

Rolf Appel und Dieter Rebhan

## Notiz über eine neue Methode zur Darstellung von Triorganylarsindichloriden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 12. Juni 1969)

Der älteste und allgemein übliche Syntheseweg für Triorganylarsindichloride<sup>1)</sup> besteht in der Addition von Chlor an tertiäre Arsine, wobei in manchen Fällen jedoch Nebenreaktionen auftreten. Beispielsweise verläuft die Chlorierung aromatischer Arsine bei bestimmten Bedingungen unter Kernsubstitution<sup>2)</sup>, Spaltung von Arsen-Kohlenstoff-Bindungen wurde ebenfalls beobachtet<sup>3)</sup>.

Die Umsetzungen mit Chlorüberträgern wie  $\text{TiCl}_3$ <sup>4)</sup>,  $\text{PbCl}_4$ <sup>5)</sup>,  $\text{PCl}_5$ <sup>6)</sup>,  $\text{SbCl}_5$ <sup>6)</sup> und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ <sup>7,8)</sup> wurden oftmals nur an einem Arsin untersucht. Diese Methoden bringen häufig keine Vorteile gegenüber der direkten Chlorierung, da das entstandene Arsindichlorid meist aus einem Gemisch mit überschüssigem Reagenz und anderen festen oder flüssigen Reaktionsprodukten isoliert werden muß. Der Darstellung tertiärer Arsindichloride aus den entsprechenden Oxiden und Thionylchlorid bzw. Phosgen<sup>9)</sup> kommt keine präparative Bedeutung zu, da die Arsinoxide im allgemeinen aus den Arsinen gewonnen werden.

Aus vorangegangenen Untersuchungen war bekannt, daß sich tertiäre Phosphine mit Phosgen sehr glatt in die entsprechenden Dichloride umwandeln lassen<sup>10,11)</sup>. Es lag daher nahe, dieses Verfahren auf die Darstellung sehr reiner Triorganylarsindichloride, die für die Synthese von Arsen-Stickstoff-Verbindungen benötigt wurden, zu übertragen.

Wir fanden, daß aliphatische, alicyclische und aromatische Triorganylarsindichloride in nahezu quantitativer Ausbeute nach



hergestellt werden können. Die analysenreinen Verbindungen lassen sich nach zweistündiger Einwirkung von Phosgen auf die Lösungen der Arsine bei  $-20^\circ$  in absolutem Äther oder Petroläther ( $40-60^\circ$ ) ohne Schwierigkeit isolieren. Diese Bedingungen sind auch zur Überführung von Triphenylarsinoxid und -sulfid in kristallisiertes Dichlorid besonders geeignet:  $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$



Die Phosgenierung tertiärer Arsine bringt zum Teil erhebliche Vorteile gegenüber den genannten Verfahren. Ausgehend von dem leicht erhältlichen Phosgen können in präparativ

1) *W. LaCoste* und *A. Michaelis*, Liebigs Ann. Chem. **201**, 242 (1880); *A. Michaelis*, Liebigs Ann. Chem. **321**, 162 (1902) u. a. m..

2) *A. Michaelis*, Liebigs Ann. Chem. **321**, 181, 213 (1902).

3) *H. H. Sisler* und *C. Stratton*, Inorg. Chem. **5**, 2003 (1966).

4) *A. E. Goddard* und *D. Goddard*, J. chem. Soc. [London] **121**, 486 (1922).

5) *G. J. Burrows* und *A. Lench*, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **70**, 294 (1937), *C. 1937*, II, 377.

6) *R. R. Holmes* und *E. F. Bertaut*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2983 (1958).

7) *W. Heinzelmann*, Dissertat., Univ. Heidelberg 1963.

8) *A. J. Banister* und *L. F. Moore*, J. chem. Soc. [London] **A 1968**, 1137.

9) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *R. Appel* und *W. Heinzelmann*), Dtsch. Bundespat. 1192205, C. A. **63**, 8405g (1965).

10) *O. Büchner*, Dissertat., Univ. Heidelberg 1962.

11) *R. Appel*, *B. Blaser* und *G. Siegemund*, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 177 (1968).

einfacher Weise sehr reine Dichloride der tertiären Alkyl- und Arylarsine in hohen Ausbeuten gewonnen werden. Es laufen keine Nebenreaktionen ab, die die Ausbeute vermindern und die Isolierung der Arsindichloride erschweren. Überschüssiges Phosgen und entstandenes Kohlenmonoxid sind aus dem Reaktionsprodukt im Vakuum leicht zu entfernen. Darüberhinaus werden die beim Arbeiten mit den Trialkylarsinen und Tricyclohexylarsin eventuell gebildeten Oxide ebenfalls in die Dichloride umgewandelt. Somit ist diese neue Methode zur präparativen Darstellung analysenreiner Triorganylarsindichloride besonders geeignet.

## Beschreibung der Versuche

### Ausgangssubstanzen

Die *Trialkylarsine*<sup>12-14)</sup> und *Tricyclohexylarsin*<sup>15)</sup> wurden durch Grignard-Reaktion aus Arsenrichlorid hergestellt. Die Ausbeuten konnten durch Arbeiten unter Stickstoff zum Teil erheblich verbessert werden.

R (Sdp.; Ausb.): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (25–26°/10 Torr; 82.9 %); n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (72–73°/8–9 Torr; 86.2 %); n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (97–99°/1 Torr; 79.4 %); n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (125–127°/0.05–0.1 Torr; 81 %); n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (170–173°/0.05 Torr; 73.5 %); c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (Schmp. 49–49.5°; 86.7 %).

*Triphenylarsin*<sup>16)</sup>, *Tri-p-tolylarsin*<sup>17)</sup>, *Triphenylarsinoxid*<sup>18)</sup> und *-sulfid*<sup>19)</sup> wurden nach bekannten Vorschriften gewonnen.

### Analysen

Die Ermittlung des Chlorgehalts erfolgte potentiometrisch mit Hilfe einer Ag/AgCl-gesätt. KNO<sub>3</sub>-Einstabmeßkette Typ 470/90 und einem pH-Meter Typ pH 390 (beide von der Fa. WTW, Weilheim).

### Reaktion tertiärer Arsine mit Phosgen

In den Lösungen der *tertiären Arsine* in 100 ccm absol. Äther oder Petroläther (40–60°) wird bei –20° während 2 Stdn. trockenes *Phosgen* kondensiert. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur und gleichzeitiger Verdrängung des überschüss. Phosgens durch Stickstoff wird filtriert oder das Solvens abdestilliert. Die erhaltenen Dichloride werden i. Vak. von anhaftenden Lösungsmittel- und Phosgenresten befreit.

In Tab. 1 sind die so dargestellten Verbindungen zusammengefaßt. Mit Ausnahme des flüssigen n-Hexyl- bzw. n-Octylderivats sind die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen alle kristallisiert.

Tab. 2 vermittelt einen Überblick über die Löslichkeitseigenschaften der synthetisierten Arsindichloride (ll = leicht löslich, l = löslich, lh = heiß löslich, unl = unlöslich).

*Reaktion von Triphenylarsinoxid und -sulfid mit Phosgen:* Die Suspensionen von 20 mMol *Triphenylarsinoxid* bzw. *-sulfid* in 100 ccm Solvens wurden wie beschrieben phosgeniert und aufgearbeitet. Man erhielt in quantitativer bzw. 96.3proz. Ausb. analysenreines *Triphenylarsindichlorid* (Schmp. 211.5–212°).

<sup>12)</sup> W. Steinkopf und J. Müller, Chem. Ber. **54**, 844 (1921).

<sup>13)</sup> W. J. C. Dyke und W. J. Jones, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2426; vgl. W. J. Dyke, G. Davies und W. J. Jones, ebenda **1930**, 465.

<sup>14)</sup> W. J. C. Dyke, G. Davies und W. J. Jones, J. chem. Soc. [London] **1931**, 185.

<sup>15)</sup> W. Steinkopf, H. Dudek und S. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1914 (1928).

<sup>16)</sup> Org. Syntheses Coll. Vol. **IV**, 910 (1963); vgl. ebenda Coll. Vol. **I**, 252 (1951), Wiley & Sons Inc., New York.

<sup>17)</sup> A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **321**, 200 (1902).

<sup>18)</sup> W. LaCoste und A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **201**, 243 (1880).

<sup>19)</sup> B. Philips, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 1032 (1886).

Tab. 1. Triorganylarsindichloride, dargestellt durch Phosgenierung tertiärer Arsine

R <sub>3</sub> AsCl <sub>2</sub> R =	g R <sub>3</sub> As	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Chlor		Schmp. bzw. Brechungsindex
				Ber.	Gef.	
Äthyl	8.11	97.6	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> AsCl <sub>2</sub> (233.0)	30.43	30.39	57.5—58.5°
n-Propyl	10.21	99.9	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> AsCl <sub>2</sub> (275.1)	25.78	25.78	84.5° <sup>a)</sup>
n-Butyl	7.39	94.2	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> AsCl <sub>2</sub> (317.2)	22.36	22.25	37—38° <sup>a)</sup>
n-Hexyl	9.91	94.4	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> AsCl <sub>2</sub> (401.3)	17.67	17.61	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5048
n-Octyl	12.44	95.3	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> AsCl <sub>2</sub> (485.5)	14.61	14.68	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4970
Cyclohexyl	19.46	99.4	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> AsCl <sub>2</sub> (395.3)	17.94	17.95	186.5°
Phenyl	9.19	96.3	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> AsCl <sub>2</sub> (367.2)	18.80	18.77	211.5—212° <sup>b)</sup>
p-Tolyl	5.22	94.6	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> AsCl <sub>2</sub> (419.2)	16.91	16.82	242—245° <sup>c)</sup>

a) Lit.<sup>10)</sup>: (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>AsCl<sub>2</sub>: Schmp. 84°; (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>AsCl<sub>2</sub>: Schmp. 40°.

b) Lit.: K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 264 (1943); Schmp. 214—215°.

c) Lit.: A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **321**, 202 (1902); Schmp. 228—230°.

Tab. 2. Löslichkeiten von Triorganylarsindichloriden in verschiedenen Lösungsmitteln

R <sub>3</sub> AsCl <sub>2</sub> R =	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> CN	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CHCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —NO <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
Äthyl	}										
n-Propyl											
n-Butyl											
n-Hexyl											unl
n-Octyl											unl
Cyclohexyl			unl								
Phenyl			unl								
p-Tolyl			unl								

[231/69]