

Chemie polyfunktioneller Liganden, XLIV [1]

Darstellung und Eigenschaften von 1.1.1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan

Chemistry of Polyfunctional Ligands, XLIV [1]

Preparation and Characterization of 1,1,1-Tris(diiodarsinomethyl)ethane

Jochen Ellermann, Horst Schössner* und Helmut A. Lindner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Z. Naturforsch. **33b**, 603–605 (1978); eingegangen am 23. März 1978

1,1,1-Tris(diiodarsinomethyl)ethane, Raman, IR, FIR, ^1H NMR

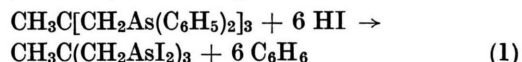
The phenylalkyl arsine $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ reacts with gaseous HI by selective cleavage of the arsenicphenyl bonds yielding $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$. This compound is characterized using IR, FIR, Raman, ^1H NMR and electron impact mass spectroscopy.

Spaltungen von Arsen–Aromaten-Bindungen mit Iodwasserstoff sind schon länger bekannt [2], die Untersuchungen wurden jedoch allgemein in wäßrigem Medium unter drastischen Bedingungen durchgeführt. Hierbei ist auch die Spaltung von aliphatischen As–C-Bindungen möglich [3]. Über die *selektive* Spaltung von *aromatischen* As–C-Bindungen unter milden Bedingungen berichteten wir bereits früher [4]. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ gegenüber gasförmigem Iodwasserstoff beschrieben, da das resultierende $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ als Ausgangsmaterial für die Synthese verschiedener Organoarsenkäfigverbindungen von Interesse ist [5–7].

Ergebnisse und Diskussion

1. Präparatives Ergebnis

Setzt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ in Dichlormethan mit überschüssigem gasförmigem Iodwasserstoff bei ca. 20 °C um, so entsteht gemäß Gl. (1) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in ca. 80-proz. Ausbeute.



Die gelbe Substanz löst sich in DMSO, THF und Dioxan, in allen anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ist sie nahezu unlöslich. In Lösung tritt, wie Leitfähigkeitsmessungen zeigen, geringe solvolytische Spaltung auf. Molmassenbestimmungen in THF beweisen jedoch den monomeren Bau der Verbindung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Ellermann, Institut für Anorganische Chemie, Abteilung für Komplexchemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen.

* Neue Anschrift: Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, D-4650 Gelsenkirchen.

2. Schwingungsspektren

Für das tertiäre Alkyl-iod-arsin $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ lassen sich die Schwingungen des aliphatischen Ligandengerüsts auf Grund früherer Arbeiten [4, 8–12] leicht auffinden und zuordnen (Tab. I). Eine Normalkoordinatenanalyse für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ [12] erlaubte die zweifelsfreie Zuordnung der Schwingungen des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts. Bemerkenswert erscheint, daß die $\gamma(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{CH}_2)$ und $\rho(\text{CH}_3)$ infolge Kopplungen beachtliche $\nu(\text{CC})$ -Anteile enthalten und nur in grober Näherung die bezeichnete Schwingungsform angeben.

3. Massenspektrum

Im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ wird das Molekülion selbst nicht beobachtet. Das erste sichtbare Fragmentation ($\text{M}^+ - 3 \text{ I}$) zerfällt bemerkenswerterweise in eine Reihe von tricyclischen Arsenbruchstücken: $m/e = 421, 294$ und 279 (Tab. II).

4. ^1H -NMR-Spektrum

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei τ 5,96 und 8,39 ppm (in THF- d_6 ; innerer Standard TMS). Die Integrationswerte verhalten sich wie 2 : 1 und zeigen, daß die Resonanz bei τ 5,96 ppm den Methylenprotonen ($\text{C}-\text{CH}_2\text{As}$) und die bei τ 8,39 ppm den Methylprotonen ($\text{C}-\text{CH}_3$) zuzuordnen ist.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme des IR-Spektrums erfolgte mit einem Beckman-IR-7-Spektralphotometer, unterhalb 700 cm^{-1} mit CsI-Austauschoptik. Das FIR-Spektrum wurde mit einem Beckman-Fourier-Spektralphotometer IR 720 A und das Raman-Spektrum mit einem Cary 82 Laser-Raman-Spektro-

meter (Varian) aufgenommen. Verwendet wurde ein Kryptonlaser der Fa. Spectra Physics, Erregerlinie 647,1 nm. Zur Registrierung des ^1H -NMR-Spektrums diente ein Gerät der Fa. Jeol: Modell JNM-C-60 HL. Das Massenspektrum wurde mit

Tab. I. Charakteristische Schwingungsbanden* von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in cm^{-1} .

Spektrum Phase	IR KBr/Nujol**	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2950 s, b	
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2856 ss	
$\delta(\text{CH}_2)$	1452 s-m	
	1439 s-m	
	1400 m	
	1396 m	
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1376 s-m	1378 ss
$\gamma(\text{CH}_2)$	1260 s-m	
	1232 m	
$\tau(\text{CH}_2)$	1186 ss	
	1164 s	
$\nu(\text{CC})$	1098 s	
	1049 s	
	1012 s	
$\rho(\text{CH}_3)$	950 ss	
$\rho(\text{CH}_2)$	793 m	786 ss
	760 s-m	775 ss
	712 ss	704 ss
$\rho(\text{CH}_2)$ oder $\nu(\text{AsC})$	$\left\{ \begin{array}{l} 652 \text{ s} \\ 649 \text{ s} \end{array} \right\} \text{ b}$	$\left\{ \begin{array}{l} 647 \text{ s, b} \\ 591 \text{ s} \\ 466 \text{ ss} \\ 440 \text{ ss} \end{array} \right\}$
$\nu(\text{AsC})$	$\left\{ \begin{array}{l} 442 \text{ s-m} \\ 410 \text{ m-st} \\ 371 \text{ m, b} \\ 355 \text{ m} \\ 348 \text{ m, b} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 332 \text{ ss} \\ 310 \text{ ss} \\ 277 \text{ ss} \end{array} \right\}$
$\delta(\text{CC}_4)$	$\left\{ \begin{array}{l} 335 \text{ m-st} \\ 314 \text{ m} \\ 302 \text{ s} \\ 281 \text{ m} \\ 260 \text{ s} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 242 \text{ s Sch} \\ 224 \text{ sst} \\ 215 \text{ st Sch} \end{array} \right\}$
$\delta(\text{CCAs})$	$\left\{ \begin{array}{l} 245 \text{ st} \\ 234 \text{ st} \\ 220 \text{ sst} \\ 216 \text{ Sch} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 193 \text{ m} \\ 179 \text{ s} \\ 165 \text{ s} \end{array} \right\}$
$\nu(\text{AsI})$	$\left\{ \begin{array}{l} 197 \text{ m} \\ 178 \text{ m} \\ 164 \text{ s} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 146 \text{ m} \\ 111 \text{ m} \\ 97 \text{ m} \end{array} \right\}$
$\delta(\text{CAsI})$ und $\delta(\text{AsI}_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} 111 \text{ m} \\ 97 \text{ m} \\ 82 \text{ m-st} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 107 \text{ m-st} \\ 94 \text{ s} \\ 81 \text{ m-st} \\ 61 \text{ st} \\ 44 \text{ s-m} \end{array} \right\}$
Gitterschwingung ?		

* Wegen beschränkter Löslichkeit in bandenarmen Lösungsmitteln konnten nur Festkörperspektren aufgenommen werden.

** Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, $700\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ in Nujol suspendiert, unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen verpreßt.

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, b = breit, Sch = Schulter.

Tab. II. Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$, Direktreinlaß 95°C , Quelltemperatur *ca.* 135°C .

Ion*	m/e	rel. Intensität
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI})_3^+$	675	1
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{I}_2^+$	548	3
As_3I_2^+	479	1
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{I}^+$	421	25
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	19
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	5
$\text{C}_5\text{H}_9\text{AsI}^+$	271	5
I_2^+	254	100
CH_2As_3^+	239	5
As_3^+	225	22
CHAs_2^+	163	2
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}^+$	144	9
$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}^+$	129	5

* Schlüsselionen.

einem Spektrometer der Fa. Varian MAT, Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Die Bestimmung der Molmasse erfolgte mit einem Mechrolab 301 A der Fa. Hewlett-Packard.

1.1.1-Tris(diphenylarsinomethyl)ethan wurde aus $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (Molverhältnis 3:1) nach der Methode von Hewertson und Watson [13] dargestellt.

Das verwendete Dichlormethan war wasserfrei und N_2 -gesättigt.

1.1.1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$

Iodwasserstoff entwickelt man aus *ca.* 150 g ($0,59 \text{ mol}$) Iod und 15 g ($0,48 \text{ mol}$) rotem Phosphor, welcher in 15 ml Wasser suspendiert ist. Anschließend wird das Gas über Glaskugeln, welche mit feuchtem, rotem Phosphor belegt sind, geleitet und in einem U-Rohr mit Molekularsieb (Porendurchmesser 400 pm) getrocknet. Sodann leitet man HI bei 20°C etwa 2 h durch eine Lösung von $2,1 \text{ g}$ ($2,78 \text{ mmol}$) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ in 20 ml Dichlormethan. Um die Reaktion zu vervollständigen, läßt man die mit HI gesättigte Lösung 20 h bei *ca.* 20°C stehen. Dabei kristallisiert $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in einer Schicht an der Glaswand aus. Man trennt durch Dekantieren von der Reaktionslösung ab, spült das Alkyl-iod-arsin mit *ca.* 25 ml Petrolether in eine Fritte (P 3), saugt ab und wäscht noch zweimal mit *ca.* 25 ml Petrolether. Anschließend trocknet man i. Hochvak. Das gelbe Kristallpulver ist in DMSO, THF und Dioxan löslich und in anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Ausbeute *ca.* $88,5\%$; Schmp.: 128°C .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{I}_6$ (1055,3)

Ber.	C 5,69	H 0,86	As 21,30	I 72,15,
Gef.	C 5,95	H 0,92	As 20,80	I 71,50.

Leitfähigkeit in THF (20°C): 220 mg in 50 ml , $\nu = 239,9 \text{ l mol}^{-1}$, $\Lambda = 2,3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Molmasse osmometr. in THF: 1109 .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die groß-

zügige Unterstützung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank auch der Hoechst AG Frankfurt/Main für die Förderung dieser Arbeiten.

-
- [1] XLIII. Mitt.: H. Gäbelein u. J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* (1978), im Druck.
- [2] W. R. Cullen, *Adv. Organomet. Chem.* **4**, 176 (1966).
- [3] E. R. H. Jones u. F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1955**, 401.
- [4] J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag u. H. Schödel, *J. Organomet. Chem.* **65**, 33 (1974).
- [5] J. Ellermann u. H. Schössner, *Angew. Chem.* **86**, 646 (1974).
- [6] G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner u. J. Ellermann, *Angew. Chem.* **90**, 133 (1978).
- [7] J. Ellermann u. M. Lietz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] O. Ballaus u. J. Wagner, *J. Phys. Chem.* **B 45**, 165 (1939).
- [9] G. Geiseler u. L. Ratz, *Z. Naturforsch.* **21a**, 1889 (1966).
- [10] J. Ellermann, H. Gäbelein u. W. Uller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416**, 117 (1975).
- [11] J. Ellermann u. H. Gäbelein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] J. Hildebrand u. G. Kaufmann, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 1407 (1970).
- [13] W. Hewertson u. H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.