

## Zur Kenntnis des 1.2-Äthan-bis-dichlorarsins

Von KLAUS SOMMER

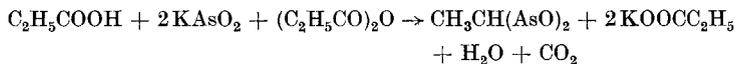
Inhaltsübersicht. 1.2-Äthan-bis-dichlorarsin,  $(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_2$ , wird aus 1.2-Bis-diphenylarsino-äthan oder 1.2-Bis-phenylchlorarsino-äthan und Arsen trichlorid bei 280°C dargestellt. Solvolyse mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  führt zu 1.2-Äthandiarsenoxid und -sulfid, die mit  $\text{AsCl}_3$  1.3-Dichlor-diarsoxolan und 1.3-Dichlor-diarsthiolan ergeben. Methyljodid alkyliert das 1.2-Äthandiarsenoxid zu 1.2-Äthan-bis-methylarsinsäure.

Abstract. 1.2-ethane-bis(dichloroarsine),  $(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_2$ , has been prepared from 1.2-bis(diphenylarsino)-ethane or 1.2-bis(phenylchlorosino)-ethane and arsenic trichloride at 280°C. Its solvolysis by  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{H}_2\text{S}$  gives 1.2-ethanediarsenic oxide and -sulphide, respectively, which on reaction with  $\text{AsCl}_3$  yield 1.3-dichloro-diarsoxolane resp. -diarsthiolane. 1.2-ethanediarsenic oxide is alkylated by methyl iodide to 1.2-ethane-bis(methylarsenic acid).

Vor einiger Zeit berichteten wir über zwei Verfahren zur Darstellung des 1.1-Äthan-diarsenoxids<sup>1)</sup>, nämlich der stufenweisen Abspaltung der Phenylgruppen des 1.1-Bis-diphenylarsino-äthans mit Natrium und Bromwasserstoff und Hydrolyse des 1.1-Äthan-bis-arsendibromids



und der Decarboxylierung von Propionsäure in Gegenwart von Kaliumarsenit und Propionsäureanhydrid:



Der zweite Weg scheidet von vornherein zur Darstellung des 1.2-Äthandiarsenoxids aus, da die Reaktion nur zu geminalen Verbindungen führt.

Dagegen kann die Benzolabspaltung mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure auch zur Darstellung des 1.2-Äthan-bis-arsendibromids Anwendung finden, zumal die 1.2-Äthan-bis-phenylarsinsäure — und damit das 1.2-Äthan-bis-phenylbromarsin — leicht aus Phenylarsenoxid und 1.2-Dibromäthan zugänglich ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> K. SOMMER u. M. BECKE-GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **370**, 31 (1969).

<sup>2)</sup> E. JONES u. F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] **1955**, 401.

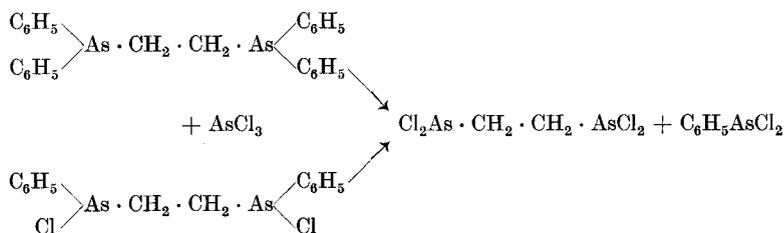
1.1-Äthan-bis-phenylarsinsäure läßt sich auf diese Weise nur in geringen Mengen gewinnen<sup>1)</sup>; man ist hier also gezwungen, einen Umweg über das 1.1-Bis-diphenylarsinoäthan zu gehen.

Das Verfahren der Bromwasserstoffspaltung ist jedoch recht teuer, da zur Darstellung von 5 g des Bromids 100 ml 48%-ige Bromwasserstoffsäure benötigt werden.

Da man aus Natriumarsenit (oder 1.2-Chloräthanol<sup>3)</sup> oder Äthylenoxid in einfacher Reaktion die 1.2-Äthanol-arsonsäure erhält, lag es nahe, nach solchen Umsetzungen zu suchen, die, ausgehend von dieser Arsonsäure, zur 1.2-Äthan-diarsonsäure führen. Am einfachsten wäre die Umsetzung von  $\beta$ -Chloräthyl-arsonsäure mit Natriumarsenit nach Art einer MEYER-Reaktion<sup>4)</sup>. Dies führt jedoch nicht zur 1.2-Äthandiarsonsäure, sondern zur Zerstörung der Molekel unter Äthylenentwicklung.

Ähnliche Zersetzung erleiden auch andere  $\beta$ -Chloräthyl-arsenverbindungen, z. B.  $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{AsS}$  oder  $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{AsCl}_2$  in basischen Lösungen. Auch der *o*-Toluolsulfonsäureester der Äthanol-arsonsäure wird von Natriumarsenitlösung zerstört.

Setzt man jedoch 1.2-Bis-diphenylarsino-äthan — dargestellt aus Lithium-diphenylarsenid und 1.2-Dichloräthan in Tetrahydrofuran — mit Arsen-trichlorid bei 280°C im geschlossenen Rohr um, so erhält man neben Phenyldichlorarsin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ , das 1.2-Äthan-bis-dichlorarsin in sehr guter Ausbeute. 1.2-Äthan-bis-phenylchlorarsin kann mit gleichem Erfolg dieser Kommutierung unterworfen werden:



Da der Siedepunkt des 1.2-Äthan-bis-dichlorarsins nur wenig über dem von Phenyldichlorarsin liegt, erreicht man durch Destillation keine saubere Trennung der Reaktionsprodukte. Wesentlich besser gelingt die Trennung durch Hydrolyse der Reaktionsmischung mit verdünntem Ammoniak, da Phenylarsenoxid in Wasser sehr schwer löslich ist, während das entstandene 1.2-Äthan-diarsenoxid gelöst wird.

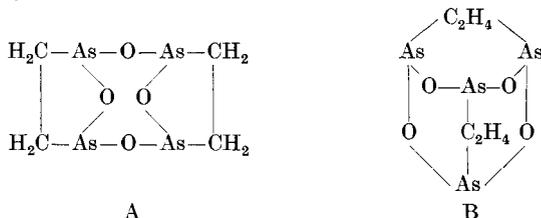
Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die von überschüssigem Arsen-trichlorid befreite Reaktionsmischung und Auswaschen des Phenyl-

<sup>3)</sup> W. u. A. NEKRASSOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1816 (1928).

<sup>4)</sup> A. J. QUICK u. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **44**, 805 (1923). G. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 1440 (1883).

arsensulfids mit Chloroform erhält man das 1.2-Äthan-diarsensulfid in befriedigender Reinheit.

Molekulargewichtsbestimmungen in 1.2-Dichloräthan zeigen, daß das 1.2-Äthan-diarsenoxid in dimerem Zustand vorliegt. Zwei Strukturmöglichkeiten lassen sich für dieses Oxid formulieren, die dem Molgewicht und der Analyse gerecht werden:



Bis jetzt gelang es nicht, entscheidende Kriterien für die eine oder andere Form zu finden.

1.2-Äthan-diarsenoxid ist ein weißes Pulver, das bei 105—106°C schmilzt. Im Gegensatz zu 1.1-Äthan-diarsenoxid — welches ebenfalls als Dimeres vorliegt — ist dieses Oxid in Wasser einigermaßen löslich; auch die Löslichkeit in anderen organischen Lösungsmitteln scheint höher zu sein.

Aus 1.2-Äthan-diarsenoxid erhält man mit  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{HBr}$  oder  $\text{HJ}$  die verschiedenen Halogenide  $\text{X}_2\text{As} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsX}_2$ . Das Tetrachlorid ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 262°C, das Bromid eine farblose, kristalline Substanz mit Festpunkt 88°C und das Jodid fällt in orangefarbenen Nadeln mit Schmelzpunkt 134—136°C an. Die Hydrolyseempfindlichkeit nimmt vom Chlorid zum Jodid hin ab.

Durch Oxidation des Tetrachlorids mit 5%-igem Wasserstoffperoxid erhält man die 1.2-Äthan-diarsensäure in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 180—185°C.

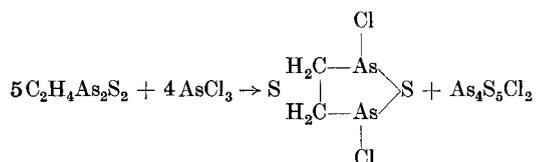
Bei der Umsetzung des Tetrachlorids mit Natriummethylat bildet sich der Methylester  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{As} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OCH}_3)_2$  als farblose Flüssigkeit ( $\text{Kp}_{0,2}$  75—76°C).

Die Halogenide wie auch das Oxid reagieren mit Schwefelwasserstoff unter Bildung des dem Oxid entsprechenden Sulfids, dessen Molekulargewicht jedoch mit Hilfe kryoskopischer und ebullioskopischer Methoden nicht zu bestimmen war, da kein brauchbares Lösungsmittel gefunden wurde.

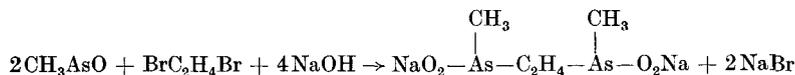
Kommutiert man 1.2-Bis-dichlorarsino-äthan mit 1.2-Äthandiarsenoxid oder -sulfid, dann bilden sich fünfgliedrige Ringsysteme aus:



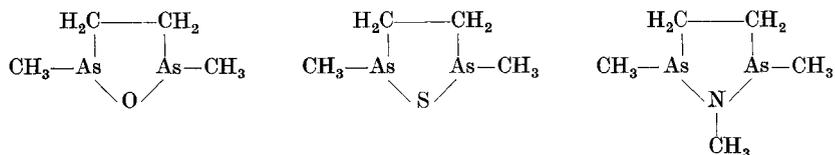
Das 1.3-Dichlor-1.3.2-diarsoxolan erhält man als farblose Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur teilweise in die Ausgangsprodukte zerfällt, während das 1.3-Dichlor-1.3.2-diarsthiolan gelbliche Nadeln vom Fp. 101°C darstellt, die sich im Ölpumpenvakuum ohne Zersetzung sublimieren lassen und an der Luft nur langsame Hydrolyse erleiden. Auch Arsenrichlorid ergibt mit 1.2-Äthan-diarsensulfid neben einem Arsenchlorosulfid der Zusammensetzung  $As_4S_5Cl_2$ , das 1.3-Dichlor-1.3.2-diarsthiolan:



1.2-Äthan-diarsenoxid läßt sich mit Methyljodid in alkoholischer Lösung zu 1.2-Äthan-bis-methylarsinsäure alkylieren. Auf anderem Wege gelangt man zu dieser Säure, indem man 1.2-Dibromäthan mit einer alkalischen Lösung von Methylarsenoxid umsetzt.



Diese Diarsinsäure kann in Salzsäure mit Schwefeldioxid zu 1.2-Äthan-bis-äthylchlorarsin reduziert werden, das bei Solvolyse mit Wasser, Schwefelwasserstoff oder Methylamin fünfgliedrige Ringsysteme mit Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff bildet, nämlich das 1.3-Dimethyl-1.3.2-diarsoxolan, das 1.3-Dimethyl-1.3.2-diarsthiolan und das 1.2.3-Trimethyl-1.3.2-diarsazolan:



Da diese Substanzen alle thermisch recht stabil sind, unterstützen sie die Formulierung A der Struktur des 1.2-Äthan-diarsenoxids, die sich aus zwei Fünfringen und einem Achtring zusammensetzt. Solche achthgliedrigen Systeme sind ebenfalls schon lange bekannt von Alkylarsenoxiden  $(RAsO)_4$  und -sulfiden  $(RAsS)_4$ <sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> F. F. Blicke u. F. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2946 (1930).

## Experimentelles

1.2-Bis-diphenylarsino-äthan: 153 g Triphenylarsin löst man in 500 ml absolutem Tetrahydrofuran und gibt 7 g Lithiumband zu. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung braunrot und unter Erwärmung setzt sich das Lithium um. Nach zwei Stunden tropft man 50 g 1.2-Dichloräthan, gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran, unter Kühlen zu und erwärmt anschließend 30 Minuten im Wasserbad. Unter Normaldruck wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des Lithiumchlorids zuerst mit 50 ml Methanol, dann mit 200 ml Wasser versetzt und gut geschüttelt oder gerührt. Im Wasserstrahlvakuum entfernt man die organischen Lösungsmittel und dekantiert die wäßrige Phase ab. Der ölige Rückstand wird mit 100 ml Methanol digeriert zur Entfernung des entstandenen 1.2-Diphenyläthans. Den so erhaltenen, meist festen Rückstand kristallisiert man aus Äthanol um. Ausbeute: 100–110 g, Fp. 100°C.

1.2-Äthan-bis-phenylchlorarsin: 84 g Phenylarsenoxid werden in 200 ml 5 n NaOH gelöst und 50 g Dibromäthan zugegeben. Unter Rühren wird zwei Stunden auf 120°C erhitzt. Dann läßt man abkühlen und gibt 12 ml Dibromäthan zu. Nach weiterem zweistündigem Kochen läßt man wieder abkühlen und gibt erneut 8 ml Dibromäthan zu. Wenn nach dreistündigem Erhitzen nicht alles Bromid verbraucht ist, werden noch 10–20 ml 5 n NaOH zugegeben und eine Stunde gekocht. Nach Abkühlen auf 20°C neutralisiert man mit 25%-iger Schwefelsäure, wobei unverbrauchtes Phenylarsenoxid ausfällt. Die neutrale Lösung wird in der Hitze auf pH = 2 gebracht, wodurch die 1.2-Äthan-bis-phenylarsonsäure ausgefällt wird. Fp. 210°C, Ausbeute: 50 g.

Die Arsinsäure wird in 120 ml Äthanol aufgeschlämmt, etwas NaJ-Lösung zugegeben und durch Einleiten von Schwefeldioxid reduziert. Man engt auf die Hälfte ein und tropft unter Rühren und Kühlen 100 ml konzentrierte Salzsäure zu. Dabei wird das 1.2-Äthan-bis-phenylchlorarsin als weißes Pulver abgeschieden. Fp. 92°C.

1.2-Äthan-bis-dichlorarsin ( $\text{CH}_2\text{AsCl}_2$ )<sub>2</sub>: 25 g 1.2-Bis-diphenylarsino-äthan oder 40 g trockenes 1.2-Äthan-bis-phenylchlorarsin werden mit 55 g Arsen-trichlorid im Bombenrohr 4–5 Stunden lang auf 280°C erhitzt. Nach Öffnen des Rohres destilliert man überschüssiges  $\text{AsCl}_3$  im Vakuum ab, gießt den Rückstand im Abzug in 100 ml Methanol und hydrolysiert durch Zutropfen von 110 ml 10%-igem Ammoniak. Von ausgeschiedenem Ammoniumchlorid und Phenylarsenoxid — das meist ölig anfällt — wird abdekantiert. Die Lösung engt man zur Trockne ein, extrahiert mit 25 ml 1.2-Dichloräthan, engt diese Lösung erneut auf 5 ml ein und versetzt mit 30–40 ml heißem Tetrachlorkohlenstoff. Beim Stehen über Nacht kristallisiert das 1.2-Äthan-diarsenoxid aus. Ausbeute: 8,5 g bzw. 16 g, Fp. 105–106°C.

Analyse:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_2$  (209,87) gef.: C 11,3 (ber.: 11,45) As 71,7 (71,40) %  
Molegewicht in Dichloräthan: 203.

Tropft man zu einer Lösung von 21 g 1.2-Äthan-diarsenoxid in 1.2-Dichloräthan 20 ml Thionylchlorid, so erhält man eine Lösung von 1.2-Äthan-bis-dichlorarsin, das nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum destilliert wird. Kp.<sub>0,5</sub> 74°C.

Analyse:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{As}_2\text{Cl}_4$  (319,70) gef.: As 46,5 (ber.: 46,83) Cl 44,6 (44,40) %  
Molegewicht in Benzol: 315.

1.3-Dichlor-1.3.2-diarsthiolan: In eine Lösung von 1.2-Äthan-diarsenoxid in Äthanol wird bis zur vollständigen Fällung des 1.2-Äthan-diarsensulfids Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man filtriert das Sulfid über eine G 3-Fritte ab und trocknet im Wasserstrahlvakuum. Das erhaltene Sulfid, ein weißes Pulver, schmilzt bei 136–138°C. 12,1 g dieses Sulfids werden in 25 ml 1,2-Chloräthan aufgeschlämmt und 16 g 1.2-Äthan-bis-dichlorarsin in der gleichen Menge Dichloräthan gelöst, zusetztropft. Man erwärmt noch eine Stunde im Wasser-

bad und sublimiert nach Entfernen des Lösungsmittels den gelben Rückstand im Vakuum bei 0,1 mm und 100°C.

1.3-Dichlor-1.3.2-diarsthiolan erhält man auch bei der Umsetzung von 12 g 1.2-Äthan-diarsensulfid mit 15 g Arsen-trichlorid in 50 ml Dichloräthan. Nach einstündigem Erwärmen im Wasserbad saugt man vom abgeschiedenen  $As_4S_5Cl_2$  über eine G 2-Fritte ab. Das Dichlordiarsthiolan wird aus dem Filtrat in gleicher Weise wie vorher gewonnen. Fp. 102°C.

Analyse:  $C_2H_4As_2SCl_2$  (280,85) gef.: As 53,0 (ber.: 53,27) S 11,6 (11,42) Cl 25,4 (25,26) %  
Molgewicht in Benzol: 283.

1.3-Dichlor-1.3.2-diarsoxolan: Unter Feuchtigkeitsausschluß erwärmt man 10,5 g 1.2-Äthandiarsenoxid und 16 g 1.2-Äthan-bis-arsendichlorid 30 min. auf 60°C und destilliert dann im Ölpumpenvakuum. Bei größeren Mengen oder bei Überhitzung zerfällt das Diarsoxolan in die Ausgangssubstanzen.

Analyse:  $C_2H_4As_2OCl_2$  (264,78) (gef.: As 56,3 (ber.: 56,62) Cl 26,6 (26,71) %

1.2-Äthan-bis-methylchlorarsin: 21 g Äthan-diarsenoxid werden in 100 ml Äthanol gelöst. Dann gibt man 16 g NaOH in 25 ml Wasser und 28,5 g Methyljodid in 100 ml Äthanol gelöst zu. Die Mischung bleibt zwei Tage im Dunkeln stehen und wird dann zwei Stunden unter Rühren im Wasserbad erhitzt. Danach neutralisiert man mit konzentrierter Salzsäure, filtriert das abgeschiedene Natriumchlorid ab und engt die Lösung im Wasserstrahlvakuum zur Trockne ein. Man nimmt in 100 ml konzentrierter Salzsäure auf und leitet Schwefeldioxid ein zur Reduktion. Das Äthan-bis-methylchlorarsin scheidet sich als Öl ab, das man abtrennt und destilliert. Kp.<sub>1</sub> 67°C.

Analyse:  $C_4H_{10}As_2Cl_2$  (278,85) gef.: As 53,2 (ber.: 53,70) Cl 25,6 (25,42) %  
Molgewicht in Benzol: 272.

1.3-Dimethyl-1.3.2-diarsoxolan: 14 g 1.2-Äthan-bis-methylchlorarsin kocht man mit 12 g wasserfreier Soda in 50 ml Tetrahydrofuran zwei Stunden unter Rückfluß, saugt über eine G 3-Fritte ab und destilliert nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum. Man erhält dabei das Diarsoxolan als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 90%. Kp.<sub>12</sub> 66–68°C.

Analyse:  $C_4H_{10}As_2O$  (223,94). gef.: C 21,0 (ber.: 21,46) As 66,4 (66,90) %  
Molgewicht in Benzol: 216.

1.3-Dimethyl-1.3.2-diarsthiolan: Eine Lösung von 14 g 1.2-Äthan-bis-methylchlorarsin in 50 ml Dichloräthan wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Unter HCl-Entwicklung bildet sich das Diarsthiolan. Man entfernt das Dichloräthan im Vakuum und erhält nach Destillation des öligen Rückstandes das Diarsthiolan als leicht gelb gefärbte Flüssigkeit. Ausbeute: 80%. Kp.<sub>0,2</sub> 65–66°C

Analyse:  $C_4H_{10}As_2S$  (240,01) gef.: As 62,2 (ber.: 62,50) S 13,6 (13,35) %  
Molgewicht in Benzol: 244.

1.2.3-Trimethyl-1.3.2-diarsazolan: In eine Lösung von 14 g 1.2-Äthan-bis-methylchlorarsin leitet man unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß Methylamin ein, das über KOH getrocknet wird, bis die exotherme Reaktion beendet ist. Man saugt vom entstandenen Methylamin-hydrochlorid unter Feuchtigkeitsausschluß ab und fraktioniert die Lösung. Das Diarsazolan erhält man als farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Ausbeute: 85%. Kp.<sub>12</sub> 74–76°C.

Analyse:  $C_5H_{13}As_2N$  (236,98). gef.: As 63,1 (ber.: 63,31) N 5,9 (5,91) %

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1969.