

Zur nucleophilen Spaltung der As—As- bzw. P—P-Bindung mit LiAlH_4

Von K. ISSLEIB, A. TZSCHACH und R. SCHWARZER¹⁾

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Tetraorgano-biarsine bzw. -biphosphine reagieren mit LiAlH_4 unter Bildung substituierter Alanate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Li}[\text{AlH}(\text{ER}_2)_3] - \text{E} = \text{As}$ bzw. P und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$. Sie hydrolysieren sofort zu $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2 , LiOH und R_2AsH bzw. R_2PH . Während sich Tetraäthyl-biphosphin in Dioxan bzw. THF gegenüber LiAlH_4 indifferent verhält, erfolgt ohne Lösungsmittel auch hier die Spaltung der P—P-Bindung. Aus 1,2-Diphenyl-1,2-diarsa-cyclopentan und LiAlH_4 resultieren unter Spaltung der As—As- und As—C-Bindung Phenyl- und n-Propylphenyl-arsin.

Summary

Tetraorgano-biarsines and biphosphines react with LiAlH_4 in dioxane and THF, respectively, forming alانات of the general composition $\text{Li}[\text{AlH}(\text{ER}_2)_3]$ with $\text{E} = \text{As}$, P and $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$. Hydrolysis of these compounds yields $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2 , LiOH and the corresponding sec. arsines or phosphines, R_2EH . Whereas tetraethyl-biphosphine in dioxane or THF is indifferent, cleavage of the P—P bond is observed without solvent. 1,2-diphenyl-1,2-diarsacyclopentene and LiAlH_4 give phenylarsine and n-propyl-phenylarsine by cleavage the As—As and As—C bonds.

Im Zusammenhang über die Reduktion der Tetraalkylbiphosphindisulfide $[\text{R}_2\text{PS}]_2$ mittels LiAlH_4 zu sek. Phosphinen²⁾ beobachteten wir, daß die unpolare P—P-Bindung in $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ nicht reduzierbar ist und daß die Additionsverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{LiAlH}_4$ nach Hydrolyse unverändertes Biphosphin zurückbildete. Die gegenüber $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ ³⁾ leichtere Spaltung von $\text{R}_2\text{As}-\text{AsR}_2$ mit nucleophilen Agenzien⁴⁾ veranlaßte uns, das

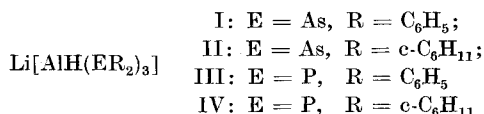
¹⁾ Diplomarbeit, Univ. Halle 1964.

²⁾ K. ISSLEIB u. A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 704 (1959).

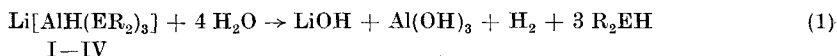
³⁾ Im Vergleich zu Arsen lassen das kleinere Atomvolumen des Phosphors und geringerer Abstand der P-Atome eine stabilere Bindung erwarten.

⁴⁾ F. KRECH, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Halle.

Reaktionsverhalten der Biphosphine bzw. Biarsine zu LiAlH_4 nochmals näher zu untersuchen. Die Umsetzungen der Tetraorgano-biarsine sowie -biphosphine mit überschüssigen LiAlH_4 führten in Dioxan unter H_2 -Entwicklung zu gelben Reaktionslösungen, aus denen sich substituierte Alanate des Typs



isolieren ließen. Die Reaktion begann erst, als die Komponenten auf 90 bis 95°C erhitzt wurden. Längeres Kochen unter Rückfluß lieferte stets I–IV. Eine vollständige Substitution des Alanatwasserstoffs durch ER_2 -Reste ist daher auszuschließen, was auch durch hierbei gebildete Wasserstoffmenge bewiesen wurde. Daß in I–IV noch 1 Hydridwasserstoff vorhanden ist, war außerdem an der bei der Hydrolyse gemäß

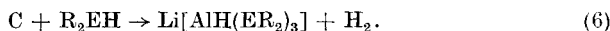
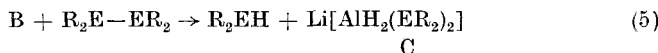
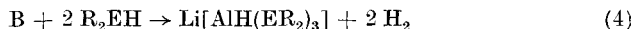
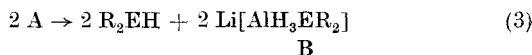
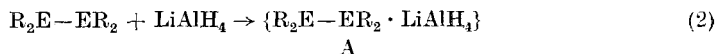


gebildeten Wasserstoffmenge zu erkennen. Die im Verlauf der Hydrolyse gebildeten sek. Arsine und Phosphine konnten aus den Reaktionsgemischen durch fraktionierte Destillation isoliert und als entsprechende Lithiumarside bzw. -phosphide charakterisiert werden. Der gleiche Reaktionsverlauf nach Gl. (1) trat mit Methanol und Äthanol ein. Wenn auch die gelben amorphen I–IV nach sek. Arsin bzw. Phosphin riechen, sich an der Luft zersetzen und somit relativ instabil erscheinen, so lösen sie sich doch unzersetzt in Benzol, Tetrahydrofuran (THF) und Äther.

An Stelle des Dioxans konnten auch THF und Di-n-propyläther, nicht aber p-Xylol bzw. Toluol als Lösungsmittel verwendet werden. Versuche, die Umsetzungen in der Schmelze durchzuführen, scheiterten an der Zersetzung von LiAlH_4 bei höheren Temperaturen⁵⁾. Gegenüber den cyclohexylsubstituierten Biarsinen bzw. Phosphinen reagierten die Arylvertreter in Lösung rascher mit LiAlH_4 , und unter Verwendung von Tetraäthylbiphosphin trat keine Umsetzung ein. Selbst nach längerem Kochen unter Rückfluß in verschiedenen Lösungsmitteln ließ sich unverändertes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zurückgewinnen. Ohne Lösungsmittel aber erfolgte schon bei Raumtemperatur Wasserstoffentwicklung und schwache Gelbfärbung des Reaktionsgemisches. Die hierbei und nach Erhitzen auf 80°C gemessene Wasserstoffmenge betrug aber nur 40% des Alanatwasserstoffs, was im Vergleich zur Bildung von I–IV eine unvollständige Umsetzung zwischen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und LiAlH_4 beweist. Auf eine Isolierung der möglichen Reaktionsprodukte $\text{Li}[\text{AlH}_3\text{PR}_2]$, $\text{Li}[\text{AlH}_2(\text{PR})_2]$ oder $\text{Li}[\text{AlH}(\text{PR}_2)_3]-\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5-$ wurde verzichtet. Es ist anzunehmen, daß sich die alkylsubstituierten Biarsine und Biphosphine nur schwer zu den entsprechenden komplexen Alanaten umsetzen.

⁵⁾ A. E. FINHOLDT, A. C. BOND jr. u. H. J. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1199 (1947). E. WIBERG, R. BAUER, M. SCHNIDT u. R. USON, Z. Naturforsch. **6b**, 393 (1951).

Das Entstehen von I—IV ist nach allem auf eine nucleophile Spaltung; der Element—Element-Bindung in $R_2E-ER_2-E = As, P-$ durch $LiAlH_4$ zurückzuführen, die sich durch folgende Gleichungen beschreiben läßt.



Die Primäradditionsverbindung A wird durch den nucleophilen Angriff des Hydridions auf die E—E-Bindung nach Gl. (3) gespalten, wobei B mit R_2EH nach Gl. (4) zu I—IV reagiert. Da aus den Komponenten aber 68 bis 74% des Alanatwasserstoffs gebildet werden, muß auch eine Reaktion nach Gln. (5) und (6) stattfinden. Die Zwischenprodukte A, B und C ließen sich infolge sofortiger Weiterreaktion nicht isolieren. Der Reaktionsverlauf nach Gln. (3 bis 6) hat seine Parallelen einmal in der Spaltung der P—P-Bindung durch Metallorganyle⁶⁾ bzw. in der thermischen Zersetzung von $\{(CF_3)_2P-P(CH_3)_2 \cdot BH_3\}$ sowie $\{(CH_3)_2P-P(CH_3)_2 \cdot BH_3\}$ zu $(CF_3)_2PH$ und $[(CH_3)_2P-BH_2]_3$ ⁷⁾ oder zu H_2 und $[(CH_3)_2P-BH_2]_3$ ⁸⁾, zum anderen in den durch Wasserstoffentwicklung charakterisierten Umsetzungen von $LiAlH_4$ mit PH_3 , AsH_3 und $(CH_3)_2PH$ zu $Li[Al(PH)_2]_4$, $Li[Al(AsH_2)_4]$ ⁹⁾ und $Li[AlH\{P(CH_3)_2\}_3]$ ¹⁰⁾. In Analogie zur Wechselwirkung von $R_2E-ER_2-E = N, P, As, Sb-$ mit Metallorganylen⁶⁾ scheinen auch unter Verwendung von $LiAlH_4$ die gleichen Faktoren für die Spaltung der E—E-Bindung und für die Reaktionsgeschwindigkeit wie die Möglichkeit der Erweiterung des Oktetts zum Dezett im Atom E bzw. die durch den induktiven Effekt beeinflusste Elektronendichte an E maßgebend zu sein. Dies wird einmal durch das indifferente Verhalten von $(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2$ gegenüber $LiAlH_4$ bei Zimmertemperatur und zum anderen durch die von R beeinflusste unterschiedliche Spaltungsgeschwindigkeit in R_2E-ER_2 entsprechend einer Abstufung $R = C_6H_5 > c-C_6H_{11} > C_2H_5$ bewiesen. Obwohl sich komplexe Alanate wie $Li[Al\{P(C_2H_5)_2\}_4]$, $Li[AlH_3P(C_2H_5)_2]$ oder $Li[AlH\{P(C_2H_5)_2\}_3]$ aus

⁶⁾ K. ISSLEIB u. F. KRECH, Z. anorg. allg. Chem. **328**, 21 (1964), daselbst weitere Lit.-Zitate über die Spaltung der P—P-Bindung.

⁷⁾ L. R. GRANT jr. u. A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1834 (1962).

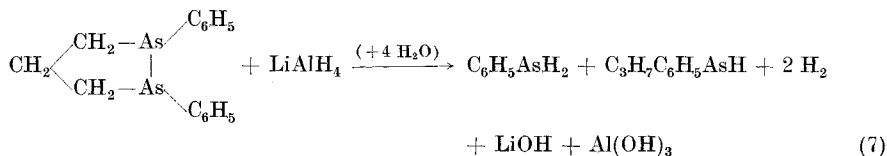
⁸⁾ H. NÖTH, Z. Naturforsch. **15b**, 327 (1960).

⁹⁾ A. E. FINHOLDT u. C. HELLING, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 504 (1963).

¹⁰⁾ A. B. BURG u. K. MÖDRITZER, J. inorg. nucl. Chem. **13**, 318 (1960).

$\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und AlCl_3 , AlH_3 bzw. AlHCl_2 bilden¹¹⁾, sind Verbindungen gleichen Typs unter Verwendung von LiAlH_4 nicht zugänglich, was eine Reaktion von LiAlH_4 in diesem Fall als Mischhydrid $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$ mit $\text{R}_2\text{E}-\text{ER}_2$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ ¹⁰⁾ vermuten läßt. An Hand des Kalottenmodells von I–IV sind sterische Faktoren¹²⁾ durch die R_2E -Reste auszuschließen.

Daß mit Ausnahme der N–N-Bindung LiAlH_4 allgemein die E–E-Bindung in Verbindungen der 5. Hauptgruppe spaltet, geht nach orientierenden Versuchen aus dem positiven Spaltungsverlauf des Tetraphenyl- bzw. Tetracyclohexylbistibins¹³⁾ hervor. Während zwischen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und LiAlH_4 in Dioxan bei Raumtemperatur keine Reaktion und erst ab 65–70 °C infolge Zersetzung des Tetraphenylhydrazins eine schwache Wasserstoffentwicklung zu beobachten war, wurde unter Verwendung von $\text{R}_2\text{Sb}-\text{SbR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$) ein den Biarsinen bzw. Biphosphinen analoger Reaktionsverlauf beobachtet. Aus den Komponenten resultierten bei Raumtemperatur anfangs gelbe, später orange bzw. orangerote Lösungen, in denen an Hand des gebildeten Wasserstoffs die komplexen Alanate $\text{Li}[\text{AlH}\{\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$ und $\text{Li}[\text{AlH}\{\text{Sb}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\}_3]$ vorliegen. Auf eine Isolierung dieser Verbindungen wurde verzichtet, da bei den Umsetzungen nur etwa 80–90% des Alanatwasserstoffs entstanden und Kochen unter Rückfluß mit Ziel einer vollständigen Reaktion ab 50 °C zur Zersetzung der Lösungen unter Abscheiden metallischen Antimons führte. Der Einsatz des 1,2-Diphenyl-1,2-diarsacyclopentans¹⁴⁾ lieferte einen anderen Reaktionsverlauf. Aus den Komponenten entstanden entsprechend Gl. (7)



nach hydrolytischer Aufarbeitung als As-haltige Verbindungen nur Phenylarsin und Propyl-phenylarsin¹⁵⁾. Die Bildung eines komplexen Alanats ist hier auszuschließen, da nach Hydrolyse Propylen-1,3-bis-monophenylarsin hätte entstehen sollen. Die Umsetzung nach Gl. (7) zeigt vielmehr, daß

¹¹⁾ G. FRITZ u. G. TRENCZEK, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 206 (1964); daselbst weitere Lit. Zitate.

¹²⁾ Während LiAlH_4 mit Äthylen oder monosubstituierten Äthylenen 4fachsubstituierte Alanate liefert, bleibt die Reaktion bei der Addition von 3 Mol. Isobutylen bzw. Cyclopenten stehen, was einer sterische Hinderung der Organoreste andeutet. K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, H. Martin, K. Nagel u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **589**, 91 (1954).

¹³⁾ K. ISSLEIB u. B. HAMANN, Z. anorg. allg. Chem. **332**, 179 (1964).

¹⁴⁾ A. TZSCHACH u. G. PACHOLKE, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 270 (1965).

¹⁵⁾ F. G. MANN u. B. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4544.

neben der Spaltung der As—As-Bindung auch eine solche der As—C-Bindung eingetreten war. Näheres über die Wechselwirkung cyclischer Verbindungen mit As—As- bzw P—P-Bindung und LiAlH_4 wird in anderem Zusammenhang mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche

Für die Umsetzungen der Tetraorgano-biarsine und -biphosphine mit LiAlH_4 wird nebenstehende Apparatur (Abb. 1) verwendet. In den mit Argon sekurierten 250-ml-Zweihalskolben, der mit Hahnschliff H_1 und Rückflußkühler versehen ist, löst man das jeweilige Biphosphin in Dioxan und gibt LiAlH_4 zu. Die gleichfalls mit Argon sekurierte Gas-auffangapparatur, bestehend aus Kolben K_2 , Ausgleichgefäß A, Hempelbürette H und Dreiweghähnen H_3 und H_4 wird am Hahnschliff H_2 angeschlossen und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß gekocht. Der Wasserstoff wird in K_2 aufgefangen und nach Abkühlen durch Drehen von H_3 in der Hempelbürette gemessen. Darauf wird nochmals mittels eines Krümmers über H_1 LiAlH_4 (100 mg) zugegeben, unter Rückfluß gekocht und eventuell sich entwickelter Wasserstoff auf gleiche Weise bestimmt. Die Reaktionslösung in K_1 wird über eine G 4-Fritte filtriert und die Lösung vollständig eingengt. Die substituierten Alanate I—IV werden von nicht umgesetztem LiAlH_4 durch Kochen mit jeweils 50–60 ml Benzol extrahiert. Aus den abfiltrierten Benzollösungen erhält man nach Abdestillieren des Benzols I—IV. I—IV werden etwa 10 Stunden im Ölpumpenvakuum bei 40°C getrocknet.

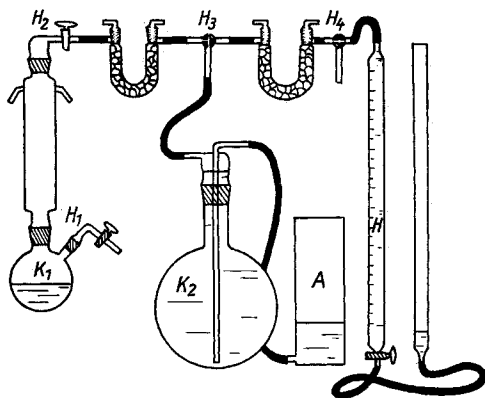


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffs

Zur Bestimmung des Hydridwasserstoffs in I—IV wird die jeweilige Probe in Dioxan mit sauerstofffreiem Wasser zersetzt und die Gasmenge wie üblich ermittelt. Aus den Hydrolysaten erhält man nach Abfiltrieren von $\text{Al}(\text{OH})_3$ Dioxanlösungen der jeweiligen sek. Arsine bzw. Phosphine, die nach Trocknen über Nacht mit KOH durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet werden.

Lithium-tris-diphenylarsino-alanat (I): Aus 3,1 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As—As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 128,6 mg LiAlH_4 (später nochmalige Zugabe von 100 mg LiAlH_4 und 100 ml Dioxan erhält man nach 3–4stündigem Kochen unter Rückfluß 105 ml H_2 (71,4% des LiAlH_4 -Wasserstoffs) und aus der Dioxanlösung 2,8 g I (85,8% d. Th.). I ist gelb, amorph und luftempfindlich, riecht nach Diphenylarsin, löst sich in Benzol, Dioxan, THF sowie Di-n-propyläther und wird durch Wasser und Alkohole zersetzt.

Die Hydrolyse liefert $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$, das aus Äther nach Zugabe von $\text{Li—n-C}_4\text{H}_9$ als $\text{LiAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1$ Dioxan identifiziert wird.

$\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{As}_3\text{AlLi}$	M 722,3	ber.: Li 0,96%; As 31,18%; $\text{H}_{(\text{hydr.})}$ 0,13%;
		gef.: Li 0,88%; As 30,70%; $\text{H}_{(\text{hydr.})}$ 0,12%.

Lithium-tris-dicyclohexylarsino-alanat (II): Ausgangsmengen 3,36 g $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}-\text{As}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$, 144,7 mg (später weitere 100 mg) LiAlH_4 und 100 ml Dioxan. Kochen unter Rückfluß 6–8 Stunden.

Ausbeute Alanatwasserstoff 113,7 ml (67% d. Th.); 2,5 g II (70,6% d. Th.). II besitzt die gleichen Eigenschaften wie I und bildet mit Wasser $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsH}$ — identifiziert als $\text{LiAs}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2 \cdot \text{Dioxan}$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{67}\text{As}_3\text{AlLi}$: M 758,6 ber.: Li 0,91%; $\text{H}_{(\text{hydr.})}$ 0,13%;
gef.: Li 0,89%; $\text{H}_{(\text{hydr.})}$ 0,15%.

Lithium-tris-diphenylphosphino-alanat (III): Ausgangsmengen 3,1 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 161,1 mg (später weitere 100 mg) LiAlH_4 und 100 ml Dioxan. Kochen unter Rückfluß 4 Stunden.

Ausbeute Alanatwasserstoff 131,4 ml (69,2% d. Th.); 2,6 g III (79% d. Th.). III gleicht in seinen Eigenschaften I und liefert nach Hydrolyse $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$; Sdp.₃ 119–120°C.

$\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{P}_3\text{AlLi}$: M 590,5 ber.: Li 1,17%; $\text{H}_{(\text{hydr.})}$ 0,17%;
gef.: Li 1,03%; $\text{H}_{(\text{hydr.})}$ 0,17%.

Lithium-tris-dicyclohexylphosphino-alanat (IV): Ausgangsmengen 2,24 g $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}-\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$, 108,4 mg (später weitere 100 mg) LiAlH_4 und 100 ml Dioxan. Kochen unter Rückfluß 6–8 Stunden.

Ausbeute Alanatwasserstoff 93,8 ml (73,5% d. Th.); 1,7 g IV (71,7% d. Th.). IV gleicht in seinen Eigenschaften I und bildet mit Wasser $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$; Sdp.₃ 118°C.

$\text{C}_{36}\text{H}_{67}\text{P}_3\text{AlLi}$: M 626,8 ber.: Li 1,10%; $\text{H}_{(\text{hydr.})}$ 0,16%;
gef.: Li 0,97%; $\text{H}_{(\text{hydr.})}$ 0,14%.

Umsetzung von 1,2-Diphenyl-1,2-diarsa-cyclopentan mit LiAlH_4 : Wie zuvor werden in einem 500-ml-Zweihalskolben 21,8 g $(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit 2,38 g LiAlH_4 in 250 ml Dioxan 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit sauerstofffreiem Wasser zersetzt. Nach Abfiltrieren von $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird die Dioxanlösung im Vakuum fraktioniert destilliert.

1. Fraktion Sdp._{3–4} 40°C: $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$ — Ausbeute gering, da ein Teil in Dioxan enthalten ist.

2. Reaktion Sdp.₅ 122–126°C: $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}$; Ausbeute 5,2 g (42,7% d. Th.).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}$ wird mit Li–n- C_4H_9 in Äther zu $\text{LiAsC}_3\text{H}_7\text{H}_5$ metalliert.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{AsLi} \cdot 1$ Dioxan: M 290,1 ber.: Li 2,39%; gef.: Li 2,44%.

Bestimmung des akt. H in $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}$ nach ZEREWITINOFF; ber.: H 0,51%; gef.: H = 0,49%.

Halle (Saale), Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1964.