

Arsen-organo-Verbindungen. II¹⁾

Zur Synthese der Dialkylamino-dialkylarsine sowie der Dialkylarsine

Von A. TZSCHACH und W. LANGE

Inhaltsübersicht

Diäthylamino- und Piperidino-dichlorarsine reagieren mit aliphatischen GRIGNARD-Verbindungen im Molverhältnis 1:2 unter Bildung der Amino-dialkylarsine $R_2As-N(C_2H_5)_2$ und $R_2As-NC_3H_{10}$ ($R = C_2H_5, C_3H_7$ oder C_4H_9). Die Amino-dialkylarsine sind äußerst hydrolyseempfindlich, wobei eine quantitative Spaltung der As-N-Bindung stattfindet. Eine Spaltung dieser Bindung resultiert gleichfalls mit HCl-Gas. Es werden hierbei Aminhydrochloride und aliphatische Chlorarsine R_2AsCl gebildet. Letztere lassen sich mit $LiAlH_4$ zu den entsprechenden Dialkylarsinen R_2AsH reduzieren. In den Amino-dialkylarsinen fungiert das Stickstoffatom als basisches Zentrum, wie aus der Ammoniumsalzbildung mittels CH_3J zu folgern ist.

Summary

The preparations of certain amino dialkyl arsines ($R_2As-N(C_2H_5)_2$ and $R_2As-NC_3H_{10}$ with $R = C_2H_5, C_3H_7$ or C_4H_9) are described. These compounds react with H_2O , CH_3J or HCl by cleaving the As-N bond, forming R_2AsCl in the last case. The dialkyl chloro arsines are reduced by $LiAlH_4$ to the corresponding arsines.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Alkali-organoarside interessierte eine einfache und rationelle Darstellungsmethode der Dialkylarsine R_2AsH . Eine daraufhin durchgeführte Literaturdurchsicht zeigte, daß diese Substanzklasse bisher wenig bearbeitet wurde; lediglich für das Dimethylarsin²⁾ und Diäthylarsin³⁾ wurden relativ günstige Darstellungsmethoden mitgeteilt. Bei den vorliegenden Untersuchungen war es gleichzeitig notwendig, möglichst einfach zu Ausgangssubstanzen zu gelangen, die bereits zwei organische aliphatische Reste am Arsenatom tragen. Auf Grund der allgemeinen Erfahrung aus der Chemie der Organo-phosphorverbindungen

¹⁾ I. Mittel.: A. TZSCHACH u. W. LANGE, Chem. Ber. **95**, 1360 (1962).

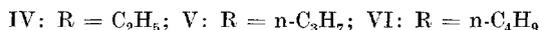
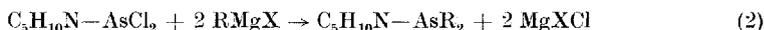
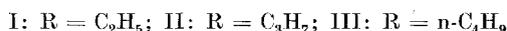
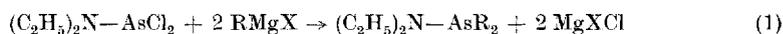
²⁾ W. M. DEBN u. G. WILCOX, Amer. chem. J. **35**, 3 (1906); W. PALMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1378 (1894).

³⁾ N. I. WIGREN, Liebigs Ann. Chem. **437**, 285 (1923).

sollte eine direkte „Grignardierung“ des AsCl_3 im Falle der Cyclohexylverbindung möglich sein, während bei den aliphatischen Vertretern die vorherige Einführung einer Schutzgruppe⁴⁾ zu besseren Ergebnissen führen sollte. Als geeignete Schutzgruppe wurde dabei die Dialkylamino-Gruppierung gewählt, zumal die Dialkylamino-dichlorarsine aus AsCl_3 und sekundären Aminen gut zugänglich sind⁵⁾.

A. Darstellung der Diäthylamino- und Piperidino-dialkylarsine

Bei der Umsetzung der Amino-dichlorarsine mit der doppelt molaren Menge an aliphatischen GRIGNARD-Verbindungen wurden in Äther bei -20°C unter Argon entsprechend den Gleichungen



die Diäthylamino- und die Piperidino-dialkylarsine (I–VI) in 40–60proz. Ausbeute erhalten. I–VI stellen farblose, im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten mit äußerst unangenehmem Geruch dar, die auch in starker Verdünnung die Schleimhäute stark reizen. Versuche, II aus dem Reaktionsansatz durch Destillation zu isolieren, mißlingen, da schon ab $65\text{--}70^\circ\text{C}$ Zersetzung unter Braunfärbung und Gasentwicklung einsetzte. Das Entstehen von II konnte aber auf Grund der HCl-Spaltung bewiesen werden. Im Gegensatz zu IV–VI sind I und III thermisch relativ empfindlich. Diese Zersetzlichkeit scheint durch Nebenprodukte der Umsetzung noch stark beschleunigt zu werden. So konnte I aus dem Reaktionsansatz nur durch Destillation bei gutem Vakuum und unter Verwendung eines Heizbades gewonnen werden, während es im sauberen Zustand auch bei Normeldruck destillierbar ist. Bei der Umsetzung von Diäthylamino-dichlorarsin mit Cyclohexylmagnesiumchlorid entsprechend Gl. (1) wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die über einem größeren Temperaturbereich siedete (Kp._1 $110\text{--}138^\circ\text{C}$) und noch etwa 5% Chlor enthält. Auch eine fraktionierte Destillation führte nicht zum Ziel, da stets neben einer chlorreicheren (Kp._1 $110\text{--}120^\circ\text{C}$) eine chlorärmere Fraktion (Kp._1 $128\text{--}130^\circ\text{C}$) erhalten wurde. Somit ist anzunehmen, daß sich bei der Umsetzung ein Substanzgemisch von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{AsClC}_6\text{H}_{11}$ und

⁴⁾ Über die Verwendung der β -chloräthyl-Gruppierung als Schutzgruppe berichten: I. I. KNUNYANTS u. V. YA. PILSKAYA, Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] **1955**, 472, Zit. nach Chem. Abstr. **50**, 6298 (1956).

⁵⁾ G. КАМАГ u. Z. L. КИСАМОВА, Доклады Академии Наук [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **105**, 489 (1955); G. A. OLAN u. A. A. OSWALD, Canad. J. Chem. **38**, 1428 (1960).

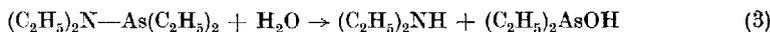
$(C_2H_5)_2N-As(C_6H_{11})_2$ bildete. Da $(C_6H_{11})_2AsCl$ jedoch auf anderem Wege gut zugänglich ist, wurde auf eine weitere Bearbeitung dieser Umsetzung vorerst verzichtet. Ein Verzeichnis der bisher bekannten und neu beschriebenen Amino-dialkylarsine zeigt Tab. 1.

Tabelle 1
Übersicht der Dialkylamino-dialkylarsine

$(CH_3)_2As-N(CH_3)_2$ ⁶⁾ , Kp. 108 °C	$(n-C_3H_7)_2As-N(C_2H_5)_2$, nicht destilliert
$(CF_3)_2As-N(CH_3)_2$ ⁷⁾ , Kp. 89 °C	$(n-C_4H_9)_2As-N(C_2H_5)_2$, Kp. ₆ 110–112 °C
$(C_2H_5)_2As-N(C_2H_5)_2$, Kp. ₁₋₂ 45–47 °C	$(n-C_3H_7)_2As-NC_5H_{11}$, Kp. ₁ 97–105 °C
$(C_2H_5)_2As-NC_5H_{11}$, Kp. ₄₋₅ 77–78 °C	$(n-C_4H_9)_2As-NC_5H_{11}$, Kp. ₃₋₄ 122–126 °C

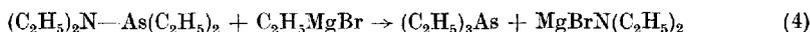
B. Reaktives Verhalten der Amino-dialkylarsine

Die dargestellten Amino-dialkylarsine sind äußerst hydrolyseempfindlich. Die Hydrolyse von I wurde quantitativ verfolgt. Sie führte entsprechend der Gleichung



zur Abspaltung des Diäthylamins. Als Arsenkomponente resultierte in 90proz. Ausbeute das Bis-diäthylarsin-oxid ³⁾. II und III verhielten sich zu Wasser analog.

Mit überschüssiger GRIGNARD-Verbindung wird die As–N-Bindung gleichfalls gespalten. Bei der Umsetzung beispielsweise von I mit Äthylmagnesiumbromid (Molverh. 1:4) entstand nach Gl. (4)



das Triäthylarsin. Diese Reaktion läßt erkennen, daß bei den Umsetzungen nach Gl. (1) und (2) gut gerührt werden muß, da ein lokaler Überschuß an GRIGNARD-Reagenz eine Zersetzung der gebildeten Amino-dialkylarsine bewirkt.

In den Amino-dialkylarsinen sind zwei nachbarständige basische Zentren vorhanden. Es sollten daher durch Umsetzung mit CH_3J Aussagen über die Elektronenverteilung in den Verbindungen möglich sein, zumal in den analog gebauten Amino-dialkylphosphinen R_2N-PR_2 als basisches Zentrum das Phosphoratom erkannt wurde ⁸⁾. Diese Besonderheit der Amino-organo-phosphine wird mit dem Vorliegen einer $p_\pi-d_\pi$ -Bindung erklärt. Bei der

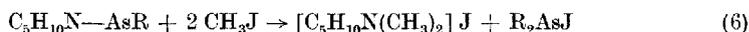
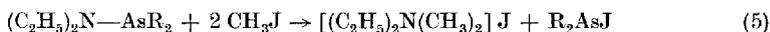
⁶⁾ K. MÖDRITZER, Chem. Ber. **92**, 2637 (1959); dargestellt aus $(CH_3)_2AsCl + HN(CH_3)_2$.

⁷⁾ W. R. CULLEN u. H. I. EMELEUS, J. chem. Soc. [London] **1959**, 372; dargestellt aus $(CF_3)_2AsCl + HN(CH_3)_2$.

⁸⁾ A. G. BURG u. P. J. SLOTA, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 (1958); K. ISSLEIB u. W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959); G. EWART, D. S. PAYNE u. A. L. PORTE, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3985.

Wechselwirkung von I, IV und VI mit CH_3J in Äther wurden sowohl im Molverhältnis 1:1 als auch 1:2 farblose, kristalline Substanzen erhalten, die sich als Diäthyl- bzw. Piperidin-dimethylammoniumjodid erwiesen. Hierbei konnte bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 die „Aminkomponente“ quantitativ als Ammoniumjodid isoliert werden. Aus dem Filtrat dieser Reaktionsansätze wurde als arsenhaltiges Reaktionsprodukt das entsprechende Dialkyljodarsin isoliert.

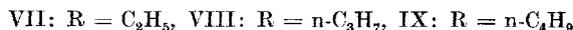
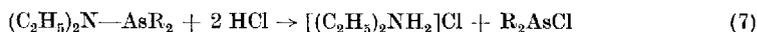
Der Reaktionsverlauf entspricht den Gln. (5) und (6).



Somit existiert ein auffallender Unterschied zwischen den Dialkylamino-Derivaten der Phosphine und der Arsine. In den „Aminophosphinen“ fungiert das Phosphoratom und in den Aminoarsinen das Stickstoffatom als basisches Zentrum. Dieser Unterschied läßt sich auf Grund des größeren Atomabstandes der As—N-Bindung verstehen, da hierdurch die zur Ausbildung einer π -Bindung notwendigen Überlappungsmöglichkeiten der p- und d-Orbitale sehr ungünstig werden. Die Ausbildung von Mehrfachbindungen sollte nach Arbeiten von GOUBEAU⁹⁾ auch im Falle der Amino-dialkylarsine auf Grund der Arsen-Stickstoff-Elektronegativitätssumme nur noch sehr untergeordnet möglich sein.

Eine charakteristische Veränderung der Bindungsverhältnisse zwischen Aminophosphinen und Aminoarsinen ist des weiteren im Infrarotspektrum zu erkennen. Während in den Aminophosphinen die Phosphor-Stickstoff-Valenzschwingungsbande bei $980-950 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird¹⁰⁾, zeigen die Aminoarsine I—VI bei $660-580 \text{ cm}^{-1}$ eine starke bis mittlere Absorption, die nach allem der As—N-Valenzschwingung zugeordnet werden muß.

Durch Umsetzung der Aminoarsine mit der berechneten Menge HCl-Gas wurden in Petroläther entsprechend den Reaktionen



die Dialkyl-chlorarsine (VII—IX) erhalten, die sich bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit zersetzten. Bei längerem Aufbewahren am Licht erfolgt nach einiger Zeit Zersetzung unter Abscheidung von As. Die Spaltung verläuft quantitativ, wie an der Menge des Aminhydrochlorids erkannt werden kann. Nach dieser Methode lassen sich die bisher wenig bearbeiteten und

⁹⁾ J. GOUBEAU, *Angew. Chem.* **69**, 77 (1957).

¹⁰⁾ E. M. EVLETH, L. D. FREEMAN u. R. J. WAGNER, *J. org. Chemistry* **27**, 2192 (1962).

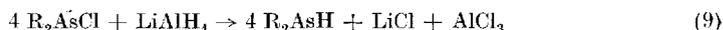
relativ schwierig zugänglichen Dialkylchlorarsine⁴⁾11–13) in etwa 60–70proz. Ausbeute gewinnen.

Für die Darstellung von VII–IX können die Aminoarsine ohne vorherige Reinigung durch Destillation eingesetzt werden. Zur Darstellung des Dicyclohexylchlorarsins¹⁴⁾ (X) war es nicht notwendig, ein Chloratom des AsCl_3 mit einer Schutzgruppe zu blockieren. Daß aus AsCl_3 und Cyclohexylmagnesiumchlorid im Molverhältnis 1:2 in Äther bei -20°C nur X als farblose, destillierbare Flüssigkeit resultiert, ist sicher auf sterische Faktoren zurückzuführen.

C. Zur Darstellung sekundärer aliphatischer und cycloaliphatischer Arsine

Die Reduktion der Dialkylchlorarsine sollte nach der in der Arsenchemie üblichen Reduktionsmethode mit aktiviertem Zink und HCl erfolgen²⁾3). Es zeigte sich aber, daß die Aufarbeitung dieser Reduktionsansätze im Laboratoriumsmaßstab nicht sehr angenehm ist. Günstigere Ergebnisse wurden erzielt, als die Reduktion mit LiAlH_4 in Äther ausgeführt wurde.

Entsprechend der Gleichung



wurden das Diäthylarsin³⁾ (XI), das Di-n-propylarsin (XII), das Di-n-butylarsin (XIII) und das Dicyclohexylarsin (XIV) als farblose, luftempfindliche Substanzen erhalten.

Experimentelles

Alle Umsetzungen werden in sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Argon ausgeführt¹⁵⁾. Die verwendeten Lösungsmittel werden über Benzophenonnatrium und in Argonatmosphäre destilliert.

Diäthylamino-dichlorarsin⁵⁾: In einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 181 g AsCl_3 in 300 ml Äther gelöst und unter Kühlung mit 152 g Diäthylamin in 300 ml Äther umgesetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ wird abfiltriert, 2mal mit je 100 ml Äther gewaschen und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Ausbeute: 154 g = 71% der Theorie; Kp._3 $70-72^\circ\text{C}$.

Piperidino-dichlorarsin⁵⁾: Wie zuvor werden 180 g AsCl_3 , gelöst in 400 ml Äther, mit 170 g Piperidin in 400 ml Äther umgesetzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten werden 120 g = 52,5% der Theorie $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{AsCl}_2$ mit einem Kp._3 $95-97^\circ\text{C}$ erhalten.

Diäthylamino-diäthylarsin (I): In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden 48 g Diäthylamino-dichlorarsin in 150 ml Äther gelöst und mit einer aus 11 g Mg, 50 g Äthylbromid und 200 ml Äther bereiteten GRIGNARD-Lösung unter guter Kühlung (Badtemperatur -20°C) sowie kräftigem Rühren umgesetzt. Das Ablaufrohr des Tropftrichters ist derart abgebogen, daß jeder Tropfen sofort vom Rührer erfaßt wird. Der Reaktionsansatz wird anschließend $1/2$ Stunde bei Raumtem-

¹¹⁾ E. GRYSZLEWICZ-TROCHIMOWSKI u. E. ZAMBRYCH, *Roczniki Chem. [Ann. Soc. Chim. Polonorum]* **6**, 799 (1926); **8**, 424 (1928).

¹²⁾ R. C. FUSON u. W. SHIVE, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 559 (1947).

¹³⁾ M. S. KHARASCH, E. V. JENSEN u. S. WEINHOUSE, *J. org. Chemistry* **14**, 429 (1949).

¹⁴⁾ W. STEINHOPE, H. DUDEK u. S. SCHMIDT, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61**, 1911 (1928).

¹⁵⁾ G. THOMAS, *Chem.-Ztg.* **85**, 567 (1961).

peratur sowie 1 Stunde auf dem Wasserbad gerührt. Der Niederschlag wird über eine G 3-Fritte abfiltriert und 2mal mit je 50 ml Äther gewaschen. Aus dem Filtrat erhält man nach Abdestillieren des Äthers 21–23 g = 51% der Theorie I durch Destillation im Vakuum. Kp._{1–2} 45–47°C.

$C_8H_{20}NAs$: M = 205,1; ber.: As 36,52%; gef.: As 36,50%.

Diäthylamino-di-n-propylarsin (II): Analog I wird aus 55 g $(C_2H_5)_2N-AsCl_2$, 12 g Mg, 63 g n- C_3H_7Br und 350 ml Äther ein Öl erhalten, das zur Entfernung von niedrig-siedenden Verunreinigungen im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad bis 50–60°C erhitzt wird. Das zurückbleibende Öl stellt verunreinigtes II dar.

Ausbeute: 35 g = 60% der Theorie.

Diäthylamino-di-n-butylarsin (III): Analog I werden aus 55 g $(C_2H_5)_2N-AsCl_2$, 12 g Mg, 69 g n- C_4H_9Br und 350 ml Äther 38 g III = 57% der Theorie vom Kp.₆ 110–112°C erhalten.

$C_{12}H_{28}NAs$: M = 261,7; ber.: As 28,62%; gef.: As 28,83%.

Piperidino-diäthylarsin (IV): Analog I resultieren aus 57 g $C_5H_{10}NAsCl_2$, 12 g Mg, 55 g C_2H_5Br und 350 ml Äther 28 g IV = 52% der Theorie vom Kp._{4–5} 77–78°C.

$C_9H_{20}NAs$: M = 217,2; ber.: As 34,49%; gef.: As 34,50%.

Piperidino-di-n-propylarsin (V): Analog I entstehen aus 57 g $C_5H_{10}NAsCl_2$, 12 g Mg, 39 g C_3H_7Cl und 350 ml Äther 22 g V = 36% der Theorie vom Kp.₁ 97–105°C.

$C_{11}H_{24}NAs$: M = 245,2; ber.: As 30,55%; gef.: As 30,2%.

Piperidino-di-n-butylarsin (VI): Analog I werden aus 57 g $C_5H_{10}NAsCl_2$, 12 g Mg, 69 g C_4H_9Br und 350 ml Äther 31 g VI = 46% der Theorie vom Kp._{3–4} 122–126°C erhalten.

Umsetzung von I mit H_2O : Nach Zusammengeben von 3,5 g I mit 5 ml H_2O wird die Lösung unter Kühlung mit etwa 1 g NaOH und 30 ml Äther versetzt. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt und Äther sowie Diäthylamin abdestilliert. Zurück bleibt $(C_2H_5)_2As-O-As(C_2H_5)_2$ ³⁾; es siedet bei 73–75°C/1 Torr. Ausbeute 2,2 g = 89% der Theorie.

Aus dem Vorlauf werden nach Einleiten von HCl 1,7 g = 92% der Theorie $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ erhalten.

Umsetzung von I mit C_2H_5MgBr : Eine Lösung von 13 g I in 100 ml Äther wird mit einer aus 6 g Mg, 27 g C_2H_5Br und 150 ml Äther bereiteten GRIGNARD-Lösung umgesetzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser werden aus der ätherischen Phase 5 g = 59% der Theorie $(C_2H_5)_3As$ ¹⁶⁾ erhalten; Kp. 146–148°C.

Umsetzung von I mit CH_3J : 9 g I werden in 70 ml Äther gelöst und mit 12,5 g CH_3J umgesetzt. Im Verlauf einiger Tage kristallisieren 9 g = 90% der Theorie $[(C_2H_5)_2(CH_3)_2N]J$ aus. Das $[(C_2H_5)_2(CH_3)_2N]J$ wird als Pikrat¹⁷⁾ vom Smp. 285°C (aus Äthanol) näher charakterisiert. Aus dem Filtrat werden nach Abdestillieren des Äthers 7 g = 62% der Theorie $(C_2H_5)_2AsJ$ ³⁾ vom Kp.₁₁ 70–72°C erhalten.

Umsetzung von VI mit CH_3J : 18 g VI werden in 100 ml Äther gelöst und mit 19 g CH_3J umgesetzt. Im Verlauf einiger Tage kristallisieren 15 g = 95% der Theorie $[C_5H_{10}N(CH_3)_2]J$ ¹⁸⁾ mit einem Zp. von 334°C aus.

Aus dem Filtrat lassen sich 12 g = 58% der Theorie $(C_4H_9)_2AsJ$ vom Kp.₆ 126°C als schwachgelbe Flüssigkeit erhalten.

$C_8H_{18}AsJ$: M = 315,9; ber.: J 40,17%; gef.: J 39,10%.

¹⁶⁾ E. GRYSKIEWICZ-TROCHINOWSKI u. S. F. SIKORSKI, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 1570 (1927).

¹⁷⁾ V. MEYER u. M. LECCO, Liebigs Ann. Chem. 180, 187 (1875).

¹⁸⁾ E. WEDEKIND u. R. OECHSLEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1076 (1902).

Umsetzung von IV mit CH_3J : Wie zuvor werden auf 4,5 g IV, 6 g CH_3J und 50 ml Äther 4,5 g = 90% der Theorie $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{J}$ ¹⁸⁾ erhalten.

Diäthylchlorarsin (VII): In einer geeigneten Apparatur ^{8b)}, bestehend aus Gas-einleitungs-fritte, KPG-Rührer und Gasableitungsrohr, werden in Argonatmosphäre 23 g I in 300 ml Petroläther (Kp. 30–50 °C) gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser die berechnete Menge HCl, dargestellt aus 14 g NH_4Cl und etwa 100 ml konz. H_2SO_4 , eingeleitet. Die Absorption der HCl erfolgt anfangs langsam, wird jedoch nach kurzer Zeit rascher. Nach Reaktionsende wird der Niederschlag von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ abfiltriert (Ausbeute: 11,5 g = 94% der Theorie), mit Petroläther gewaschen und das Filtrat eingengt. VII wird aus dem Rückstand durch Destillation bei 152–155 °C als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, die sich bei der Einwirkung von Licht allmählich braun färbt, erhalten.

Ausbeute: 12 g = 64% der Theorie.

Di-n-propylchlorarsin (VIII): a) Aus II: Analog VII werden aus 35 g undestilliertem II, 300 ml Petroläther und der berechneten Menge HCl, bereitet aus 18 g NH_4Cl und 100 ml konz. H_2SO_4 , 17 g VII = 58% der Theorie als farblose Flüssigkeit mit einem Kp.₃ 61–62 °C erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{AsCl}$: M = 196,5; ber.: Cl 18,04%; gef.: Cl 18,5%.

b) Aus V: Analog VII werden aus 13 g V, 300 ml Petroläther und der berechneten Menge an HC, bereitet aus 7 g NH_4Cl und 50 ml konz. H_2SO_4 , 8 g VIII = 76% der Theorie erhalten.

Di-n-butylchlorarsin (IX): Analog VII entstehen aus 28 g III, 300 ml Petroläther und der berechneten Menge an HCl, bereitet aus 13 g NH_4Cl und 100 ml konz. H_2SO_4 , 20 g IX = 83% der Theorie als farblose Flüssigkeit mit einem Kp.₃ 85–87 °C.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{AsCl}$: M = 224,6; ber.: Cl 15,79%; gef.: Cl 15,1%.

Dicyclohexylchlorarsin (X): Unter Argonatmosphäre wird in einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, zu einer Lösung von 44 g AsCl_3 in 200 ml Äther bei –20 °C eine aus 13 g Mg, 64 g $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ und 150 ml Äther bereitete GRIGNARD-Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird noch einige Zeit bei Zimmertemperatur gerührt und dann die Magnesiumsalze abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird X im Vakuum bei 128–130 °C/1–2 Torr destilliert. Ausbeute: 20–22 g = 32% der Theorie.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{AsCl}$: M = 276,6; ber.: Cl 12,82%; gef.: Cl 12,41%.

Diäthylarsin (XI): In einem Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer wird zu einer Suspension von 1 g LiAlH_4 in 50 ml Äther langsam eine Lösung von 10 g VII in 50 ml Äther getropft. Im Verlauf der Reaktion siedet der Äther. Anschließend wird 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, danach unter Kühlung so lange mit Wasser zersetzt, bis sich eine klare ätherische Schicht gebildet hat. Die Ätherlösung wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther über eine 40-cm-WIDMER-Kolonne abdestilliert, wobei man das Wasserbad zuletzt auf 80 °C erhitzt. Danach destilliert man das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$ bei 101–107 °C ab. Ausbeute: 6–7 g = 80% der Theorie.

Di-n-propylarsin (XII): Analog XI werden aus 1 g LiAlH_4 , 70 ml Äther und 15 g VIII 7 g XII = 57% der Theorie vom Kp. 157–159 °C erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{As}$: M = 161,9; ber.: As 46,27%; gef.: As 45,13%.

Di-n-butylarsin (XIII): Analog XI werden aus 1,5 g LiAlH_4 , 100 ml Äther und 18 g IX 11 g XIII = 73% der Theorie mit einem Kp.₃ 64–65 °C erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_{29}\text{As}$: N = 190,0; ber.: As = 39,42%; gef.: As 38,6%.

Dicyclohexylarsin (XIV): Analog XI entstehen aus 1,5 g LiAlH_4 , 100 ml Äther und 15 g X 10 g XIV = 77% der Theorie vom Kp.₃ 115–117 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{As}$: M = 262,13; ber.: As 28,58%; gef.: As 27,91%.

Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB danken wir für sein anregendes und förderndes Interesse an diesen Arbeiten. Gleichzeitig danken wir Herrn Dr. KOLBE vom hiesigen Institut für die Anfertigung der Infrarotspektren.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1963.