

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(dichloroarsinomethyl)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

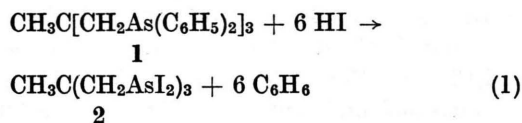
Z. Naturforsch. **37b**, 73–80 (1982); eingegangen am 29. Juni/21. September 1981

Arsenic Compounds, Organocyclotriarsane, Vibrational Spectra, ^1H NMR Spectra, Mass Spectra

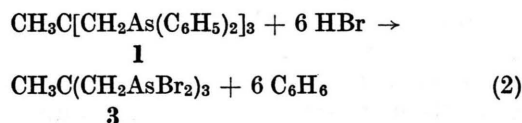
1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethane, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3$ (**5**) can be obtained in the reaction of $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (**4**) with gaseous HCl . The heteroadamantane $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (**6**) reacts with AsCl_3 or 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 H_2O_2 to give $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (**7**) and $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**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 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 homologue 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3$ (**5**) gibt die folgende Arbeit Aus-

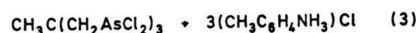
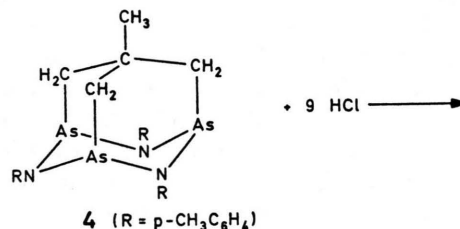
kunft. Ebenso wird über verschiedene Synthesen, die zur Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure), $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$, führen, sowie über die Reduktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_4$ mit LiAlH_4 berichtet. Letztere führt zu dem neuen Cyclotriarsan $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$.

Ergebnisse und Diskussion

1. 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan

1. Präparative Ergebnisse

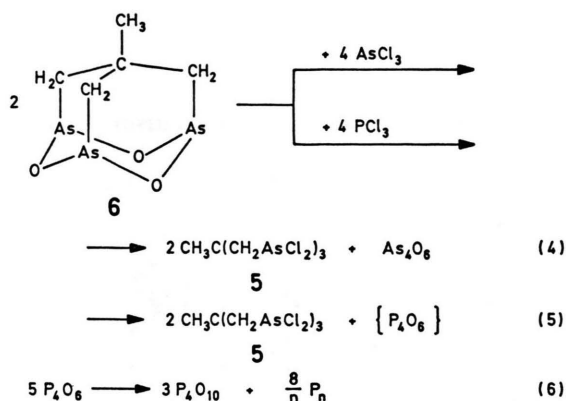
Setzt man das „Adamantan“ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (**4**) [4] in CH_2Cl_2 mit gasförmigem, getrockneten Chlorwasserstoff um, so erhält man entsprechend Gl. (3) **5** in ca. 60-proz. Ausbeute.



5

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Ellermann.

5 ist auch durch die direkte Umsetzung des Hetero-adamantans 6 [5] mit AsCl_3 [6] oder PCl_3 im Mol-verhältnis größer als 1:2 darstellbar [Gl. (4, 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 As_4O_6 (Arsenolith) und enthält noch, wie Raman- und Massenspektrum beweisen, geringe Mengen AsCl_3 . Der Beweis dafür, daß bei der Reaktion (4) molekulares As_4O_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 As_4O_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, orangefarbenen Reaktionsprodukt wird zunächst wiederum das farblose 5 mit CH_2Cl_2 herausgelöst. Der orangefarbene Rückstand ist sehr hygroskopisch und besteht aufgrund des IR-Spektrums vorwiegend aus P_4O_{10} . Es ist anzunehmen, daß primär gemäß Gl. (5) P_4O_6 entsteht, daß dieses jedoch entsprechend Gl. (6) weitestgehend in P_4O_{10} und rötlichen, elementaren Phosphor disproportioniert [9], der für die orangefarbene Farbe des Rückstandes verantwortlich ist. Aus den Methylenchlorid-Extrakten kristallisiert 5 als farblose Substanz bei -24°C mit 1 mol CH_2Cl_2 aus. Das Solvat CH_2Cl_2 kann sowohl analytisch als auch ^1H -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-

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

Tab. I. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von As_4O_6 .

Zuordnung	IR (fest/KBr)	Raman (fest)
$\nu_7(\text{F}_2) + \nu_8(\text{F}_2)$	1260 s	
$\nu_1(\text{A}_1) + \nu_8(\text{F}_2)$	1050 m	
$\nu_1(\text{A}_1) + \nu_2(\text{A}_1)$	915 s-m	
$\nu_7(\text{F}_2)$	795 sst, br	778 s-m
$\nu(\text{AsO})$ von O-koord. AsCl_3 ?		673 ss
		576 ss
$\nu_1(\text{A}_1)$		557 m
$\nu_8(\text{F}_2)$		468 s-m
$\nu(\text{AsCl}) (\text{A}_1)^*$		437 ss
$\nu(\text{AsCl}) (\text{E})^*$		375 s-m, Sch
$\nu_2(\text{A}_1)$		367 sst
$\nu_{10}(\text{F}_2)$		266 m-st
$\nu_4(\text{E})$		182 s-m
$\delta(\text{AsCl}_2) (\text{A}_1)^*$		168 s
$\delta(\text{AsCl}_2) (\text{E})^*$		137 s
Gitterschwingung		84 sst

* Verunreinigung an AsCl_3 .

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

2. Spektrometrische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum von 5 (in d_8 -THF; innerer Standard TMS) zeigt zwei Singulets bei $\delta = 1,55$ ppm (3H) und $\delta = 3,13$ ppm (6H), welche den Methyl- bzw. den Methylenprotonen zugeordnet werden können. Bei $\delta = 5,54$ ppm (2H) findet sich das Signal für die Protonen des Kristallsolvats CH_2Cl_2 . Im Massenspektrum von 5 (s. Exp. Teil) tritt das Moleküllion 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.

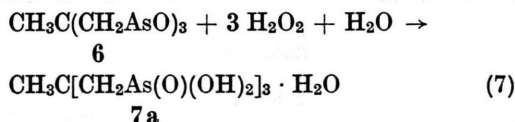
Die charakteristischen IR- und Raman-Banden von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ konnten durch Vergleich mit den IR- und Raman-Spektren von 2 [2] und 3 [3], sowie aufgrund der Arbeiten von Hildbrand und Kaufmann [10] leicht zugeordnet werden (vgl. Exp. Teil).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

400 cm⁻¹; dies steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren, die für AsCl₃ $\nu(\text{AsCl})$ bei 412 cm⁻¹ angeben [11].

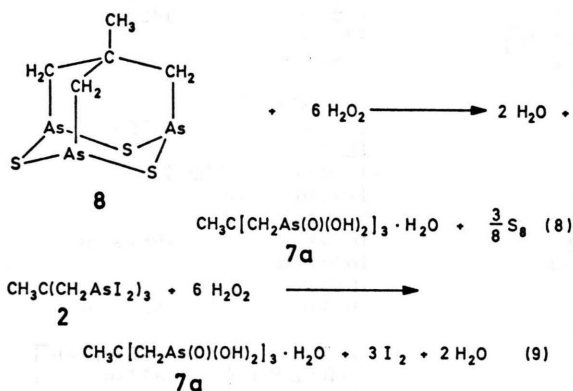
II. Ethan-1.1.1-tris(methylarsonsäure)

1. Präparative Ergebnisse

Bringt man das Heteroadamantan **6** mit H₂O₂ zur Reaktion, so entsteht *nicht* die Verbindung CH₃C(CH₂AsO₂)₃, welche durch Luftoxidation von CH₃C(CH₂As)₃ zugänglich ist [12], sondern es bildet sich die Triarsonsäure CH₃C[CH₂As(O)(OH)₂]₃ · H₂O (**7a**) [Gl. (7)].



7a wird auch in den Reaktionen von CH₃C(CH₂AsS)₃ (**8**) [5] bzw. CH₃C(CH₂AsI₂)₃ mit H₂O₂ erhalten [Gln. (8, 9)].



Unter Umständen erhält man bei der Reaktion (7) auch eine wasserfreie Form der Arsonsäure, nämlich CH₃C[CH₂As(O)(OH)₂]₃ (**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 [-CH₂-As(O)(OH)₂]-Gruppen einen ersten pK_s-Wert von 3,6. Die Leitfähigkeiten von **7** und **7a** in H₂O entsprechen in etwa denen von 1:1-Elektrolyten.

2. Spektrometrische Untersuchungen

Die ¹H-NMR-Spektren von **7** und **7a** (Lösungsmittel D₂O, äußerer Standard TMS) zeigen jeweils

drei Singulets bei ca. $\delta = 2,15$ ppm, $\delta = 3,63$ ppm und $\delta = 5,35$ 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 H₂O dürfte aus dem Lösungsmittel D₂O (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⁻¹ und 825 cm⁻¹, die zweifelsfrei $\nu(\text{As}=\text{O})$ -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 $\nu(\text{OH})$ -Banden bei ca. 2800 (Halbwertsbreite ca. 800 cm⁻¹) und 2300 cm⁻¹ (Halbwertsbreite ca. 300 cm⁻¹) beobachtet. Die Deformationsschwingungen dieser (O-H...O)-Brückenbindungen überlagern mit den Deformationsschwingungen der CH₂-Gruppen bei ca. 1220 cm⁻¹. In Analogie zur Struktur der phosphorigen Säure, HP(O)(OH)₂ [13], werden die in Abb. 1 wiedergegebenen Wasserstoffbrücken-Bindungsarten postuliert. Eine nur geringfügige langwellige Verschiebung der $\nu(\text{As}=\text{O})$ -Banden bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wurde bereits früher beobachtet [14]. Bemerkenswert erscheint, daß **7a** im IR-Spektrum noch zwei

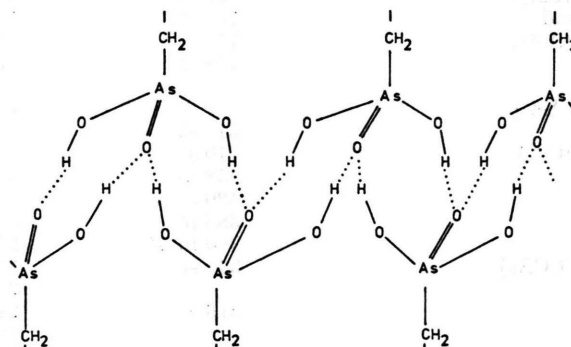


Abb. 1. Vermutliche Wasserstoffbrücken-Bindungsarten in **7** und **7a**.

kurzwellige und scharfe $\nu(\text{OH})$ -Banden bei 3625 und 3555 cm^{-1} , sowie eine $\delta(\text{OH})$ -Absorptionen bei 1620 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. Bezüglich der Zuordnung der Banden des Organogerüsts 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 (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 3555 s-m	
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2990 ss 2960 ss	2985 s, br 2969 s 2942 s-m 2922 m	2980 ss	3010 s-m 2952 m
$\nu(\text{O}-\text{H} \cdots \text{O})$	2920 ss 2820 sst, sbr 2300 sst, br		2925 ss 2800 sst, sbr 2300 sst, br	2926 st
$\delta(\text{OH})$ [Kristallwasser]			1620 s	
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1468 s	1469 ss	1475 s	1477 s
$\delta(\text{CH}_2)$	1425 s-m	1423 s-m	1425 s	1421 m
$\delta(\text{CH}_2)$	1400 s	1400 s, Sch]	1400 s-m	
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1392 s	1393 s-m] 1306 s	1381 s	
$\gamma(\text{CH}_2)$ und $\delta(\text{O}-\text{H} \cdots \text{O})$	1285 s-m, Sch] 1275 s-m] 1222 m]	1280 m 1259 s	1285 Sch] 1272 s-m] 1225 m]	1272 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] 840 s-m] 825 s-m]	885 s 856 m 840 st 831 m	895 st 865 m, Sch] 830 s-m]	867 m, Sch] 852 m 825 m-st
$\rho(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{AsO})$	790 st 782 st 772 st 758 st	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 623 s-m	680 s	680 s-m 656 sst
$\delta(\text{CC}_4)$	510 st 470 s 458 m 420 s-m 385 m 360 m-st	455 s-m 393 m 372 s-m	472 st	462 s-m 382 m, br
$\delta(\text{CCAs})$	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.

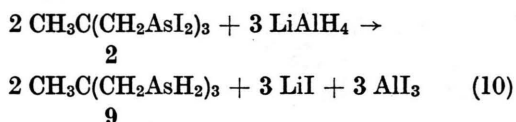
spektroskopischen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von A. Simon *et al.* an anderen Alkylarsonsäuren [16].

III. 1.1.1-Tris(arsinomethyl)ethan

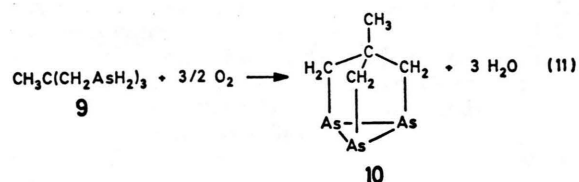
1. Präparative Ergebnisse

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 $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_4$ [19] mit LiAlH_4 konnte zum ersten Mal das tetraprimäre Arsin $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_4$ dargestellt werden [12].

Behandelt man **2** mit LiAlH_4 in THF, so entsteht entsprechend Gl. (10) das triprimäre Arsin $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3$ (**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 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ 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 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ [Gl. (11)] und nicht das adamantanstrukturierte $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (**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 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ 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 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3$ ist das *Massenspektrum* anzusehen. **9** zeigt eindeutig das Molekulation mit mittlerer Intensität (s. Exp. Teil). Daneben findet man eine Serie von Fragmentationen (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.

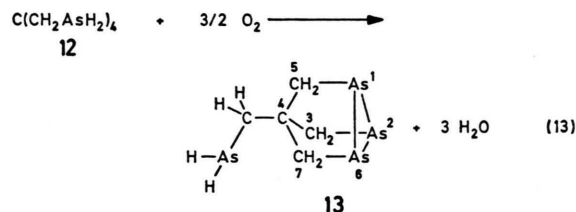
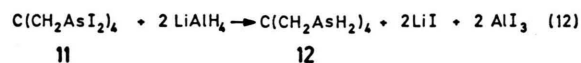
Das IR-Spektrum von **9** zeigt neben den Schwingungsbanden des Organogerüsts eine intensive Absorption bei 2070 cm^{-1} , die der $\nu(\text{AsH})$ zuzuordnen ist. In der Literatur werden Werte für die (AsH)-Valenzschwingung mit 2102 cm^{-1} für CH_3AsH_2 [20] und mit 2123 cm^{-1} , 2116 cm^{-1} für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

IV. 4-(Arsinomethyl)-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan

1. Präparative Ergebnisse

Eine Ursache für die extreme Oxidationsempfindlichkeit von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3$ (**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 $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_4$ [12] durch gezielte Oxidation eine Verbindung $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ synthetisieren lassen.

Setzt man $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_4$ (**12**), das entsprechend Gl. (12) in THF dargestellt wurde [12], einer definierten Menge O_2 aus, so entsteht das kristalline 4-(Arsinomethyl)1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]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 $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (**13**) (in CS_2 ; innerer Standard TMS) zeigt erstaunlicherweise nur zwei Singulets. Das Signal bei $\delta = 1,48$ ppm (6H) kann aufgrund der Intensitätsverhältnisse, der chemischen Verschiebung und dem Vergleich mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (**10**) den sechs Methylenprotonen des Käfiggerüsts zugeordnet werden. Die Brückenmethylenprotonen und die AsH-Protonen zeigen zufällig die gleiche chemische Verschiebung und erscheinen als Singulett bei $\delta = 2,34$ ppm (4H). 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 $\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$ (279) entsteht, andererseits aber durch die Bildung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$ (294) selbst. So sind im Massenspektrum von **13** auch alle Fragmentionen zu finden, die im Massenspektrum von **10** [22] auftreten.

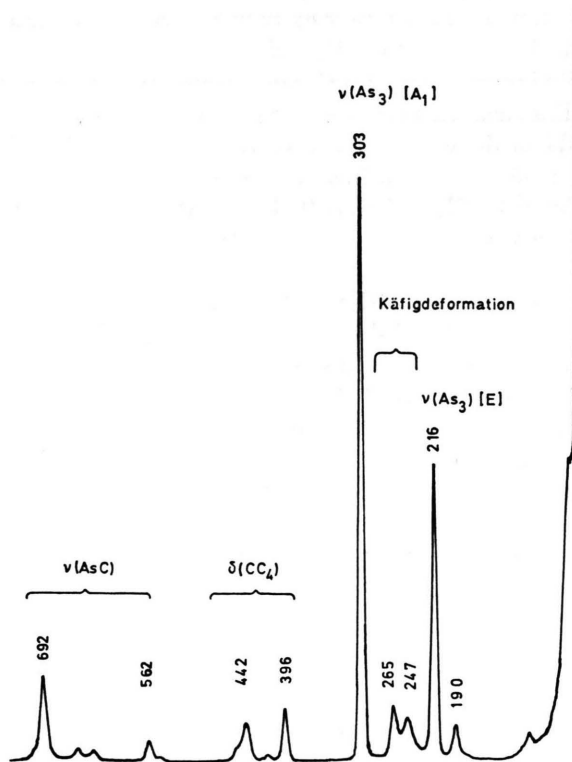


Abb. 2. Ramanspektrum von $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (**13**) im Bereich von 700–100 cm^{-1} .

Charakteristische Schwingungsbanden von **13** sind einerseits die $\nu(\text{AsH}_2)$ 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 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (**10**) [22] und $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (**13**) nahezu identisch. Abb. 2 zeigt das typische Raman-Spektrum von **13** mit Bandenzuordnungen im Bereich von 100–700 cm^{-1} . Die intensivste Bande des gesamten Spektrums ist die $\nu(\text{As}_3)$ bei 303 cm^{-1} . Die andere $\nu(\text{As}_3)$ -Bande bei 216 cm^{-1} besitzt die zweitgrößte Intensität.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** (in CS_2/d_8 -THF) zeigt vier Signale: $\delta = 18,63$ ppm (C_4); 26,30; 26,48 ppm (CH_2AsH_2) und 42,96 ppm (C_3 , C_5 , C_7). Die Aufspaltung des Signals der $\text{CH}_2\text{-AsH}_2$ -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 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (**4**) [4], $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (**6**) [5], $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (**8**) [5] und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (**2**) [2] dargestellt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Infrarot-Spektralphotometer 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. Knauer. Weiterhin wurde das Leitfähigkeitsmeßgerät LF 39 der Fa. WTW Weilheim verwendet.

I. 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethanmethylchlorid (1/1) (5)

a) In eine Lösung von 900 mg (1,48 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (**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 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)\text{Cl}$ wird abfiltriert (G3)

und zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wird etwa auf die Hälfte eingengt. Bei -24°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) AsCl_3 zur Reaktion gebracht. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, digeriert man den Schmelzkuchen in 35 ml CH_2Cl_2 und erhitzt zum Sieden. Anschließend filtriert man das As_4O_6 ab (G3) und wäscht zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 nach. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. völlig entfernt. Nach erneutem Lösen des Rohproduktes in 50 ml CH_2Cl_2 und Filtration (G3) kristallisiert analysenreines 5 bei -24°C aus. Ausb. 920 mg (62,5% d.Th.).

As_4O_6

MS: $[m/e]$ (rel. Int.): 396(23) M^+ ; 305(10) As_3O_5 ; 289(35) As_3O_4 ; 273(14) As_3O_3 ; 257(4) As_3O_2 ; 198(8) As_2O_3 ; 182(44) As_2O_2 ; 166(10) As_2O ; 145(41) AsCl_2 ; 110(58) AsCl ; 91(100) AsO ; 75(97) As .

Chlorhaltige Fragmente bezogen auf ^{35}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) PCl_3 äußerst heftig. Nach dem Abkühlen nimmt man in 100 ml CH_2Cl_2 auf und erhitzt 1 h zum Sieden. Der gelblich feine Niederschlag von P_4O_{10} wird abfiltriert (G4). Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. völlig entfernt. Nach erneutem Lösen in 80 ml CH_2Cl_2 wird nochmals von Ungelöstem abfiltriert (G4). Aus dem Filtrat wird nach 3 d bei -24°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: $\nu = 61,7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda = 0,21 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

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

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

IR (KBr/Nujol*): 730 s-m, 700 s $\nu(\text{CCl})$ [CH_2Cl_2], 670 m-st $\nu(\text{AsCl})$, 443 st $\delta(\text{CCl}_4)$, 400 st, Sch, 392 sst, 385 st, Sch, 360 st, 350 st, Sch $\nu(\text{AsCl})$.

Raman (fest): 2984 s $\nu(\text{CH}_2)$ [CH_2Cl_2], 674 s-m, 579 m $\nu(\text{AsCl})$, 440 s $\delta(\text{CCl}_4)$, 377 sst, 366 m-st $\nu(\text{AsCl})$.

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 H_2O_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 H_2O gelöst, und von geringen wasserunlöslichen Verunreinigungen abfiltriert (G3). Durch erneute isotherme Verdampfung des Filtrat-lösungsmittels 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 H_2O_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 H_2O , 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 H_2O_2 (30-proz.) zu, bis die lebhaft entwickelte 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.: $162-163^\circ\text{C}$.

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

Ber. C 13,53 H 3,41,

Gef. C 13,51 H 3,56.

Leitfähigkeit in H_2O : $\nu = 299,5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda = 166,9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

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 H_2O : $\nu = 243,0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda = 153,8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

III. 1.1.1-Tris(arsinomethyl)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) LiAlH_4 in 75 ml THF. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 12 h bei Raumtemp. rühren, und zersetzt danach das überschüssige LiAlH_4 durch

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

tropfenweise Zugabe von 60 ml N₂-gesättigtem Wasser (Kühlung). Nach der Zugabe von jeweils 50 ml Diethylether wird die organische Phase viermal abpipettiert und über ca. 20 g MgSO₄ 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.).

C₅H₁₅As₃ (299,9)

Ber. C 20,02 H 5,04,

Gef. C 20,79 H 4,72.

Molmasse massenspektrometr.: 300.

CH₃C(CH₂AsH₂)₃ (9)

MS: [*m/e*] (rel. Int.): 300 (34,6) M⁺; 298 (1) M⁺-H₂; 297 (1) M⁺-3H; 296 (7,7) M⁺-4H; 295 (30,8) M⁺-5H; 294 (76,9) M⁺-6H; 279 (65,4) C(CH₂As)₃⁺; 226 (61,5) As₃H⁺; 225 (100,0) As₃⁺; 77 (6,2) AsH₂⁺; 76 (12,3) AsH⁺.

Direkteinlaß 25 °C, Ionenquelle 260 °C.

IV. 4-(Arsinomethyl)-1.2.6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan (13)

5,0 g (3,6 mmol) gelbes C(CH₂AsI₂)₄, gelöst in 150 ml THF, werden zu 1,7 g (44,8 mmol) LiAlH₄, gelöst in 75 ml THF, getropft. Die entfärbte Lösung wird noch 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zersetzt man mit 50 ml N₂-gesättigtem Wasser das

überschüssige LiAlH₄ (Kühlung). Nach der Zugabe von jeweils 50 ml Diethylether wird die organische Phase viermal abpipettiert und über ca. 20 g MgSO₄ 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(CH₂AsH₂)₄ (12). Man evakuiert nun das Reaktionsgefäß und saugt aus einer Pipette ca. 100 ml gasförmiges O₂ 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.

C₅H₁₀As₄ (369,8)

Ber. C 16,24 H 2,73,

Gef. C 16,38 H 2,90.

Molmasse massenspektrometr.: 370.

H₂AsCH₂C(CH₂As)₃ (13)

MS: [*m/e*] (rel. Int.): 370 (87,5) M⁺; 294 (27,9) M⁺-AsH; 293 (45,8) M⁺-AsH₂; 279 (20,8) M⁺-CH₂AsH₂; 225 (100,0) As₃⁺; 77 (2,9) AsH₂⁺; 76 (3,8) AsH⁺; 75 (6,2) As⁺.

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).