 Sch		
$\nu_{\text{as}}\text{Sn}_2\text{As}$	236 st	237 st	234 st
$\nu_{\text{s}}\text{Sn}_2\text{As}$	213 st	190 st	217 st
Ph	205 Sch		
$\delta_{\text{s}}\text{SnC}_3$		188 Sch	186 m
Ph	180 Sch		
Ph	172 m		
$\delta_{\text{as}}\text{SnC}_3$		152 st	152 st

Tab. 3. Zuordnung der IR-Frequenzen von **5** und **8** in  $\text{cm}^{-1}$ 

Zuordnung	<b>5</b>	<b>8</b>
$\nu\text{CH}$	3055 m	
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$		2970 st
$\nu\text{CH}$	2920 st	
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$		2900 st
Komb.-Schw.	1950 s	
Komb.-Schw.	1890 s	
Komb.-Schw.	1810 s	
$\nu\text{CC}$	1570 s	
$\nu\text{CC}$	1475 st	
$\nu\text{CC}$	1455 Sch	
$\nu\text{CC}$	1425 st	
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$		1410 m
$\nu\text{CC}$	1375 m	
$\nu\text{CC}$	1325 s	
$\beta\text{CH}$	1300 s	
$\beta\text{CH}$	1256 s	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$		1186 m
$\beta\text{CH}$	1152 s	
$\beta\text{CH}$	1068 m	
$\beta\text{CH}$	1018 m	
Ph(Ring)	994 st	
$\gamma\text{CH}$	910 s	
$\gamma\text{CH}$	845 s	
$\gamma\text{CH}$	772 s	
$\rho\text{CH}_3(\text{Sn})$		755 st
$\gamma\text{CH}$	720 st	
$\gamma\text{CH}$	694 st	
$\gamma\text{CH}$	656 Sch	
Ph	617 s	
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$		518 st
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$		497 m
Ph	443 st	
Ph	268 st	
$\nu_{\text{as}}\text{Sn}_3\text{As}$	244 st	233 st
$\nu_{\text{s}}\text{Sn}_3\text{As}$	211 st	211 st
Ph	174 m	
$\delta_{\text{s}}\text{SnC}_3$		172 m
Ph	150 m	
$\delta_{\text{as}}\text{SnC}_3$		157 st

scheinlich. Nach den dort gegebenen theoretischen Erläuterungen beweist die Infrarot-Aktivität sowohl der antisymmetrischen als auch der symmetrischen  $\text{Sn}_3\text{As}$ -Valenzschwingung von **5** und **8** — diese beiden Banden treten im Bereich von 250 und 200/ $\text{cm}$  auf (Tab. 3). — das Vorliegen trigonal-pyramidal gebauter Moleküle. Die zusätzlich zu den inneren Schwingungen der Triorganostannyl-Gruppen noch zu erwartenden Deformationsfrequenzen, die mit Sicherheit unterhalb 150/ $\text{cm}$  auftreten, konnten aus den bereits erwähnten Gründen nicht zugeordnet werden. Die abnehmende Wellenzahlendifferenz zwischen  $\nu_{\text{as}}\text{Sn}_3\text{As}$  und  $\nu_{\text{s}}\text{Sn}_3\text{As}$  beim Übergang von **5** nach **8** läßt

Tab. 4. Zuordnung der IR-Frequenzen von **12**, **13** und **14** in  $\text{cm}^{-1}$ 

Zuordnung	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
$\nu\text{CH}$	3040 Sch	3050 Sch	3035 Sch
$\nu\text{CH}$	2900 st	2920 st	2900 st
$\nu\text{CH}$	2850 Sch	2850 Sch	2850 Sch
Komb.-Schw.	1950 s	1950 s	1950 s
Komb.-Schw.	1880 s	1890 s	1880 s
Komb.-Schw.	1810 s	1815 s	1805 s
$\nu\text{CC}$	1575 m	1575 m	1575 m
$\nu\text{CC}$	1480 st	1480 st	1475 st
$\nu\text{CC}$	1460 Sch	1460 Sch	1460 Sch
$\nu\text{CC}$	1430 st	1430 st	1430 st
$\nu\text{CC}$	1380 st	1375 st	1375 st
$\nu\text{CC}$	1330 s	1335 s	1330 s
$\beta\text{CH}$	1300 s	1300 s	1300 s
$\beta\text{CH}$	1260 s	1260 s	1261 s
$\beta\text{CH}$	1185 s	1185 s	1182 s
$\beta\text{CH}$	1155 s	1151 s	1152 s
$\beta\text{CH}$	1090 s	1090 s	1088 m
$\beta\text{CH}$	1078 Sch	1075 Sch	1075 s
$\beta\text{CH}$	1068 st	1065 m	1065 m
$\beta\text{CH}$	1020 st	1020 st	1020 st
Ph(Ring)	998 st	995 st	995 st
$\gamma\text{CH}$	908 s	904 s	904 m
$\gamma\text{CH}$	830 m	840 s	840 s
$\gamma\text{CH}$	740 Sch	748 Sch	740 Sch
$\gamma\text{CH}$	728 st	727 st	728 st
$\gamma\text{CH}$	690 st	689 st	690 st
Ph	616 s	611 s	613 s
Ph	468 m	467 st	466 st
Ph	451 st	452 st	451 st
Ph	440 Sch		
Ph	320 st	321 st	319 st
Ph	306 m	306 st	305 m
Ph	283 s	283 st	284 m
$\nu_{\text{as}}\text{SnAs}_2(3)$	261 st	262 st	
$\nu_{\text{as}}\text{SnAs}_4$			260 st
$\nu_{\text{as}}\text{SnAs}_4$			228 st
$\nu_{\text{s}}\text{SnAs}_2(3)$	228 st	228 st	
Ph	180 s	178 s	178 s
Ph	154 s	153 s	157 s

auf eine Winkelverkleinerung am Arsen schließen; dies kann man als Folge der geringeren räumlichen Behinderung der kompakteren Trimethylstannyl-Gruppen gegenüber den weit raumfüllenderen Triphenylstannyl-Gruppen deuten.

Für die Zuordnung der IR-Spektren von **12**, **13** und **14** legten wir für das Arsen-Zinn-Gerüst von **14** Tetraedersymmetrie  $T_d$ , für das  $\text{As}_3\text{Sn}$ -Gerüst von **13** Symmetrie



$C_{3v}$  sowie für das  $As_2Sn$ -Gerüst von **12** Symmetrie  $C_{2v}$  zugrunde. Tab. 4 zeigt, daß wir die nach diesen Modellvorstellungen bis 150/cm zu erwartenden Schwingungen zuordnen konnten, während die wieder mit Sicherheit unterhalb 150/cm auftretenden Deformationsschwingungen aus gerätetechnischen Gründen nicht erfaßt werden konnten.

### $^1H$ -NMR-Spektren

Die methylsubstituierten Verbindungen **6–11** wurden in 5proz. benzolischer Lösung  $^1H$ -NMR-spektroskopisch vermessen (Tab. 5)<sup>20</sup>. Dabei wurde für die  $CH_3(Sn)$ - und bzw. oder die  $CH_3(As)$ -Protonen in jedem Fall ein Singulett-Signal erhalten, welches aufgrund von  $^1HC^{117/119}Sn$ -Kopplung bzw.  $^1HCAs^{117/119}Sn$ -Kopplung von je einem Satelliten-Dublett sowie aufgrund von  $^1H^{13}C$ -Kopplung darüber hinaus noch von einem dritten Satellitenpaar flankiert wird. Aus Löslichkeitsgründen konnten die  $^1H^{13}C$ -Kopplungskonstanten nicht für alle Verbindungen bestimmt werden. Die für **10** erhaltenen Meßdaten zeigen gute Übereinstimmung mit den aus der Literatur<sup>5,21</sup>) bekannten Werten.

Tab. 5.  $^1H$ -NMR-Daten der Organozinnarsine **6–11** (alle Werte in Hz, Benzol als interner Standard)

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
$\delta CH_3(As)$				+360	+367	+364
$\delta CH_3(Sn)$	+421	+412	+409		+420	+416
$J(^1HC^{117}Sn)$	49	49	48		48	49
$J(^1HC^{119}Sn)$	51	52	50		51	52
$J(^1HCAs^{117}Sn)$				56	52	46
$J(^1HCAs^{119}Sn)$				58	52	48
$J(^1H^{13}C(As))$				?	133	?
$J(^1H^{13}C(Sn))$	130	130	129		129	130

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt* für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. *S. Matthes* und Herrn Dr. *P. Richter* vom Mineralogischen Institut der Universität Würzburg für die Durchführung von Röntgenfluoreszenzanalysen, den *Farbwerken Hoechst AG, Werk Gendorf*, für die Spende von Triphenylzinnchlorid sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

<sup>20</sup>) Varian A 60 (60 MHz).

<sup>21</sup>) *E. W. Abel* und *D. B. Brady*, *J. organometal. Chem.* **11**, 145 (1968).

## Beschreibung der Versuche

*Diphenylarsin (2)*: In eine Lösung von 110.5 g (360 mMol) *Triphenylarsin* in 600 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran werden im Stickstoffgegenstrom unter Rühren portionsweise 28.2 g (720 mg-Atom) *Kalium* eingetragen, wobei die Lösung sich anfangs rot, später dunkelbraun färbt. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Abtrennung von nicht umgesetztem Kalium läßt man die Lösung unter Sauerstoffausschluß vorsichtig zu 250 ccm ausgekochtem Wasser unter Rühren zufließen. Nach Abtrennung der organischen Lösungsmittelphase schüttelt man die wäßr. Phase mit 200 ccm Benzol und trocknet die vereinigten organischen Lösungsmittelanteile über Calciumchlorid. Nach Abzug der Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemperatur wird der verbleibende Rückstand fraktioniert destilliert. *Diphenylarsin* geht als wasserklares, dünnes Öl von unangenehmem Geruch bei 108–114°/1 Torr (Lit.<sup>9)</sup>: 163°/20 Torr) über. Ausb. 25.2 g (30.5%).

*Kalium-diphenylarsid (1) in ammoniakalischer Lösung*: Zu 5.0 g (22 mMol) *Diphenylarsin*, gelöst in 100 ccm sauerstoff- und wasserfreiem Ammoniak, gibt man in kleinen Portionen 0.85 g (22 mg-Atom) *Kalium*. Die Lösung färbt sich bei jeder Zugabe an Alkalimetall zunächst blau, nimmt dann aber rasch eine orangefarbene Farbe an. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn eine schwache Blaufärbung bestehen bleibt.

### Organozinnarsine 3–11

Tab. 6 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an *Triorganozinnchlorid*, *Organoarsin* bzw. *Arsin* und an *Triäthylamin* sowie über die Ausbeuten und Schmelz- bzw. Siedepunkte der jeweils erhaltenen *Organozinnarsine*. Aus Tab. 7 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu entnehmen. Die Mol.-Gewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt, die Zinn- und Arsenanalysenwerte durch Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie erhalten.

Tab. 6. Darstellung der Organozinnarsine 3–11 (Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Me = CH<sub>3</sub>, Ät = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

R <sub>3</sub> SnCl g (mMol)	R <sub>3-n</sub> AsH <sub>n</sub> g (mMol)	Ät <sub>3</sub> N g (mMol)	Reaktions- produkt	Ausb. g (%)	Schmp.	Sdp./Torr
Ph <sub>3</sub> SnCl 20 (52)	Ph <sub>2</sub> AsH 12 (52)	7.3 (72)	Ph <sub>3</sub> SnAsPh <sub>2</sub> 3	20.4 (67.7)	132–135°	
Ph <sub>3</sub> SnCl 13 (34)	PhAsH <sub>2</sub> 2.6 (17)	7.3 (72)	(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> AsPh 4	11.5 (79.4)	133–135°	
Ph <sub>3</sub> SnCl 30 (78)	AsH <sub>3</sub> einleiten	14.6 (144)	(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> As 5	18.3 (62.6)	205–208°	
Me <sub>3</sub> SnCl 6.1 (31)	Ph <sub>2</sub> AsH 7.1 (31)	7.3 (72)	Me <sub>3</sub> SnAsPh <sub>2</sub> 6	7.4 (60.7)		150–152°/1
Me <sub>2</sub> SnCl 18.2 (91)	PhAsH <sub>2</sub> 7 (45)	14.6 (144)	(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> AsPh 7	15.5 (71.8)		145–148°/10 <sup>-3</sup>
Me <sub>3</sub> SnCl 12 (60)	AsH <sub>3</sub> einleiten	14.6 (144)	(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> As 8	6 (53.0)		99–100°/1
Ph <sub>3</sub> SnCl 17.5 (45)	Me <sub>2</sub> AsH 4.8 (45)	5.1 (50)	Ph <sub>3</sub> SnAsMe <sub>2</sub> 9	16.5 (80.6)	90° (Zers.)	
Me <sub>3</sub> SnCl 10.7 (54)	Me <sub>2</sub> AsH 5.9 (55)	5.9 (58)	Me <sub>3</sub> SnAsMe <sub>2</sub> 10	10.3 (71.0)		170–172°/360
Me <sub>3</sub> SnCl 15 (75)	MeAsH <sub>2</sub> 3.9 (37)	11 (109)	(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> AsMe 11	9.8 (63.4)		105–108°/1

*Darstellung von 3, 4, 6, 7, 9 und 10*: Zur Lösung des jeweiligen *Organozinnchlorids* und *Organoarsins* in sauerstoff- und wasserfreiem Benzol tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren und in Argon-Schutzgasatmosphäre die erforderliche Menge an frisch über Calciumhydrid abdestilliertem *Triäthylamin*. Dabei kommt es in allen Fällen, meist momentan, zur Abscheidung von farblosem, benzolunlöslichem Triäthylammoniumchlorid. Nach 2stdg. Rühren bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels (Verbindungen 3, 4, 6 und 7) bzw. nach 6stdg. Rühren bei Raumtemperatur (Verbindungen 9 und 10) wird der gebildete Niederschlag mit einer

Tab. 7. Analysenwerte der Organozinnarsine 3–14

Verbindung	Ber. Gef.	Mol.-Gew.	C	H	As	Sn
3 C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> AsSn		579.16	62.22	4.35	12.93	20.50
		554.5	61.85	4.14	12.8	20.4
4 C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> AsSn <sub>2</sub>		852.05	59.21	4.14	8.79	27.86
		830	59.04	4.06	8.7	26.7
5 C <sub>54</sub> H <sub>45</sub> AsSn <sub>3</sub>		1125.00	57.65	4.04	6.66	31.65
		1048	57.82	4.09	6.8	32.0
6 C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> AsSn		392.94	45.85	4.87	19.06	30.21
		380.6	45.15	4.95	19.0	30.7
7 C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> AsSn <sub>2</sub>		479.62	30.05	4.83	15.62	49.50
		461.1	29.78	4.51	14.8	50.1
8 C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> AsSn <sub>3</sub>		566.33	19.09	4.81	13.23	62.88
		544.5	18.76	5.10	13.8	62.6
9 C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> AsSn		455.00	52.80	4.65	16.46	26.09
		439.6	51.81	4.87	16.6	26.6
10 C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> AsSn		268.79	22.34	5.63	27.87	44.16
		294.0	22.56	5.54	27.6	44.5
11 C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> AsSn <sub>2</sub>		417.56	20.14	5.07	17.94	56.85
		440.1	20.74	5.04	17.5	56.9
12 C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> As <sub>2</sub> Sn		731.16	59.14	4.14	20.49	16.23
		686.0	59.80	4.24	20.1	15.8
13 C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> As <sub>3</sub> Sn		883.17	57.12	3.99	25.45	13.44
		854	57.41	4.30	25.80	13.90
14 C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> As <sub>4</sub> Sn		1035.18	55.69	3.89	28.95	11.47
		985.0	56.70	3.70	28.3	11.5

G3-Umkehrfritte unter Argonüberdruck abgetrennt und vom gewonnenen Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Rohprodukt reibt man im Fall von **3**, **4** und **9** mit Pentan an und kristallisiert die sich dabei bildenden Kristalle anschließend aus Methylcyclohexan um, im Falle von **6** und **7** destilliert man dagegen i. Vak. und im Falle von **10** unter Normaldruck fraktioniert.

*Darstellung von 5, 8 und 11:* In Abänderung der vorstehend beschriebenen Versuchsführung wird in die benzolische Lösung von *Triorganozinnchlorid* und *Triäthylamin* im Falle von **5** und **8** bei Raumtemperatur 2 Stdn. gasförmiges *Arsin*, im Falle von **11** bei  $-10^\circ$  ein Überschuß an *Methylarsin* eingeleitet. **5** wird durch Umkristallisation, **8** und **11** werden durch Vakuumdestillation rein erhalten.

*Verbindungen 12, 13 und 14:* Tab. 8 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen der Ausgangsverbindungen sowie über die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Produkte. Aus Tab. 7 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu entnehmen. Die Mol.-Gewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt, die Zinn- und Arsenanalysenwerte durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie ermittelt.

Zur Lösung von **1** in flüssigem *Ammoniak* fügt man langsam unter Rühren die stöchiometrisch erforderliche Menge an *Diphenylzinnchlorid*, *Phenylzinntrichlorid* bzw. *Zinntetrachlorid* hinzu. Es tritt in allen Fällen sofort heftige Reaktion ein. Die Umsetzung ist beendet, wenn die ursprünglich durch **1** orangerot gefärbte Lösung entfärbt ist. Anschließend läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren das Lösungsmittel abdampfen, nimmt den Rückstand unter peinlichem Sauerstoffausschluß in Benzol auf, filtriert vom benzolonlöslichen Kaliumchlorid über eine Umkehrfritte ab, engt das Filtrat ein, fällt die Reaktionsprodukte durch Zugabe von Pentan und kristallisiert aus Methylcyclohexan um.

Tab. 8. Darstellung der Organozinnarsine **12**, **13** und **14** (Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

R <sub>4-n</sub> SnCl <sub>n</sub> g (mMol)	<b>1</b> mMol	Reaktions- produkt	Ausb. g (%)	Schmp.
Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> 3.74 (11)	22	Ph <sub>2</sub> Sn(AsPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>12</b>	3.4 (42.3)	130—133° (Zers.)
PhSnCl <sub>3</sub> 2.52 (8.3)	25	PhSn(AsPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <b>13</b>	2.9 (39.6)	84—86°
SnCl <sub>4</sub> 2 (7.7)	31	Sn(AsPh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <b>14</b>	1.5 (18.8)	130—133°

[187/69]