

Journal of Organometallic Chemistry, 65 (1974) 33–49
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE KOMPLEXCHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

XXVIII*. ÜBER DIE SELEKTIVE SPALTUNG VON ARSEN-PHENYL-BINDUNGEN MIT JODWASSERSTOFF IN NICHTWASSRIGEN SYSTEMEN

JOCHEN ELLERMANN, HORST SCHÖSSNER, ARMIN HAAG und HANNS SCHÖDEL
*Institute für Anorganische Chemie und Organische Chemie der Universität
 Erlangen-Nürnberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Mai 1973)

Summary

The phenylalkyl arsines $(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_2)_n[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ($n = 1, 2$), and $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ react with liquid or gaseous HI in nonaqueous solvents by selective cleavage of the arsenic-phenyl bonds yielding $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$, CH_3AsI_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsI}_2$, $(\text{CH}_2)_n(\text{AsI}_2)_2$ and $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_4$. The latter forms the tetradentate ligand $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ with CH_3MgI . The electron impact mass spectra of these compounds show clear fragmentation patterns resulting mainly from the formation of fragments with As-As bonds or $(\text{As})_n$ clusters ($n = 3, 4$). From CH_3AsI_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsI}_2$ the iodine-free cycloarsines $(\text{AsCH}_3)_3$, $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{As}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ and $\text{As}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$ are formed by thermal secondary reactions in the high temperature inlet system of the mass spectrometer. The fragmentations of the cycloarsines and the other compounds are discussed. The infrared spectral absorptions of all the alkyl iodoarsines can be completely assigned in the range of $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$. The IR data of $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsI}_2$ indicate the existence of *trans* and *gauche* rotational isomers.

Zusammenfassung

Die Phenyl-alkyl-arsine $(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_2)_n[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ($n = 1, 2$), und $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ setzen sich mit flüssigem bzw. gasförmigem Jodwasserstoff in nichtwässrigen Systemen unter selektiver Spaltung der Arsen-Phenyl-Bindungen zu $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$, CH_3AsJ_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$, $(\text{CH}_2)_n(\text{AsJ}_2)_2$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ um. Mit CH_3MgJ bildet $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ den vierzähligen Komplexliganden $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$. Die Elektronenstoss-Massenspektren dieser Verbindungen zeigen, dass im Zuge

* XXVII. Mitt. siehe Ref. 1.

eines übersichtlichen Abbaus bevorzugt Fragmentionen mit As—As-Bindungen bzw. $(\text{As})_n$ -Cluster ($n = 3, 4$) gebildet werden. Aus CH_3AsJ_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$ entstehen im Hochtemperatureinlasssystem des Massenspektrometers in Sekundärreaktionen die jodfreien Cycloarsine $(\text{AsCH}_3)_3$, $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{As}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ und $\text{As}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$. Ihre Fragmentierungen und die der anderen Verbindungen werden diskutiert. Für alle Alkyl-jod-arsine können die IR-Absorptionen im Bereich von $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ vollständig zugeordnet werden. Die IR-Daten von $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$ deuten auf das Vorliegen von *trans*- und *gauche*-Rotationsisomeren hin.

Einleitung

In den letzten Jahren untersuchten wir das Koordinationsverhalten des tetratertiären Arsins $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ [2] gegenüber Metall- und Nichtmetallverbindungen [3–6]. Im Rahmen dieser Untersuchungen fanden wir, dass $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ in nichtwässrigen Systemen, wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 und Benzol, mit gasförmigem oder verflüssigtem Chlorwasserstoff ein Addukt bildet [7]. Mit Jodwasserstoff setzt es sich jedoch, bei analogen Reaktionsbedingungen, unter selektiver Spaltung der Arsen—Phenyl-Bindungen entsprechend Gleichung (1) um.



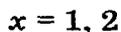
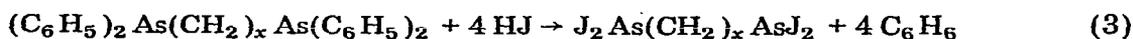
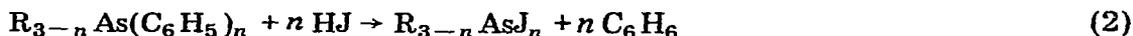
Über Spaltungen von Arsen—Aromaten-Bindungen mit HJ wurde zwar verschiedentlich schon berichtet [8], jedoch wurden diese Untersuchungen im allgemeinen in wässrigen Systemen, d.h. mit Jodwasserstoffsäure, und unter relativ drastischen Bedingungen (siedende Jodwasserstoffsäure) durchgeführt. Hierbei ist dann nicht nur die Spaltung von aromatischen (As—C)-, sondern auch von aliphatischen (As—C)-Bindungen möglich [9]. Im Hinblick auf die allgemeine Bedeutung der selektiven Spaltung von Arsen—Aromaten-Bindungen und in Ergänzung unserer oben genannten Arbeiten, untersuchten wir daher das chemische Verhalten von mono- und polytertiären Phenyl-alkyl-arsinen gegenüber Jodwasserstoff in *nichtwässrigen Systemen* bei milden Reaktionsbedingungen.

I. Präparative Ergebnisse

(1) Darstellung und Eigenschaften

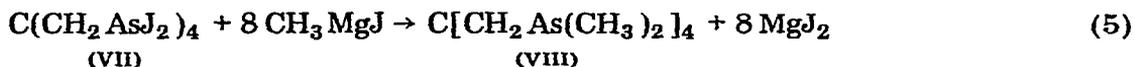
Setzt man die mono-, di- und tetratertiären Phenyl-alkyl-arsine mit Jodwasserstoff in CH_2Cl_2 oder Benzol bei Temperaturen unterhalb 20°C um, so entstehen unter Eliminierung von Benzol gemäss den Gleichungen (2), (3) und (1) die entsprechenden mono-, di- und tetratertiären Alkyl-jod-arsine. Sekundäre Arsine reagieren mit Jodwasserstoff unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung (Gl. 4). Die Alkyl-jod-arsine sind zusammen mit den Ausgangsverbindungen in Tabelle 1 aufgeführt. Die tiefgelben bis orangeroten Alkyl-jod-arsine (I) — (III) sind bei Raumtemperatur flüssig. Im Gegensatz zu AsJ_3 , das entsprechend Gl. (2) in Form orangefarbener Blättchen anfällt, kristallisieren die

polytertiären Alkyl-jod-arsine (V) – (VII) aus den Reaktionslösungen als orange-braune Nadeln aus. In feiner Verteilung sind die zuletzt genannten Verbindungen orange-gelb. Ganz allgemein weisen die polytertiären Organo-jod-arsine in organischen Lösungsmitteln nur eine sehr geringe Löslichkeit auf und unterscheiden sich hierin von den monotertiären Organo-jod-arsinen, die nahezu in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Lediglich in Dimethylsulfoxid sind die polytertiären Jodarsine (V) – (VII) gut löslich; allerdings entstehen hierbei, wie Leitfähigkeitsmessungen zeigen, ionogene Derivate.



(2) Reaktionen

Die Methode der selektiven Spaltung von Arsen–Kohlenstoff-Bindungen eröffnet für die präparative Arsenchemie einige interessante Aspekte. Auf diese Weise werden aliphatische Organo-jod-arsine zugänglich, die sonst nur schwer oder überhaupt nicht darzustellen sind. Sie können wiederum als Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen dienen. Setzt man z.B. Tetrakis(dijodarsinomethyl)methan (VII) mit Methyl-magnesiumjodid um (Gl. 5), so erhält man das Tetrakis(dimethylarsinomethyl)methan (VIII), das bisher auf anderem Wege nicht erhalten werden konnte und als Komplexligand von Interesse ist. Mit $LiAlH_4$ setzen sich die Alkyl-jod-arsine verschiedentlich zu den entsprechenden Alkylarsenwasserstoffen um [20].



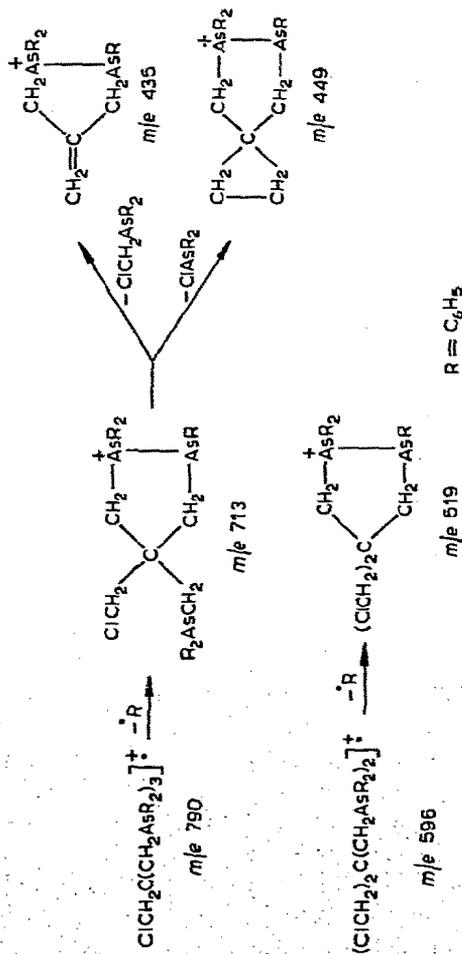
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4$ ist eine farblose, übelriechende Substanz, die sehr oxidationsempfindlich ist und sich gut in organischen Solventien löst. Im 1H -NMR-Spektrum zeigt sie Singulets bei 8.20 ($AsCH_2$) und 9.04 ($AsCH_3$) ppm, deren Intensitäten sich wie 1/3 verhalten.

Bemerkenswert erscheint, dass metallkoordiniertes Triphenylarsin, wie im Falle von $Mo(CO)_5As(C_6H_5)_3$ untersucht, nicht durch Jodwasserstoff, entsprechend Gl. (6), gespalten wird. Dagegen setzen sich Arsen(V)-Aromaten-Verbindungen, allerdings mit siedender Jodwasserstoffsäure, unter Spaltung der Arsen–Aromaten-Bindungen um (Gl. 7) [21]. Angaben über weitere Reaktionsprodukte dieser Umsetzung (7) fehlen leider in der Literatur [21]. Es darf jedoch nicht zwangsläufig angenommen werden, dass neben AsJ_3 nur noch Phenol entsteht. Nach früheren Arbeiten erhält man bei der Verwendung siedender wässriger Jodwasserstoffsäure neben anderen Produkten auch durch Jod substituierte Aromaten [22]. Wir nehmen daher an, dass der Angriff von HJ immer am α -C-Atom der Aromaten einsetzt und nicht das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am Arsen Voraussetzung für die Umsetzung mit HJ ist.

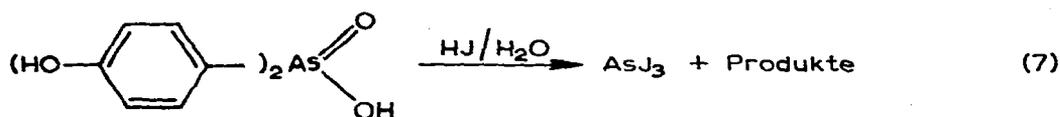
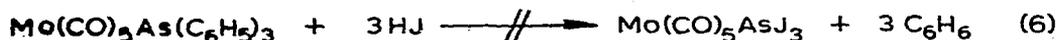
TABELLE I
DIE DARGESTELLTEN ALKYL-JOD-ARSINE UND IHRE AUSGANGSVERBINDUNGEN

Ausgangsverbindung	Lit.	Reaktionsprodukt	Lit.	Farbe
$(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_5$	10	$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$	(I)	rot-braun
$\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	12	CH_3AsJ_2	(II)	gelb-orange
$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$	(III)	gelb
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	16	AsJ_3	(IV)	orange
$\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	18	$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$	(V)	orange-braun
$\text{C}_2\text{H}_4[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	20	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{AsJ}_2)_2$	(VI)	orange-braun
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$		$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$	(VII)	orange-braun

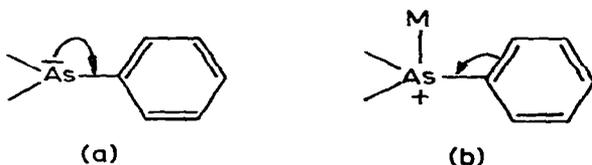
a Kürzlich beschrieben A. Rothe und K. Sommer [19] für das von uns [2] erstmals synthetisierte $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ eine in den Ausbeuten günstigere Darstellungsmethode. Nach dieser erhielten sie ein Produkt, das sie ohne Analysenangaben [19] auf Grund des Schmelzpunktes von 172°C als $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ ansprachen. Wir hatten für $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, das wir in der Zwischenzeit auch massenspektroskopisch eindeutig charakterisiert haben, $(\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4; m/e 984(M_2^+); \text{C}_6\text{H}_5\text{AsCH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3; m/e 907; \text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3; m/e 755)$ einen Schmelzpunkt von 173°C gefunden [2]. Wegen der guten Ausbeuten war das von Rothe und Sommer beschriebene Verfahren auch für unsere Arbeiten von Interesse. Unter genauer Einhaltung der von ihnen angegebenen experimentellen Daten erhielten wir ebenfalls ein Produkt, das nahe 172°C schmolz (gef. $170-172^\circ\text{C}$). Jedoch zeigten massenspektroskopische Untersuchungen, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus $\text{C}[\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ und $(\text{C}[\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ handelt. Möglicherweise enthält dieses noch $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (die Cl-haltigen Produkte können aber auch unter Eliminierung von $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ fragmentieren). $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ konnte in dem Gemisch massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Von $\text{C}[\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ und $(\text{C}[\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ wurden die Moleküllonen beobachtet. An Hand der Cl-Isotopenpeaks konnten sie und die Cl-haltigen Fragmente eindeutig identifiziert werden:



Mit H₃ lassen sich in $\text{C}[\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ und $(\text{C}[\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ die Phenylgruppen ebenfalls unter Eliminierung von Benzol durch Jod austauschen.



Allerdings wirkt sich das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares auf den Reaktionsablauf anscheinend sehr günstig aus (Reaktionen bereits bei milden Bedingungen), da entsprechend (a) das α -C-Atom relativ elektronenreich wird. Ein elektrophiler Angriff bleibt jedoch aus, wenn das Arsen an ein Metall koordiniert ist und das α -C-Atom entsprechend (b) elektronenarm ist.



Insgesamt lässt sich feststellen, dass unterhalb 20°C und in absolut wasserfreien Systemen durch HJ nur die Arsen-Phenyl-Bindungen gespalten werden. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit ist jedoch die Spaltung sämtlicher (As-C)-Bindungen möglich.

Da bei dem hohen Jodgehalt der Verbindungen die *genaue* elementaranalytische Bestimmung des Kohlenstoffs nicht möglich ist, wurden die Verbindungen speziell auch durch ihre Massenspektren charakterisiert.

II. Massenspektren

Die Massenspektren der Alkyl-jod-arsine und des $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Die Figuren 1 – 5 zeigen charakteristische Fragmentierungsverläufe der interessantesten Verbindungen. Die dort angegebenen Strukturen der Fragmentionen und die Fragmentierungsschritte folgen aus der bei diesen Verbindungen leicht ableitbaren Elementarzusammensetzung der Ionen (Reinelemente: As, J. Geringe Anzahl von C- und H-Atomen, die praktisch keine andere Kombination bei der Auswertung der Isotopenpeaks zulassen.) und aus dem Vorhandensein metastabiler Übergänge.

Insgesamt wurden bisher nur wenige tertiäre Organoarsenverbindungen massenspektrometrisch untersucht [23–29]. Während sich generell die Alkyl-jod-arsine schon bei niedrigen Temperaturen ($10 - 40^\circ\text{C}$) im Direktinlass unzersetzt verdampfen lassen, wandeln sich speziell CH_3AsJ_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$ im Hochtemperatureinlasssystem des Massenspektrometers (150°C) vor der Ionisierung unter Eliminierung von Jod in bemerkenswerter Weise um. Im einzelnen entstehen bevorzugt folgende Cycloarsine: $(\text{AsCH}_3)_3$ und $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{As}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$, $\text{As}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$. Offenbar ist *thermisch* die Bildung von As-As-Bindungen das vorherrschende Prinzip*.

* Die Darstellung dieser Cycloarsine auf präparativem Wege wird untersucht.

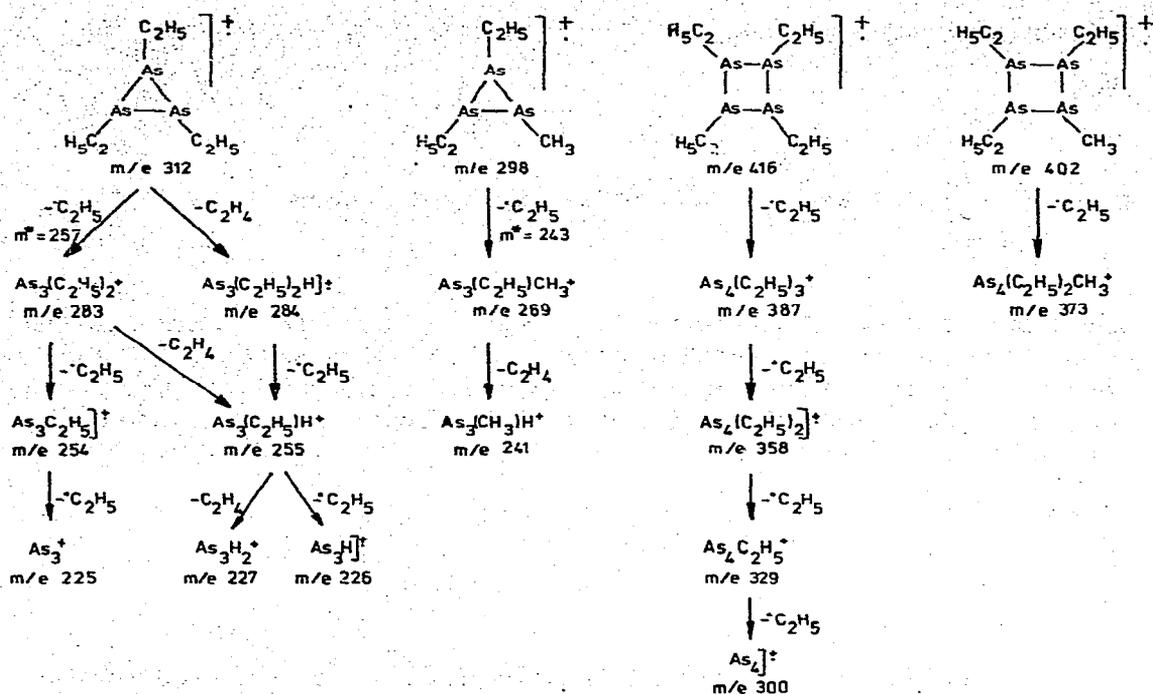


Fig. 1. Fragmentierungsschema der aus $C_2H_5As_2$ im Hochtemperatureinlass entstehenden jodfreien Sekundärprodukte.

Bei den polytertiären Organoarsenverbindungen führt der *massenspektroskopische* Abbau ebenfalls stets zu Fragmentationen, die As—As-Bindungen enthalten. Dadurch ergeben sich plausibel bei $C[CH_2As(CH_3)_2]_4$ interessante bi- und tricyclische Strukturen z.B. der Ionen m/e 443 und 413 (Siehe Fig. 5), von denen das erstere auch als doppelt geladenes Ion mit beachtlicher Intensität auftritt. Bei $C[CH_2AsJ_2]_4$ (Siehe Fig. 4) wird zwar das Molekülion selbst nicht beobachtet, aber das erste sichtbare Fragmentation m/e 876 ($M^+ - 2J_2$) zerfällt vorwiegend zu analogen tricyclischen Bruchstücken m/e 420, 293 und 279. Die Entstehung bicyclischer und spirocyclischer Fragmente hat ihre Parallele in der Komplexchemie des Liganden $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$. Dieser bildet nämlich mit verschiedenen Metall- und Nichtmetallverbindungen spiro- und bicyclische Komplexe [3,4,6,30].

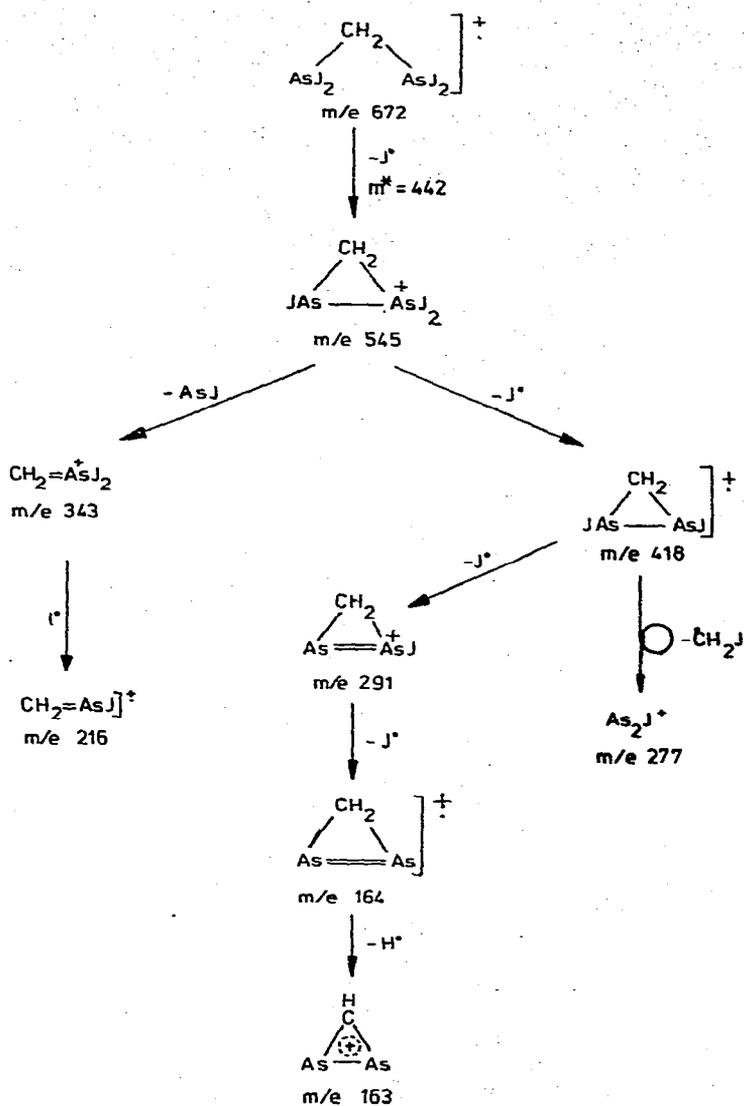
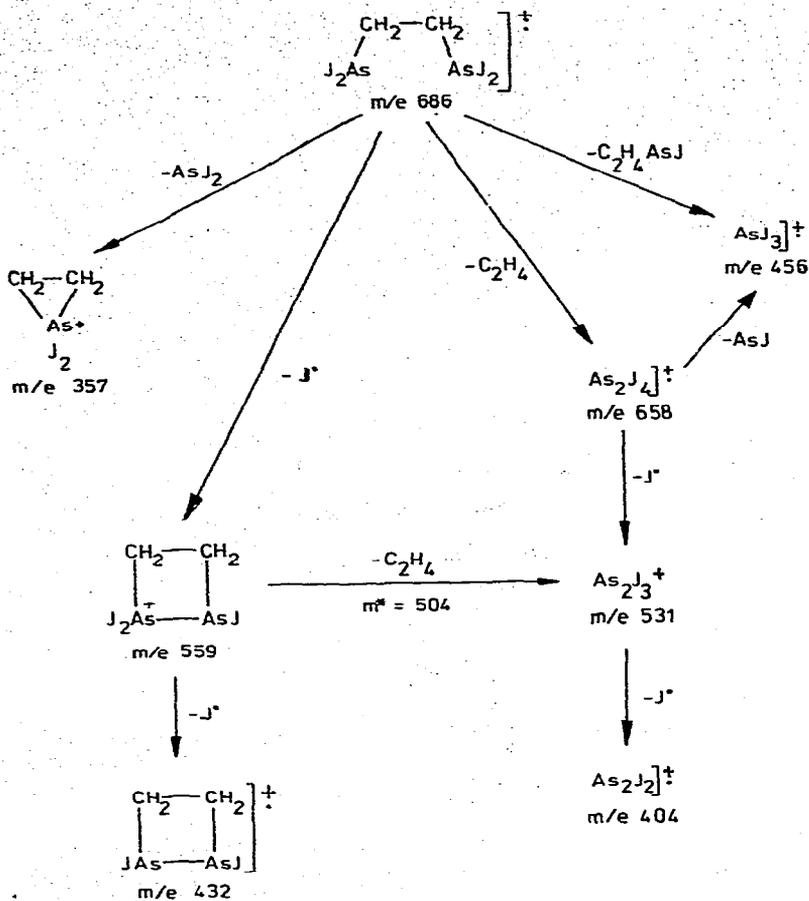
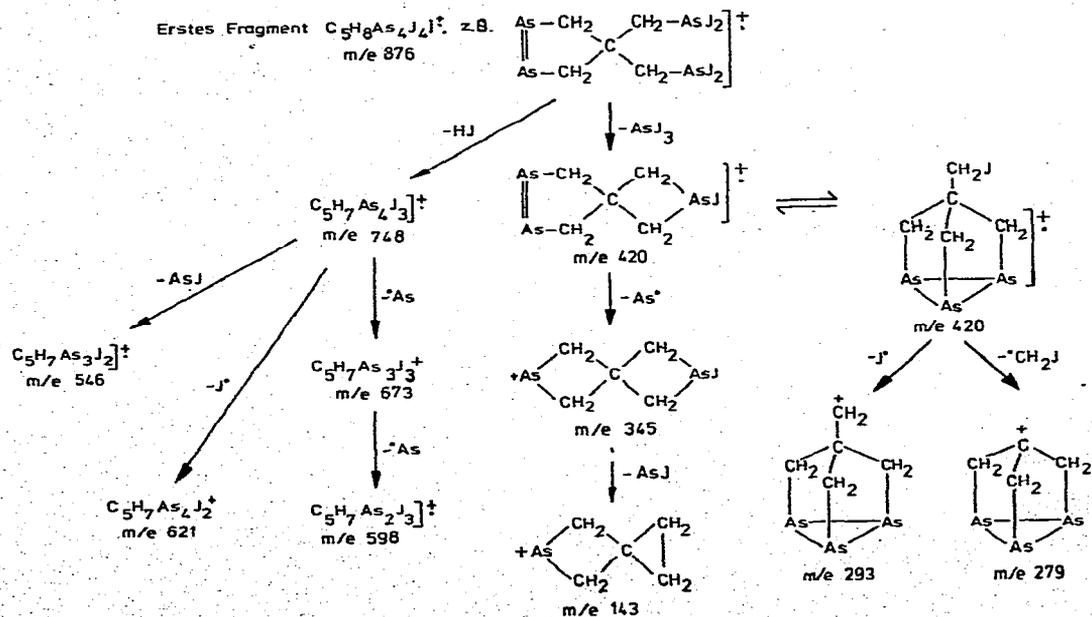


Fig. 2. Fragmentierungsschema von $\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$.

Fig. 3. Fragmentierungsschema von $\text{C}_2\text{H}_4(\text{AsJ}_2)_2$.Fig. 4. Fragmentierungsschema von $\text{C}[\text{CH}_2\text{AsJ}_2]_4$ (Mol. Gew. 1384).

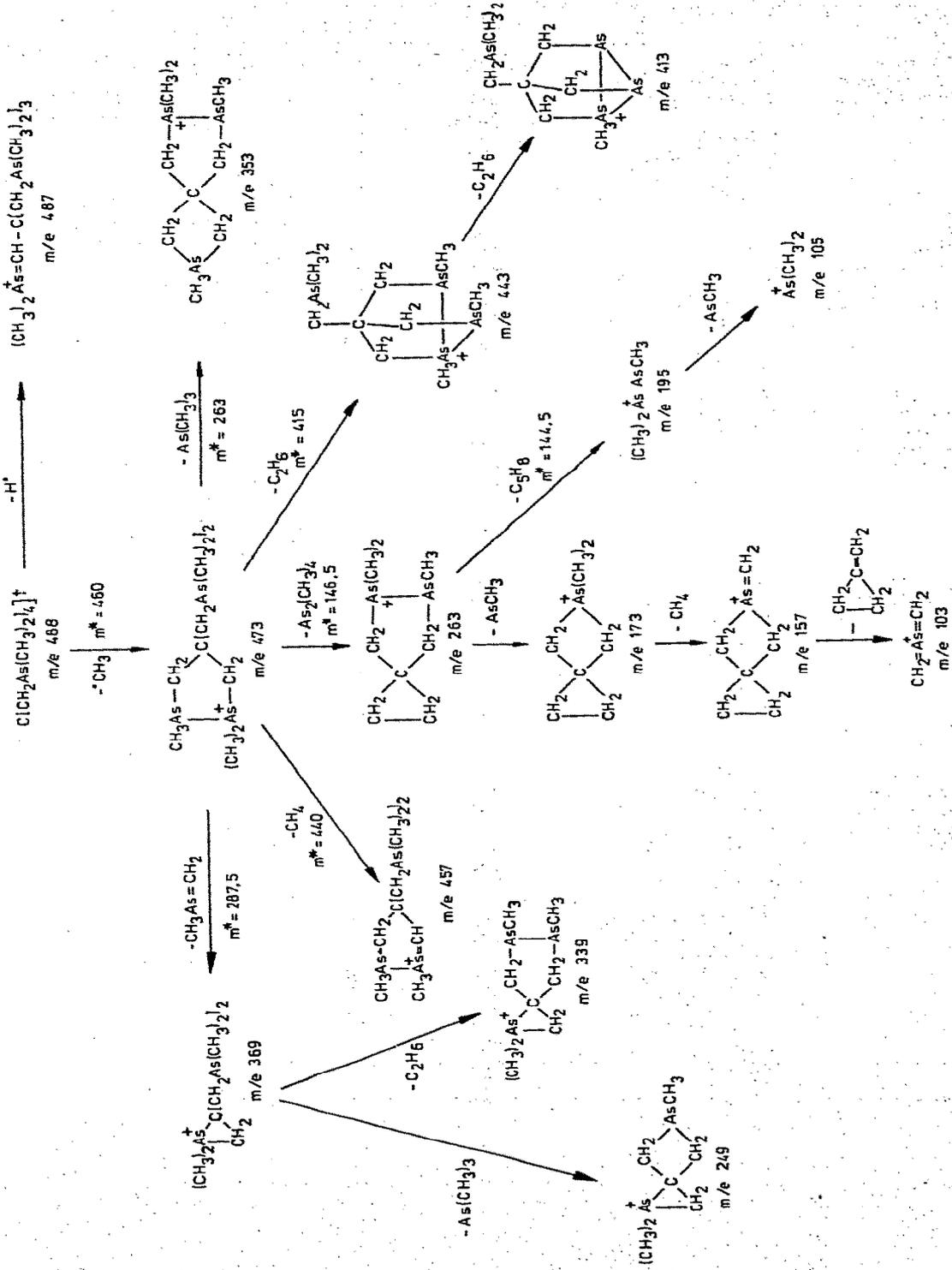


Fig. 5. Fragmentierungsschema von $(CH_2As(CH_3)_2)_4^+$

TABELLE 2
 MASSENSPEKTREN DER ALKYLJODARSINE (SCHLÜSSELIONEN)

	Ion	m/e	Rel. Int.
(CH ₃) ₂ AsJ (Direkteinlass 10° C; Quellen- temp. ~150° C)	(CH ₃) ₂ AsJ]†	232	10
	(CH ₃)CH ₂ AsJ†	231	100
	CH ₃ AsJ†	217	53
	J†	127	25
	(CH ₃) ₂ As ⁺	105	61
	CH ₂ =As ⁺ =CH ₂	103	28
	CH ₂ As]†	90	25
	CH ₂ As ⁺	89	29
CH ₃ AsJ ₂ (Direkteinlass 12° C; Quellen- temp. ~150° C)	CH ₃ AsJ ₂]†	344	16
	AsJ ₂ ⁺	329	27
	CH ₃ AsJ†	217	100
	AsJ]†	202	3
	CH ₃ J]†	142	3
	J†	127	3
CH ₃ AsJ ₂ (Hochtemperatur- einlass 150° C; Quellentemp. ~150° C)	(CH ₃ As) ₃]†	270	100
	(CH ₃) ₂ As ₃ ⁺	255	82
	CH ₃ As ₃]†	240	4
	(CH ₃) ₂ AsJ]†	232	26
	As ₃ ⁺	225	36
	CH ₃ AsJ†	217	17
	CH ₃ As ₂ ⁺	165	24
	As ₂]†	150	19
C ₂ H ₅ AsJ ₂ (Direkteinlass 12° C; Quellen- temp. ~150° C)	C ₂ H ₅ AsJ ₂]†	358	100
	CH ₃ CH=As ⁺ J ₂	357	50
	HAsJ ₂]†	330	19
	AsJ ₂ ⁺	329	48
	C ₂ H ₅ AsJ†	231	66
	HAsJ†	203	47
	AsJ]†	202	65
	J†	127	26
	As ⁺	75	13
	C ₂ H ₅ AsJ ₂ (Hochtemperatur- einlass 150° C; Quellentemp. ~150° C)	(C ₂ H ₅ As) ₄]†	416
CH ₃ (C ₂ H ₅) ₃ As ₄]†		402	1
(C ₂ H ₅) ₃ As ₄ ⁺		387	1
(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ As ₄ ⁺		373	<1
(C ₂ H ₅) ₂ As ₄]†		358	<1
C ₂ H ₅ As ₄ ⁺		329	<1
(C ₂ H ₅ As) ₃]†		312	69
As ₄]†		300	9
CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ As ₃]†		298	65
H(C ₂ H ₅) ₂ As ₃]†		284	25
(C ₂ H ₅) ₂ As ₃ ⁺		283	100
CH ₃ (C ₂ H ₅)As ₃ ⁺		269	60
H(C ₂ H ₅)As ₃ ⁺		255	35
C ₂ H ₅ As ₃]†		254	3
H(CH ₃)As ₃ ⁺		241	15
As ₃ H ₂ ⁺		227	4
As ₃ H]†		226	8
As ₃ ⁺	225	95	

TABELLE 2 (Fortsetzung)

	Ion	m/e	Rel. Int.
AsJ ₃ (Direkteinlass 15°C; Quellen- temp. ~150°C)	AsJ ₃] ⁺	456	100
	AsJ ₂] ⁺	329	82
	AsJ] ⁺	202	35
	As ⁺	75	7
CH ₂ (AsJ ₂) ₂ (Direkteinlass 40°C; Quellen- temp. ~180°C)	CH ₂ (AsJ ₂) ₂] ⁺	672	12
	CH ₂ As ₂ J ₃] ⁺	545	100
	CH ₂ As ₂ J ₂] ⁺	418	4
	CH ₂ AsJ ₂] ⁺	343	6
	CH ₂ As ₂ J] ⁺	291	19
	As ₂ J] ⁺	277	1
	CH ₂ AsJ] ⁺	216	2
	AsJ] ⁺	202	10
	CH ₂ AsJ] ⁺	164	2
	CHAs ₂] ⁺	163	10
	JCH ₂] ⁺	141	1
C ₂ H ₄ (AsJ ₂) ₂ (Direkteinlass 30°C; Quellen- temp. ~150°C)	C ₂ H ₄ (AsJ ₂) ₂] ⁺	686	1
	As ₂ J ₄] ⁺	658	3
	C ₂ H ₄ As ₂ J ₃] ⁺	559	100
	As ₂ J ₃] ⁺	531	80
	AsJ ₃] ⁺	456	60
	C ₂ H ₄ As ₂ J ₂] ⁺	432	4
	As ₂ J ₂] ⁺	404	5
	C ₂ H ₄ AsJ ₂] ⁺	357	3
	AsJ ₂] ⁺	329	5
	As ₂ J] ⁺	277	3
	AsJ] ⁺	202	3
	C(CH ₂ AsJ ₂) ₄ (Direkteinlass 130°C; Quellen- temp. ~150°C)	C(CH ₂ AsJ ₂) ₄] ⁺	876
C ₅ H ₇ As ₄ J ₃] ⁺		748	32
C ₅ H ₇ As ₃ J ₃] ⁺		673	1
C ₅ H ₇ As ₄ J ₂] ⁺		621	100
C ₅ H ₇ As ₂ J ₃] ⁺		598	2
C ₅ H ₇ As ₃ J ₂] ⁺		546	19
AsJ ₃] ⁺		456	89
C ₅ H ₈ As ₃ J] ⁺		420	8
C ₅ H ₈ As ₂ J] ⁺		345	4
C ₅ H ₈ As ₃] ⁺		293	80
C ₄ H ₆ As ₃] ⁺		279	62
AsJ] ⁺		202	46
C ₅ H ₈ As ⁺		143	37
CH ₂ J] ⁺		141	3

TABELLE 3

 MASSENSPEKTRUM VON $C[CH_2As(CH_3)_2]_4$ (DIREKTEINLASS $15^\circ C$, QUELLENTEMPÉRATUR $\sim 240^\circ C$)

Ion	m/e	Rel. Int.	Ion	m/e	Rel. Int.
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4]^+$	488	1	$As_3H_4^+$	229	10
$C_{13}H_{31}As_4^+$	487	1	$(CH_3)_3As_2^+$	195	35
$C_{12}H_{29}As_4^+$	473	100	$C_7H_{14}As^+$	173	10
$C_{11}H_{25}As_4^+$	457	5	$CH_3As_2^+$	165	4
$C_{10}H_{23}As_4^+$	443	40	$C_6H_{10}As^+$	157	4
$C_8H_{17}As_4^+$	413	3	$C_5H_8As^+$	143	6
$C_6H_{11}As_4^+$	383	<1	$C_4H_6As^+$	129	6
$C_5H_9As_4^+$	369	9	$As(CH_3)_3]^+$	120	5
$C_9H_{20}As_3^+$	353	10	$(CH_3)_2As^+$	105	15
$C_8H_{18}As_3^+$	339	1	$C_2H_4As^+$	103	10
$C_8H_{17}As_2^+$	263	12	$CH_3As]^+$	90	5
$C_7H_{15}As_2^+$	249	6			

III. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Alkyl-jod-arsine sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Spektren von $(CH_3)_2AsJ$ und CH_3AsJ_2 sind untereinander sehr ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich in der Lage der $\delta_s(CH_3)$ von dem des $C_2H_5AsJ_2$. Der Grund dafür ist, dass in der Äthylverbindung $\delta_s(CH_3)$ und $\delta(CH_2)$ stark miteinander koppeln. Auch für $\rho(CH_3)$ und $\nu(CC)$ ist wegen der Absorption im nahezu gleichen Frequenzbereich mit einer Kopplung zwischen beiden Schwingungsarten zu rechnen. Insgesamt kann mit den Zuordnungen nur der vorwiegende Charakter der Schwingungen angegeben werden. Die getroffenen Zuordnungen sind als sicher anzusehen. Sie stehen in Einklang mit Erfahrungswerten und den Ergebnissen von Revitt und Sowerby, die kürzlich die IR- und Raman-Spektren der Homologen $(CH_3)_2AsCl$ [31], CH_3AsCl_2 [31], $C_2H_5AsCl_2$ [32] und $C_2H_5AsBr_2$ [32] publizierten. Bemerkenswert erscheint bei $C_2H_5AsJ_2$ die Aufspaltung der $\delta(CH_2)$, $\gamma(CH_2)$, $\nu(CC)$, $\rho(CH_2)$, $\nu(AsC)$ und $\delta(AsCC)$. Ein ähnliches Verhalten beobachteten die oben genannten Autoren für $C_2H_5AsCl_2$. Wie von ihnen eingehend dargelegt [32], deuten die Bandenaufspaltungen auf das Vorliegen von Rotationsisomeren hin. Möglicherweise liegt $C_2H_5AsJ_2$ ebenfalls als Gemisch aus *trans*- und *gauche*-Isomeren (c und d) vor. Die noch möglichen *cis*-Isomere (e und f) sind energetisch weniger begünstigt [32].

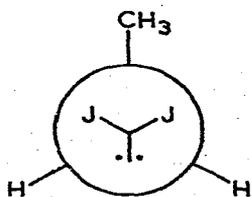
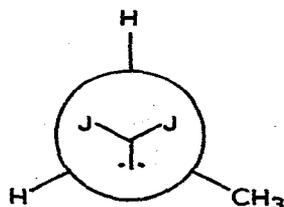
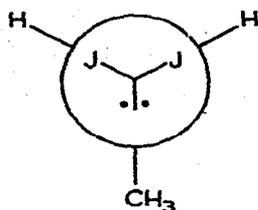
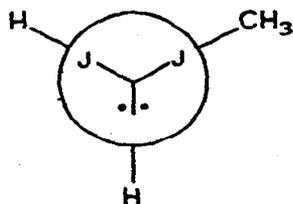
(c) *trans*, C_5 (d) *gauche*, C_1

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN VON ALKYL-JOD-ARSINEN UND VON $C(CH_2As(CH_3)_2)_4$ IN cm^{-1}

Zuordnung	$(CH_3)_2AsJ$		CH_3AsJ_2		$C_2H_5AsJ_2$		$CH_2(AsJ_2)_2$		$C_2H_4(AsJ_2)_2$		$C(CH_2AsJ_2)_4$		$C(CH_2As(CH_3)_2)_4$	
	Film	Film	Film	Film	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr
$\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$	2990s 2915s-m 2860s	2932m 2870s	2980(Sch) 2970m 2927m 2870m 1448m-st	2987s(br)		2900m 2830s-m		2900m 2840s-m		2995s-m 2920s-m 2900s-m 2830s 1432(Sch) 1414m				
$\delta_{as}(CH_3)$	1425(Sch) 1411m 1402(Sch)	1412(Sch) 1393m												
$\delta(CH_2)$			1401s-m 1390(Sch)			1397s-m		1405m-st		1408m				
$\delta_8(CH_3)$ $\gamma(CH_2)$	1255m	1243s-m	1375m 1220(Sch) 1212m			1138s-m		1267s-m 1225s 1177ss 1153ss		1242s-m 1264m				
$\gamma(CH_2)$										1194s 1148s				
$2 \times \nu(AsC)?$ $\nu(CC)$					1083ss					1038s-m 983s-m				
$\rho(CH_3)$	903m 894m-st		1047s 1018m 974s-m(br)			1070s		1020s 968s-m 958s		890st 863m-st 841m-st				
$\rho(CH_2)$			720s-m 712s-m 670s			730s 690ss 668ss		785s-m 735s-m 690s 668s		791ss 765s 677s-m 650s				
$\nu(AsC)$	575st 567st		546m-st ^a 518m ^a			547ss 482s		598s-m 542s(br)		580m 570(Sch)				(br)
$\delta(CAs)$			320s 285m-st			300s 276s		453s-m 300ss 270ss		373s(br)				

^aVermutlich $\nu(AsC)$ des *trans*- und *gauche*-Isomeren.

(e) *cis*, C₅(f) *cis*, C₁

In den polytertiären Alkyl-jod-arsinen sind die inneren Schwingungen des Alkylrestes sehr intensitätsschwach und werden teilweise nicht beobachtet, da die optische Verdünnung durch die mehrfach enthaltenen AsJ₂-Gruppen beträchtlich ist.

IV. Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät mit NaCl-Prisma bzw. mit einem Beckman IR-7-Spektralphotometer aufgenommen; für Routinemessungen diente ein Infracord Spektralphotometer Modell 137b der Firma Perkin-Elmer. Die Verbindungen wurden als KBr-Presslinge bzw. als Filme vermessen. Die Massenspektren wurden mit Spektrometern der Firma Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B Quelle) bzw. CH-5 (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Zur Messung der Leitfähigkeiten diente ein Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München.

(1) Darstellung der Ausgangsverbindungen.

Triphenylarsin [16] wurden durch Grignard-Reaktion aus AsCl₃ mit C₆H₅MgBr in Äther dargestellt. Diphenylarsin [18] wurde aus (C₆H₅)₃As durch Spaltung mit Natrium in flüssigem NH₃ und anschliessendem Zersetzen des NaAs(C₆H₅)₂ mit NH₄Br (Molverhältnis 1/2) gewonnen. Diphenylchlorarsin [33] wurde durch Einleiten von COCl₂ in eine ätherische Lösung von (C₆H₅)₂AsH dargestellt. Methyl-diphenylarsin [12] und Äthyl-diphenylarsin [14] wurden durch Grignard-Reaktionen von (C₆H₅)₂AsCl mit CH₃MgJ bzw. C₂H₅MgBr in Äther hergestellt. Zur Darstellung von Dimethylphenylarsin wurden zunächst 10.5 g (43 mMol) CH₃(C₆H₅)₂As mit 2.0 g (87 mg-Atom) Na in ca. 150 ml flüssigem NH₃ zu NaAs(C₆H₅)CH₃ umgesetzt. Nach 10 Stdn. Reaktionsdauer wurden 4.2 g (43 mMol) NH₄Br zum Zersetzen von gleichzeitig entstandenem NaC₆H₅ zugegeben und anschliessend 6.1 g (43 mMol) frisch destilliertes CH₃J zugetropft (Entfärben der orangegelben Reaktionslösung). Nach Abdampfen des NH₃ wurde das entstandene (CH₃)₂AsC₆H₅ mit dreimal ca. 20 ml Äther aus dem Gemisch von NaBr und NaJ extrahiert. Der Äther wurde anschliessend im Vakuum abgezogen und das Produkt fraktionierend destilliert.

Bis(diphenylarsino)methan und 1,2-Bis(diphenylarsino)äthan wurden aus $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und CH_2Br_2 bzw. 1,2-Dichloräthan (Molverhältnis jeweils 2/1) nach der von Hewertson und Watson [18] beschriebenen Methode dargestellt. Bezüglich der Synthese von $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ wird auf die Literatur [3] verwiesen.

(2) Umsetzung der tertiären Phenyl-alkyl-arsine mit Jodwasserstoff

Die Reaktionen wurden allgemein nach folgenden Methoden durchgeführt:

1. *Methode.* In ein Schlenkrohr kondensiert man etwa 15 ml (ca. 300 mMol) HJ ein. Auf diesen festen HJ pipettiert man bei -190°C die Lösung der Organo-arsin-Verbindung in ca. 20–50 ml Lösungsmittel (Benzol oder CH_2Cl_2). Das eingefrorene Reaktionsgemisch lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei das überschüssige HJ über ein Rückschlagventil entweicht. Zur quantitativen Umsetzung lässt man die mit HJ gesättigten Lösungen ca. 20 Stdn. bei 20°C stehen.

2. *Methode.* Man leitet bei Raumtemperatur etwa 2 Stdn. HJ durch die Organoarsinlösung und lässt anschliessend die mit HJ gesättigte Lösung 20 Stdn. bei 20°C stehen.

Erhält man bei den Umsetzungen kristalline Produkte, so werden diese über eine Fritte abgesaugt, jeweils zwei- bis dreimal mit ca. 5–10 ml Petroläther gewaschen und anschliessend im Hochvakuum getrocknet. Zur Aufarbeitung der als Flüssigkeiten anfallenden Produkte zieht man zunächst das Lösungsmittel bei ca. 30°C ab und isoliert anschliessend die reine Substanz durch fraktionierende Destillation unter N_2 bzw. im Vakuum.

Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Tabelle 5, Analysenwerte, Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen in Tabelle 6 angegeben. Wegen der Leichtflüchtigkeit sind die Ausbeuteverluste bei der fraktionierenden Destillation von $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$ gross. Die Angaben in Tabelle 5 beziehen sich auf die nach der Destillation erhaltenen Mengen. Bei den polytertiären Alkyl-jod-arsinen beziehen sich die Ausbeuteangaben nur auf die Substanzmengen, die innerhalb von 24 Stdn. aus den Reaktionslösungen auskristallisieren. $\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{AsJ}_2)_2$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ sind gut löslich in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Tetrahydrofuran (THF), wenig löslich in Diäthyläther, Dioxan und Aceton, praktisch unlöslich in Petroläther, Toluol, Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 und Alkohol. Bei CH_3AsJ_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ konnten die in der Literatur angegebenen Löslichkeiten bestätigt werden. $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ löst sich sehr gut in Diäthyläther, THF, Benzol, CHCl_3 und CH_2Cl_2 . Die Verbindung ist in Petroläther und Äthanol unlöslich.

(3) Tetrakis(dimethylarsinomethyl)methan

Zu einer ätherischen Lösung (ca. 150 ml) von 17.4 mMol CH_3MgJ , bereitet aus 0.42 g (17.4 mg-Atom) Magnesium und 2.52 g (17.4 mMol) CH_3J , werden portionsweise 2.53 g (1.83 mMol) $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ (geringer Überschuss an CH_3MgJ) eingetragen und bis zur Entfärbung ca. 15 Stdn. gerührt. Die Lösung wird anschliessend mit ca. 50 ml N_2 -gesättigtem H_2O versetzt, die Ätherphase abgetrennt, nach dem Trocknen über ca. 50 g Na_2SO_4 vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl unter absolutem Luftabschluss fraktionierend destilliert.

TABELLE 5

ALKYLJODARSINE UND $C[CH_2As(CH_3)_2]_4$, EINWAGEN, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN

Ausgangsmaterial	Einwägen [g(mMol)]	Darstellungs- methode	Lösungsmittel	Reaktionsprodukt	Ausbeute (%)
$(CH_3)_2AsC_6H_5$	2.50 (13.7)	1	CH_2Cl_2	$(CH_3)_2AsJ$	21
$CH_3As(C_6H_5)_2$	1.30 (5.32)	1	C_6H_6 bzw. CH_2Cl_2	CH_3AsJ_2	74
$CH_3(C_6H_5)AsH$	1.02 (6.06)	1	CH_2Cl_2	CH_3AsJ_2	68
$C_2H_5As(C_6H_5)_2$	0.80 (3.10)	1	C_6H_6 bzw. CH_2Cl_2	$C_2H_5AsJ_2$	38
$As(C_6H_5)_3$	1.50 (4.90)	1	C_6H_6	AsJ_3	72
$CH_2[As(C_6H_5)_2]_2$	0.56 (1.19)	1	CH_2Cl_2	$CH_2(AsJ_2)_2$	58
$C_2H_4[As(C_6H_5)_2]_2$	0.31 (0.64)	1	CH_2Cl_2	$C_2H_4(AsJ_2)_2$	46
$C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$	2.02 (2.05)	2	C_6H_6/CH_2Cl_2	$C(CH_2AsJ_2)_4$	92
$C(CH_2AsJ_2)_4$	2.53 (1.83)	2	Ather	$C[CH_2As(CH_3)_2]_4$	56

TABELLE 6

ANALYSEN, SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE DER ALKYLJODARSINE UND DES $C[CH_2As(CH_3)_2]_4$

Verbindung	Analysen gef. (ber.) (%)			Leitfähigkeit (μ) ($\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot Mol^{-1}$) bei 20°C	Lösungsmittel
	C	H	As		
$(CH_3)_2AsJ$	10.50 (10.85)	2.80 (2.59)	31.50 (32.40)	54.10 (54.80)	Kp. 155°C
CH_3AsJ_2	4.64 (3.49)	1.23 (0.88)	20.30 (21.80)	72.86 (73.83)	Fp. 29°C
$C_2H_5AsJ_2$	6.59 (6.71)	1.48 (1.40)	20.90 (20.94)	70.20 (70.94)	Kp. 4 mm 96°C
AsJ_3			16.52 (16.45)	83.50 (83.55)	Fp. 141°C
$CH_2(AsJ_2)_2$	2.23 (1.79)	0.35 (0.30)	22.90 (22.30)	77.70 (75.60)	Fp. 126°C
$C_2H_4(AsJ_2)_2$	5.19 (3.50)	0.80 (0.59)	21.90 (21.86)	74.10 (74.05)	Fp. 134°C
$C(CH_2AsJ_2)_4$	5.18 (4.34)	0.68 (0.58)	20.39 (21.68)	73.67 (73.40)	Fp. 172°C
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4$	31.86 (32.10)	6.95 (5.62)			Kp. 4 mm 119°C

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, sind wir für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet. Weiterhin danken wir der Farbwerke Hoechst AG für die Förderung dieser Arbeiten.

Literatur

- 1 J. Ellermann und W.H. Gruber, Z. Naturforsch., B, 28 (1973) 310.
- 2 J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber., 100 (1967) 1230.
- 3 J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber., 101 (1968) 643.
- 4 J. Ellermann und W. Uller, Chem. Ber., 103 (1970) 3932.
- 5 J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber., 102 (1969) 289.
- 6 J. Ellermann und D. Schirmacher, Angew. Chem., 80 (1968) 755; Angew. Chem. Intern. Edit., 7 (1968) 738.
- 7 J. Ellermann, H. Schödel und M. Raithel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 W.R. Cullen, Advan. Organometal. Chem., 4 (1966) 176 und die dort zit. Lit..
- 9 E.R.H. Jones und F.G. Mann, J. Chem. Soc., (1955) 401.
- 10 W. Steinkopf und G. Schwen, Ber. Deut. Chem. Ges., 54 (1921) 1447.
- 11 H. Gilman und S. Avakian, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 4031.
- 12 W. Steinkopf und G. Schwen, Ber. Deut. Chem. Ges., 54 (1921) 1381.
- 13 A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem., 107 (1858) 285.
- 14 W. Steinkopf, H. Donat und P. Jaeger, Ber. Deut. Chem. Ges., 55 (1922) 2610.
- 15 W. Steinkopf und G. Schwen, Ber. Deut. Chem. Ges., 54 (1921) 1463.
- 16 Org. Synth. Coll. Vol. I (1932) 551.
- 17 W. Biltz und A. Sapper, Z. Anorg. Allg. Chem., 203 (1932) 277.
- 18 W. Hewertson und H.R. Watson, J. Chem. Soc., (1962) 1490.
- 19 A. Rothe und K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem., 378 (1970) 303.
- 20 H. Schössner und J. Ellermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 21 F.F. Blicke, J.F. Oneto und G.L. Webster, J. Amer. Chem. Soc., 59 (1937) 925.
- 22 M.A. Philipps, J. Chem. Soc., (1930) 2400.
- 23 D.E. Bublitz und A.W. Baker, J. Organometal. Chem. 9 (1967) 383.
- 24 R. Colton und Q.N. Porter, Aust. J. Chem., 21 (1968) 2215.
- 25 H.G. Metzger und R.D. Feltham, Inorg. Chem., 10 (1971) 951.
- 26 R.D. Feltham und H.G. Metzger, J. Organometal. Chem., 33 (1971) 347.
- 27 A. Tzschach und V. Kiesel, J. Prakt. Chem., 313 (1971) 259.
- 28 R.B. King und T.F. Korenowski, Org. Mass Spectrom., 5 (1971) 939.
- 29 J.C. Tou und C.-S. Wang, J. Organometal. Chem., 34 (1972) 141 und die dort zit. Lit.
- 30 J. Ellermann und W. Uller, Z. Naturforsch. B, 25 (1970) 1180.
- 31 D.M. Revitt und D.B. Sowerby, Spectrochim. Acta, 26A (1970) 1581.
- 32 D.M. Revitt und D.B. Sowerby, J. Chem. Soc. Part A, (1970) 1218.
- 33 W. Steinkopf, J. Schuhart und S. Schmidt, Ber. Deut. Chem. Ges., 61 (1928) 680.