

Untersuchungen über Stilbene. XXV¹⁾

Tertiäre und ditertiäre Arsine des Stilbens

VON GÜNTHER DREFAHL UND GERHARD STANGE

Inhaltsübersicht

4-Stilbenyl-quecksilber(II)-halogenid, Bis-4-stilbenyl-quecksilber und 4,4'-Diacetoxy-mercuri-stilben werden mit Arsen(III)-chlorid zu 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid bzw. 4,4'-Stilbenylen-arsin-dichlorid umgesetzt und daraus durch Grignardierung tertiäre und ditertiäre Arsine dargestellt.

Die Einwirkung von Arsen(III)-chlorid auf total- und partiell-arylierte Quecksilberverbindungen ist schon frühzeitig untersucht worden²⁾. In jedem Falle wurden bei Anwendung überschüssigen Arsen(III)-chlorids Aryl-arsin-dichloride erhalten.

Erwärmt man 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-chlorid, 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-jodid oder Bis-4-stilbenyl-quecksilber mit überschüssigem, frisch destillierten Arsen(III)-chlorid 3 bis 4 Stunden auf 100°, so entsteht unter Abscheidung von HgCl₂ eine grüne Lösung, die nach Entfernung des überschüssigen Arsen(III)-chlorids einen öligen Rückstand hinterläßt. Durch Extraktion mit Petroläther wird 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid in Form zitronengelber, stechend riechender, an der Luft für kurze Zeit beständiger Kristalle vom Schmp. 115—119° erhalten. Bei der Umkristallisation tritt unter Lichteinwirkung leicht Dunkelfärbung ein.

Das Arsin läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Erwärmt man dieses Dichlorarsin mit phosphoriger Säure 2 Stunden auf dem Wasserbad, so scheidet sich 4,4'-Di-styryl-arseno-benzol als gelborange, feinkristalline Substanz ab, die aus Pyridin mit Methanol als blaßgelbes Pulver vom Schmp. 210—218° fällbar ist. Das 4,4'-Di-styryl-arseno-benzol ist leicht oxydabel und geht dabei in die entsprechende Arsonsäure über. Setzt man das Rohprodukt der Luft aus, oder versucht es aus Benzin oder Xylol umzukristallisieren, so wird eine

¹⁾ XXIV. Mitteil. G. DREFAHL u. G. STANGE, **9**, 311 (1959).

²⁾ W. LA COSTE u. A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1883 (1878).

weiße, aus Eisessig umkristallisierbare, über 360° schmelzende Substanz erhalten. Es muß angenommen werden, daß es sich hier um die von W. FREUND³⁾ beschriebene 4-Stilbenyl-arsonsäure handelt, da die Eigenschaften beider Stoffe völlig übereinstimmen.

Das 4-Stilbenyl-arsenoxyd ist aus dem 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid mit alkoholischer Kalilauge in 80proz. Ausbeute zu erhalten. Es ist eine weiße, feinkristalline, bei 268° schmelzende Verbindung.

Mit 2,3-Dimercapto-propanol (BAL) wird aus dem Dichlorarsin das 4-Stilbenyl-[1-hydroxypropyl-2,3-dithioarsenit] erhalten, das sich weder acetylieren noch benzoylieren oder umkristallisieren läßt.

Während beim Phenyl-arsin-dichlorid Brom den Arsenrest unter Brombenzolbildung abspaltet, ist die C—As-Bindung im 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid nicht so leicht zu sprengen. Versetzt man eine Lösung von 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid in Nitrobenzol so lange mit Brom, bis keine Entfärbung mehr eintritt, dann scheidet sich beim Erkalten eine derbkristalline Verbindung ab, die beim 4stündigen Erhitzen mit 20proz. butanolischer Kalilauge in 92proz. Ausbeute 4-Tolanyl-arsonsäure mit einem Schmp. über 300° liefert.

In sehr übersichtlicher Weise reagiert 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid mit GRIGNARD-Reagens. Es gelingt eine Reihe tertiärer Arsine zu erhalten, indem man 4 Mole einer GRIGNARD-Verbindung mit einem Mol Dichlorarsin durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Stunde in ätherischer Lösung umsetzt. Nach dieser Vorschrift werden folgende tertiäre Arsine erhalten:

	Schmp.
4-Stilbenyl-di-methyl-arsin	91°
4-Stilbenyl-di-äthyl-arsin	79°
4-Stilbenyl-di-isopropyl-arsin . . .	92°
4-Stilbenyl-di-benzyl-arsin	$130\text{—}132^\circ$
4-Stilbenyl-di-phenyl-arsin	$122\text{—}123^\circ$.

Die dargestellten Arsine sind gut kristallisierende, weiße, an der Luft für längere Zeit ohne feststellbare Veränderungen beständige und typisch „organische“ Substanzen, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind. Die den Stilbenderivaten eigentümliche Fluoreszenz ist nicht mehr feststellbar.

Diese tertiären Arsine geben in alkoholischer Lösung mit HgCl_2 und PtCl_2 bzw. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ alkoholunlösliche Additionsverbindungen.

G. DREFAHL und G. LANGBEIN⁴⁾ erhielten bei der direkten Mercurierung des Stilbens neben anderen Stellungsisomeren auch 4,4'-

³⁾ W. FREUND, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1943.

⁴⁾ G. DREFAHL u. G. LANGBEIN, Chem. Ber. **90**, 145 (1957).

Diacetoxy-mercuri-stilben. Es ist nun von Interesse zu versuchen, ob sich aus dieser Verbindung das 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid darstellen läßt.

Durch 4stündiges Erwärmen von 4,4'-Diacetoxy-mercuri-stilben mit überschüssigem Arsen(III)-chlorid wird 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid in 10proz. Ausbeute erhalten. Die Substanz ist aus Benzin oder Eisessig umkristallisierbar und bildet gelbe Kristalle vom Schmp. 180°, die in Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich sind. Eine vergleichende Betrachtung des 4-Stilbenyl-arsin-dichlorids mit dem 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid läßt eine größere Kristallisations-tendenz und Beständigkeit des letzteren erkennen. In seinen chemischen Reaktionen ist das Bis-dichlorarsin dem Mono-dichlorarsin sehr ähnlich.

So bildet BAL mit 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid schon in der Kälte spontan gut kristallisiertes, weißes 4,4'-Stilbenylen-bis-[1-hydroxypropyl-2,3-dithioarsenit] vom Schmp. 159°.

GRIGNARD-Reagens läßt sich mit 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid umsetzen, wobei dessen Unlöslichkeit in Äther eine andere Umsetzungsmethodik erfordert. Wird das Bis-dichlorarsin mit überschüssiger GRIGNARD-Lösung geschüttelt, so löst es sich langsam unter gleichzeitiger Abscheidung eines schweren Öles. Nach 2 bis 3 Stunden wird mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt und die im Äther gelösten ditertiären Arsine isoliert.

Auf diese Weise werden dargestellt:

	Schmp.
4,4'-Stilbenylen-bis-dimethyl-arsin	122°
4,4'-Stilbenylen-bis-di-äthyl-arsin	78°
4,4'-Stilbenylen-bis-di-phenyl-arsin	183°.

Es handelt sich durchweg um gut kristallisierende, weiße Verbindungen, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Eine Oxydation an der Luft konnte nicht festgestellt werden. Die Kristallisationsfreudigkeit der ditertiären Arsine übertrifft die der tertiären Arsine.

Die freien p-Elektronen am Arsen gestatten es, von den tertiären und ditertiären Arsenen quartäre und bis-quartäre Verbindungen darzustellen. Die Reaktion verläuft am leichtesten mit Methyljodid, schwerer mit Äthylbromid. Beim 4-Stilbenyl-diphenyl-arsin und 4,4'-Stilbenylen-bis-diphenyl-arsin gelang es nicht, mit Methyljodid oder Äthylbromid die entsprechenden Arsoniumverbindungen zu erhalten. Es muß angenommen werden, daß bei den aromatischen Derivaten des 4-Stilbenyl-arsins und 4,4'-Stilbenylen-bis-arsins die freien p-Elektronen des Arsens

an der Mesomerie in einem Maße anteilig werden, daß eine Fixierung durch Quarternisierung nicht mehr zu verwirklichen ist.

Die Arsoniumhalogenide werden durch mehrstündiges Erwärmen der tertiären und ditertiären Arsine mit dem Alkylhalogenid in Benzol erhalten. Sie sind entsprechend ihrem salzartigen Charakter in Wasser und wäßrigem Methanol leicht löslich, in Äther und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Als Beispiel seien drei nach diesem Verfahren dargestellte Arsoniumhalogenide angeführt:

	Schmp.
4-Stilbenyl-äthyl-dibenzyl-arsonium-bromid	245°
4-Stilbenyl-trimethyl-arsonium-jodid	292°
4,4'-Stilbenylen-bis-[trimethyl-arsonium]-dijodid	348°

Die Arsoniumhalogenide sind vollständig dissoziiert und somit analytisch leicht bestimmbar. Ihre wäßrigen Lösungen schäumen sehr stark bei kräftigem Schütteln.

Beschreibung der Versuche

4-Stilbenyl-arsin-dichlorid

30 g gut gereinigtes Stilbenyl-(4)-quecksilber(II)-chlorid und 150 cm³ frisch destilliertes Arsen(III)-chlorid werden 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß mit freier Flamme erhitzt.

Das breiartige Gemenge verwandelt sich dabei nach kurzer Zeit in eine bräunliche, nach einer Stunde tiefgrüne Flüssigkeit, gleichzeitig setzen sich an der Kolbenwand und am Boden derbe Kristalle von HgCl₂ ab. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten, saugt rasch vom Niederschlag ab und destilliert auf dem Wasserbad bei 80° das überschüssige Arsen(III)-chlorid im Vakuum ab. Der ölige Rückstand wird einmal aus Benzol (60—90°) umkristallisiert. Nochmaliges Umlösen aus Eisessig liefert eine gelbe, stechend riechende, kristalline Substanz vom Schmp. 115—119°. Die Verbindung ist schwer, aber unzersetzt im Vakuum destillierbar. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzin und Benzol. Ausbeute 70% d. Th.

C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ As (325,1)	ber.: C 51,73; H 3,41; Cl 21,82;
	gef.: C 51,39; H 3,85; Cl 21,05.

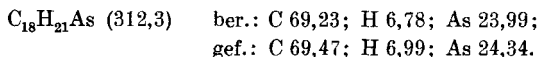
4-Stilbenyl-dimethyl-arsin

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 5,7 g Methyljodid und 1 g Magnesium in 100 cm³ absol. Äther werden langsam unter starkem Rühren 3,2 g in 100 cm³ Äther gelöstes Stilbenyl-arsin-dichlorid zugetropft. Unter Erwärmung des Äthers scheidet sich eine geringe Menge Öl ab. Nach 40 Minuten ist die Reaktion beendet und die ätherische Lösung wird langsam unter ständigem Rühren auf 100 g mit verd. H₂SO₄ versetztes Eis gegossen. Die Ätherschicht wird abgetrennt, getrocknet und bei Zimmertemperatur eingedampft. Es hinterbleibt eine weiße Substanz, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 91° zeigt. Ausbeute 55% d. Th.

C ₁₆ H ₁₇ As (284,2)	ber.: C 67,61; H 6,03; As 26,36;
	gef.: C 67,97; H 6,17; As 26,94.

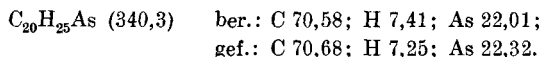
4-Stilbenyl-diäthyl-arsin

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 4 g Äthylbromid und 1 g Mg in 100 cm³ absol. Äther werden langsam unter Rühren 3,2 g 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid in 75 cm³ Äther zugetropft und 30 Minuten gerührt. Nach Zersetzen mit Eiswasser und Schwefelsäure wird die ätherische Schicht getrocknet und abgedampft. Der Rückstand liefert beim Umkristallisieren aus Alkohol weiße Kristalle vom Schmp. 79°. Ausbeute 35% d. Th.



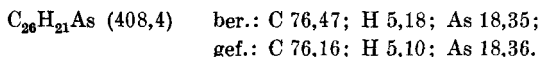
4-Stilbenyl-diisopropyl-arsin

Zu einer aus 7,5 g iso-Propylbromid und 1 g Mg bereiteten GRIGNARD-Lösung werden 3,2 g in 75 cm³ Äther gelöstes 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid langsam hinzugefügt und 30 Minuten unter starkem Rühren erwärmt. Es scheidet sich eine harzige Masse aus, die nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Schwefelsäure ätherlöslich wird. Die Ätherschicht wird abgetrennt, getrocknet und bei Zimmertemperatur eingedampft. Es hinterbleibt eine weiße Substanz, die aus Alkohol umkristallisiert, weiße Kristalle vom Schmp. 92° liefert. Ausbeute 50% d. Th.



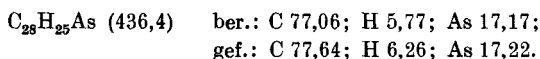
4-Stilbenyl-diphenyl-arsin

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 6,8 g Brombenzol und 0,9 g Mg in 25 cm³ absol. Äther tropft man unter ständigem Rühren 3,2 g 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid in 100 cm³ Äther hinzu. Es scheidet sich sofort eine harzige Substanz aus, die sich nach dem Zersetzen mit Eis und verd. Schwefelsäure in Äther löst. Der Äther wird abgetrennt, filtriert und nach dem Trocknen eingengt. Der gelbliche Rückstand wird aus 96proz. Essigsäure umkristallisiert. Schmp. 122–123°. Ausbeute 90% d. Th.



4-Stilbenyl-dibenzyl-arsin

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 5 g Benzylchlorid, 1 g Mg und 100 cm³ absol. Äther wird langsam unter Rühren die ätherische Lösung von 3,2 g 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid hinzugefügt. Beim Zersetzen der Lösung mit Eiswasser und H₂SO₄ fällt eine feinkristalline Substanz aus, die beim Umkristallisieren aus Alkohol rein weiße Kristalle vom Schmp. 130–132° liefert. Ausbeute 60%.



4-Tolanyl-arsonsäure

3 g 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid werden in 30 cm³ frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst und so lange langsam mit Brom versetzt, bis keine Entfärbung mehr stattfindet. Nach 10 Minuten scheiden sich 4,5 g weiße Kristalle ab, die mit wenig CHCl₃ gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert werden. Schmp. 195°.

1,6 g der gereinigten Substanz werden in 20 cm³ 20proz. butanolischer Kalilauge 4 Stunden erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich glänzende Kristalle aus, die sich leicht in Wasser lösen. Durch Ansäuern der wäßrigen Lösung wird die Arsonsäure in Freiheit gesetzt und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. über 300°. Ausbeute 92%.

$C_{14}H_{11}O_3As$ (302,1) ber.: C 55,65; H 3,67; As 24,79;
gef.: C 55,54; H 4,35; As 24,32.

4,4'-Distyryl-arseno-benzol

1 g 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid wird in 10 cm³ Alkohol gelöst und mit einem Überschuß an phosphoriger Säure auf dem siedenden Wasserbad 2 Stunden erwärmt. Es fällt eine gelborange Substanz aus, die sich aus Pyridin auf Methanolzusatz nach 48stündigem Stehen als blaßgelbes Pulver abscheidet. Schmp. 210—218°.

Versuche, die Substanz aus Xylol, Benzin usw. umzukristallisieren führen übereinstimmend zu einer weißen Verbindung, die ebenfalls aus dem der Luft ausgesetzten Rohprodukt erhalten werden kann, leicht löslich in Alkohol und aus Eisessig umkristallisierbar. Schmp. über 360°. Die Eigenschaften stimmen mit der von W. FREUND³⁾ dargestellten 4-Stilbenyl-arsonsäure überein.

4-Stilbenyl-arsin-oxyd

3,2 g 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid werden in 25 cm³ 2 n alkoholischer KOH gelöst und in wäßrige Salzsäure gegossen. Es scheidet sich eine weiße Substanz aus, die mehrfach aus Eisessig umkristallisiert eine feinkristalline Verbindung vom Schmp. 268° liefert. Ausbeute 80%.

$C_{14}H_{11}OAs$ (270,1) ber.: C 62,01; H 4,09;
gef.: C 61,65; H 4,04.

4-Stilbenyl-[1-hydroxypropyl-2,3-dithioarsenit]

2 g 4-Stilbenyl-arsin-dichlorid werden in absol. Alkohol gelöst und kalt mit 0,8 g frisch destilliertem 2,3-Dimercapto-propanol versetzt. Bei langsamem Zusatz fällt ein feinkristalliner Niederschlag aus, der sich nicht umkristallisieren läßt. Schmp. 82—85°. Ausbeute 90%.

$C_{17}H_{17}OS_2As$ (376,4) ber.: C 54,25; H 4,56;
gef.: C 52,55; H 4,80.

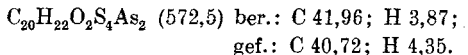
4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid

50 g 4,4'-Diacetoxy-mercuri-stilben werden mit 200 cm³ Arsen(III)-chlorid 4 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung grün färbt und HgCl₂-Kristalle abscheidet. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten rasch abgesaugt und das überschüssige Arsen(III)-chlorid im Vakuum bei 40° abdestilliert. Das hinterbleibende zähe Öl wird viermal mit Benzin (90°) extrahiert. Aus dem Benzin scheiden sich derbe Kristalle ab, die mehrfach aus Eisessig umkristallisiert eine geruchlose gelbe, kristalline Verbindung vom Schmp. 180° liefern. Ausbeute 10%.

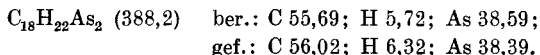
$C_{14}H_{10}Cl_4As_2$ (469,9) ber.: C 35,78; H 2,14; As 31,88;
gef.: C 35,91; H 2,46; As 32,00.

4,4'-Stilbenylen-bis-[1-hydroxypropyl-2,3-dithioarsenit]

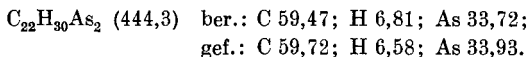
1,6 g 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid werden in wenig absol. Alkohol gelöst und mit 1,6 g frisch destilliertem 2,3-Dimercapto-propanol versetzt. Es fällt sofort eine kristalline Verbindung aus, die abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wird. Sie ist nicht umkristallisierbar. Schmp. 159°. Ausbeute 80%.

**4,4'-Stilbenylen-bis-dimethyl-arsin**

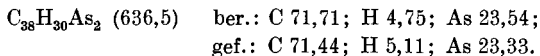
1,4 g 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid werden zu 50 cm³ einer ätherischen GRIGNARD-Lösung aus 2,8 g Methyljodid und 0,5 g Mg gegeben. Das Arsinchlorid ist im Äther nicht löslich. Schüttelt man aber die gesamte Lösung 2 Stunden im verschlossenen Kolben, so löst sich das Arsinchlorid langsam auf, unter gleichzeitiger Abscheidung eines schweren Öles. Die GRIGNARD-Lösung wird mit Eiswasser unter Zusatz von 15 cm³ verd. Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Schicht getrocknet und bei Zimmertemperatur eingedunstet. Es hinterbleibt eine weiße Substanz vom Schmp. 122° (aus Äthanol). Ausbeute 45%.

**4,4'-Stilbenylen-bis-diäthyl-arsin**

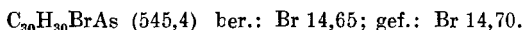
1,5 g 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid werden entsprechend der vorstehenden Vorschrift zu einer GRIGNARD-Lösung aus 4 g Äthylbromid und 1 g Mg in 50 cm³ Äther gegeben. Der Äther erwärmt sich und nach 2stündigem Schütteln hat sich das Arsinchlorid gelöst. Die Aufarbeitung erfolgt wie beschrieben. Es hinterbleibt eine weiße Substanz, die aus Isopropanol und wenig Wasser umkristallisiert wird. Schmp. 78°. Ausbeute 50%.

**4,4'-Stilbenylen-bis-diphenyl-arsin**

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 6,8 g Brombenzol und 0,9 g Mg in 75 cm³ Äther werden 1,5 g 4,4'-Stilbenylen-bis-arsin-dichlorid gegeben, 2 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann gießt man auf Eis, versetzt mit 20 cm³ verd. Schwefelsäure und dunstet die getrocknete ätherische Schicht bei Zimmertemperatur ein. Der gelbliche Rückstand wird mit heißem Alkohol ausgewaschen und aus n-Butanol umkristallisiert. Weiße Kristalle vom Schmp. 183°. Ausbeute 40%.

**4-Stilbenyl-äthyl-dibenzyl-arsonium-bromid**

0,1 g 4-Stilbenyl-di-benzyl-arsin werden mit 0,1 g Äthylbromid in 20 cm³ Benzol 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach etwa 3 Stunden beginnt sich die Lösung zu trüben, nach 6 Stunden ist eine weiße Substanz auskristallisiert, die in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt wird. Schmp. 245°. Ausbeute 72%.



4-Stilbenyl-trimethyl-arsonium-jodid

0,1 g 4-Stilbenyl-dimethyl-arsin werden mit 0,15 g Methyljodid in 20 cm³ Benzol 4 Stunden erhitzt. Die auskristallisierte Arsoniumverbindung wird durch Lösen in einem Methanol—Wasser-Gemisch 1:3 und Fällen mit Äther gereinigt.

Weißer Kristalle vom Schmp. 292°. Ausbeute 95%.

$C_{17}H_{20}JAs$ (426,2) ber.: J 29,78; gef. J 29,79.

4,4'-Stilbenylen-bis-[trimethyl-arsonium]-dijodid

0,1 g 4,4'-Stilbenylen-bis-dimethyl-arsin werden mit 0,22 g Methyljodid in 30 cm³ Benzol 4 Stunden erwärmt. Die nach dem Abkühlen erhaltene weiße Verbindung wird aus wässrigem Methanol mit Äther gefällt. Schmp. 348° (Zers.). Ausbeute 95%.

$C_{20}H_{28}J_2As_2$ (672,1) ber.: J 37,77; gef. J 37,53.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1959.