

## Tertiäre Arsine durch Umsetzung von Kaliumdiphenylarsid mit Salzen aromatischer Sulfonsäuren

Von

H. Schindlbauer und H. Lass

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe  
an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 4. Juli 1968)

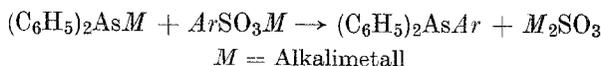
Die zur Darstellung tertiärer und ditertiärer Phosphine entwickelte Methode der Umsetzung von Kaliumdiphenylphosphid mit Alkalisalzen aromatischer Sulfonsäuren in hochsiedenden Äthern wurde auf die Darstellung analoger Arsenverbindungen übertragen. Damit konnten einige bisher unbekannte Arsenverbindungen der aromatischen Reihe (in mäßigen Ausbeuten) dargestellt werden, deren Synthese aber auf anderen Wegen kaum durchführbar ist. Als Nebenreaktion tritt eine Spaltung der As—C-Bindung unter Abscheidung von metallischem Arsen und außerdem eine Spaltung des als Lösungsmittel angewendeten  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthyläthers unter Bildung von 1,2-Bisdiphenylarsinoäthan auf. Die Umsetzung von 2 Mol  $(C_6H_5)_2AsK$  mit 4-chlorbenzolsulfonsaurem Na aber ergab nach kurzer Reaktionszeit das 1,4-Phenylenbisdiphenylarsin in hohen Ausbeuten.

The method developed for the preparation of tertiary and di-tertiary phosphines by reaction of potassium diphenylphosphide with alkali salts of aromatic sulfonic acids in high-boiling ethers as solvents was applied to the preparation of analogous arsenic compounds. It was possible to prepare in moderate yields some hitherto unknown aromatic arseno compounds. As a side reaction cleavage of the As—C bond yielding metallic arsenic occurs as well as cleavage of the solvent used,  $\beta, \beta'$ -diethoxydiethylether, with concomitant formation of 1,2-bisdiphenylarsino ethane. The ready reaction of 2 moles potassium diphenylarside with 1 mole sodium 4-chlorobenzenesulfonate leads to 1,4-phenylenebisdiphenyl arsine in high yield.

In einigen Arbeiten wurde bereits über die Darstellung gemischter tertiärer und ditertiärer Phosphine durch Reaktion von Kaliumdiphenyl-

phosphid mit den Salzen aromatischer Sulfonsäuren berichtet<sup>1, 2</sup>. Nunmehr haben wir diese Umsetzung auch auf das Kaliumdiphenylarsid ausgedehnt; so gelang es uns, gemischte tertiäre und ditertiäre Arsine zu erhalten. Von Vorteil ist diese Methode vor allem bei höher kondensierten aromatischen Verbindungen, da bekanntlich deren Sulfonsäurederivate leichter und in größerer Reinheit erhältlich sind als die Halogenderivate.

Kaliumdiphenylarsid stellten wir durch Spaltung des leicht zugänglichen Triphenylarsins mit Kalium nach *Issleib* und *Tzschach*<sup>3</sup> her. Allerdings wurde durch anschließende Hydrolyse zuerst Diphenylarsin<sup>4</sup> gewonnen, das dann neuerdings mit Kalium metalliert wurde. Diese Vorgangsweise schaltet das bei der Spaltung von Triphenylarsin gleichzeitig gebildete Phenylkalium, das die Umsetzung gestört hätte, aus. Der Wasserstoff ist allerdings im Diphenylphosphin leichter durch Alkalimetall ersetzbar als im Diphenylarsin. Umgekehrt wieder ist das Diphenylarsidion das stärker nucleophile Agens<sup>5</sup>. Die Phenylgruppe erniedrigt im Gegensatz zur Methylgruppe die Elektronendichte am Arsen und erleichtert dadurch die Substitution des Wasserstoffs durch das Metall. Im Prinzip führt auch die Metallierung des Diphenylchlorarsins zum Kaliumdiphenylarsid, doch wollten wir das Arbeiten mit Diphenylchlorarsin wegen seiner unangenehmen Eigenschaften vermeiden. Die Metallierung des Diphenylarsins wurde in  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthyläther vorgenommen, da sich dieses Lösungsmittel sehr gut für die nachfolgende Reaktion mit dem Alkalisulfonat eignet:



Es kann angenommen werden, daß die Umsetzung nach einem nucleophilen Substitutionsmechanismus abläuft. Der Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Umsetzungen war bei der Darstellung der Phosphine genau studiert worden und wir haben uns hier deshalb sofort auf Tetrahydrofuran (*THF*) und  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthyläther (*DÄDÄ*) beschränkt. Wie Tab. 1 zeigt, reicht die mit *THF* erzielbare Temperatur nicht aus, um nennenswerte Umsetzungen herbeizuführen, daher muß *DÄDÄ* angewendet werden, wobei mit höherer Temperatur die Reaktionsdauer herabgesetzt wird. Das Ende der Reaktion ist wieder am Verschwinden der roten Färbung des Reaktionsgemisches (vom Kaliumdiphenylarsid stammend) erkennbar.

<sup>1</sup> H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, Chem. Ber. **98**, 2431 (1965).

<sup>2</sup> H. Schindlbauer, Mh. Chem. **96**, 2051 (1965).

<sup>3</sup> K. Issleib und A. Tzschach, Angew. Chem. **73**, 26 (1961).

<sup>4</sup> H. Zorn, H. Schindlbauer und D. Hammer, Mh. Chem. **98**, 731 (1967).

<sup>5</sup> K. Issleib und B. Hamann, Z. Anorg. Allgem. Chem. **332**, 179 (1964).

Tabelle 1. Umsetzung von Kaliumdiphenylarsid mit Alkalisulfonaten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in verschiedenen Äthern

Alkalisulfonat	Lösungsmittel	Temp., °C	Zeit, Stdn.	Ausb., % d. Th.
$\alpha$ -Naphthalin-SO <sub>3</sub> Na	<i>THF</i>	67	20	7
	<i>DÄDÄ</i>	130	4	50
	<i>DÄDÄ</i>	180	1	56
$\beta$ -Naphthalin-SO <sub>3</sub> Na	<i>THF</i>	67	20	—
	<i>DÄDÄ</i>	130	5	18
	<i>DÄDÄ</i>	180	2	21
1-Anthracen-SO <sub>3</sub> K	<i>THF</i>	67	5	4
	<i>DÄDÄ</i>	130	3	30
	<i>DÄDÄ</i>	180	2	30
2-Anthracen-SO <sub>3</sub> Na	<i>THF</i>	67	24	—
	<i>DÄDÄ</i>	130	7	16
	<i>DÄDÄ</i>	180	5	18

Die mit dieser Methode dargestellten und in Tab. 2 zusammengefaßten Arsine wurden alle in *DÄDÄ* und bei 180° erhalten. Bei den tertiären Arsinen wurde die beste Ausbeute bei der Umsetzung des Na-Salzes der  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäure erhalten, während die Salze der Benzolsulfonsäure und der 1-Anthracensulfonsäure schlechtere Ausbeuten ergeben. Ein Vergleich der Umsetzungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonates und des 1- und 2-Anthracensulfonates zeigt, daß jeweils die in 2-Stellung substituierten Sulfonsäuren geringere Umsetzungen ergeben. Ganz allgemein aber verläuft die Umsetzung bei den Arsinen schlechter als bei den Phosphinen. Der Grund dafür dürfte in der geringeren Stabilität der As—C-Bindung<sup>6</sup> (verglichen mit der P—C-Bindung) liegen. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur ist aber im Hinblick auf eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit wenig sinnvoll. Da es sich bei der Umsetzung des Kaliumdiphenylarsids mit arylsulfonsaurem Natrium wohl um einen nucleophilen Austausch handelt, ist die Sulfonatgruppe des anthracensulfonsauren Alkalimetalls leichter als NaSO<sub>3</sub><sup>-</sup> abspaltbar als beim entsprechenden Naphthalinderivat. Dagegen erfolgt der Eintritt des nucleophilen Arsidrestes beim Anthracen schwerer als beim Naphthalin. Da der Phosphidrest einerseits schwächer nucleophil ist und andererseits die P—C-Bindung wesentlich fester ist, wird dieser Unterschied erst beim Arsen deutlich. Dementsprechend liefert die Umsetzung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsK mit benzolsulfonsaurem Natrium niedrigere Ausbeuten als die entsprechende Umsetzung des Naphthalins, da der nucleophile Aus-

<sup>6</sup> F. G. A. Stone und R. West, Adv. in organomet. Chem., Vol. II, p. 98, Academic Press, New York 1964.

Tabelle 2. Durch Umsetzung von Kaliumdiphenylarsid mit Arylsulfonaten erhaltene Arsine (in *DÄDÄ*, 180°C)

Arsin ( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> As.Ar Ar =	Reaktionsdauer, Stdn.	d. Th.	% Ausbeute bezogen auf unges. Sulfonat	Schmp., °C	Formel	MG	As-Gehalt ber.	As-Gehalt gef.
Phenyl	4	29	—	60 (Lit. 60)	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> As	306,1	24,5	24,8
α-Naphthyl	1	56	—	111	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> As	356,3	21,4	20,9
β-Naphthyl	2	21	*	**	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> As	356,3	—	—
1-Anthracenyl	2	30	57	194—196	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> As	406,3	18,4	18,1
2-Anthracenyl	5	18	36	163—165	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> As	406,3	18,4	18,4
1,5-Naphthylen-bis-	3	7	12	240—243	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> As <sub>2</sub>	584,3	25,6	25,7
2,6-Naphthylen-bis-	3	5	20	202—204	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> As <sub>2</sub>	584,3	25,6	25,2
2,7-Naphthylen-bis-	3	17	*	**	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> As <sub>2</sub>	584,3	—	—
1,5-Anthracen-bis-	5	2	13	346—348	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> As <sub>2</sub>	634,4	23,6	23,1
—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	***	—	—	100—103	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> As <sub>2</sub>	486,3	30,8	31,2
				Lit.:				
				100—103				

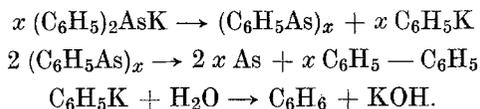
\* Ausbeute an Produkt und 1,2-Äthylen-bis-diphenylarsin.

\*\* Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte über ihre Oxide und Sulfide, da es nicht gelang, die Arsine in kristalliner Form zu erhalten.

\*\*\* Als Nebenprodukt durch Spaltung des *DÄDÄ* erhalten.

tausch infolge der besseren Resonanzstabilisierung im Benzolsulfonat erschwert ist.

Die Darstellung der ditertiären Arsine mit Naphthalin und Anthracen als Brückenglieder verläuft zwar mit geringen Ausbeuten, ist jedoch bisher die einzige Methode, um zu solchen ditertiären aromatischen Arsinen zu gelangen. Bei geringen Ausbeuten muß ein besonderes Augenmerk auf die Nebenreaktionen gelegt werden. Bei allen Umsetzungen wurde in größerer Menge metallisches Arsen gefunden, es tritt also eine Spaltung der As—C-Bindung auf. Wenn  $(C_6H_5)_2AsK$  einige Zeit in  $D\dot{A}D\dot{A}$  auf  $180^\circ$  erhitzt wurde, konnte nach hydrolytischer Aufarbeitung in der organischen Phase Benzol gaschromatographisch und Diphenyl dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen werden. Es wird daher folgender Zerfall angenommen:



Darüber hinaus konnte bei allen Reaktionen, die mit Kaliumdiphenylarsid in  $D\dot{A}D\dot{A}$  durchgeführt wurden, 1,2-Bis-diphenylarsinoäthan aufgefunden werden. Diese Spaltung des Äthers erfolgt analog wie durch  $(C_6H_5)_2PK$ <sup>7</sup>. Die bei den einzelnen Umsetzungen gebildeten Mengen an 1,2-Bis-diphenylarsinoäthan sind schwer genau festzustellen, da das Produkt — im Gegensatz zu den Spaltungen mit  $(C_6H_5)_2PK$  — sehr unrein anfällt und nur schwer zum Kristallisieren zu bringen ist. Die Ausbeuten sind wegen der Abscheidung von elementarem Arsen geringer als beim Phosphor.

Eine interessante Umsetzung, die beim Phosphor aufgefunden worden ist, war die Umsetzung von 2 Mol  $(C_6H_5)_2PK$  mit 1 Mol 4-chlorbenzolsulfonsaurem Natrium, die unter den üblichen Bedingungen 92% 1,4-Phenylbisdiphenylphosphin ergab<sup>2</sup>. Die dort angenommene Lockerung der C—Cl-Bindung durch die p-ständige Sulfonatgruppe sollte sich auch beim Arsen auswirken und durch Reaktion des  $(C_6H_5)_2AsK$  mit dem 4-chlorbenzolsulfonsaurem Natrium zum 1,4-Phenylbisdiphenylarsin führen. Bei einem diesbezüglichen Ansatz war bei  $180^\circ$  bereits nach einer Stunde der Farbumschlag von rot nach kakao-braun eingetreten und die Aufarbeitung zeigte, daß das gewünschte Produkt in rund 75% Ausbeute neben geringen Mengen an abgespaltenem Arsen entstanden war.

Als Derivate der Arsine wurden deren Oxide und Sulfide dargestellt (Tab. 3). Daß bei den tertiären und ditertiären aromatischen Arsinen

<sup>7</sup> H. Schindlbauer und V. Hilzensauer, Mh. Chem. **96**, 961 (1965).



As=O-Bande zwischen 885 und 895  $\text{cm}^{-1}$  und die As=S-Bande zwischen 488 und 503  $\text{cm}^{-1}$ . Beide Bereiche entsprechen den Angaben anderer Autoren<sup>10</sup>.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen, an welchen alkalimetallorganische Verbindungen beteiligt waren, wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem  $\text{N}_2$  sowie in wasserfr. Lösungsmitteln ausgeführt.

#### Allgemeine Darstellungsvorschrift

In eine aus 60 mMol Diphenylarsin und 2,3 g Kalium in 100 ml absol.  $\beta, \beta'$ -Diäthoxydiäthyläther (*DÄDÄ*) bereitete Lösung von Kaliumdiphenylarsid wurden 60 mMol scharf getrockn. Arylnatriumsulfonat (oder 30 mMol Aryldinatriumdisulfonat) in fester Form zugegeben und anschließend unter Anwendung eines Vibrationsmischers die Temp. langsam auf 180° gesteigert. Nachdem die rote Farbe des Kaliumdiphenylarsids verschwunden war (die Erkennung des Endpunktes wird durch die Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches, herrührend von gebildetem, fein verteiltem Arsen, erschwert), wurde mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, die äther. Phase abgetrennt, mit *n*-KOH ausgeschüttelt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur Alkalifreiheit gewaschen. Nach Trocknung der Ätherphase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und destill. Entfernung des *DÄDÄ* wurde der Rückstand umkristallisiert; nur das Triphenylarsin wurde durch Destillation gereinigt (Sdp<sub>10</sub>: 215°). Das  $\alpha$ -Naphthyldiphenylarsin wurde aus Alkohol umkristallisiert, das 1-Diphenylarsinoanthracen aus Benzol/Petroläther, ebenso das 2-Diphenylarsinoanthracen, das 1,5- und 2,6-Naphthylenbis-diphenylarsin. Das 1,5-Bisdiphenylarsinoanthracen wurde mehrmals aus Xylol umkristallisiert.

*1,4-Phenylenbisdiphenylarsin*: Das aus 28,0 g Diphenylarsin (0,12 Mol) und 4,7 g K in 200 ml *DÄDÄ* bereitete Kaliumdiphenylarsid wurde mit 12,9 g (0,06 Mol) 4-chlorbenzolsulfonsaurem Na versetzt und unter Rühren auf 180° erhitzt. Nach 1 Stde. hatte das Reaktionsgemisch eine kakaobraune Färbung angenommen. Nach der hydrolytischen Zersetzung verblieb in geringer Menge ein brauner Rückstand (Arsen), aus der getrockn. org. Phase wurde das *DÄDÄ* bei ungef. 50 Torr abdestilliert und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb.: 24,1 g = 75% d. Th., Schmp.: 130—133°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Benzol/Propanol (1 : 5) ergab den Literaturschmp. von 150°. Auch das IR-Spektrum zeigte volle Identität mit dem Spektrum einer aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsK}$  und *p*-Dibrombenzol hergestellten Substanz.

*Darstellung der Oxide*: Die Arsine wurden jeweils in Aceton gelöst, mit der äquivalenten Menge 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  tropfenweise versetzt und noch 2 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, das Aceton abgedampft und das ausgefallene Oxid aus Benzol—Methanol umkristallisiert.

<sup>10</sup> K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. 17, 1875 (1963).

*Darstellung der Sulfide:* Das Arsin wurde in Benzol gelöst und mit überschüss. Schwefel versetzt. Nach 10 Stdn. Rühren unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abgedampft, der überschüss. Schwefel mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung extrahiert und das als Rückstand verbliebene Sulfid aus Benzol umkristallisiert.

Da diese Methode beim 1,5-, 2,6- und 2,7-Naphthylenendiphenylarsin nicht zielführend war, mußte hier die Darstellung der Disulfide nach einer anderen Methode vorgenommen werden: Das Arsin wurde mit überschüss. Schwefel zusammengeschmolzen und das Gemenge 12 Stdn. auf  $140^\circ$  gehalten. Nach dem Extrahieren mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung wurde das als Rückstand anfallende Arsinsulfid aus Benzol umkristallisiert.