

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

XLVII *. ÜBER DIE SELEKTIVE SPALTUNG VON ARSEN-PHENYL-BINDUNGEN MIT BROMWASSERSTOFF IN NICHTWÄSSRIGEN SYSTEMEN

JOCHEN ELLERMANN * und HORST SCHÖSSNER **

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen,
 Egerlandstrasse 1, (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Juli 1978)

Summary

The phenyl- and phenylalkyl-arsines $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ and $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ react with HBr in non-aqueous solvents by selective cleavage of the arsenic-phenyl bonds yielding AsBr_3 , CH_3AsBr_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$, $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$. The electron impact mass spectra of these compounds show clear fragmentation patterns resulting mainly from the formation of fragments with As-As bonds or As_3 clusters. The infrared and Raman spectra of all the alkylbromoarsines can be assigned completely in the range of $4000\text{--}30\text{ cm}^{-1}$.

Zusammenfassung

Die Phenyl- und Phenyl-alkyl-arsine $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ setzen sich mit Bromwasserstoff in nichtwässrigen Systemen unter selektiver Spaltung der Arsen-Phenyl-Bindungen zu AsBr_3 , CH_3AsBr_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$, $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$ um. Die Elektronenstoss-Massenspektren dieser Verbindungen zeigen, dass im Zuge eines übersichtlichen Abbaus bevorzugt Fragmentationen mit As-As-Bindungen bzw. As_3 -Cluster gebildet werden. Die Infrarot- und Raman-Spektren sämtlicher Alkylbromoarsine können im Bereich $4000\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ vollständig zugeordnet werden.

* XLVI. Mitt. siehe Ref.1.

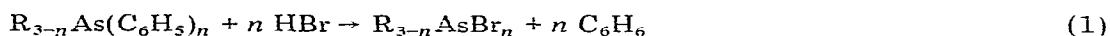
** Neue Anschrift: Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, D-4650 Gelsenkirchen (B.R.D.).

Einleitung

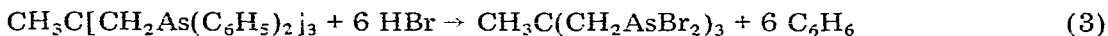
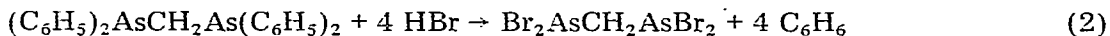
Über Spaltungen von Arsen—Aromaten-Bindungen mit HBr wurde zwar verschiedentlich schon berichtet [2], jedoch wurden diese Untersuchungen im allgemeinen in wässrigen Systemen, d.h. mit Bromwasserstoffsäure, und unter relativ drastischen Bedingungen (siedende Bromwasserstoffsäure) durchgeführt. Hierbei ist dann nicht nur die Spaltung von aromatischen (As—C)-, sondern auch von aliphatischen (As—C)-Bindungen möglich [3]. Nachdem es uns kürzlich gelang, Arsen—Phenyl-Bindungen selektiv mit Jodwasserstoff in nichtwässrigen Systemen unter milden Reaktionsbedingungen zu spalten [4], lag es nahe, das chemische Verhalten von mono- und polytertiären Phenyl-alkyl-arsinen gegenüber Bromwasserstoff ebenfalls in nichtwässrigen Systemen zu untersuchen.

I. Präparative Ergebnisse

Mono-, di-, tri- und tetrateritiäre Arsine, die Arsen—Phenyl-Bindungen enthalten, wurden in CH_2Cl_2 ca. 5 Monate bei 20°C im Einschlussrohr mit verflüssigtem Bromwasserstoff umgesetzt. Unter Eliminierung von Benzol entstehen gemäss den Gleichungen 1 bis 3 die farblosen mono-, di- und tritertiären Alkyl-brom-arsine. Bei kürzeren Reaktionszeiten erhält man Gemische, die neben den Alkyl-brom-arsinen noch phenylgruppenhaltige Produkte beigemischt enthalten.



$$n = 3; n = 2, \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$$



Die Alkyl-brom-arsine sind mit den Ausgangsverbindungen in Tabelle 1 aufgeführt. Die bereits in der Literatur beschriebenen (vgl. Tab. 1), bisher auf andere Weise dargestellten Verbindungen AsBr_3 , CH_3AsBr_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$ konnten durch Destillation gereinigt werden, $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$ wurde sublimiert. Das erstmals dargestellte $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$ fiel analysenrein als farblose Substanz beim Einengen und Abkühlen der Reaktionslösung an.

Die Umsetzung von Tetrakis(diphenylarsinomethyl)methan, $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, mit Bromwasserstoff ergab unter gleichen Bedingungen nicht das erwartete $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_4$; im dunkel gefärbten Reaktionsprodukt konnten u.a. massen-

TABELLE 1

DIE DARGESTELLTEN ALKYL-BROM-ARSINE UND IHRE AUSGANGSVERBINDUNGEN

Ausgangsverbindung	Lit.	Reaktionsprodukt	Lit.
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	5	AsBr_3	Tribrom-arsin 6
$\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	7	CH_3AsBr_2	Methyl-dibrom-arsin 8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$	Ethyl-dibrom-arsin 10
$\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	11	$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$	Bis(dibromarsino)methan 12
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	13,14	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$	1,1,1-Tris(dibromarsinomethyl)ethan
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$	15	verschiedene Zersetzungsprodukte, u.a. $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$ und AsBr_3 (massenspektroskopisch nachgewiesen).	

spektrometrisch AsBr_3 und $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$ nachgewiesen werden. Das Reaktionsprodukt wurde nicht weiter charakterisiert.

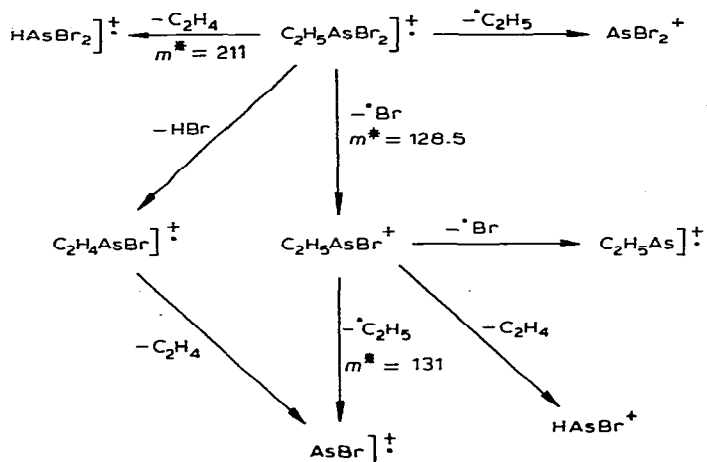
II. Massenspektren

Insgesamt wurden bisher nur wenige tertiäre Organoarsen-Verbindungen massenspektrometrisch untersucht [16–23]. Da bei dem hohen Bromgehalt

TABELLE 2

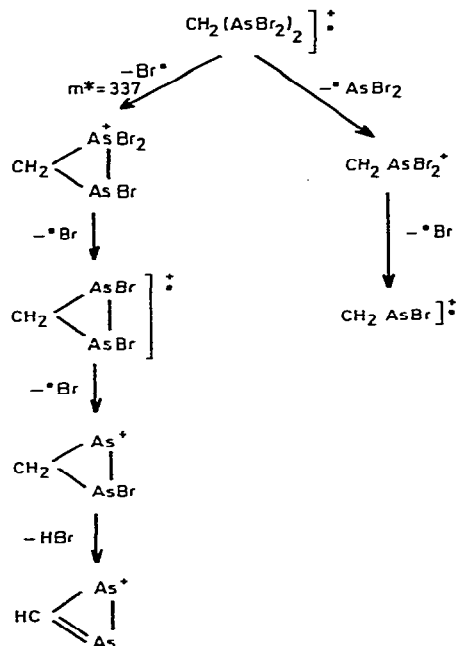
MASSENSPEKTREN DER ALKYL-BROM-ARSINE (SCHLÜSSELIONEN)

	Ion	<i>m/e</i>	rel. Int.
AsBr_3 (Direkteinlass 20°C; Quellen- temp. 200°C)	$\text{AsBr}_3]^\dagger$	312/314/316/318	71
	AsBr_2^+	233/235/237	100
	$\text{AsBr}]^\dagger$	154/156	18
	As^+	75	12
CH_3AsBr_2 (Direkteinlass 20°C; Quellen- temp. 200°C)	$\text{CH}_3\text{AsBr}_2]^\dagger$	248/250/252	62
	AsBr_2^+	233/235/237	77
	CH_3AsBr^+	169/171	69
	$\text{HBr}]^\dagger$	80/82	100
	Br^+	79/81	54
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$ (Direkteinlass 20°C; Quellen- temp. 165°C)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2]^\dagger$	262/264/266	69
	$\text{HAsBr}_2]^\dagger$	234/236/238	35
	AsBr_2^+	233/235/237	35
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}^+$	183/185	4
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{AsBr}]^\dagger$	182/184	30
	HAsBr^+	155/157	30
	$\text{AsBr}]^\dagger$	154/156	100
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}]^\dagger$	104	17
	As^+	75	39
$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$ (Direkteinlass 20°C; Quellen- temp. ~165°C)	$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2]^\dagger$	480/482/484/486/488	12
	$\text{CH}_2\text{As}_2\text{Br}_3^+$	401/403/405/407	40
	$\text{CH}_2\text{As}_2\text{Br}_2]^\dagger$	322/324/326	19
	$\text{CH}_2\text{AsBr}_2^+$	247/249/251	100
	$\text{CH}_2\text{As}_2\text{Br}^+$	243/245	31
	AsBr_2^+	233/235/237	50
	$\text{CH}_2\text{AsBr}]^\dagger$	168/170	19
	CHAs_2^+	163	18
	$\text{AsBr}]^\dagger$	154/156	22
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$ (Direkteinlass 150°C; Quellen- temp. ~145°C)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3]^\dagger$	768/770/772/774/776/778/780
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Br}_5^+$		689/691/693/695/697/699	14
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Br}_4]^\dagger$		610/612/614/616/618	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr})_3^+$		531/533/535/537	25
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Br}_2]^\dagger$		452/454/456	12
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Br}^+$		373/375	26
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]^\dagger$		294	25
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$		279	5
CH_2As_3^+		239	5
AsBr_2^+		233/235/237	22
As_3^+		225	18
$\text{C}_5\text{H}_9\text{AsBr}^+$		223/225	32
CHAs_2^+		163	6
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}]^\dagger$		144	25
$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$	143	100	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}^+$	129	30	

Fig. 1. Fragmentierungsschema von $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$.

der Organo-brom-arsine die genaue elementaranalytische Bestimmung des Kohlenstoffs (niedrige C-Gehalte) manchmal nur schwer möglich ist, wurden diese Verbindungen speziell auch durch ihre Massenspektren charakterisiert.

Die Massenspektren der Alkyl-brom-arsine sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zur genaueren Ermittlung der Intensitätswerte wurden abweichend von den üblichen Gepflogenheiten die Einzelintensitäten der Linien innerhalb eines Ionenclusters summiert und die Werte dieser Summen zum Vergleich der Intensitäten herangezogen. Die Figuren 1—3 zeigen die Fragmentierungsverläufe von

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

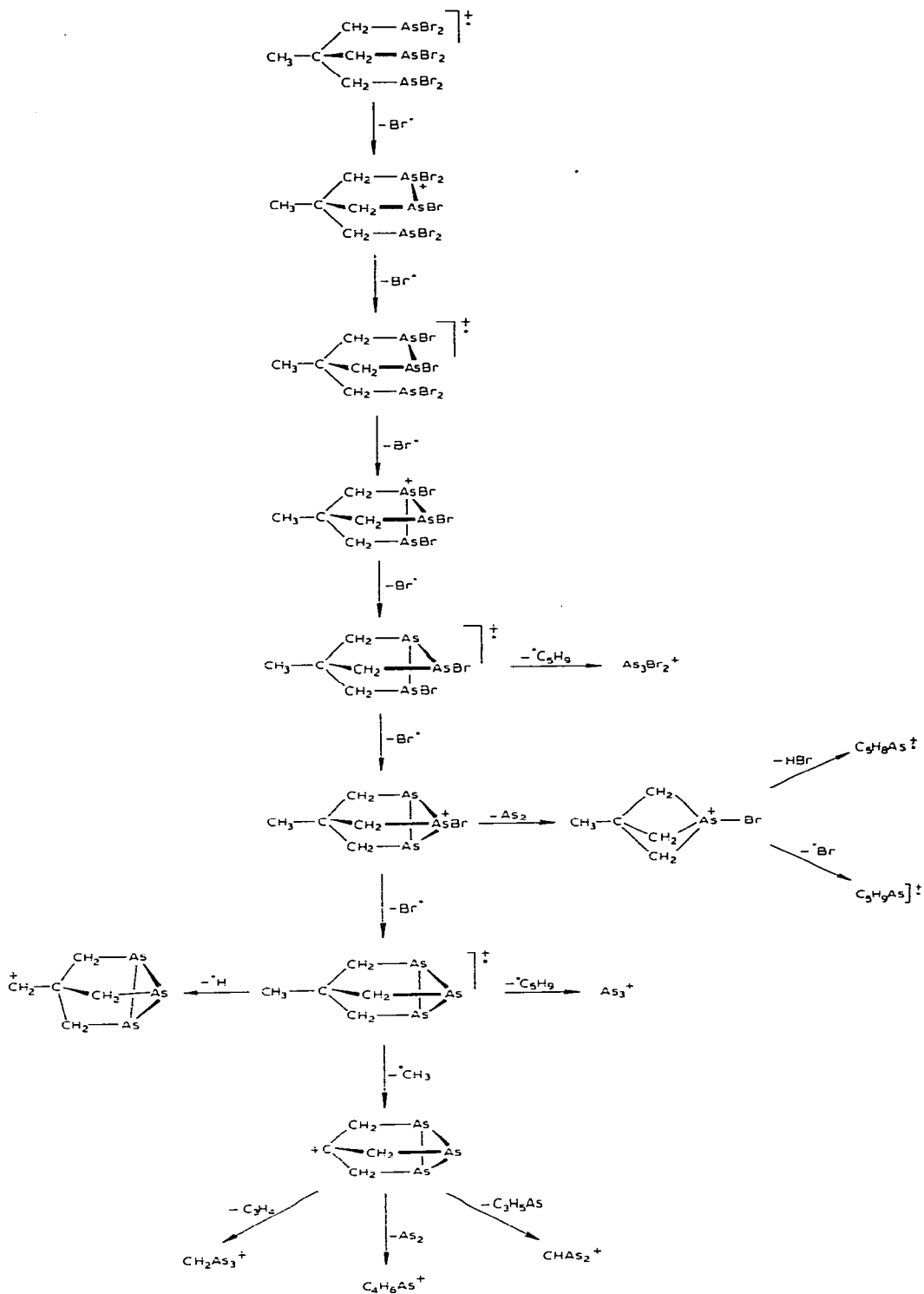


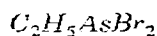
Fig. 3. Fragmentierungsschema von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$.

$C_2H_5AsBr_2$, $CH_2(AsBr_2)_2$ und $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$. Die dort angegebenen Fragmentierungsschritte folgen aus der bei diesen Verbindungen leicht ableitbaren Elementarzusammensetzung der Ionen (Reinelement As, typische Isotopenmuster der bromhaltigen Fragmente, geringe Zahl von C- und H-Atomen, die praktisch keine andere Kombination bei der Auswertung der Isotopenpeaks zulassen) und aus dem Vorhandensein metastabiler Übergänge.

Die Alkyl-brom-arsine lassen sich schon bei niedrigen Temperaturen ($20^\circ C$) im Direktmass unzersetzt verdampfen, lediglich beim $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$ sind Temperaturen von $150^\circ C$ nötig, und man beobachtet bei allen Verbindungen das Molekülion.

Interessant erscheinen die im Massenspektrum von $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$ auftretenden Fragmente m/e 373/375, 294 und 279 (Tab. 2), die Cyclotriarsan-Strukturen (Fig. 3) besitzen dürften [24–26].

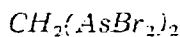
Metastabile Übergänge in den Massenspektren der Alkyl-brom-arsine:



$$m^* = 211 = \left(\frac{236^2}{264} \right) : C_2H_5AsBr_2]^+ \rightarrow HAsBr_2]^+ + C_2H_5$$

$$m^* = 128.5 = \left(\frac{184^2}{264} \right) : C_2H_5AsBr_2]^+ \rightarrow C_2H_5AsBr^+ + \cdot Br$$

$$m^* = 131 = \left(\frac{155^2}{184} \right) : C_2H_5AsBr^+ \rightarrow AsBr]^+ + \cdot C_2H_5$$



$$m^* = 337 = \left(\frac{404^2}{484} \right) : CH_2(AsBr_2)_2]^+ \rightarrow CH_2As_2Br_3^+ + \cdot Br$$

III. IR- und Ramanspektren der Alkyl-brom-arsine

Die IR- und Ramanspektren der Alkyl-brom-arsine sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Spektren von CH_3AsBr_2 einerseits und von $C_2H_5AsBr_2$ und $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$ andererseits unterscheiden sich deutlich in der Lage der Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppen ($\delta_{as}(CH_3)$, $\delta_s(CH_3)$, $\rho(CH_3)$). So werden für CH_3AsBr_2 die $\delta_{as}(CH_3)$, $\delta_s(CH_3)$ und $\rho(CH_3)$ bei beachtlich niedrigeren Wellenzahlen als bei $CH_3CH_2AsBr_2$ und $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$ beobachtet. Die Massenabhängigkeit (As- oder C-gebundene CH_3 -Gruppen) dieser Deformationsschwingungen tritt hier ganz eindeutig zu Tage. Insgesamt kann daher mit den Zuordnungen nur der vorwiegende Charakter der Schwingungen angegeben werden. Die getroffenen Zuordnungen sind als sicher anzusehen. Sie stehen im Einklang mit Erfahrungswerten und den Ergebnissen von Revitt und Sowerby, die kürzlich die IR- und Raman-Spektren der Homologen, CH_3AsCl_2 [27], $C_2H_5AsCl_2$ [28] und auch von $C_2H_5AsBr_2$ [28] publizierten.

Die beim flüssigen $C_2H_5AsBr_2$ zu beobachtende Verdopplung der eigentlich nur einfach zu erwartenden $\gamma(CH_2)$, $\nu(CC)$, $\rho(CH_2)$, $\nu(AsC)$, $\delta(CAs)$ und $\nu(AsBr)$ (Tab. 3) deutet auf das Vorliegen von Rotationsisomeren hin [28]. Es ist daher anzunehmen, dass $C_2H_5AsBr_2$ als Gemisch aus den energetisch begünstigten

(Fortsetzung s.S. 39)

TABELLE 3

IR- UND RAMAN-SPEKTREN DER ALKYL-BROM-ARSINE IN cm^{-1} α

Zuordnung	CH_3AsBr_2		$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$		$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$	
	IR (Film)	Raman (flüssig)	IR (Film)	Raman (flüssig)	IR (KBr/ Nujol ^b)	Raman (fest)	IR (KBr/ Nujol ^b)	Raman (fest)
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2960 s-m 2920 s-m 2855 s		2985 (Sch) 2970 st 2910 (Sch) 2875 st		2930 s 2855 s	2975 ss 2910 s-m	2950 s	2929 s 2916 ss 2867 m 2843 s 1438 ss
$\delta_{\text{As}}(\text{CH}_3) \text{C}-\text{CH}_3 $ $\delta_{\text{As}}(\text{CH}_3) \text{As}-\text{CH}_3 $ $\delta(\text{CH}_2)$ $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3) \text{C}-\text{CH}_3 $ $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3) \text{As}-\text{CH}_3 $ $\gamma(\text{CH}_2)$	1395 st 1243 st	1450 s 1398 s	1452 sst 1402 m 1380 st 1228 m 1215 m	1450 s 1398 s 1218 s	1327 s 1055 ss	1326 ss 1109 ss	1451 st 1390 m 1377 m-st 1265 s(br) 1235 m 1185 s 1168 s 1076 m 1013 m	1376 s 1226 ss(br)
$\nu(\text{CH}_3) \text{C}-\text{CH}_3 $ $\nu(\text{CC})$			1028 (Sch) 1020 m 970 m	1020 ss 997 ss 968 m(br)			942 s-m 798 sst 782 m 740 m 705 ss (br) 668 m (Sch) 664 m	
$\nu(\text{CC}) \text{C}-\text{CH}_3 $ $\rho(\text{CH}_3) \text{As}-\text{CH}_3 $ $\rho(\text{CH}_2)$	832 m-st		722 st 712 st		740 m 681 m 655 (Sch)			
$\rho(\text{CH}_2) \nu(\text{AsC})$			550 m-st 523 m	559 m 530 s-m	620 m 577 s	619 ss 553 s 546 (Sch)		660 s 568 s-m
$\delta(\text{CC}_4)$ $\delta(\text{CCAs})$			353 m(br) 308 st 302 st	331 m		433 m-st		427 s

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Zuordnung	CH ₃ AsBr ₂		C ₂ H ₅ AsBr ₂		CH ₂ (AsBr ₂) ₂		CH ₃ C(CH ₂ AsBr ₂) ₃	
	IR (Film)	Raman (flüssig)	IR (Film)	Raman (flüssig)	IR (KBr/ Nujol ^b)	Raman (fest)	IR (KBr/ Nujol ^b)	Raman (fest)
ν(AsBr)	275 sst	271 st	274 st		280 st (Sch)	276 s-m	295 st	
	265 sst		266 (Sch)	259 st	267 st	267 sst	286 m-st	289 s
δ(CAsBr)			253 (Sch)	255 m(Sch)	254 Sch	254 (Sch)	264 sst	272 sst
			245 (Sch)		247 st	247 m-st	252 s	
δ(AsBr ₂)		190 s(br)		145 s(br)			242 s	234 s
		102 m-st						180 s
Gitterschwingungen?						124 m		170 s
						106 m-set		121 m-st
						81 s-m		111 m-st
						45 (Sch)		69 m
						35 m-st		57 s-m
					30 (Sch)		46 m	37 (Sch)

^a Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (Sch) = Schulter, (br) = breit, ^b Oberhalb 700 cm⁻¹ fest in KBr verpresst, unterhalb 700 cm⁻¹ in Nujol suspendiert.

tigten *trans*- und *gauche*-Isomeren vorliegt. Die Raman-Spektren weisen im Bereich oberhalb 600 cm^{-1} allgemein nur sehr schwache Banden auf. Als sehr intensive Banden werden unterhalb 600 cm^{-1} die Arsen—Brom-Valenzschwingungen und die Deformationsschwingungen der AsBr_2 -Gruppierungen beobachtet. Dementsprechend wurden die Raman-Spektren weitestgehend nur unterhalb 600 cm^{-1} ausgewertet. Hier erlauben sie das Auffinden nahezu aller Schwingungen der (CAsBr_2) -Gruppen.

Für die CAsBr_2 -Gruppe sind unter Annahme einer C_s -Symmetrie folgende Schwingungen zu erwarten: $1 \nu(\text{AsC}) [A']$, $2 \nu(\text{AsBr}) [A' + A'']$, $2 \delta(\text{CAsBr}) [A' + A'']$, $1 \delta(\text{AsBr}_2) [A']$. Von diesen werden die Valenzschwingungen, soweit sie im IR-spektroskopisch zugänglichen Bereich liegen (oberhalb 220 cm^{-1}), alle aufgefunden. Im Raman-Effekt beobachtet man dagegen meist nur die intensive, symmetrische Valenzschwingung. Möglicherweise überdeckt sie die im gleichen Bereich auftretende (vgl. IR-Spektren), intensitätsschwach zu erwartende asymmetrische Valenzschwingung. Auch bei den CAsBr -Deformationsschwingungen werden im Raman-Spektrum nicht immer alle zu erwartenden Banden beobachtet.

Bei dem ditertiären Alkyl-brom-arsin $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$ sind die inneren Schwingungen der CH_2 -Gruppe meist sehr intensitätsschwach und werden teilweise nicht beobachtet, da die optische Verdünnung durch die zwei AsBr_2 -Gruppen pro Molekül beträchtlich ist.

Die δ - und $\gamma(\text{CH}_2)$ -Schwingungen von $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$ sind gegenüber denen von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{AsBr}_2$ um ca. 80 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die CH_2 -Gruppe jeweils an zwei AsBr_2 -Gruppen gebunden ist. Die Massenabhängigkeit der CH_2 -Deformationsschwingungen ist beachtlich und wurde bereits früher auch für die vergleichbaren Methylenhalogenide XCH_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) beobachtet [29] (Tab. 4).

Die Aufnahme von Lösungsspektren einschliesslich Raman-Polarisationsmessungen war sowohl bei dem ditertiären als auch bei dem tritertiären Alkyl-brom-arsin nicht möglich, da sie in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind. Das Auftreten von $2 \nu(\text{AsC})$ und $4 \nu(\text{AsBr})$ bestätigt für die Verbindung $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$ die zu erwartende C_s -Symmetrie.

Für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$ lassen sich die Schwingungen des aliphatischen Ligandengerüsts auf Grund früherer Arbeiten [4, 29–32] leicht auffinden und zuordnen. Eine Normalkoordinatenanalyse für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ [32] erlaubte eine zweifelsfreie Zuordnung der Schwingungen des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts. Da diese Gruppierung auch in der Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$ vorliegt und weitest-

TABELLE 4

DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN DER CH_2 -GRUPPE IN XCH_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) (cm^{-1})

X	Schwingungsart			
	$\delta(\text{CH}_2)$	$\gamma(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\rho(\text{CH}_2)$
Cl	1417	1255	1149	—
Br	1388	1183	1090	723
J	1348	1103	1028	713

TABELLE 5
¹H-NMR-DATEN DER ALKYL-BROM-ARSINE

Verbindung	Chemische Verschiebung ^a		Kopplungs- konstante J(H-H') (Hz)	Integration
	$\tau(\text{As}-\text{CH}_3)$	$\tau(\text{C}-\text{CH}_2\text{As})$	$\tau(\text{C}-\text{CH}_3)$	
CH_3AsBr_2	7.15 S			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$		7.28 Q	8.52 T	
$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$		5.69 S	7.52	2/3, 24

^a Abkürzungen: S = Singulett, T = Triplett, Q = Quartett. Die Verbindungen wurden in CDCl_3 gelöst, innerer Standard TMS.

gehend gleiche Frequenzlagen beobachtet wurden, war eine sichere Zuordnung für den Alkylrest möglich. Bemerkenswert erscheint, dass die $\gamma(\text{CH}_2)$, $\pi(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{CH}_2)$ und $\rho(\text{CH}_3)$ infolge Kopplungen beachtliche $\nu(\text{CC})$ -Anteile enthalten und nur in grober Näherung die bezeichnete Schwingungsform angeben.

IV. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Alkyl-brom-arsine

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$ liefert keinen Beweis für das Vorhandensein von Rotationsisomeren in Lösung. Diese Verbindung ergibt ein einfaches Spektrum erster Ordnung, das darauf hindeutet, dass der Übergang zwischen den verschiedenen Konformeren schnell vor sich geht und im zeitlichen Mittel eine gleiche Umgebung beobachtet wird. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der löslichen Alkyl-brom-arsine sind in Tab. 5 zusammengestellt.

V. Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zur Arsenbestimmung wurden die Verbindungen entweder mit Hilfe eines Gemisches aus Natriumperoxid/Ethylenglykol in einer Parrbombe [33] oder durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Schwefelsäure/Perhydrol aufgeschlossen. Das Arsenat wurde dann als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{-AsO}_4$ gefällt und gravimetrisch bestimmt. Die Brombestimmungen erfolgten nach der Methode von Petuchov und Guseva [34], wobei nach dem Aufschluss mit 0.1 N Silbernitratlösung potentiometrisch titriert wurde.

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät mit NaCl-Prisma, mit einem Beckman IR-7- oder mit einem Beckman IR-12-Spektralphotometer aufgenommen; für Routinemessungen diente ein Infracord Spektralphotometer Modell 137b der Firma Perkin-Elmer. Die Verbindungen wurden in KBr-Presslingen, als Filme oder in Nujol gemessen.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Cary, Modell 82 gemessen. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-5 (JXE-5 Quelle) (70 eV), die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem 60 MHz-Gerät der Firma JECOL, Tokyo, aufgenommen.

(1) Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Organoarsen-Verbindungen wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt. Triphenylarsin [5] wurde durch Grignard-Reaktion aus AsCl_3 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ether dargestellt. Diphenylarsin [35] wurde aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ durch Spaltung mit Natrium in flüssigem NH_3 und anschließendem Zersetzen des $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit NH_4Br (Molverhältnis 1/2) gewonnen. Diphenylchlorarsin [36] wurde durch Einleiten von COCl_2 in eine etherische Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ dargestellt. Methyl-diphenylarsin [7] und Ethyl-diphenylarsin [9] wurden durch Grignard-Reaktionen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ mit CH_3MgI bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ether hergestellt.

Bis(diphenylarsino)methan wurde aus $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und CH_2Br_2 (Molverhältnis 2/1) nach der von Hewertson und Watson [35] beschriebenen Methode dargestellt. Nach der gleichen allgemeinen Methode wurde auch 1.1.1-Tris(diphenyl-

TABELLE 6

ALKYL-BROM-ARSINE, EINWAAGEN, AUSBEUTEN

Ausgangsverbindung	Einwaagen	Reaktionsprodukt	Ausbeuten
As(C ₆ H ₅) ₃	1.10 g (3.59 mMol)	AsBr ₃	0.72 g (64%)
CH ₃ As(C ₆ H ₅) ₂	1.02 g (4.18 mMol)	CH ₃ AsBr ₂	0.30 g (29%)
C ₂ H ₅ As(C ₆ H ₅) ₂	0.70 g (2.71 mMol)	C ₂ H ₅ AsBr ₂	0.41 g (57%)
CH ₂ [As(C ₆ H ₅) ₂] ₂	0.70 g (1.48 mMol)	CH ₂ (AsBr ₂) ₂	0.44 g (62%)
CH ₃ C[CH ₂ As(C ₆ H ₅) ₂] ₃	1.20 g (1.59 mMol)	CH ₃ C(CH ₂ AsBr ₂) ₃	0.52 g (42%)

arsinomethyl)ethan aus NaAs(C₆H₅)₂ und 1,1,1-Tris(bromomethyl)ethan (Molverhältnis 3/1) hergestellt.

(2) Reaktionen mono- und polytertiärer Arsine mit Bromwasserstoff

Die Reaktionen wurden nach folgender allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt:

In ein Einschlussrohr werden ca. 4 ml Bromwasserstoff einkondensiert. Darauf gibt man die Lösung von ca. 0.7 bis 1.2 g Organoarsin in 15–20 ml CH₂Cl₂, schmilzt das bei –190°C evakuierte Einschlussrohr ab und lässt ca. 5 Monate bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Öffnen des Einschlussrohres arbeitet man folgendermassen auf:

AsBr₃, CH₃AsBr₂, C₂H₅AsBr₂: Das Lösungsmittel wird abgezogen und die Verbindung durch Destillation gereinigt.

CH₂(AsBr₂)₂: Das Lösungsmittel wird abgezogen und die Verbindung durch Sublimation gereinigt.

CH₃C(CH₂AsBr₂)₃: Die Lösung wird auf etwa die Hälfte eingeeengt, abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit wenig Petrolether gewaschen.

Einwaagen und Ausbeuten siehe Tab. 6, Analysen, Schmelz- und Siedepunkte Tab. 7.

TABELLE 7

ANALYSEN, SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE DER ALKYL-BROM-ARSINE

Verbindung	Analysen (gef. (ber.) (%))				Schmelz- und Siedepunkte gef. (Lit.)
	C	H	As	Br	
AsBr ₃			23.30 (23.81)	75.20 (76.19)	Fp. 31°C (31.5°C)
CH ₃ AsBr ₂	4.43 (4.81)	1.22 (1.21)	29.40 (29.99)	63.10 (63.99)	Kp. 60.5°C/15 mmHg (181°C/760 mmHg)
C ₂ H ₅ AsBr ₂	9.55 (9.11)	2.13 (1.91)	28.90 (28.40)	59.83 (60.58)	Kp. 30°C/0.4 mmHg (200°C/760 mmHg)
CH ₂ (AsBr ₂) ₂	2.98 (2.48)	0.28 (0.42)	31.20 (30.99)	65.82 (66.11)	Fp. 87°C (87.5°C)
CH ₃ C(CH ₂ AsBr ₂) ₃	8.01 (7.77)	1.08 (1.17)	28.45 (29.06)	63.20 (62.00)	Fp. 142°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 gilt unser Dank der Hoechst AG, Frankfurt/Main, für die Förderung dieser Arbeiten.

Literatur

- 1 J. Ellermann und H. Gäbelein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1979) im Druck.
- 2 W.R. Cullen, *Advan. Organometal. Chem.*, 4 (1966) 176 und die dort zit. Lit.
- 3 E.R.H. Jones und F.G. Mann, *J. Chem. Soc.*, (1955) 401.
- 4 J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag und H. Schödel, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 33.
- 5 *Org. Synth. Coll. Vol. I* (1932) 551.
- 6 *Anorganikum*, 2. Auflage, S. 681, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1968.
- 7 W. Steinkopf und G. Schwen, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 54 (1921) 1381.
- 8 G.P. Van der Kelen und M.A. Hermann, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 65 (1956) 350.
- 9 W. Steinkopf, H. Donat und P. Jaeger, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 55 (1922) 2610.
- 10 L. Maier, D. Seyferth, F.G.A. Stone und E.G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5884; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 6167.
- 11 A.I. Titov und B.B. Levin, *Sbornik Statei Obsh. Khim.*, 2 (1953) 1478; *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 4504.
- 12 A.I. Titov und B.B. Levin, *Sbornik Statei Obsh. Khim.*, 2 (1953) 1469; *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 4504.
- 13 P.K. Maples, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 388.
- 14 S. Midollini und F. Cecconi, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 681.
- 15 J. Ellermann und K. Dorn, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1230.
- 16 K. Henrick, M. Mickiewicz, N. Roberts, E. Shewchuk und B.S. Wild, *Aust. J. Chem.*, 28 (1975) 1473.
- 17 D.E. Bublitz und A.W. Baker, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 383.
- 18 R. Colton und Q.N. Porter, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2215.
- 19 H.G. Metzger und R.D. Feltham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 951.
- 20 R.D. Feltham und H.G. Metzger, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 347.
- 21 A. Tzschach und V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.*, 313 (1971) 259.
- 22 R.B. King und T.F. Korenowski, *Org. Mass Spectrom.*, 5 (1971) 939.
- 23 J.C. Tou und C.S. Wang, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 141 und die dort zit. Lit.
- 24 J. Ellermann und H. Schössner, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 646.
- 25 J. Ellermann und H. Schössner, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C69.
- 26 G. Thiele, G. Zoubek, H.A. Lindner und J. Ellermann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 133.
- 27 D.M. Revitt und D.B. Sowerby, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 1581.
- 28 D.M. Revitt und D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1218.
- 29 O. Ballaus und J. Wagner, *J. Phys. Chem. B*, 45 (1939) 165.
- 30 G. Geiseler und L. Ratz, *Z. Naturforsch. A*, 21 (1966) 1889.
- 31 J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 416 (1975) 117.
- 32 J. Hildebrand und G. Kaufmann, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 1407.
- 33 B. Wurtzschmitt, *Chemiker-Ztg.*, 74 (1950) 27.
- 34 G.G. Petuchov und T.V. Guseva, *Z. Analyt. Chem.*, 208 (1965) 375.
- 35 W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- 36 W. Steinkopf, J. Schubart und S. Schmidt, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 61 (1928) 680.