

## Über das 1.1-Äthan-di-arsenoxid

Von K. SOMMER und MARGOT BECKE-GOEHRING

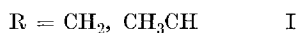
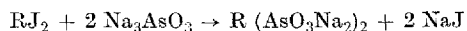
### Inhaltsübersicht

Äthan-1.1-di-arsenoxid,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{AsO})_2$ , wird auf zwei Wegen dargestellt. Durch Decarboxylierung von Propionsäure in Gegenwart von  $\text{KAsO}_2$  erhält man das Oxid in einem Reaktionsschritt. Ein anderer Weg führt über die stufenweise Abspaltung der Phenylgruppen des 1.1-Bis-diphenylarsino-äthans,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{AsPh}_2)_2$ , zuerst mit Natrium, dann mit Bromwasserstoff und anschließender Hydrolyse des Äthan-1.1-bis-dibromarsins. Solvolysprodukte des bei der Spaltung als Zwischenstufe erhaltenen Äthan-1.1-bis-phenyl-bromarsins mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  werden beschrieben.

### Abstract

Ethane-1.1-di-arsine oxide,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{AsO})_2$  has been prepared by two methods: Decarboxylation of propionic acid in the presence of  $\text{KAsO}_2$  yields the oxide in an one-step reaction; also, the oxide is obtained by stepwise dephenylation of  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{AsPh}_2)_2$  (first by means of sodium, then  $\text{HBr}$ ) and following hydrolysis of the formed ethane-1.1-bis-dibromoarsine. An intermediate product is ethane-1.1-phenyl-bromoarsine, the solvolysis products of which, formed with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$ , are described.

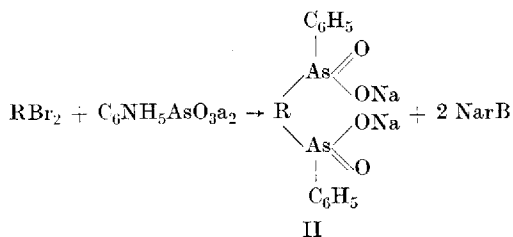
Während man aus Natriumarsenit und Alkylmonohalogeniden — vorwiegend Bromiden — leicht zu den Alkylarsonsäuren gelangt<sup>1)</sup>, führt die Reaktion der 1.1-Alkyldihalogenide nur in ganz geringen Ausbeuten zu den gewünschten Alkan-1.1-diarsonsäuren. Dijodmethan setzt sich bei Zimmertemperatur in wäßrig-methanolischer Natriumarsenitlösung in 4 Monaten zu 30–35% um, während das 1.1-Dijodäthan in der gleichen Zeit nur zu 3–5% zur Äthan-1.1-diarsonsäure reagiert:



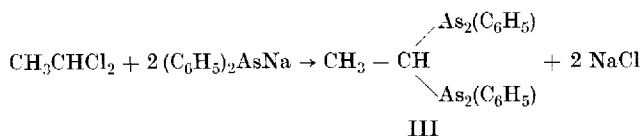
Bei höherer Temperatur werden die Dijodide lediglich verseift. Mit rund doppelter Ausbeute verlaufen die Reaktionen mit Dinatriumphenylarsonit

<sup>1)</sup> C. K. BANKS et al., J. Amer. chem. Soc. **69**, 928 (1947).

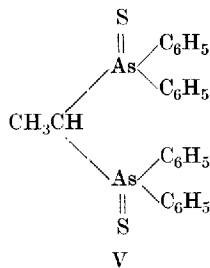
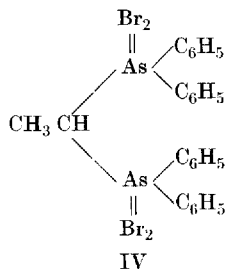
und 1.1-Dibromalkanen:



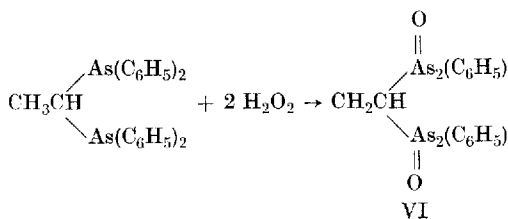
Dagegen erhält man aus 1.1-Dichloräthan und Natriumdiphenylarsenid<sup>2)</sup> in flüssigem Ammoniak das Äthan-1.1-bis(diphenylarsin) in 80%iger Ausbeute.



Dieses Diarsin liefert bei der Umsetzung mit Brom oder Schwefel das ditertiäre Arsindibromid bzw. Arsinsulfid



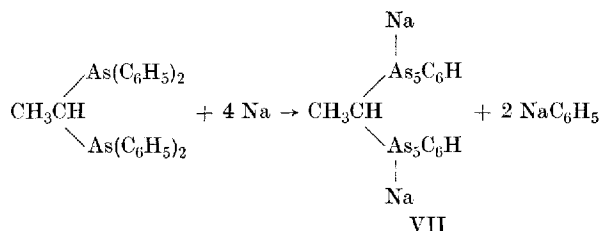
Das ditertiäre Arsinoxid erhält man durch Wechselwirkung mit Wasserstoffperoxid aus dem Arsin:



oder durch Hydrolyse des Arsindibromids mit wäßrigem Ammoniak.

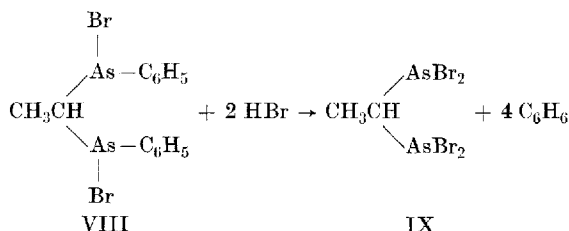
<sup>2)</sup> W. HEWERTSON u. H. R. WATSON, J. chem. Soc. [London] 1962, 1493.

Mittels Natrium kann in flüssigem Ammoniak von jedem As-Atom des Diarsins eine weitere Phenylgruppe abgespalten werden.

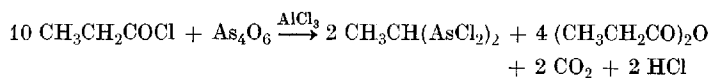


Eine Abspaltung der restlichen Phenylgruppen auf gleiche Weise ist nicht möglich. Ähnliche Erfahrung machten TZSCHACH und LANGE bei entsprechenden Verbindungen mit Kalium in Dioxan<sup>3)</sup>.

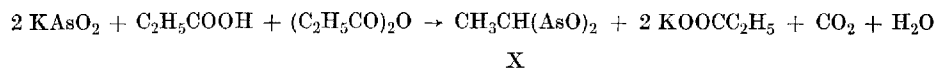
Oxydiert man jedoch das durch Hydrolyse des Natriumsalzes erhaltene Äthan-1.1-bis(phenylarsin) mittels Wasserstoffperoxid zur Äthan-1.1-bis-phenylarsinsäure VII. und führt diese Säure durch Reduktion mit  $\text{SO}_2$  in Bromwasserstoffsäure in das Äthan-1.1-bis(phenylbromarsin) über, so kann man durch Kochen in 48%iger Bromwasserstoffsäure die beiden Phenylgruppen entfernen und gelangt zum Äthan-1.1-bis-dibromarsin:



Methan bis-arsendichlorid,  $\text{CH}_2(\text{AsCl}_2)_2$ , wurde 1947 von Porr<sup>4)</sup> als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Acetylchlorid mit Arsentrioxid isoliert. Führt man diese Reaktion entsprechend mit Propionylchlorid durch, so erhält man das erwartete Äthan-1.1-bis-arsendichlorid in Ausbeuten, die um 12% liegen:



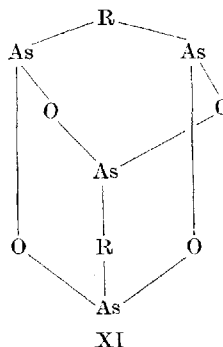
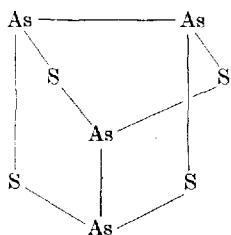
Decarboxyliert man jedoch Propionsäure in Gegenwart von Kaliummetaarsenit in Propionanhydrid als Lösungsmittel, so erhält man in guter Ausbeute das Äthan-1.1-bis-arsenoxid (Fp. 133 °C):



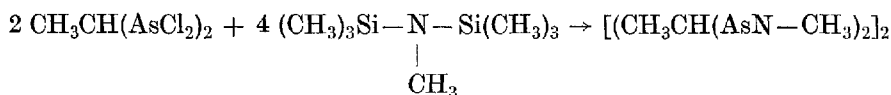
<sup>3)</sup> A. TZSCHACH u. W. LANGE, Chem. Ber. **95**, 1360 (1962).

<sup>4</sup>) F. POPP, Chem. Ber. 82, 152 (1949).

Das Äthan-1.1-bis-arsenoxid ist eine farblose, kristalline Substanz, die sich in Wasser und Methanol schwer löst, in den übrigen organischen Lösungsmitteln jedoch gut löslich ist. Verdünnte Natronlauge wirkt ebenfalls lösend, während verdünntes Ammoniak nur geringes Lösungsbestreben zeigt. Zur Reinigung kann das Oxid bei 125 °C im Vakuum von 0,4 Torr sublimiert werden. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen, daß das Äthan-1.1-bis-arsenoxid in dimerem Zustand vorliegt. Es liegt nahe, diesem Oxid eine Struktur zuzuschreiben, die man erhält, wenn die As-As-Bindung im Realgar durch eine As-C-As-Gruppierung ersetzt wird:

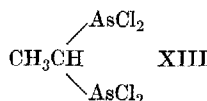
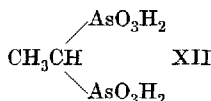


Das Äthan-1.1-bis-methylaminoarson, dargestellt durch Umsetzung des Äthan-bis-dichlorarsins mit Heptamethyldisilazan nach



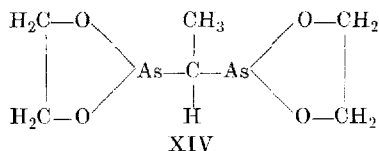
sollte — ebenso wie das Äthan-1.1-bis-arsensulfid — gleiche Struktur besitzen.

Behandelt man das Oxid mit 30%igem Wasserstoffperoxid in der Kälte, so erhält man in glatter Reaktion die Äthan-1.1-diarsonsäure vom Schmelzpunkt 135 °C.

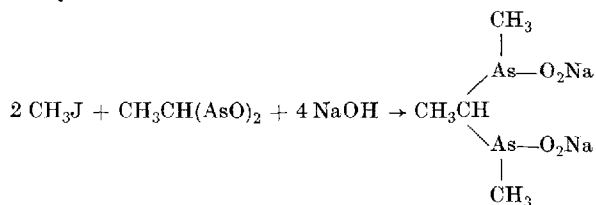


Mit konzentrierter Salzsäure oder Thionylchlorid läßt sich das Äthan-1.1-bis-arsenoxid in das Bis-dichlorarsin XIII, eine ölige, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 87 °C bei 0,4 Torr, überführen. Jodwasserstoffsäure ergibt das Jodid in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 54° (aus 1,2-Dichloräthan). Beim Erhitzen des Oxids mit Glykolkarbonat und katalytischen

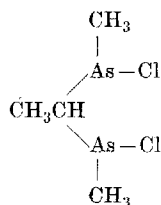
Mengen Natriumjodid auf 150 bis 160 °C entsteht das 1.1-Bis(dioxarsolanyl)-äthan:



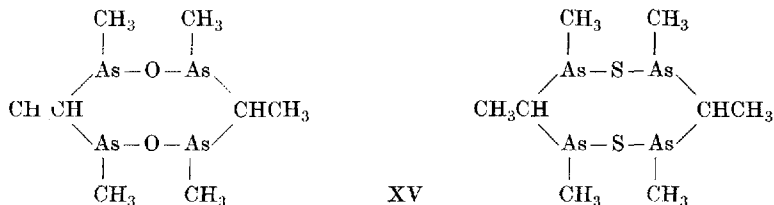
Methylierung des Äthan-1.1-bis-arsenoxids mit Methyljodid ergibt die Äthan-1.1-bis-methylarsinsäure:



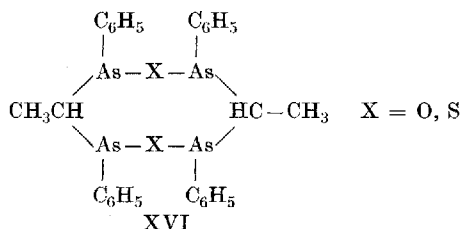
Durch Reduktion mit  $\text{SO}_2$  in Salzsäure wurde das Äthan-1.1-bis-methylchlorarsin erhalten:



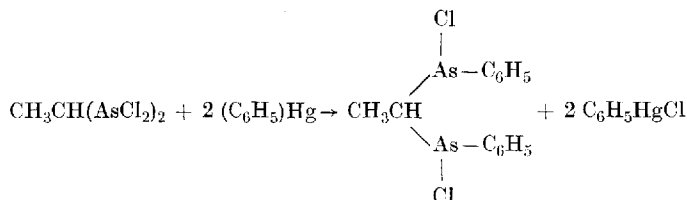
Durch Solvolyse mit Wasser oder Schwefelwasserstoff erhält man das entsprechende Oxid bzw. Sulfid:



Die analogen Solvolyseprodukte wurden von dem anfangs beschriebenen Äthan-1.1-bis-phenylbromarsin dargestellt und ihre Molgewichte bestimmt.



Eine Phenylierung des Äthan-1.1-bis-dichlorarsins erzielt man auf einfache Weise mit Diphenylquecksilber in Tetrahydrofuran. Eingesetzt im Molverhältnis 1:1 erhält man in der Hauptsache das Äthan-1.1-bis-(phenylchlorarsin) neben geringen Mengen anderer Phenylierungsprodukte.



Ein Molverhältnis 1:4 ergibt in 90%iger Ausbeute das 1.1-Bis(diphenylarsino)-äthan.

### Experimentelles

**Methandiarsonsäure I.** 20 g  $\text{As}_2\text{O}_6$  und 24 g NaOH werden in 200 ml Wasser gelöst und mit 27 g Dijodmethan in 200 ml Methanol in eine braune Flasche mit Schraubverschluß gefüllt und im Dunkeln vier Monate aufbewahrt. Es ist zweckmäßig, die Reaktionsmischung alle 2–3 Tage aufzuschütteln. Danach wird die Lösung im Wasserstrahlvakuum auf 100 ml eingengt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Vom ausgeschiedenen  $\text{As}_2\text{O}_6$  wird abfiltriert, mit konz. Salzsäure angesäuert und auf 20 ml eingengt. Beim Abkühlen kristallisiert die Methandiarsonsäure in farblosen Nadeln aus.

Fp. 165 °C im geschlossenen Röhrchen.

Die wirkliche Ausbeute der Umsetzung wird durch Auswiegen des in Wasser schwerlöslichen Methan-bis-arsenoxids bestimmt, das man durch Reduktion der Diarsonsäure mit  $\text{SO}_2$  erhält. Ausbeute an Oxid: 30–35%.

$\text{CH}_6\text{As}_2\text{O}_6$  (263,85): ber.: 4,54 C, 56,76 As %; gef.: 4,3 C, 56,0 As %

**Methan-bis-phenylarsinsäure II.** 18 g Dibrommethan, 33 g Phenylarsenoxid und 16 g NaOH werden in 80 ml Wasser 24 Std. bei 65 °C gehalten und später noch 2 Std. im Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert, vom ausgeschiedenen Phenylarsenoxid abfiltriert und die Lösung angesäuert, wobei die Methan-bis-phenylarsinsäure als weißes Pulver ausfällt. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man farblose Nadeln vom Fp. 181–182 °C. Ausbeute: 23 g.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{As}_2\text{O}_4$  (384,08): ber.: 40,71 C, 3,67 H, 38,89 As %; gef.: 40,2 C, 3,9 H 38,2 As %.

Bei der Darstellung der Äthan-1.1-bis-phenylarsinsäure wird in gleicher Weise vorgegangen. Fp. 162 °C. Ausbeute: 15%.

**Äthan-1.1-bis(diphenylarsin) III.** In 300 ml flüssigem Ammoniak, das über Natrium getrocknet worden war, werden 4,6 g Natrium gelöst. Nach 30 Minuten läßt man 30,6 g Triphenylarsin, gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, zufließen und tropft unter Rühren nach 1 Std. 10 g 1.1-Dichloräthan in 20 ml Tetrahydrofuran zu. Nach Verdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand mit 250 ml Wasser versetzt und einige Zeit kräftig gerührt. Man trennt die wäbrige Phase ab und gießt das Öl unter Rühren in 120 ml Methanol,

wobei das Diarsin ausfällt. Umkristallisieren aus Äthanol ergibt farblose Nadelchen. Fp. 102 °C. Ausbeute: 80–85%.

$C_{26}H_{24}As_2$  (486,31): ber.: 64,22 C, 4,97 H, 30,78 As %; gef.: 63,7 C, 5,04 H, 31,5 As %.

Molgewicht (ebullioskopisch in Benzol): 494.

Äthan-1.1-bis(diphenylarsindibromid) IV. 9,8 g Diarsin III werden in 25 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und unter Rühren 6,4 g Brom in ebenfalls 25 ml  $CH_2Cl_2$  zugetropft. Die Lösung wird anschließend auf 20–25 ml eingengt und unter Rühren mit 20 ml Benzol versetzt, um die Fällung zu vervollständigen. Danach wird unter Feuchtheitsausschluß abgesaugt und mit wenig Benzol gewaschen. Hellgelbes, kristallines Pulver. Fp. 128–129 °C.

$C_{26}H_{24}As_2Br_4$  (805,99): ber.: 18,62 As, 39,68 Br %; gef.: 19,2 As, 39,2 Br %.

Molgewicht in  $CH_2Cl_2$ : 783.

Äthan-1.1-bis(diphenylarsinoxid) VI. 20 g des Bromids werden in 60 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst, mit 40 ml Methanol versetzt, 25 ml verdünntes Ammoniak zugetropft und 3 Std. gerührt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Fp. 198 °C.

$C_{26}H_{24}As_2O_2$  (518,31): ber.: 28,88 C, 60,38 As %; gef.: 29,1 C, 59,6 As %.

Molgewicht in Benzol: 506.

Äthan-1.1-bis(diphenylarsinsulfid) V. 9,8 g Diarsin III und 1,3 g Schwefel werden in 50 ml Chlorbenzol 3 Std. auf 130 °C erhitzt, das Chlorbenzol anschließend im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand zweimal aus Benzol umkristallisiert. Fp. 164 °C. Ausbeute: 83%.

$C_{26}H_{24}As_2S_2$  (550,44): ber.: 27,20 As, 11,64 S %; gef.: 27,1 As, 11,5 S %.

Molgewicht in Benzol: 548.

Äthan-1.1-bis-phenylarsinsäure VII. In 300 ml flüssigem Ammoniak werden und 4,6 g Natrium gelöst und nach 30 Minuten 24 g Diarsin III in 25 ml Tetrahydrofuran zulaufen lassen. Danach wird das Ammoniak in ein anderes Gefäß überdestilliert. Der leicht gelb gefärbte Rückstand wird mit 50 ml Methanol versetzt und unter Rühren und Kühlen werden 150 ml 10%iges Wasserstoffperoxid zugetropft. Nach 2 Std. zieht man an der Wasserstrahlpumpe die organischen Lösungsmittel ab, gibt noch 150 ml Wasser zu, erhitzt zum Sieden und säuert mit verdünnter  $H_2SO_4$  an. Beim Abkühlen kristallisiert die Säure in langen, farblosen Nadeln. Fp. 162 °C. Ausbeute: 95%.

$C_{14}H_{16}As_2O_4$  (396,09): ber.: 42,48 C, 37,76 As %; gef.: 41,3 C, 38,4 As %.

Äthan-1.1-bis-phenylbromarsin VIII. 20 g der Asinsäure werden in 40 ml HBr gelöst und 2 Std. lang  $SO_2$  eingeleitet. Dabei scheidet sich das Bromid als gelbes Öl ab, das man abtrennt und im Vakuum destilliert. Kp.<sub>0,01</sub> 123–126 °C.

$C_{12}H_{14}As_2Br_2$  (491,93): ber.: 34,19 C, 2,78 H, 30,44 As, 32,44 Br %; gef.: 33,8 C, 2,9 H, 29,4 As, 32,6 Br %.

Äthan-1.1-bis(dibromarsin) IX. 4 g VIII werden in 50 ml 48%iger HBr 3 Std. unter Rückfluß im Ölbad (135–140 °C) erhitzt. Das Bromid setzt sich am Boden des Reaktionsgefäßes ab und wird abgetrennt und im Vakuum destilliert. Kp.<sub>0,01</sub> 150–152 °C.

$C_2H_4As_2Br_0$  (497,55): ber.: 4,85 C, 30,12 As, 64,34 Br %; gef.: 4,6 C, 30,3 As, 65,1 Br %.

Molgewicht in Benzol: 486.

**Äthan-1.1-bis-phenylarsenoxid XVI.** 16 g der Arsinsäure VII werden in 100 ml Methanol gelöst, einige Tropfen HJ zugesetzt und SO<sub>2</sub> eingeleitet. Nach 1 Std. werden unter Rühren 150 ml Wasser zugetropft, wobei das Oxid als weißes, kristallines Pulver ausfällt. Mit Wasser, das etwas Ammoniak enthält, wird nochmals gewaschen. Fp. 91 °C.

(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>As<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (696,18): ber.: 48,36 C, 43,00 As %; gef.: 47,9 C, 43,8 As %.

Molgewicht in Benzol: 682.

**Äthan-1.1-bis-phenylarsensulfid.** 17 g des Oxids XVI werden in 120 ml Äthanol gelöst, trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet und anschließend unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zum Sieden erhitzt und langsam abkühlen lassen. Farblose Blättchen vom Fp. 62 °C.

(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>As<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> (728,34). ber.: 38,28 As, 8,82 S %; gef.: 37,9 As, 8,9 S %.

**Äthan-1.1-diarsenoxid (X) und -sulfid.** 40 g As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, 28 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 50 ml Propionsäure und 180–200 ml Propionanhydrid werden unter Rühren auf 150–155 °C erhitzt. Schon bei 140 °C setzt langsam Reaktion ein, bei 155 °C jedoch läuft die Umsetzung am besten ab. Nach 2 Std., wenn die CO<sub>2</sub>-Entwicklung fast aufhört, läßt man auf 80 °C abkühlen, gießt vorsichtig 60 ml Wasser zu und erwärmt noch 20 Minuten auf 120 °C. Dann wird heiß über eine G-III-Fritte abgesaugt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer stark eingengt und anschließend unter Schütteln mit 250 ml Wasser versetzt, wobei das rohe Oxid in graubraunen Kristallen anfällt. Nach einiger Zeit saugt man den Kristallbrei ab und unterwirft die Substanz einer Sublimation bei 125 °C Ölbadtemperatur und 0,2–0,5 Torr. Fp. 132 °C. Ausbeute: 85–90%.

(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (418,74): ber.: 11,45 C, 1,92 H, 71,40 As%; gef.: 11,3 C, 2,4 H, 71,1 As %.

Molgewicht in Benzol: 398.

Aus der Lösung des Oxids in Äthanol fällt beim Einleiten von H<sub>2</sub>S unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre das Sulfid aus, welches zur Reinigung 2 Std. mit Aceton ausgekocht wird. Die Substanz ist in keinem der herkömmlichen organischen Lösungsmittel merklich löslich. Fp. 184 bis 185 °C.

**Äthan-1.1-bis(dichlorarsin) XIII.** Zur Darstellung des Chlorids suspendiert man 42 g des Oxids in 150 ml CCl<sub>4</sub> und tropft 35 ml SOCl<sub>2</sub> unter Kühlung zu. Das Lösungsmittel wird samt überschüssigem SOCl<sub>2</sub> abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Kp. 0,3 87–88 °C. Farblose Flüssigkeit, löslich in allen organischen Lösungsmitteln, wird von der Luft hydrolysiert.

**Propan-1.1-bis-arsenoxid.** 40 g As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, 28 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 65 ml Buttersäure und 180 ml Buttersäureanhydrid werden 2 1/2 Std. auf 165 °C erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise, wie beim Äthan-1.1-bis-arsenoxid beschrieben. Ausbeute: 65%.

Propan-1.1-bis-arsenoxid, Fp. 76 °C.

Propan-1.1-bis-arsensulfid, Fp. 138–142 °C (unter Sintern).

Propan-1.1-bis(dichlorarsin), Kp. 0,8 103–104 °C.

**Äthan-1.1-bis(methylaminoarsan) XI.** In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Destillationsbrücke läßt man zu einer Lösung von 16 g Äthan 1.1-bis-(dichlorarsin) in 25 ml Benzol bei 85 °C 19 g Heptamethyldisilazan in 25 ml Benzol zutropfen. Das entstehende Trimethylchlorsilan destilliert gemischt mit Benzol gleichzeitig aus der Reaktion heraus. Wenn alles Silazan zugegeben ist, wird noch 30 Minuten bei 90 °C gehalten, dann werden die Lösungsmittelreste im Vakuum entfernt. Destillation



des Rückstandes ergibt das Methylamid als farblose Flüssigkeit, die am Licht gelb wird und äußerst hydrolyseempfindlich ist.  $Kp_{0,2}$  132–134 °C. Ausbeute: 9,5 g.

$(C_4H_{10}As_2N_2)_2$  (475,92): ber.: 62,84 As, 11,78 N %; gef.: 61,7 As, 11,7 N %

Molgewicht in Benzol: 458.

Äthan-1.1-diarsonsäure XII. 10,5 g Äthan-1.1-bis(arsenoxid) werden in 25 ml Wasser aufgeschlämmt und unter weiterem Rühren 40 ml 10%iges  $H_2O_2$  zutropft. Anschließend erwärmt man 30 Minuten auf dem Wasserbad. Im Vakuum wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Dichloräthan (4:1) umkristallisiert. Die Säure ist gut löslich in Wasser, Methanol und heißem Äthanol, aus welchem sie jedoch nicht mehr auskristallisiert. Fp. 134–135 °C.

1.1-Bis(dioxarsolanyl)äthan XIV. In einem 50 ml Kölbchen schmilzt man 21 g Oxid X, 17,6 g Glykolphosphat und 0,3 g Natriumjodid bei rund 120 °C. Die Schmelze wird kräftig durchgeschüttelt und kurz auf 170 °C erhitzt. Man hält dann zur Beendigung der Umsetzung 30 Minuten bei 160 °C. Das farblose, schwach hydrolyseempfindliche Öl wird anschließend destilliert.  $Kp_{0,1}$  106–109 °C.

$C_6H_{12}As_2O_4$  (297,97). ber.: 24,22 C, 50,25 As %; gef.: 24,2 C, 51,0 As %.

Molgewicht in Benzol: 289.

Methylierung des Äthan-1.1-diarsenoxids. Die Lösung von 21 g Oxid X und 16 g NaOH in 200 ml Wasser vereinigt man mit der Lösung von 28 g Methyljodid in 200 ml Methanol und bewahrt diese Lösung 4 Tage im Dunkeln auf. Im Vakuum wird dann die Lösung auf die Hälfte eingeeengt, mit  $SO_2$  gesättigt und unter weiterem  $SO_2$  Einleiten mit 500 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das sich abscheidende rotbraune Öl wird abgetrennt und vorsichtig in eine Lösung von 32 g NaOH in Methanol gegossen. Vom teilweise ausgefallenen Natriumbromid wird abgesaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und erneut von noch vorhandenem Natriumbromid abgefrittet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand – das Äthan-1.1-bis-methylarsenoxid XV rektifiziert.  $Kp_{0,2}$  117–120 °C.

$(C_4H_{10}As_2O)_2$  (467,72): ber.: 21,48 C, 4,52 H, 66,84 As %; gef.: 21,2 C, 4,8 H 65,4 As %

Molgewicht in Benzol: 474.

Phenylierung von  $CH_3CH(AsCl_2)_2$ . 32 g Chlorid gelöst in 250 ml Chloroform werden unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 34 g Diphenylquecksilber in 250 ml Chloroform versetzt. Nach der Zugabe einiger Tropfen Lösung beginnt die Abscheidung von  $C_6H_5HgCl$  unter leichter Erwärmung. Nach Vereinigung der beiden Lösungen wird das Gemisch auf ungefähr 200 ml eingeeengt und das Phenylquecksilberchlorid abgesaugt. Das restliche Chloroform wird nun vollständig entfernt, im Hochvakuum das überschüssige Äthan-1.1-bis(dichlorarsin) abdestilliert und der ölige Rückstand in 150 ml Methanol aufgenommen und mit konzentriertem Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach dem Filtrieren wird erneut auf 50 ml eingeeengt und tropfenweise mit 150 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene weiße Pulver ist mit dem Äthan-1.1-bis(phenylarsenoxid) XVI identisch. Fp. 91 °C.

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1968.