

Die Ammonolyse von Organylarsoranen

Bernd W. Ross* und Willy B. Marzi

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn 1, Max-Planck-Straße

Eingegangen am 30. Oktober 1974

Die Reaktion von Pentaphenylarsoran und Iminotribenzylarsoran mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak führt über verschiedene Zwischenstufen zum Aza-Analogen der Arsensäure in Form eines Kaliumsalzes (4). Der nucleophile Angriff der Amid-Ionen auf Organylarsorane erfolgt bei niedrigeren Temperaturen als im Fall der analogen Phosphorverbindungen. Für die Ammonolyse des Iminotribenzylarsorans wird ein von der Reaktion des entsprechenden Phosphorans verschiedener Mechanismus abgeleitet.

On the Ammonolysis of Organylarsoranes

Reaction of pentaphenylarsorane and iminotribenzylarsorane with potassium amide in liquid ammonia gives, via a series of intermediates, the aza-analogue of arsenic acid, isolated as potassium salt (4). The nucleophilic attack of amide ions on organylarsoranes takes place at lower temperatures than in the case of analogue phosphorus compounds. For the ammonolysis of iminotribenzylarsorane a reaction mechanism different from that of the corresponding phosphorane is deduced.

Die Untersuchung der Ammonolysereaktion von Organylverbindungen des fünfbindigen Phosphors zeigte, daß in Abhängigkeit von der Art der Organylreste signifikante Unterschiede im reaktiven Verhalten auftreten¹⁾. Als ein bestimmender Faktor für die Solvolysereaktion erwies sich die Elektronegativität der Organylreste und damit die Polarität der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung. In diesem Zusammenhang erschien es wichtig, Aussagen darüber zu gewinnen, welchen Einfluß eine Änderung der Elektronegativität des Zentralatoms einer elementorganischen Verbindung auf den Verlauf der Solvolyse hat. Der Vergleich der Ammonolyse von Organylphosphoranen mit entsprechenden Arsenverbindungen sollte zur Klärung dieses Problems beitragen. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Ammonolyse von Pentaphenylarsoran und Iminotribenzylarsoran.

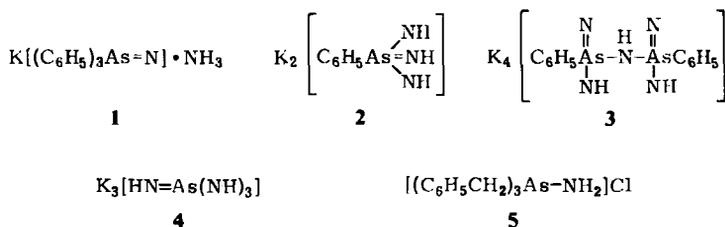
Pentaphenylarsoran ist in flüssigem Ammoniak unlöslich und zeigt auch bei erhöhter Temperatur keine Reaktion mit NH_3 . Ein nucleophiler Angriff von Amid-Ionen auf Arsen-Kohlenstoff-Bindungen erfolgt dagegen bei Vergrößerung der Amid-Ionen-Konzentration durch Zusatz ammoniaklöslicher Amide. Die Einwirkung der äquimolaren Menge Kaliumamid auf Pentaphenylarsoran in flüss. Ammoniak bei 0°C liefert unter Abspaltung zweier Phenylgruppen als Benzol ein Ammoniakat des Kalium-triphenylarsoranlydenamids (1).

¹⁾ B. Ross und K.-P. Reetz, Chem. Ber. 107, 2720 (1974).

1 ist das Kaliumsalz des bereits beschriebenen Iminotriphenylarsorans²⁾ und auch aus diesem mit der Ammonobase KNH_2 zugänglich. Der nucleophile Angriff der Amid-Ionen erfolgt offenbar bevorzugt auf die beiden axialen Arsen-Kohlenstoff-Bindungen des trigonal-bipyramidalen³⁾ Pentaphenylarsorans. Ähnliche Befunde wurden von Hass⁴⁾ für die Aminolyse des analog gebauten Pentamethoxyarsorans erhalten, bei dessen Umsetzung mit Anilin ebenfalls zwei der Methoxygruppen besonders leicht aminolytisch abgespalten werden.

Nach der stöchiometrischen Zusammensetzung von 1 könnte es sich um ein Additionsprodukt von Iminotriphenylarsoran und Kaliumamid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{NH} \cdot \text{KNH}_2$, handeln, zumal 1 auch im Vakuum kein NH_3 abspaltet. Um diese Möglichkeit auszuschließen, führten wir eine konduktometrische Titration des Iminoarsorans mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak durch. Der Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve bei 1 mol KNH_2 pro mol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsNH}$ beweist, daß es sich bei 1 tatsächlich um ein Kaliumsalz des Iminoarsorans handelt.

Bei erhöhten Temperaturen unterliegt 1 einem weiteren nucleophilen Angriff von Amid-Ionen. Ab etwa 60°C liefert die Reaktion mit Kaliumamid unter Abspaltung zweier Phenylgruppen als Benzol das Dikaliumsalz der Phenyltriazarsäure (2).



2 fällt in Form farbloser, in flüss. Ammoniak unlöslicher Nadeln an. Es ist äußerst hydrolyseempfindlich und reagiert mit Wasser heftig unter Feuererscheinung. Seine vorsichtige Hydrolyse unter feuchtem Stickstoff liefert quantitativ Kaliumphenylarsonat neben NH_3 .

Bei Raumtemperatur spaltet 2 langsam NH_3 ab und kondensiert im Laufe mehrerer Wochen zu Tetrakalium-diphenylpentaazadiarsonat (3).

Die Einwirkung von Kaliumamid auf Pentaphenylarsoran oder dessen Ammonolyseprodukte 1 oder 2 bzw. 3 in flüss. Ammoniak bei 120°C führt zur Eliminierung sämtlicher Phenylgruppen. Dabei erfolgt die Abspaltung der letzten Phenylgruppe sehr langsam und erfordert lange Reaktionszeiten. Das als Reaktionsprodukt anfallende Trikalium-tetraazaarsenat (4) enthält nach dieser Darstellungsmethode stets kohlenstoffhaltige Verunreinigungen. Eigenschaften, IR-Spektrum und Debye-Scherrer-Diagramm stimmen jedoch mit denen von auf anderem Wege hergestelltem, analysenreinem 4 überein (s. u.).

Das erste in der Reihe der Ammonolyseprodukte des Pentaphenylarsorans ist das Iminotriphenylarsoran in Form seines Kaliumsalzes 1. Zur Darstellung der Verbindungen 2 bzw. 3 und 4 kann man ohne Schwierigkeiten statt Pentaphenylarsoran das präparativ leichter zugängliche

²⁾ R. Appel und D. Wagner, *Angew. Chem.* **72**, 209 (1960).

³⁾ P. J. Wheatley und G. Wittig, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1962**, 251; vgl. auch: I. R. Beattie und K. M. S. Livingston, *J. C. S. Dalton* **1972**, 784.

⁴⁾ D. Hass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **347**, 123 (1966).

Iminotriphenylarsoran als Ausgangsprodukt einsetzen. Wir konnten diese erstmals durch Deprotonierung von Aminotriphenylarsoraniumchlorid dargestellte Verbindung²⁾ auf einfache Weise durch Umsetzung von Dibromtriphenylarsoran mit der doppelten molaren Menge Kaliumamid in flüss. Ammoniak mit fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Die Untersuchung der Ammonolysereaktion von Iminotriorganylphosphoranen hatte gezeigt, daß hier Benzylgruppen besonders leicht abgespalten werden. Daraus erhob sich die Frage, ob der Benzylgruppe in Verbindungen des fünfbindigen Arsens bezüglich des nucleophilen Angriffs von Amid-Ionen auf Arsen-Kohlenstoff-Bindungen eine ähnliche Sonderstellung zukommt.

Ausgangspunkt dieser Untersuchung war Iminotribenzylarsoran (6), dessen Darstellung uns durch Deprotonierung von Aminotribenzylarsoraniumchlorid (5) gelang. Die konduktometrische Untersuchung der Reaktion von 5 mit KNH_2 in flüss. NH_3 bei -75°C lieferte eine Leitfähigkeitskurve, die neben einem Knickpunkt für 6 bei 1 mol KNH_2 pro mol 5 einen solchen für die Stufe des Tribenzylarsoranilydenamids (8) bei 2 mol KNH_2 zeigte (s. Abb. 1). Bisher konnten wir jedoch 8 nicht in reiner Form aus der Lösung isolieren, da bereits beim Abdampfen des NH_3 partiell eine Ammonolyse von Arsen-Kohlenstoff-Bindungen erfolgt.

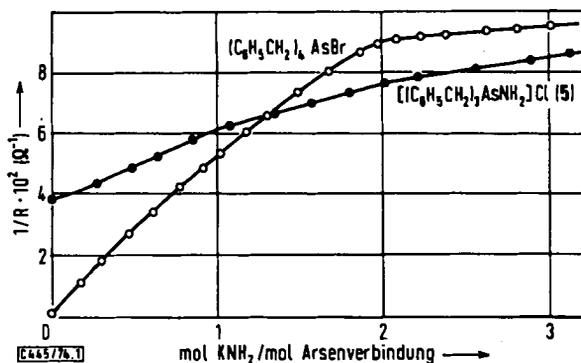
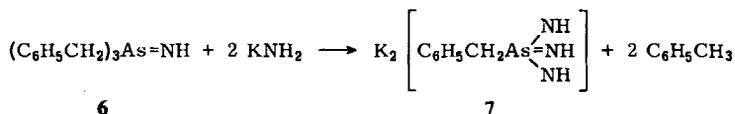


Abb. 1. Konduktometrische Untersuchung der Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{AsNH}_2]\text{Cl}$ (5) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{AsBr}$ mit KNH_2 in flüss. NH_3 bei $-75 \pm 1^\circ\text{C}$

Als erstes stabiles Ammonolyseprodukt erhält man aus der Umsetzung von 6 bzw. 5 mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak bei 0°C Dikalium-benzyltriazarsonat (7).



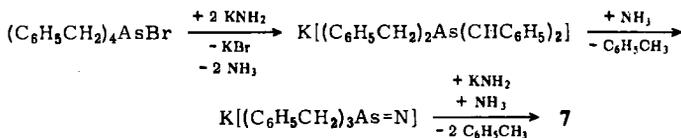
7 fällt in Form farbloser Nadeln an. Seine vorsichtige Hydrolyse liefert Benzylarsensäure.

Bei der Ammonolyse des Iminotribenzylphosphorans tritt abweichend vom Verlauf der Reaktion bei anderen Iminotriorganylphosphoranen ein Phosphor-Kohlenstoff-Ylid als isolierbare Zwischenstufe auf. Zur Klärung der Frage, ob 6 nach einem ähnlichen Mechanismus reagiert, versuchten wir, aus dem Reaktionsgemisch ein Arsen-Kohlenstoff-

Ylid nachzuweisen. Dazu unterbrachen wir die Reaktion von **6** mit KNH_2 nach etwa der Hälfte der zur vollständigen Umsetzung erforderlichen Zeit, filtrierten von auskristallisiertem **7** ab und versetzten das Filtrat mit der Ammonosäure NH_4Cl . Aus der Lösung erhielten wir neben KCl ausschließlich **5**. Da ein in der Lösung enthaltenes Tribenzylbenzylidenarsoran mit NH_4Cl Tetrabenzylchlorarsoran liefern müßte, ließ sich die Anwesenheit dieses Ylids im Reaktionsgemisch ausschließen.

In diesem Zusammenhang stellte sich weiter die Frage, ob ein Tribenzylbenzylidenarsoran in flüssigem Ammoniak darstellbar sei. Zur Klärung dieses Problems untersuchten wir die Reaktion von Tetrabenzylbromarsoran mit Kaliumamid in Ammoniak konduktometrisch (s. Abb. 1). Die Leitfähigkeitskurve zeigte nur einen Knickpunkt bei 2 mol KNH_2 pro mol Arsoran, entsprechend einem Monokaliumsalz des Tribenzylbenzylidenarsorans; ein Anhaltspunkt für die Existenz des freien Ylids in flüss. NH_3 fand sich dagegen nicht. Ein entsprechendes Ergebnis lieferte die präparative Untersuchung. Aus der Umsetzung des Tetrabenzylbromarsorans mit der äquimolaren Menge KNH_2 bei -70°C resultiert nicht das freie Ylid, sondern je zur Hälfte ein lösliches Kaliumsalz und unverändertes, in flüss. NH_3 unlösliches Ausgangsprodukt. Eine Reindarstellung des Kaliumsalzes gelang uns bisher nicht, da beim Aufarbeiten der Lösung Zersetzung erfolgt.

Die Einwirkung von KNH_2 auf Tetrabenzylbromarsoran in flüss. NH_3 bei 0°C liefert das Azaarsorat **7**, jedoch erfolgt die Ammonolyse hier wesentlich langsamer als im Falle von **6**. Bei Unterbrechung der Reaktion läßt sich nach Abtrennung von **7** mit NH_4Cl aus der Lösung Tetrabenzylchlorarsoran fällen, das mit wenig **5** (ca. 5%) verunreinigt ist. Diese Befunde sprechen für einen Reaktionsverlauf über die Stufe des Iminoarsorans. In dieser Reaktionsfolge dürfte die Entstehung des Iminoarsorans als langsamster Schritt geschwindigkeitsbestimmend sein.



8

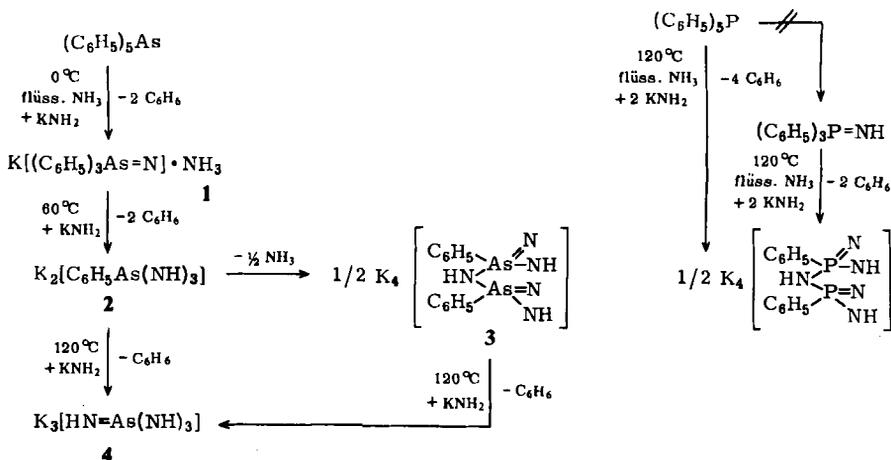
7 wird bei Temperaturen oberhalb 80°C von Amid-Ionen unter Abspaltung auch der letzten Benzylgruppe angegriffen. Als Reaktionsprodukt erhält man Trikalium-tetraazaarsenat, $\text{K}_3[\text{As}(\text{NH})_4]$ (**4**), das im Gegensatz zur Darstellung aus Pentaphenylarsoran hier analysenrein anfällt. **4** ist eine farblose, kristalline Verbindung. Sie ist äußerst hydrolyseempfindlich und reagiert mit Wasser heftig unter Feuererscheinung. Unter Absolutbedingungen ist **4** unbegrenzt haltbar.

Besonderes Interesse gewinnen diese Versuchsergebnisse durch einen Vergleich mit der Ammonolyse der analogen Phosphorverbindungen. In den Reaktionsschemata sind die Resultate einander gegenübergestellt.

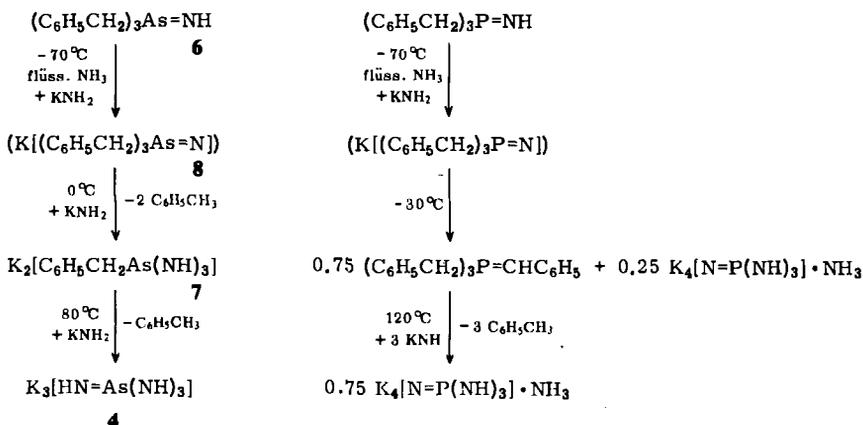
Der Vergleich der Ammonolyse von Pentaphenylarsoran mit der entsprechenden Reaktion des Pentaphenylphosphorans (Schema 1) zeigt zunächst, daß die Arsenverbindungen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen reagieren als analoge Phosphorverbindungen. Damit wird die Vermutung bestätigt, daß der nucleophile Angriff der Amid-Ionen am Arsen wegen dessen geringerer Elektronegativität leichter erfolgen sollte als an

Phosphor mit gleichen Bindungspartnern. Ein Indiz für die erhöhte Reaktionsbereitschaft des Arsorans ist auch die Tatsache, daß die Ammonolyse des Pentaphenylarsorans zur Abspaltung sämtlicher Phenylgruppen führt, während im Falle des Pentaphenylphosphorans eine Phosphor-Kohlenstoff-Bindung intakt bleibt. Abweichend von der Arsenverbindung läßt sich aus der Reaktion des Pentaphenylphosphorans mit Kaliumamid die Stufe des Iminotriphenylphosphorans nicht isolieren, da dieses offensichtlich bei den erforderlichen hohen Temperaturen nicht mehr stabil ist und zur Azaphosphonsäure abreagiert.

Schema 1



Schema 2



Die Ammonolyse des Iminotribenzylarsorans verläuft nach einem anderen Mechanismus als die der analogen Phosphorverbindung (Schema 2). In beiden Fällen sind die Kaliumsalze der Imine nur in Lösung bei tiefer Temperatur relativ beständig, die Art der weiteren Reaktion mit Amid-Ionen ist jedoch sehr unterschiedlich. Tribenzylphosphorylidenamid reagiert bei -30°C unter Übertragung von Benzylresten zu Tribenzylbenzylidenphos-

phoran und Tetraazaphosphat im Verhältnis 3:1, wobei das entstandene Phosphor-Kohlenstoff-Ylid erst bei 120°C durch Amid-Ionen zu Tetraazaphosphat abgebaut wird. Tribenzylarsoranlydenamid dagegen reagiert „normal“ unter Ammonolyse zur Stufe der Benzylazaarsonsäure, die dann bei Temperatursteigerung Azaarsenat liefert.

Bemerkenswert ist, daß die einzelnen Reaktionsschritte bei der Ammonolyse des Iminotribenzylarsorans niedrigere Temperaturen erfordern als im Falle der Phenylverbindung. Auf Grund der geringeren Elektronegativität der Benzylgruppe sollte Arsen in den Benzylverbindungen schwächer positiviert und damit einem nucleophilen Angriff der Amid-Ionen weniger ausgesetzt sein als in den Phenylverbindungen. Die experimentellen Befunde lassen sich auch nicht wie im Falle der Phosphorane durch einen abweichenden Reaktionsmechanismus für die Ammonolyse des Iminotribenzylarsorans erklären. Für das Verhalten des Benzylrestes bezüglich der ammonolytischen Abspaltung müssen somit neben der Polarität der Arsen-Kohlenstoff-Bindung noch andere Faktoren eine Rolle spielen. Berücksichtigt man, daß bei der nucleophilen Verdrängung der Organylreste durch Amid-Ionen intermediär Carbanionen freigesetzt werden müssen, so bietet die vergleichsweise große Stabilität des Benzyl-Anions eine plausible Erklärung für die leichte Ammonolyse der Benzylverbindungen.

Experimenteller Teil

Die Untersuchung der Ammonolysereaktionen erfolgte bei Temperaturen bis 0°C in Zwischenkelapparaturen. Bei höheren Temperaturen wurden Stahlautoklaven mit Glaseinsatz verwendet. Die Autoklaveneinsätze waren mit Schliff versehen und konnten zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zu Zwischenkelapparaturen ergänzt werden (s. Abb. 2). Wegen der Empfindlichkeit der untersuchten Verbindungen wurden alle Operationen unter Inertgas (N₂ oder Ar) durchgeführt.

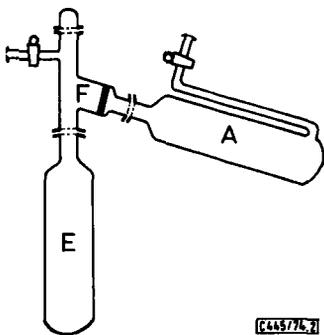


Abb. 2. Zwischenkelapparatur, bestehend aus Autoklaveneinsatz (E), Zwischenstück mit Fritte G3 (F) und Aufbewahrungsgefäß (A)

Ausgangsprodukte

Dibromtriphenylarsoran wurde aus Triphenylarsin und Brom in abs. CCl₄ dargestellt. Farblose Kristalle, Schmp. 216°C (Lit. 215°C⁵⁾).

⁵⁾ A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 321, 163 (1902).

Pentaphenylarsoran erhielten wir nach Wittig⁶⁾ aus Tetraphenylarsoniumbromid⁷⁾ und Phenyllithium in absol. Äther. Schmp. 147°C (aus Cyclohexan) (Lit. 149–150°C⁶⁾).

Tetrabenzylbromarsoran ließ sich aus Tribenzylarsin und Benzylbromid bei 140°C herstellen. Das Rohprodukt wurde aus ÄtOH/H₂O umkristallisiert und bei 105°C i. Vak. getrocknet. Schmp. 176–178°C (Lit. 173°C⁸⁾).

Iminotriphenylarsoran aus Dibromotriphenylarsoran: 5 g (10.7 mmol) (C₆H₅)₃AsBr₂ wurden in 20 ml flüss. NH₃ bei 0°C langsam mit 1.18 g (21.4 mmol) KNH₂ in 30 ml flüss. NH₃ versetzt. Dabei entstand eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen auf –70°C Iminotriphenylarsoran auskristallisierte. Nach Filtrieren und mehrmaligem Auswaschen mit flüss. NH₃ zur Entfernung des KBr wurde unter Inertgas aus absol. Äther umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (90%). Farblose Kristalle, Schmp. 128°C (Lit. 136°C²⁾).

Kalium-triphenylarsoranlydenamid-Ammoniakat (1): 1 g (2.18 mmol) (C₆H₅)₃As wurden mit 0.12 g (2.18 mmol) KNH₂ in 30 ml flüss. NH₃ 16 h bei 0°C zur Reaktion gebracht. Dabei ging das (C₆H₅)₃As langsam in Lösung. Beim Abkühlen der Lösung auf –70°C kristallisierte farbloses 1 aus. Es wurde abfiltriert, mehrmals mit flüss. NH₃ gewaschen und im N₂-Strom getrocknet. Ausb. 0.72 g (88%).

IR (Nujol): 3155 m, 1072 m, 1015 w, 850 m, 792 s, 782 w, 766 m, 698 m, 678/670 m d, 470 cm⁻¹ s. – Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 3.

K[C₁₈H₁₅AsN] · NH₃ (376.4) Ber. C 57.44 H 4.82 As 19.91 K 10.39 N 7.44
Gef. C 57.21 H 4.74 As 20.18 K 10.53 N 7.53

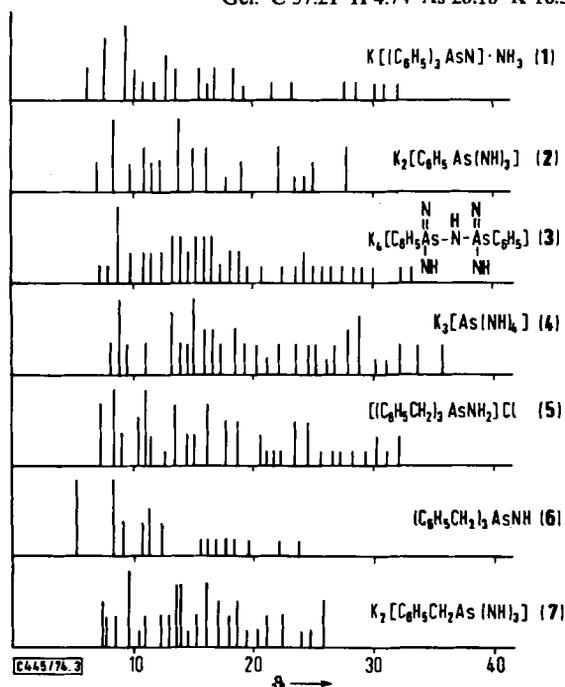


Abb. 3. Strichdiagramme von Debye-Scherrer-Aufnahmen. Cu_{Kα}-Strahlung

⁶⁾ G. Wittig und K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. **577**, 26 (1952).

⁷⁾ F. G. Mann, J. Chem. Soc. **1940**, 1192.

⁸⁾ A. Michaelis und U. Paetow, Liebigs Ann. Chem. **233**, 80 (1886).

Dikalium-phenyltriazarsonat (2): 1.5 g (3.26 mmol) $(C_6H_5)_3As$ und 0.9 g (16.4 mmol) KNH_2 wurden in 50 ml flüss. NH_3 60 h auf $60^\circ C$ erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Abdestillieren von NH_3 und des entstandenen Benzols zur Entfernung von überschüssigem KNH_2 in einer Zweischenkelapparatur mehrmals bei $0^\circ C$ mit flüss. NH_3 ausgewaschen. Farblose Nadeln, sehr hydrolyseempfindlich, mit Wasser heftige Reaktion unter Feuererscheinung. Ausb. 0.85 g (95%).

IR (Nujol): 1092 w, 890 vw, 848 m b, 481 w, 410 cm^{-1} m vb. — Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 3.

$K_2[C_6H_8AsN_3]$ (275.3) Ber. C 26.18 As 27.22 K 28.41 N 15.26
Gef. C 25.85 As 27.30 K 28.65 N 15.26

Hydrolyse von 2: Wasserdampfgesätt. N_2 wurde bis zum Ende der NH_3 -Entwicklung über eine Probe von 2 geleitet. Der Rückstand wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft und anschließend mit Äthanol extrahiert. Das aus der äthanol. Lösung erhaltene Rohprodukt ließ sich aus Wasser umkristallisieren. Farblose Nadeln von *Phenylarsonsäure*, Schmp. $156^\circ C$. Schmp. und IR-Spektrum stimmten mit denen einer nach Bullard⁹⁾ hergestellten Vergleichsprobe überein.

Tetralium-diphenylpentaazadiarsonat (3): 2 spaltete bei Raumtemp. langsam NH_3 ab. Nach mehreren Wochen war die NH_3 -Abspaltung beendet. Als Kondensationsprodukt fiel 3 als farblose, kristalline, sehr hydrolyseempfindliche Verbindung in quantitat. Ausb. an.

IR (Nujol): 1265 m sh, 1080 w, 890 vw, 830 s b, 698 s, 560 vw, 473 m, 375 s vb, 340 s sh, 265 cm^{-1} w. — Debye-Scherer-Diagramm s. Abb. 3.

$K_4[C_{12}H_{13}As_2N_5]$ (533.5) Ber. C 27.02 As 28.09 K 29.32 N 13.13
Gef. C 26.86 As 28.10 K 29.14 N 13.15

Aminotribenzylarsoniumchlorid (5): In eine Lösung von 5 g Tribenzylarsin in 400 ml absol. Äther wurde in einem Chloramingerator nach Sisler¹⁰⁾ hergestelltes, mit N_2 verdünntes H_2NCl eingeleitet. 5 kristallisierte aus der Lösung aus. Es wurde unter Absolutbedingungen abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.9 g (85%). Farblose Kristalle, hydrolyseempfindlich. Schmp. $163^\circ C$ (Zers.).

IR (KBr): 3180 vs, 3122 s, 3060 s, 3038 s, 2960 m, 2900 m, 1600 vw, 1495 s, 1455 s, 1408 s b, 1188 vw, 1145 w, 1092 w, 1068 w, 1028 w, 929 vw, 918 vw, 855 vw, 832 w, 811 w, 785 w, 759 vs, 695 vs, 668 s, 618/611 m d, 569/563 vw d, 551 vw, 463 vs, 451 w, 338 vw, 286 cm^{-1} w. — Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 3.

$[C_{21}H_{23}AsN]Cl$ (399.8) Ber. C 63.09 H 5.80 As 18.74 Cl 8.87 N 3.50
Gef. C 62.92 H 5.93 As 18.70 Cl 8.89 N 3.66

Iminotribenzylarsoran (6): Eine Suspension von 2 g (5 mmol) 5 in 20 ml flüss. NH_3 wurde unter Schütteln sehr langsam bei $-70^\circ C$ mit einer Lösung von 0.276 g (5 mmol) KNH_2 in 20 ml flüss. NH_3 versetzt. Nach 2 h wurde das NH_3 abgedampft und 6 mit heißem Benzol aus dem Rückstand extrahiert. Beim Erkalten kristallisierte 6 in Form feiner Nadeln aus. Ausb. 1.5 g (83%). Schmp. $173-175^\circ C$ (Zers.).

IR (KBr): 3180 w, 3060 w, 3030 w, 2962 w, 2910 w, 1675 w, 1602 m, 1495 vs, 1455 s, 1415 w, 1322 w, 1187 w, 1068 m, 1029 m, 914 m, 839 m, 803 m, 780 vs, 763 vs, 700 vs, 620 w, 570 w, 550 vw, 468 cm^{-1} vs. — Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 3.

$C_{21}H_{22}AsN$ (363.3) Ber. C 69.42 H 6.10 As 20.62 N 3.86
Gef. C 69.09 H 6.21 As 20.68 N 3.72

Dikalium-benzyltriazarsonat (7): 4 g (10 mmol) 5 wurden bei $-70^\circ C$ mit 2.21 g (40 mmol) KNH_2 in 40 ml flüss. NH_3 versetzt. Nach 30 min wurde vom KCl-Niederschlag abfiltriert und die intensiv gelb gefärbte Lösung anschließend 20 h auf $0^\circ C$ gehalten. Dabei kristallisierte 7 in Form farbloser

⁹⁾ R. H. Bullard und J. B. Dickey, Org. Syn. Coll. Vol. II, 494 (1950).

¹⁰⁾ H. H. Sisler und G. Omietanski, Inorg. Syn. 5, 91 (1957).

Nadeln aus. Es wurde abfiltriert, mehrmals zur Entfernung von überschüssigem KNH_2 mit flüss. NH_3 gewaschen und im N_2 -Strom getrocknet. (Das bei der Ammonolyse entstandene Toluol ließ sich aus dem Filtrat nach Abdampfen des NH_3 isolieren.) Ausb. 2.6 g (90%).

IR (Nujol): 3225 m, 1598 m, 1490 s, 1412 w, 1211 m, 1130 vw, 1097 vw, 1060 m, 1025 m, 998 vw, 845 vw, 808 w, 760 s, 708/698 s d, 592 vw, 563 w, 450 m, 365 m, 345 cm^{-1} m. — Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 3.

$\text{K}_2[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{AsN}_3]$ (289.3) Ber. C 29.06 As 25.90 K 27.03 N 14.53
Gef. C 28.92 As 25.90 K 27.03 N 14.64

Hydrolyse von 7: Behandlung von 7 mit feuchtem N_2 bis zum Ende der NH_3 -Abspaltung, Neutralisation mit verd. Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Extraktion des Rückstandes mit Äthanol lieferte *Benzylarsonsäure* in ca. 70proz. Ausb., Schmp. 168°C. IR-Spektrum und Schmp. waren mit denen einer nach Quick¹¹⁾ hergestellten Vergleichsprobe identisch.

Trikalium-tetraazaarsenat (4): 1.45 g (5 mmol) 7 wurden mit 1.65 g (30 mmol) KNH_2 in 40 ml flüss. NH_3 35 h auf 100°C erwärmt. Das bei der Ammonolyse entstandene Toluol wurde nach der Reaktion zusammen mit NH_3 abdestilliert, der Rückstand mit flüss. NH_3 von überschüssigem KNH_2 befreit. Farbloses, feinkristallines Pulver, sehr hydrolyseempfindlich, reagiert heftig mit Wasser unter Feuererscheinung. Ausb. 1.2 g (95%).

IR (Nujol): 3215/3205 s d, 1080 w, 1040 s, 1005 w, 845 vw, 705 vs, 688/677 vs d, 550 m, 360 vs, 328 cm^{-1} vs. — Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 3.

$\text{K}_3[\text{H}_4\text{AsN}_4]$ (252.3) Ber. H 1.60 As 29.70 K 46.50 N 22.21
Gef. H 1.58 As 29.81 K 46.44 N 22.18

Untersuchung zum Reaktionsmechanismus der Ammonolyse: 1.76 g (4.4 mmol) 5 wurden mit 0.957 g (17.4 mmol) KNH_2 in 30 ml flüss. NH_3 auf 0°C gebracht. 5 ging unter gleichzeitiger Abscheidung eines KCl-Niederschlags vollständig in Lösung. Aus der intensiv gelb gefärbten Lösung kristallisierten langsam Nadeln von 7 aus. Nach 10 h wurde von 7 und KCl abfiltriert und das Filtrat mit 1 g (18.7 mmol) NH_4Cl versetzt. Dabei wurde die Lösung farblos, während ein farbloser Niederschlag ausfiel. Zur Abtrennung von überschüssigem NH_4Cl wurde nach dem Filtrieren mehrmals mit flüss. NH_3 gewaschen. Der in NH_3 unlösliche Rückstand enthielt neben KCl 5, das IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte. Bei Behandlung mit Wasser ging KCl in Lösung, während 5 zu Tribenzylarsinoxid hydrolysiert und als solches isoliert wurde. Es ließ sich kein Tetrabenzylchlorarsoran nachweisen.

Ammonolyse von Tetrabenzylbromarsoran: 2.65 g (5.1 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{AsBr}$ wurden mit 1.125 g (20.4 mmol) KNH_2 in 50 ml flüss. NH_3 bei 0°C versetzt. Dabei entstand eine klare, intensiv gelb gefärbte Lösung, aus der langsam 7 auskristallisierte. Nach 10 h wurde von 7 abfiltriert und das Filtrat mit 1.5 g (28 mmol) NH_4Cl versetzt. Es entstand ein farbloser Niederschlag, während die Lösung farblos wurde. Der mit flüss. NH_3 ausgewaschene Niederschlag enthielt neben KCl Tetrabenzylchlorarsoran und etwas 5, das nach Hydrolyse als Tribenzylarsinoxid nachgewiesen werden konnte. Tetrabenzylchlorarsoran ließ sich mit heißem Acetonitril aus dem Niederschlag extrahieren und mittels IR-Spektrum, Misch.-Schmp. und Debye-Scherrer-Aufnahme identifizieren. Die Ausbeute an 7 betrug bei der Ammonolyse des Tetrabenzylbromarsorans etwa 20% der bei der Ammonolyse von 5 unter gleichen Bedingungen in der gleichen Zeit erhaltenen Ausbeute.

Konduktometrische Untersuchungen: Zur Lösung bzw. Suspension der zu untersuchenden Verbindungen in flüss. NH_3 wurden unter Argon in einer Rührapparatur portionsweise abgewogene Mengen KNH_2 zugesetzt. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte zwischen Pt-Elektroden mit Wechselstrom von 1000 Hz (Meßgerät: Philips PR 9500).

¹¹⁾ A. J. Quick und R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 44, 811 (1922).