

# Chemie polyfunktioneller Liganden, 67 [1]

## Die Darstellung von 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan, Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure), 1.1.1-Tris(arsinomethyl)ethan und einem neuen Organocyclotriarsan

Chemistry of Polyfunctional Ligands, 67 [1]

The Preparation of 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethane, Ethane-1.1.1-tris(methylarsonic acid), 1.1.1-Tris(arsinomethyl)ethane and of a New Organocyclotriarsane

Jochen Ellermann\* und Martin Lietz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

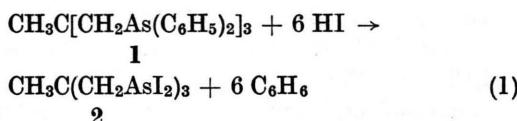
Z. Naturforsch. **37b**, 73–80 (1982); eingegangen am 29. Juni / 21. September 1981

Arsenic Compounds, Organocyclotriarsane, Vibrational Spectra,  $^1\text{H}$  NMR Spectra, Mass Spectra

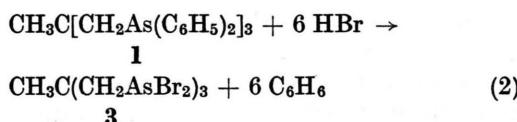
1,1,1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethane,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3$  (**5**) can be obtained in the reaction of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  (**4**) with gaseous HCl. The heteroadamantane  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$  (**6**) reacts with  $\text{AsCl}_3$  or  $\text{PCl}_3$  yielding also **5**.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$  are oxidized with  $\text{H}_2\text{O}_2$  to give  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As(O)(OH)}_2]_3$  (**7**) and  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As(O)(OH)}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7a**).  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$  and  $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_4$  can be reduced with  $\text{LiAlH}_4$  to give  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3$  (**9**) and  $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_4$  (**12**). Oxidation of **9** and **12** leads to the cyclotriarsane compounds  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$  (**10**) and  $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$  (**13**).

### Einleitung

Durch die selektive Phenylgruppenabspaltung mit gasförmigem Iodwasserstoff ist aus  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$  (**1**) 1.1.1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan (**2**) in hohen Ausbeuten entsprechend Gl. (1) zugänglich [2].



Behandelt man **1** in analoger Weise mit Bromwasserstoff, so erhält man das 1.1.1-Tris(dibromarsinomethyl)ethan (**3**); allerdings beträgt die Reaktionszeit ca. fünf Monate [Gl. (2)] [3].



Über die Darstellungsmöglichkeiten für das homologe 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3$  (**5**) gibt die folgende Arbeit Aus-

kunft. Ebenso wird über verschiedene Synthesen, die zur Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure),  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ , führen, sowie über die Reduktion von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$  und  $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_4$  mit  $\text{LiAlH}_4$  berichtet. Letztere führt zu dem neuen Cyclotriarsan  $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ .

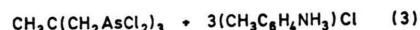
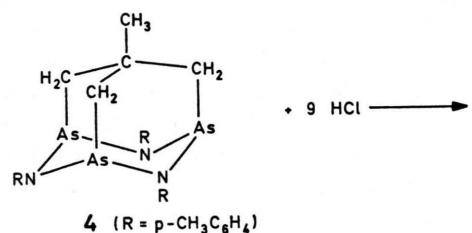
### Ergebnisse und Diskussion

#### I. 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan

##### 1. Präparative Ergebnisse

Setzt man das „Adamantan“

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  (**4**) [4] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit gasförmigem, getrockneten Chlorwasserstoff um, so erhält man entsprechend Gl. (3) **5** in ca. 60-proz. Ausbeute.

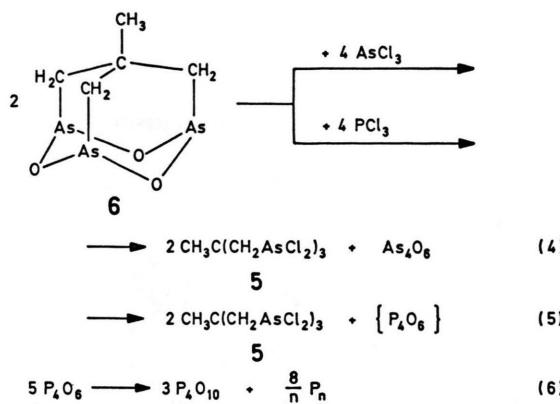


**5**

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Ellermann.

5 ist auch durch die direkte Umsetzung des Hetero-adamantans 6 [5] mit AsCl<sub>3</sub> [6] oder PCl<sub>3</sub> im Molverhältnis größer als 1:2 darstellbar [Gl. (4, 5)].

fähigkeit etwas größer. Molmassenbestimmungen in THF beweisen den monomeren Bau von 5.



Die Reaktion (4) führt zu einem festen Reaktionsprodukt, aus dem 5 mit Methylenchlorid herauslösbar ist. Der Rückstand besteht bemerkenswerter Weise aus dem adamantanstrukturierten, molekularen  $\text{As}_4\text{O}_6$  (Arsenolith) und enthält noch, wie Raman- und Massenspektrum beweisen, geringe Mengen  $\text{AsCl}_3$ . Der Beweis dafür, daß bei der Reaktion (4) molekulares  $\text{As}_4\text{O}_6$  und nicht polymeres  $(\text{As}_2\text{O}_3)_n$  (Claudetit) gebildet wurde, folgt primär aus dem Raman- [7, 8] und sekundär aus dem Massenspektrum (s. Exp. Teil). In Tab. I finden sich die charakteristischen Schwingungsbanden des nach Gl. (4) erhaltenen  $\text{As}_4\text{O}_6$ . Bei der Zuordnung der Banden wurde auf die Arbeiten von Sourisseau und Mercier [7, 8] Bezug genommen.

Aus dem nach Gl. (5) erhaltenen festen, orangegelben Reaktionsprodukt wird zunächst wiederum das farblose 5 mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  herausgelöst. Der orangegelbe Rückstand ist sehr hygrokopisch und besteht aufgrund des IR-Spektrums vorwiegend aus  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Es ist anzunehmen, daß primär gemäß Gl. (5)  $\text{P}_4\text{O}_6$  entsteht, daß dieses jedoch entsprechend Gl. (6) weitestgehend in  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und rötlichen, elementaren Phosphor disproportioniert [9], der für die orangegelbe Farbe des Rückstandes verantwortlich ist. Aus den Methylenchlorid-Extrakten kristallisiert 5 als farblose Substanz bei  $-24^\circ\text{C}$  mit 1 mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus. Das Solvat  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann sowohl analytisch als auch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden. Aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen zeigt 5 nur noch eine äußerst geringfügige solvolytische Dissoziation. Bei  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$  (2) ist die Leit-

Tab. I. Charakteristische IR- und Raman-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{As}_4\text{O}_6$ .

Zuordnung	IR (fest/KBr)	Raman (fest)
$\nu_7(F_2) + \nu_8(F_2)$	1260 s	
$\nu_1(A_1) + \nu_8(F_2)$	1050 m	
$\nu_1(A_1) + \nu_2(A_1)$	915 s-m	
$\nu_7(F_2)$	795 sst, br	778 s-m
$\nu(\text{AsO})$ von O-koord. $\text{AsCl}_3$ ?		{ 673 ss 576 ss
$\nu_1(A_1)$		557 m
$\nu_8(F_2)$		468 s-m
$\nu(\text{AsCl}) (A_1)^*$		437 ss
$\nu(\text{AsCl}) (E)^*$		375 s-m, Sch ]
$\nu_2(A_1)$		367 sst
$\nu_{10}(F_2)$		266 m-st
$\nu_4(E)$		182 s-m
$\delta(\text{AsCl}_2) (A_1)^*$		168 s
$\delta(\text{AsCl}_2) (E)^*$		137 s
Gitterschwingung		84 sst

\* Verunreinigung an AsCl<sub>3</sub>.

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

## 2. Spektrometrische Untersuchungen

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5 (in  $\text{d}_8\text{-THF}$ ; innerer Standard TMS) zeigt zwei Singulets bei  $\delta = 1,55$  ppm (3 H) und  $\delta = 3,13$  ppm (6 H), welche den Methyl- bzw. den Methylenprotonen zugeordnet werden können. Bei  $\delta = 5,54$  ppm (2 H) findet sich das Signal für die Protonen des Kristallsolvats  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Im Massenspektrum von 5 (s. Exp. Teil) tritt das Molekülion nur mit geringer Intensität auf; es kann aber eindeutig durch Massenzahl und Isotopenmuster identifiziert werden. Das Fragmentierungsverhalten von 5 entspricht weitgehend dem der homologen Iod- und Bromderivate 2 und 3. Nach der sukzessiven Halogenabspaltung ist das Cyclotriarsankation,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$  ( $m/e = 294$ ) mit großer Intensität zu beobachten.

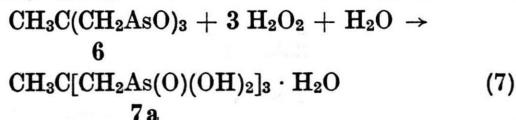
Die charakteristischen IR- und Raman-Banden von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten durch Vergleich mit den IR- und Raman-Spektren von 2 [2] und 3 [3], sowie aufgrund der Arbeiten von Hildbrand und Kaufmann [10] leicht zugeordnet werden (vgl. Exp. Teil). Die Bandenlagen der Schwingungen des Organo-Gerüstes sind bei 2, 3 und 5 nahezu lagekonstant. Dementsprechend können die  $\nu(\text{AsCl})$  leicht aufgefunden werden. Sie liegen bei ca.

400 cm<sup>-1</sup>; dies steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren, die für AsCl<sub>3</sub>  $\nu(\text{AsCl})$  bei 412 cm<sup>-1</sup> angeben [11].

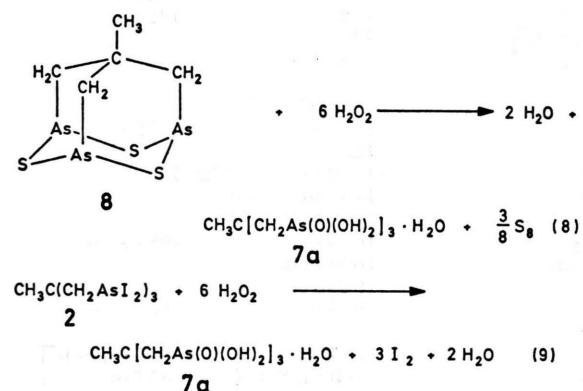
### II. Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure)

#### 1. Präparative Ergebnisse

Bringt man das Heteroadamantan 6 mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Reaktion, so entsteht *nicht* die Verbindung CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, welche durch Luftoxidation von CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub> zugänglich ist [12], sondern es bildet sich die Triarsonsäure CH<sub>3</sub>C[CH<sub>2</sub>As(O)(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (7a) [Gl. (7)].



7a wird auch in den Reaktionen von CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsS)<sub>3</sub> (8) [5] bzw. CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsI<sub>2</sub>)<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhalten [Gln. (8, 9)].



Unter Umständen erhält man bei der Reaktion (7) auch eine wasserfreie Form der Arsonsäure, nämlich CH<sub>3</sub>C[CH<sub>2</sub>As(O)(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (7), in perlmuttartig glänzenden, hexagonalen Kristallen. 7 und 7a erweisen sich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln als unlöslich, lediglich in Wasser lösen sie sich gut. Die Arsonsäuren 7 und 7a zeigen für alle drei [-CH<sub>2</sub>-As(O)(OH)<sub>2</sub>]-Gruppen einen ersten pK<sub>a</sub>-Wert von 3,6. Die Leitfähigkeiten von 7 und 7a in H<sub>2</sub>O entsprechen in etwa denen von 1:1-Elektrolyten.

#### 2. Spektrometrische Untersuchungen

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 7 und 7a (Lösungsmittel D<sub>2</sub>O, äußerer Standard TMS) zeigen jeweils

drei Singulets bei ca. δ = 2,15 ppm, δ = 3,63 ppm und δ = 5,35 ppm. Erstaunlicher Weise entspricht das Integrationsverhältnis nicht dem erwarteten Wert von 3H : 6H : 6H, entsprechend den Methyl-, den Methylen- und den OH-Protonen, vielmehr findet man ein Intensitätsverhältnis von 3H : 6H : 12H. Dies legt die Vermutung nahe, daß 7 und 7a in Lösung Wasser an die (As=O)-Bindungen von 7, 7a unter Ausbildung von H-Brücken anlagern. Das hierfür nötige H<sub>2</sub>O dürfte aus dem Lösungsmittel D<sub>2</sub>O (Deuterierungsgrad ca. 99,5%) oder aus dem Kristallwasser von 7a stammen. Für den Festzustand von 7a zeigen die Schwingungsspektren jeweils starke Banden zwischen 915 cm<sup>-1</sup> und 825 cm<sup>-1</sup>, die zweifelsfrei ν(As=O)-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die charakteristischen Schwingungsbanden von 7 und 7a finden sich in Tab. II.

Aus den IR-Spektren von 7 und 7a folgt eindeutig, daß sämtliche OH-Gruppen der Arsonsäurereste in Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Dementsprechend werden bei beiden Verbindungen jeweils zwei breite und intensive ν(OH)-Banden bei ca. 2800 (Halbwertsbreite ca. 800 cm<sup>-1</sup>) und 2300 cm<sup>-1</sup> (Halbwertsbreite ca. 300 cm<sup>-1</sup>) beobachtet. Die Deformationsschwingungen dieser (O-H···O)-Brückenbindungen überlagern mit den Deformationsschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen bei ca. 1220 cm<sup>-1</sup>. In Analogie zur Struktur der phosphorigen Säure, HP(O)(OH)<sub>2</sub> [13], werden die in Abb. 1 wiedergegebenen Wasserstoffbrücken-Bindungsarten postuliert. Eine nur geringfügige langwellige Verschiebung der ν(As=O)-Banden bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wurde bereits früher beobachtet [14]. Bemerkenswert erscheint, daß 7a im IR-Spektrum noch zwei

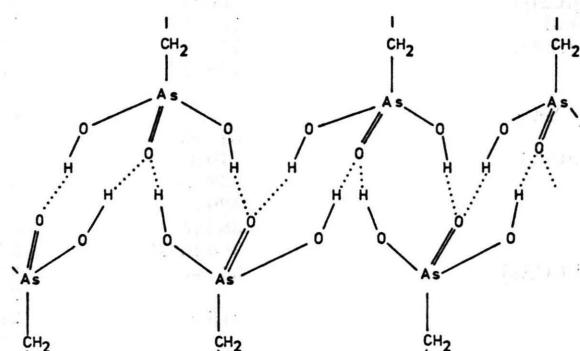


Abb. 1. Vermutliche Wasserstoffbrücken-Bindungsarten in 7 und 7a.

kurzwellige und scharfe  $\nu(\text{OH})$ -Banden bei 3625 und 3555  $\text{cm}^{-1}$ , sowie eine  $\delta(\text{OH})$ -Absorptionen bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  aufweist. Sie werden dem einen mol Kristallwasser zugeordnet. Lage und Kontur der Banden zeigen an, daß dieses Wasser scheinbar keine, oder nur äußerst schwache Wasserstoff-

brückenbindungen eingeht [15]. Es ist daher als reines Kristallwasser anzusprechen. Bezuglich der Zuordnung der Banden des Organogerüstes von 7 und 7a wird auf frühere Arbeiten [2, 3] und das oben beschriebene  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3$  (Daten s. Exp. Teil) verwiesen. Insgesamt stehen die schwingungs-

Tab. II. Charakteristische Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$  (7) und  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (7a).

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (7)		$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7a)	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{OH})$ [Kristallwasser]			3625 s-m	
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2990 ss 2960 ss 2920 ss 2820 sst, sbr 2300 sst, br	2985 s, br 2969 s 2942 s-m 2922 m	2980 ss 2952 m 2926 st	3010 s-m
$\nu(\text{O}-\text{H} \cdots \text{O})$	1468 s 1425 s-m 1400 s 1392 s	1469 ss 1423 s-m 1400 s, Sch 1393 s-m	1475 s 1425 s 1400 s-m 1381 s	1477 s 1421 m
$\delta(\text{OH})$ [Kristallwasser]			1620 s	
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1285 s-m, Sch	1280 m	1285 Sch	
$\delta(\text{CH}_2)$	1275 s-m	1259 s	1272 s-m	1272 m
$\delta(\text{CH}_2)$	1222 m		1225 m	
$\tau(\text{CH}_2)$	1198 m 1165 m 1128 s-m	br 1206 s 1168 s	1200 m 1162 m 1128 Sch	br 1203 s
$\rho(\text{CH}_3)$	1088 s	1088 ss	1085 s	1084 s-m
$\nu(\text{CC})$	1050 s	1048 s-m	1060 Sch 1049 s	
$\nu(\text{CC})[\text{C}-\text{CH}_3]$	960 Sch 952 Sch	961 s 944 s	955 m	953 s-m
$\nu(\text{As}=\text{O})$	912 st 885 s-m, Sch 860 s, br	885 s 856 m	895 st 865 m, Sch 830 s-m	867 m, Sch 852 m 825 m-st
$\rho(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{AsO})$	840 s-m 825 s-m 790 st 782 st 772 st 758 st	840 st 831 m 798 m 786 st 774 m 759 m-st 723 st	790 st 780 st 770 st 755 st	777 st
$\nu(\text{AsC})$	668 sst 510 st	623 s-m	680 s	680 s-m
$\delta(\text{CC}_4)$	470 s 458 m 420 s-m 385 m 360 m-st	455 s-m	472 st	656 sst 462 s-m
$\delta(\text{CCAs})$	342 st 315 st	353 s-m 334 s 313 s-m 290 m 285 m	350 m, br 300 s-m	346 s 324 s 295 s

Abkürzungen wie in Tab. I.

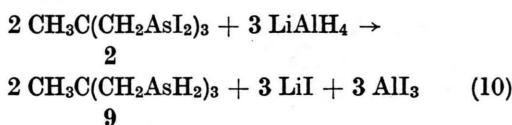
spektroskopischen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von A. Simon et al. an anderen Alkylarsonsäuren [16].

### III. 1.1.1-Tris(arzinomethyl)ethan

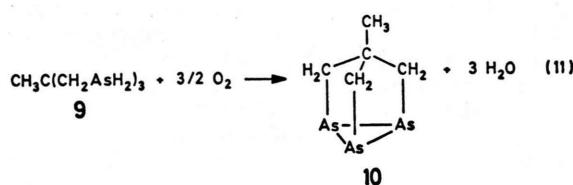
#### 1. Präparative Ergebnisse

Bereits früher konnte gezeigt werden, daß Alkyl-iodarsine sich prinzipiell mit Lithiumalanat zu den entsprechenden Alkylarsenwasserstoffen reduzieren lassen [17], wobei es sich aber ausschließlich um monofunktionelle Arsenwasserstoffderivate handelte [18]. Durch Reduktion von  $C(CH_2AsI_2)_4$  [19] mit  $LiAlH_4$  konnte zum ersten Mal das tetraprimäre Arsin  $C(CH_2AsH_2)_4$  dargestellt werden [12].

Behandelt man 2 mit  $LiAlH_4$  in THF, so entsteht entsprechend Gl. (10) das triprimäre Arsin  $CH_3C(CH_2AsH_2)_3$  (9) in guten Ausbeuten.



Bemerkenswert erscheint, daß das Reduktionsmittel im Überschuß eingesetzt werden muß, da sonst nur ein Gemisch von Zwischenprodukten,  $AlI_3$  und Spuren  $CH_3C(CH_2As)_3$  isoliert wird. 9 fällt nach der Destillation als hochviskose, klare Flüssigkeit an, die bei Raumtemperatur zu kristallisieren beginnt und äußerst oxidationsempfindlich ist.



Wider Erwarten entsteht bei der Oxidation von 9 als Hauptprodukt  $CH_3C(CH_2As)_3$  [Gl. (11)] und nicht das adamantanstrukturierte  $CH_3C(CH_2AsO)_3$  (6).

#### 2. Spektrometrische Untersuchungen

Das  $^1H-NMR$ -Spektrum von 9 (in  $d_8$ -THF; innerer Standard TMS) zeigt drei Singulets bei  $\delta = 1,43$  ppm (s, 6H,  $CH_2As$ ),  $\delta = 1,54$  ppm (s, 3H,  $CH_3C$ ) und  $\delta = 1,99$  ppm (s, 6H,  $H_2As$ ). Auffallend ist, daß die Signallagen der Methyl- und der Methylenprotonen von 9 fast genau denen von  $CH_3C(CH_2As)_3$  entsprechen:  $\delta = 1,38$  ppm ( $CH_2As$ )

und  $\delta = 1,50$  ppm ( $CH_3C$ ) (in  $CDCl_3$ ; innerer Standard TMS).

Als wesentlicher Nachweis für die Existenz der Verbindung  $CH_3C(CH_2AsH_2)_3$  ist das Massenspektrum anzusehen. 9 zeigt eindeutig das Molekülion mit mittlerer Intensität (s. Exp. Teil). Daneben findet man eine Serie von Fragmentionen ( $m/e$  298 bis 294), die dadurch entstehen, daß der an das Arsen gebundene Wasserstoff schrittweise abgespalten wird. Dabei bilden sich As–As-Bindungen aus, und das Cyclotriarsankation 10 ( $m/e = 294$ ) ist mit relativ großer Intensität zu beobachten.

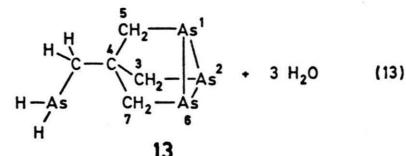
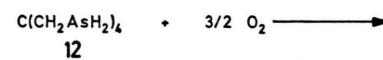
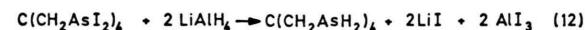
Das IR-Spektrum von 9 zeigt neben den Schwingungsbanden des Organogerüstes eine intensive Absorption bei  $2070\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\nu(AsH)$  zuzuordnen ist. In der Literatur werden Werte für die (AsH)-Valenzschwingung mit  $2102\text{ cm}^{-1}$  für  $CH_3AsH_2$  [20] und mit  $2123\text{ cm}^{-1}$ ,  $2116\text{ cm}^{-1}$  für  $AsH_3$  [21] angegeben.

### IV. 4-(Arzinomethyl)-1.2.6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan

#### 1. Präparative Ergebnisse

Eine Ursache für die extreme Oxidationsempfindlichkeit von  $CH_3C(CH_2AsH_2)_3$  (9) scheint die große Bildungstendenz des Cyclotriarsans 10 zu sein, wie dies auch der massenspektrometrische Abbau zeigt. Wenn diese Vermutung richtig ist, so müßte sich aus dem schon früher dargestellten tetraprimären Arsin  $C(CH_2AsH_2)_4$  [12] durch gezielte Oxidation eine Verbindung  $H_2AsCH_2C(CH_2As)_3$  synthetisieren lassen.

Setzt man  $C(CH_2AsH_2)_4$  (12), das entsprechend Gl. (12) in THF dargestellt wurde [12], einer definierten Menge  $O_2$  aus, so entsteht das kristalline 4-(Arzinomethyl)-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]-heptan (13) [Gl. (13)]. Die Ausbeute liegt nach zweimaliger Sublimation bei ca. 27%. 13 ist in THF mäßig löslich, in  $CS_2$  hingegen gut.



## 2. Spektrometrische Untersuchungen

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $H_2AsCH_2C(CH_2As)_3$  (**13**) (in  $CS_2$ ; innerer Standard TMS) zeigt erstaunlicherweise nur zwei Singulets. Das Signal bei  $\delta = 1,48$  ppm (6 H) kann aufgrund der Intensitätsverhältnisse, der chemischen Verschiebung und dem Vergleich mit  $CH_3C(CH_2As)_3$  (**10**) den sechs Methylenprotonen des Käfiggerüstes zugeordnet werden. Die Brückennmethylenprotonen und die AsH-Protonen zeigen zufällig die gleiche chemische Verschiebung und erscheinen als Singulett bei  $\delta = 2,34$  ppm (4 H). Die Integrationswerte entsprechen exakt den erwarteten Werten.

Im Massenspektrum von **13** ist das Molekülion mit großer Intensität zu beobachten. Das weitere Fragmentierungsverhalten von **13** (vgl. Exp. Teil) ist einerseits bestimmt durch die Abspaltung des Substituenten in 4-Stellung, wobei das Ion  $C(CH_2As)_3^+$  (279) entsteht, andererseits aber durch die Bildung von  $CH_3C(CH_2As)_3^+$  (294) selbst. So sind im Massenspektrum von **13** auch alle Fragmentionen zu finden, die im Massenspektrum von **10** [22] auftreten.

Charakteristische Schwingungsbanden von **13** sind einerseits die  $\nu(AsH_2)$  bei 2075 (m) [IR, KBr] bzw. 2083 (s-m, Sch) und 2075 (s-m) [Raman, fest] Wellenzahlen, andererseits die Käfiggerüstschwingungen. Hinsichtlich der Käfiggerüstschwingungen sind die IR- und Raman-Spektren von  $CH_3C(CH_2As)_3$  (**10**) [22] und  $H_2AsCH_2C(CH_2As)_3$  (**13**) nahezu identisch. Abb. 2 zeigt das typische Raman-Spektrum von **13** mit Bandenzuordnungen im Bereich von 100–700 cm<sup>-1</sup>. Die intensivste Bande des gesamten Spektrums ist die  $\nu(As_3)$  bei 303 cm<sup>-1</sup>. Die andere  $\nu(As_3)$ -Banden besitzt die zweitgrößte Intensität.

Das  $^{13}C\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum von **13** (in  $CS_2/d_8$ -THF) zeigt vier Signale:  $\delta = 18,63$  ppm (C4); 26,30; 26,48 ppm ( $CH_2AsH_2$ ) und 42,96 ppm (C3, C5, C7). Die Aufspaltung des Signals der  $CH_2$ -AsH<sub>2</sub>-Gruppe kann auch auf einer möglichen Zersetzung von **13** während der Messung beruhen.

Die Bezifferung der C-Atome bezieht sich auf die Abb. in Gl. (13).

## Experimenteller Teil

Alle Versuche, ausgenommen die zur Darstellung der Arsonsäure, wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und  $N_2$ -gesättigt. Wie in der Literatur beschrieben wurden die Ausgangsverbindungen  $CH_3C(CH_2AsNC_6H_4CH_3)_3$  (**4**) [4],  $CH_3C(CH_2AsO)_3$  (**6**) [5],  $CH_3C(CH_2AsS)_3$  (**8**) [5] und  $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$  (**2**) [2] dargestellt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Infrarotspektralphotometer IMR 16 der Fa. Zeiss, bzw. mit einem Beckman-IR-12-Doppelspektralphotometer. Die Raman-Spektren wurden mit einem Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) aufgenommen. Verwendet wurde ein Kryptonlaser (Erregerlinie 647,1 nm) der Fa. Spectra Physics. Zur Registrierung der  $^1H$ -NMR-Spektren diente ein Gerät der Fa. Jeol: Modell JNM-C-60 HL. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Varian Mat, Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Die Bestimmung der Molmasse erfolgte mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauf. Weiterhin wurde das Leitfähigkeitsmeßgerät LF 39 der Fa. WTW Weilheim verwendet.

### I. 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan-methylenchlorid (1/1) (5)

a) In eine Lösung von 900 mg (1,48 mmol)  $CH_3C(CH_2AsNC_6H_4CH_3)_3$  (**4**) in 30 ml  $CH_2Cl_2$  leitet man ca. 5 min HCl-Gas, welches über Molekularsieb (4 Å) getrocknet wurde. Der sich bildende Niederschlag von  $(CH_3C_6H_4NH_3)Cl$  wird abfiltriert (G3)

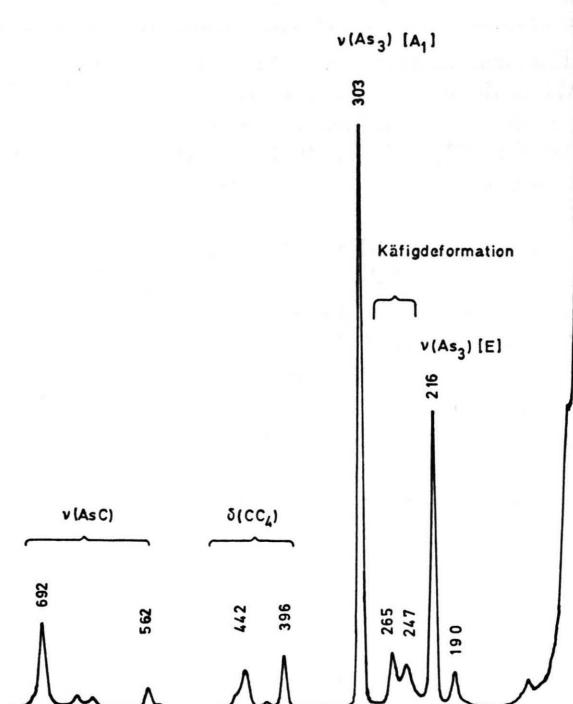


Abb. 2. Raman-Spektrum von  $H_2AsCH_2C(CH_2As)_3$  (**13**) im Bereich von 700–100 cm<sup>-1</sup>.

und zweimal mit je 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wird etwa auf die Hälfte eingeengt. Bei  $-24^\circ\text{C}$  bilden sich nach 3 d farblose bis weiße Kristalle von **5**. Umkristallisation bei gleichen Bedingungen liefert analysenreines **5**. Ausb. 550 mg (63,0% d. Th.).

b) 850 mg (2,49 mmol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$  (**6**) werden mit 1,35 g (7,45 mmol)  $\text{AsCl}_3$  zur Reaktion gebracht. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, digeriert man den Schmelzkuchen in 35 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und erhitzt zum Sieden. Anschließend filtriert man das  $\text{As}_4\text{O}_6$  ab (G3) und wäscht zweimal mit je 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. völlig entfernt. Nach erneutem Lösen des Rohproduktes in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Filtration (G3) kristallisiert analysenreines **5** bei  $-24^\circ\text{C}$  aus. Ausb. 920 mg (62,5% d. Th.).

#### $\text{As}_4\text{O}_6$

MS: [m/e] (rel. Int.): 396(23)  $\text{M}^+$ ; 305(10)  $\text{As}_3\text{O}_5$ ; 289(35)  $\text{As}_3\text{O}_4$ ; 273(14)  $\text{As}_3\text{O}_3$ ; 257(4)  $\text{As}_3\text{O}_2$ ; 198(8)  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 182(44)  $\text{As}_2\text{O}_2$ ; 166(10)  $\text{As}_2\text{O}$ ; 145(41)  $\text{AsCl}_2$ ; 110(58)  $\text{AsCl}$ ; 91(100)  $\text{AsO}$ ; 75(97)  $\text{As}$ .

Chlorhaltige Fragmente bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ .

c) 2,03 g (5,94 mmol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$  (**6**) reagieren mit 2,45 g (17,8 mmol)  $\text{PCl}_3$  äußerst heftig. Nach dem Abkühlen nimmt man in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und erhitzt 1 h zum Sieden. Der gelblich feine Niederschlag von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  wird abfiltriert (G4). Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. völlig entfernt. Nach erneutem Lösen in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird nochmals von Ungelöstem abfiltriert (G4). Aus dem Filtrat wird nach 3 d bei  $-24^\circ\text{C}$  analysenreines **5** erhalten. Ausb. 1,69 g (48,2% d. Th.), Schmp.: ab 143 °C.

#### $\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (591,5)

Ber. C 12,18 H 1,87,  
Gef. C 12,30 H 1,89.

Molmasse osmometr. in THF: 560; massenspektrometr.: 504 ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{Cl}_6$ ).

Leitfähigkeit in THF:  $v = 61,7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A = 0,21 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

#### $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5)

MS: [m/e] (rel. Int.): 504 (0,6)  $\text{M}^+$ ; 469 (2,0)  $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ; 434 (1,5)  $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$ ; 399 (0,8)  $\text{M}^+ - 3\text{Cl}$ ; 364 (6,8)  $\text{M}^+ - 4\text{Cl}$ ; 329 (2,1)  $\text{M}^+ - 5\text{Cl}$ ; 294 (98,8)  $\text{M}^+ - 6\text{Cl}$ ; 179 (11,1)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{AsCl}^+$ ; 145 (13,0)  $\text{AsCl}_2^+$ ; 144 (65,4)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{As}^+$ ; 143 (100,0)  $\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$ .

Direkteinlaß 25 °C, Ionenquelle 240 °C.

Chlorhaltige Fragmente bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ .

IR (KBr/Nujol\*): 730 s-m, 700 s  $\nu(\text{CCl})$  [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ], 670 m-st  $\nu(\text{AsC})$ , 443 st  $\delta(\text{CC}_4)$ , 400 st, Sch, 392 sst, 385 st, Sch, 360 st, 350 st, Sch  $\nu(\text{AsCl})$ .

Raman (fest): 2984 s  $\nu(\text{CH}_2)$  [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ], 674 s-m, 579 m  $\nu(\text{AsC})$ , 440 s  $\delta(\text{CC}_4)$ , 377 sst, 366 m-st  $\nu(\text{AsCl})$ .

\* Unterhalb 650  $\text{cm}^{-1}$  **5** in Nujol suspendiert.

## II. Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure)-Wasser (1/1) (**7a**)

a) 750 mg (2,19 mmol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$  (**6**) werden in 40 ml THF gelöst. Nach dem Hinzufügen von ca. 15 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30-proz.) wird bis zur Siedehitze erwärmt. Anschließend lässt man das Lösungsmittel durch mehrtägiges Stehen an der Luft verdunsten. Die zurückbleibenden Kristalle von **7a** werden erneut in ca. 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, und von geringen wasserunlöslichen Verunreinigungen abfiltriert (G3). Durch erneute isotherme Verdampfung des Filtrationsmittels erhält man analysenreine, farblose Kristalle von **7a**. Ausb. 690 mg (68,3% d. Th.). Die wasserfreie Form von Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure) (**7**) erhält man bei dem gleichen Prozeß mehr oder weniger zufällig. Es bilden sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels perlmuttartig glänzende Kristalle von **7**.

b) 620 mg (1,59 mmol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$  (**8**) werden in 20 ml THF suspendiert und mit 15 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30-proz.) versetzt. Man erhitzt solange zum Sieden bis alles  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$  gelöst ist. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels löst man den Rückstand in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , filtriert den entstandenen Schwefel ab (G3). Nach erneutem Abdampfen des Lösungsmittels ist **7a** zugänglich. Ausb. 410 mg (55,8% d. Th.).

c) 1,0 g (0,95 mmol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$  (**2**) werden in ca. 40 ml THF gelöst. Man setzt in der Siedehitze tropfenweise solange  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30-proz.) zu, bis die lebhafte Iodentwicklung aufgehört hat und die Lösung farblos geworden ist. Der weitere Reinigungsprozeß ist der gleiche wie unter a) beschrieben. Ausb. 350 mg (79,9% d. Th.) **7a**.

## Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure) (**7**)

Schmp.: 162–163 °C.

#### $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{As}_3\text{O}_9$ (443,9)

Ber. C 13,53 H 3,41,  
Gef. C 13,51 H 3,56.

Leitfähigkeit in  $\text{H}_2\text{O}$ :  $v = 299,5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A = 166,9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

## Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure)-Wasser (1/1) (**7a**)

Schmp.: ab 138 °C.

#### $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{As}_3\text{O}_{10}$ (462,0)

Ber. C 13,00 H 3,71,  
Gef. C 13,14 H 3,81.

Leitfähigkeit in  $\text{H}_2\text{O}$ :  $v = 243,0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A = 153,8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

## III. 1.1.1-Tris(arzinomethyl)ethan (**9**)

Man tropft eine Lösung von 6,0 g (5,7 mmol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$  (**2**) in 125 ml THF zu 2,0 g (52,7 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 75 ml THF. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 12 h bei Raumtemp. röhren, und zersetzt danach das überschüssige  $\text{LiAlH}_4$  durch

tropfenweise Zugabe von 60 ml N<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser (Kühlung). Nach der Zugabe von jeweils 50 ml Diethylether wird die organische Phase viermal abpipettiert und über ca. 20 g MgSO<sub>4</sub> 12 h getrocknet. Das Lösungsmittel wird nach Abfiltration des Trockenmittels (G3) im Vak. bei Raumtemp. abdestilliert und das farblose, hochviskose Öl in einer „Schirmdestillation“ [4] im Hochvak. destilliert (Badtemp. ca. 90 °C). Ausb. 1,1 g (64,5% d.Th.).

C<sub>5</sub>H<sub>15</sub>As<sub>3</sub> (299,9)

Ber. C 20,02 H 5,04,  
Gef. C 20,79 H 4,72.

Molmasse massenspektrometr.: 300.

CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (9)

MS: [m/e] (rel. Int.): 300 (34,6) M<sup>+</sup>; 298 (1) M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>; 297 (1) M<sup>+</sup>-3H; 296 (7,7) M<sup>+</sup>-4H; 295 (30,8) M<sup>+</sup>-5H; 294 (76,9) M<sup>+</sup>-6H; 279 (65,4) C(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub><sup>+</sup>; 226 (61,5) As<sub>3</sub>H<sup>+</sup>; 225 (100,0) As<sub>3</sub><sup>+</sup>; 77 (6,2) AsH<sub>2</sub><sup>+</sup>; 76 (12,3) AsH<sup>+</sup>.

Direkteinlaß 25 °C, Ionenquelle 260 °C.

IV. 4-(Arsinomethyl)-1,2,6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan (13)

5,0 g (3,6 mmol) gelbes C(CH<sub>2</sub>AsI<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, gelöst in 150 ml THF, werden zu 1,7 g (44,8 mmol) LiAlH<sub>4</sub>, gelöst in 75 ml THF, getropft. Die entfärbte Lösung wird noch 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zersetzt man mit 50 ml N<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser das

überschüssige LiAlH<sub>4</sub> (Kühlung). Nach der Zugabe von jeweils 50 ml Diethylether wird die organische Phase viermal abpipettiert und über ca. 20 g MgSO<sub>4</sub> 12 h getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert (G3) und das Lösungsmittel im Vak. bei Raumtemp. abdestilliert. Der Rückstand, ein farbloses, übelriechendes Öl, ist das Rohprodukt C(CH<sub>2</sub>AsH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (12). Man evakuiert nun das Reaktionsgefäß und saugt aus einer Pipette ca. 100 ml gasförmiges O<sub>2</sub> ein. Nach ca. 1 h ist das Öl fest geworden. Nach zweimaliger Sublimation im Hochvak. (Badtemp. 50 °C) kann 13 analysenrein erhalten werden. 13 hat im Gegensatz zu 12 einen aromatischen Geruch. Ausb. 360 mg (27,0% d.Th.). Schmp.: 55–56 °C.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>As<sub>4</sub> (369,8)

Ber. C 16,24 H 2,73,  
Gef. C 16,38 H 2,90.

Molmasse massenspektrometr.: 370.

H<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub> (13)

MS: [m/e] (rel. Int.): 370 (87,5) M<sup>+</sup>; 294 (27,9) M<sup>+</sup>-AsH; 293 (45,8) M<sup>+</sup>-AsH<sub>2</sub>; 279 (20,8) M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>AsH<sub>2</sub>; 225 (100,0) As<sub>3</sub><sup>+</sup>; 77 (2,9) AsH<sub>2</sub><sup>+</sup>; 76 (3,8) AsH<sup>+</sup>; 75 (6,2) As<sup>+</sup>.

Direkteinlaß 25 °C, Ionenquelle 170 °C.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen.

- 
- [1] 66. Mitteil.: J. Ellermann und L. Mader, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
  - [2] J. Ellermann, H. Schössner und H. A. Lindner, Z. Naturforsch. **33b**, 603 (1978).
  - [3] J. Ellermann und H. Schössner, J. Organomet. Chem. **166**, 31 (1979).
  - [4] J. Ellermann und M. Lietz, J. Organomet. Chem. **215**, 165 (1981).
  - [5] J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch. **34b**, 975 (1979).
  - [6] F. Kober und H. T. Phung, Chemiker-Ztg. **103**, 119 (1979).
  - [7] C. Sourisseau und R. Mercier, Spectrochim. Acta **34 A**, 173 (1978).
  - [8] R. Mercier und C. Sourisseau, Spectrochim. Acta **34 A**, 337 (1978).
  - [9] A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 71.–80. Aufl., S. 395, Verlag Walter De Gruyter & Co., Berlin 1971.
  - [10] J. Hildbrand und G. Kaufmann, Spectrochim. Acta **26 A**, 1407 (1970).
  - [11] K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 84, John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1963.
  - [12] H. Schössner, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
  - [13] S. Furberg und P. Landmark, Acta Chem. Scand. **11**, 1505 (1957).
  - [14] J. Ellermann und D. Schirmacher, Angew. Chem. **80**, 755 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **7**, 738 (1968).
  - [15] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 91, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
  - [16] A. Simon und H.-D. Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem. **398**, 145 (1973).
  - [17] G. O. Doak und L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, S. 120, John Wiley, New York 1970.
  - [18] W. R. Cullen, Advan. Organomet. Chem. **4**, 182 (1966).
  - [19] J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag und H. Schödel, J. Organomet. Chem. **65**, 33 (1974).
  - [20] A. B. Harvey und M. K. Wilson, J. Chem. Phys. **44**, 3535 (1966).
  - [21] T. L. Duncan und I. M. Mills, Spectrochim. Acta **20**, 523 (1964).
  - [22] J. Ellermann, H. A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch. **33b**, 1386 (1978).