

Über metallorganische Derivate des Acetylens. III

Von HELMUT HARTMANN und GERHARD NOWAK

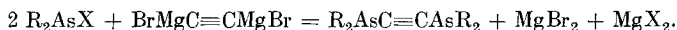
Inhaltsübersicht

Es wird über weitere Verbindungen des Typs $R_n\text{MeC}\equiv\text{CMeR}_n$, in denen $\text{Me}=\text{As}$ ist, berichtet.

Die Darstellungsmethoden, physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden beschrieben. In der Naphthyl-arsen-acetylen-verbindung kann an die beiden Arsen-Atome Sauerstoff angelagert werden. Die Cyclohexyl- und die Äthyl-arsen-acetylen-verbindung sind durch Anlagerung von 1 Mol CH_3J zur Oniumsalzbildung an einem As-Atom befähigt.

Im Rahmen der Arbeiten über Organometallacetylide, die im hiesigen Institut durchgeführt wurden¹⁻⁴), konnten weitere Verbindungen des Arsens mit der allgemeinen Formel $R_2\text{AsC}\equiv\text{CAsR}_2$ hergestellt werden.

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Dialkyl- bzw. Diarylarsenmonohalogeniden mit GRIGNARD-Verbindungen des Acetylens nach:



Die aromatischen Verbindungen konnten auch durch Umsetzung von Diarylarsenmonohalogeniden mit Mononatriumacetylid in flüssigem Ammoniak erhalten werden:



Eine Übersicht über die neu dargestellten Verbindungen gibt Tab. 1.

I. Physikalische Eigenschaften und Analysen

a) Schmelz- bzw. Siedepunkte vgl. Tab. 1.

b) Löslichkeit: Die Verbindungen zeigen ein gleichartiges Löslichkeitsverhalten. Sie sind gut löslich in Benzol, Chloroform, Aceton

¹) C. BEERMANN u. H. HARTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 20 (1954).

²) H. HARTMANN, C. BEERMANN u. H. CZEMPIK, Angew. Chem. **67**, 233 (1955).

³) H. HARTMANN u. K. H. BIRR, Angew. Chem. **68**, 247 (1956).

⁴) H. HARTMANN u. G. KÜHL, Angew. Chem. **68**, 619 (1956).

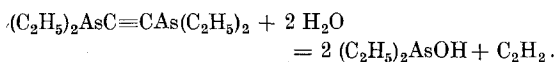
und Äther. Schwer löslich sind sie in Alkohol und Petroläther. Nur das Bis-(di- α -naphthylarsen)-acetylen weicht hiervon etwas ab. Es ist nur in siedendem Benzol, Chloroform und Xylol gut löslich. Hieraus kann es gut umkristallisiert werden. Die übrigen Verbindungen werden zur Reinigung in Chloroform gelöst und durch vorsichtige Zugabe von Methanol wieder ausgefällt.

c) Molekulargewichtsbestimmung: Das Molekulargewicht des Bis-(diphenylarsen)-acetylen wurde nach der RASTschen Campher-Methode bestimmt: ber. 482; gef. 510, 446.

d) Die Analysenergebnisse zeigt Tab. 1.

II. Chemisches Verhalten

a) Hydrolyse: Das Bis-(diäthylarsen)-acetylen wird bereits in der Kälte durch H_2O langsam gespalten:



Beim Bis-(dicyclohexylarsen)-acetylen und beim Bis-(diphenylarsen)-acetylen tritt diese Spaltung erst durch Einwirkung von Alkali ein, und zwar bei der Cyclohexylverbindung leichter als bei der Phenylverbindung. Das Bis-(di- α -naphthylarsen)-acetylen kann nur durch Kochen mit einer $AgNO_3$ -Lösung teilweise gespalten werden.

b) Oxydation: Das Bis-(diäthylarsen)-acetylen ist gegen Luftsauerstoff empfindlich. Die anderen Verbindungen verändern sich an der Luft nicht.

Von der Naphthylverbindung konnte durch Oxydation mit Benzoeperoxysäure in Aceton ein Dioxyd hergestellt werden:

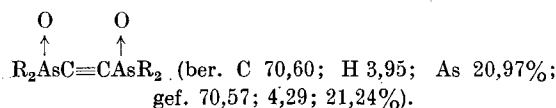


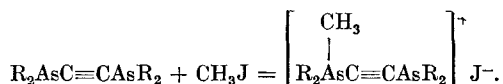
Tabelle 1
Übersicht über die neu dargestellten Verbindungen

	Ausbeute in %	Aussehen	Schmelz- bzw. Siedetemp.	Analyse					
				% C ber.	gef.	% H ber.	gef.	% As ber.	gef.
$(C_2H_5)_2AsC \equiv CAs(C_2H_5)_2$	72	farblose Flüssigkeit	Kp/8mm: 139° C	41,40	41,57	6,95	6,98	51,65	51,84
$(C_6H_{11})_2AsC \equiv CAs(C_6H_{11})_2$	70	weiße, rhomb. Kristalle	Fp: 72° C	61,66	61,65	8,76	8,84	29,58	29,92
$(C_6H_5)_2AsC \equiv CAs(C_6H_5)_2$	74	weiße Nadeln	Fp: 105° C	64,75	64,80	4,18	4,18	31,07	31,20
$(C_{10}H_7)_2AsC \equiv CAs(C_{10}H_7)_2$	61	weiße Nadelbüschel	Fp: 232° C	73,92	73,92	4,14	4,10	21,95	22,23

Diese Verbindung ist in Äther unlöslich, leicht löslich in Chloroform und wenig löslich in Aceton, Benzol und Alkohol. Im Gegensatz zur Ausgangssubstanz kann in ihr die Acetylengruppe bereits durch Hydrolyse mit Alkali nachgewiesen werden. (Fp: 218,5° C; Zers.).

Bei den anderen Verbindungen ergaben die Oxydationsversuche entweder keine Reaktion oder eine Spaltung der Me—C≡-Bindung.

c) Salzbildung: Die Äthyl- und die Cyclohexylverbindung vermögen in ätherischer Lösung bereits in der Kälte ein Mol Methyljodid anzulagern nach:



Bei den übrigen Verbindungen trat diese Reaktion selbst nach längerem Kochen nicht ein.

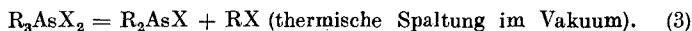
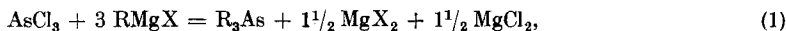
Diese Salze sind in Äther unlöslich. In H₂O sind sie unter gleichzeitiger Acetylenabspaltung sehr leicht löslich.

Das Salz der Äthylverbindung (Fp.: 68° C) zerfließt an der Luft in kürzester Zeit und zersetzt sich bei Zimmertemperatur nach wenigen Tagen. (Fp. Methylsalz der Cyclohexylverbindung 133° C.)

III. Experimenteller Teil

1. (C₁₀H₇)₂AsCl konnte direkt durch eine GRIGNARD-Reaktion aus 300 g α-Bromnaphthalin, 35,4 g Mg und 264 g AsCl₃ in Äther mit 50proz. Ausbeute hergestellt werden⁵⁾.

2. (C₂H₅)₂AsX, (C₆H₁₁)₂AsX, (C₆H₅)₂AsX: Bei der Herstellung dieser Halogenide durch eine GRIGNARD-Reaktion bildet sich ein schwer zu trennendes Gemisch von R₃As, R₂AsX und RAsX₂. Deshalb wurde hier ein anderer Weg eingeschlagen, der bereits von mehreren Autoren für aromatische und gemischte Verbindungen des Types R₂AsX und RR'AsX begangen worden ist⁶⁻¹²⁾. Es wurde hier auf das (C₂H₅)₂AsBr ausgedehnt und läßt sich durch die folgenden allgemeinen Gleichungen darstellen:



Die Halogenierung (Gl. 2) wird in wasserfreiem CCl₄ mit den berechneten Mengen Halogen durchgeführt.

⁵⁾ K. MATSUMIYA, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. **4**, 217 (1920).

⁶⁾ W. STEINKOPF u. H. DUDEK, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1911 (1928).

⁷⁾ W. STEINKOPF u. J. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 844 (1921).

⁸⁾ P. PFEIFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4621 (1904).

⁹⁾ H. LANDOLT, J. prakt. Chem. **63**, 283 (1854).

¹⁰⁾ W. LA COSTE u. A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 1878 (1887).

¹¹⁾ W. STEINKOPF u. W. SCHWENN, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2802 (1921).

¹²⁾ W. STEINKOPF u. W. MIEG, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1017 (1920).

Die thermischen Zersetzungen finden unter folgenden Bedingungen statt:

Verbindung	Temp. d. Ölbadess °C	Druck mm	Ausbeute %
$(C_2H_5)_3AsBr_2$	100	40	92
$(C_6H_{11})_3AsCl_2$	210	86	59
$(C_6H_5)_3AsCl_2$	230	60	36

Diese Darstellungsmethode dürfte für alle aliphatischen Verbindungen des Typs R_2AsX sowie für gemischte Verbindungen des Typs $RR'AsX$ (R' kann auch ein Arylrest sein) anwendbar sein. Mit dem Größerwerden des aromatischen Restes nimmt die Brauchbarkeit der Methode ab.

3. $R_2AsC \equiv CAsR_2$: Zur Umsetzung mit $BrMgC \equiv CMgBr$ wurde das Monohalogenid in $CHCl_3$ gelöst und unter ständigem Rühren die berechnete Menge der GRIGNARD-Verbindung (Molverhältnis 2:1) zusetropft. Die Lösung erwärmte sich hierbei nur sehr wenig, so daß eine einfache Wasserkühlung ausreichend war. Die überschüssige GRIGNARD-Verbindung wurde unter Eis/Kochsalz-Kühlung mit verdünnter HCl zersetzt. Nach der Schichtentrennung wurde die Ätherphase mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abgezogen und der Rückstand durch Umfällung aus einem $CHCl_3$ -Alkohol-Gemisch gereinigt.

Die Reinigung der Äthylverbindung erfolgte durch zweimalige Destillation im Vakuum. Hierbei wurde nachgereinigter Stickstoff als Schutzgas verwendet.

Zur Umsetzung mit $NaC \equiv CH$ in flüssigem NH_3 wurden etwa 40 g des Monohalogenides in etwa 500 ml flüssigem NH_3 gelöst. Das $NaC \equiv CH$ wurde in dreifach molarem Überschuß portionsweise zugegeben. Während des Verdampfens des NH_3 wurde häufig umgeschüttelt. Der Rückstand wurde dann mit Benzol aufgenommen, durch Asbest filtriert und schließlich das Benzol abgedampft. Die Reinigung erfolgte ebenfalls nach der oben bereits angeführten Methode.

Braunschweig, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1956.