

Trimethylsilylverbindungen der Vb-Elemente. I

Synthese und Eigenschaften von Trimethylsilylarsanen

Von G. BECKER, G. GUTEKUNST und H. J. WESSELY

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstage gewidmet

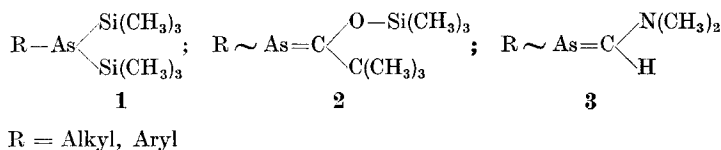
Inhaltsübersicht. Aus Natrium-Kalium-Legierung und pulverisiertem Arsen in Dimethoxyäthan dargestelltes „ $\text{Na}_3\text{As}/\text{K}_3\text{As}$ “ setzt sich mit Trimethylchlorsilan in 80 bis 90%iger Ausbeute zu Tris(trimethylsilyl)arsan **4** um. **4** reagiert mit Methyllithium in THF oder Dimethoxyäthan zu Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid **5**, das mit zwei Molekülen THF — **5a** — oder einem Molekül Dimethoxyäthan — **5b** — pro Formeleinheit kristallisiert. Das Dimethoxyäthan-Addukt ist dimer in Benzol. Die Umsetzung von **5** mit primären und sekundären Alkylhalogeniden führt zu Methyl- **1a**, Äthyl- **1b**, iso-Propyl- **1c**, Benzyl- **1d**, Diphenylmethylbis(trimethylsilyl)arsan **1e** und Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]methan **1f**. Infolge einer β -Eliminierung entsteht mit tert. Butylchlorid Bis(trimethylsilyl)arsan; über einen Alkalimetall-Halogen-Austausch bildet sich mit Chlordiphenylmethan hauptsächlich, mit Dibromäthan ausschließlich Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan **6**. Das aus **5** und Dichlorodimethylsilan dargestellte Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]dimethylsilan **7** lagert sich beim mehrtägigen Erhitzen auf 240°C in **4** und Dodekamethyl-hexasila-tetraarsa-adamantan **8** um. Die aus **5** nicht zugänglichen Verbindungen tert. Butyl- **1g** und Phenylbis(trimethylsilyl)arsan **1h** werden aus den primären Arsanen über die Dilithiumderivate synthetisiert.

Trimethylsilyl Derivatives of Vb-Elements. I. Syntheses and Properties of Trimethylsilylarsanes

Abstract. Chlorotrimethylsilane and “ $\text{Na}_3\text{As}/\text{K}_3\text{As}$ ” prepared from a sodium potassium alloy and arsenic powder in dimethoxyethane form tris(trimethylsilyl)arsane **4** in 80 to 90% yield. **4** reacts with methyllithium in THF or dimethoxyethane to lithiumbis(trimethylsilyl)arsenide **5**, which crystallizes with two molecules THF — **5a** — or one molecule dimethoxyethane — **5b** — per formula unit. The latter adduct is dimeric in benzene. In the reaction of **5** with primary and secondary alkyl halides methyl- **1a**, ethyl- **1b**, isopropyl- **1c**, benzyl- **1d**, diphenylmethylbis(trimethylsilyl)arsane **1e** and bis[bis(trimethylsilyl)arsano]methane **1f** are formed. With tert. butyl chloride a β -elimination results in the formation of bis(trimethylsilyl)arsane; in the reaction with chlorodiphenylmethane and dibromoethane an alkali metal-halogen-exchange takes place yielding tetrakis(trimethylsilyl)diarsane **6**. On heating bis[bis(trimethylsilyl)arsano]dimethylsilane **7**, synthesized from **5** and dichlorodimethylsilane, to 240°C for several days it decomposes to **4** and dodekamethyl-hexasila-tetraarsa-adamantane **8**. Tert. butyl- **1g** and phenylbis(trimethylsilyl)arsane **1h** which cannot be obtained from **5** are prepared from primary arsanes via the corresponding dilithium derivatives.

Alkyl- und Arylbis(trimethylsilyl)arsane **1** sind wertvolle Ausgangsverbindungen bei der Synthese von Alkylidenarsanen. Sie reagieren mit Carbonsäurechloriden unter Substitution einer Trimethylsilylgruppe zu den thermisch insta-

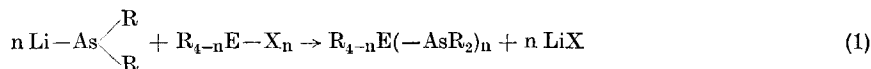
bilen Alkyl- und Arylacyltrimethylsilylarsanen; diese lagern sich bei Temperaturerhöhung in die Alkyl- und Aryl-1-(trimethylsiloxy)alkyridenarsane **2** um [1]. Mit Carbonsäureamiden werden unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan direkt die Dimethylaminomethylidenarsane **3** gebildet [2].



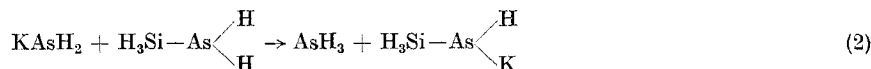
Unsere Untersuchungen zur thermischen Stabilität von **2** und **3** erfordern einen leichten Zugang zu Bis(trimethylsilyl)arsanen **1** mit unterschiedlichen Substituenten R am Arsenatom. Bisher wurden nur wenige Verbindungen (R = CH₃ [3, 4], CF₃ [5], C₆H₅ [4], (CH₃)₃Si [6–8] und H [9]) publiziert. Die zu ihrer Synthese ausgearbeiteten und im folgenden kurz charakterisierten Methoden sind für unsere Zwecke nur zum Teil geeignet, da zum einen in verdünnten Lösungen nur geringe Substanzmengen dargestellt wurden und zum anderen verschiedene Arsane nur verunreinigt und mit geringer Ausbeute anfielen. Für die verwandten Germyl-, Stannyl- und Plumbylverbindungen gelten entsprechende Überlegungen.

Literaturübersicht

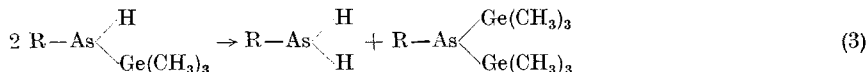
Dialkyl- und Diarylalkalimetallarsenide reagieren mit den IVb-Organoelementverbindungen R_{4-n}EX_n zu den entsprechenden Arsanen [10]. Sowohl Lithium- [11, 12] (1) als auch Natriumarsenide [13] wurden umgesetzt. Ist noch Wasserstoff an das Arsenatom gebunden, treten Alkalimetall-Wasser-



stoff-Austauschreaktionen, wie sie in (2) für Silylarsan formuliert werden, in den Vordergrund [3, 4, 6, 14]. GLIDEWELL und SHELDRIK [15] konnten bei der Umsetzung von Kaliumdihydrogen-

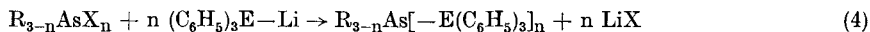


arsenid und Bromsilan nachweisen, daß das intermediär gebildete Silylarsan mit der Ausgangsverbindung zu einem Alkalimetallsilylarsenid reagiert. Man isoliert schließlich Verbindungen mit mehr als einer Silylgruppe im Molekül. Auf diesem Weg wurden erstmals Di- [15] und Trisilylarsan [14] sowie Tris(trimethylsilyl)- [6], Methyl- [3] und Phenylbis(trimethylsilyl)arsan [4] synthetisiert; ABEL und Mitarb. [3] gelang die Darstellung eines cyclischen Silylarsans der Zusammensetzung [(CH₃)₂Si-AsCH₃]₃. Da die thermisch instabilen Alkyl- und Aryltrimethylgermylarsane [4, 5] nach (3) dismutieren [16], muß man annehmen, daß sich die Bis(trimethylsilyl)verbindungen auch nach



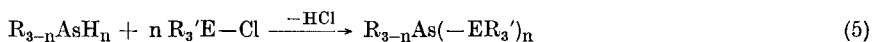
einer zu (3) analogen Reaktion gebildet haben können. Alkalimetall-Wasserstoff-Austauschreaktionen lassen sich vermeiden, wenn man Tetraarsanoaluminat mit Halogensilanen oder -germanen [4, 16] umsetzt.

Die Synthese von Bis(trimethylsilyl)arsanen **1** aus Alkyl- und Aryldilithiumarseniden wurde unseres Wissens bisher nicht untersucht. Am Silicium- oder Zinnatom phenylierte Arsane bilden sich bei der Umsetzung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe mit Triphenylsilyl- [17] und Tri-



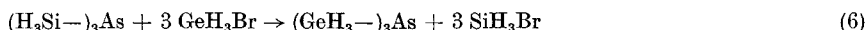
X = Halogen; E = Si, Sn

phenylstannylithium [13b] (4). Alkyl- und Arylarsane sowie die entsprechenden Phosphane reagieren in Gegenwart von Basen mit Trialkyl- oder Triarylhalogenstannanen und -plumbanen unter Halogenwasserstoffabspaltung [10, 18, 19] (5). Über analoge Umsetzungen mit Halogensilanen und -germanen wurde noch nicht berichtet.

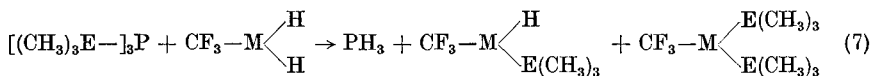


E = Sn, Pb

Molekulare Halogenverbindungen substituieren bei den hier beschriebenen Arsanen die IVb-Element-Gruppierung. Es gelingt der Austausch der Silyl- gegen die ähnliche Germyl- [20, 21; s. auch 16 c] (6) sowie der Trimethylstannyl- gegen die Trifluorsilylgruppe [22]. Ebenso führen Substitutions-



reaktionen mit aciden Verbindungen zu Bis(trimethylsilyl)arsanen. BÜRGER und GOETZE setzten Tris(trimethylsilyl)arsan mit Wasser in Tetrahydrofuran zu Bis(trimethylsilyl)- und Trimethylsilylarsan [9] um; GROBE und Mitarb. erhielten Trifluormethylbis(trimethylsilyl)arsan [5a] aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und Trifluormethylarsan (7).



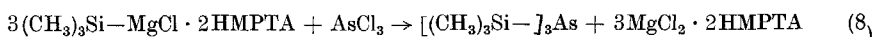
E = Sn, Ge, Si; M = P, As

Auch die Spaltung der As-As-Bindung durch Disilane und Hydrogenstannane wurde zur Synthese von Silyl- [23] und Stannylarsanen [5c] herangezogen.

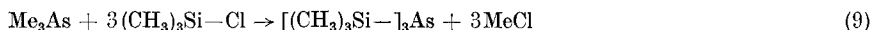
Alkylbis(trimethylsilyl)phosphane werden meist aus primären Phosphanen über die Zwischenstufe der Dilithiumverbindungen synthetisiert [24a]. Sie bilden sich aber auch in der Reaktion von Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid mit Halogenalkanen [24a, b]. Da viele primäre Arsane nur schwer zugänglich sind [10c], käme einer Synthese der Alkylbis(trimethylsilyl)arsane **1** aus Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid **5** und damit aus Tris(trimethylsilyl)arsan **4** besondere Bedeutung zu.

Tris(trimethylsilyl)arsan **4** und Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid **5**

Tris(trimethylsilyl)arsan **4** ist sowohl aus Trimethylsilylmagnesiumverbindungen und Arsen trichlorid [8] nach (8) als auch aus Alkalimetallarseniden und Trimethylhalogensilan [7] nach (9) zugänglich. Beim Nacharbeiten des erstge-



nannten Verfahrens bereitete die vollständige Abtrennung des Lösungsmittels Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) Schwierigkeiten; die von den Autoren angegebenen Ausbeuten wurden nicht erreicht. Mit Ausnahme der bereits oben



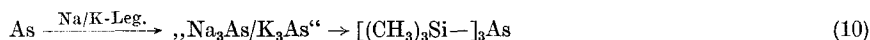
4

Me: Alkalimetall

erwähnten, präparativ unergiebigem Synthese von 4 aus Kaliumdihydrogenarsenid und Trimethylfluorsilan [6] geht man beim zweiten Verfahren von Trialkalimetallarseniden und Trimethylchlorsilan aus. Da die nach den Methoden der Festkörperchemie [25] bei hohen Temperaturen dargestellten Arsenide in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und damit für metallorganische Synthesen nicht geeignet sind, wurden andere Wege ausgearbeitet:

MÄRKL und LIEB [7] stellten Trinatriumarsenid in flüssigem Ammoniak aus den Elementen dar; die anschließende Umsetzung nach (9) lieferte 4 mit nur 26%iger Ausbeute. Auch die entsprechenden Germyl- und Stannylarsane oder -phosphane konnten aus den Trinatrium- oder Trikaliumverbindungen erhalten werden [16c, 26]. Allerdings besteht bei der Synthese von Alkalimetallarseniden in flüssigem Ammoniak die Gefahr einer Verunreinigung durch Alkalimetallamide, da besonders in Gegenwart von eingeschleppten Schwermetallspuren das Alkalimetall mit dem Lösungsmittel reagiert. Die später gebildeten Silylamine können nach eigenen Beobachtungen nur schwierig abgetrennt werden. Nach BÜRGER und GOETZE [9] setzt sich das aus Lithium und Arsen in flüssigem Ammoniak synthetisierte Trilithiumarsenid mit Trimethylchlorsilan nicht um; das für die Darstellung von 4 benötigte Arsenid stellten die Autoren aus Arsan und n-Butyllithium her.

Nach unseren Untersuchungen reagiert ein aus Natrium-Kalium-Legierung und weißem Phosphor in Dimethoxyäthan dargestelltes Phosphid der ungefähren Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$ mit Trimethylchlorsilan zum Tris(trimethylsilyl)phosphan [27]. Auch 4 ist auf diesem Weg (10) zugänglich. Graues Arsen in Stücken wird in einer Kugelmühle möglichst unter Argonatmosphäre pulverisiert und

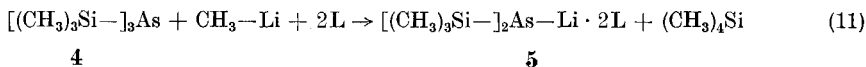


4

bis zur Reaktion unter Argon aufbewahrt. Dann setzt man eine Suspension mit einem 10%igem Überschuß an Legierung um und erwärmt zum vollständigen Umsatz mehrere Tage unter Rückfluß. Nach Zugabe von Trimethylchlorsilan und Aufarbeitung erhält man 4 in 80 bis 90%iger Ausbeute.

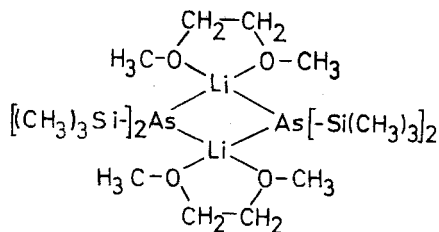
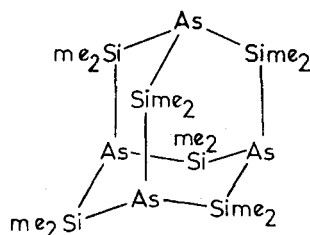
Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid wurde erstmals von FRITZ und Mitarb. [24c] aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und n-Butyllithium dargestellt; entsprechende Untersuchungen an Silyl- und Germylarsanen sind schon länger bekannt. So reagieren Trisilyl- [28], Tris(trimethylsilyl)- [4a] und Tris(trimethylgermyl)arsan [12] sowie Methylbis(trimethylsilyl)arsan [4a] oder Methyl- und Phenylbis(trimethylgermyl)arsan [4b] mit Methylithium unter Substitution einer Silyl- oder Germylgruppe zu den entsprechenden Monolithiumverbindungen (vgl. (11)). Sie wurden allerdings nie isoliert, sondern stets in Lösung weiter umgesetzt. Auf diesem Weg synthetisierten ANDERSON und DRAKE [12] Methylbis(trimethylgermyl)arsan aus Lithiumbis(trimethylgermyl)arsenid und Methyljodid.

Auch wir stellten Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid **5** aus Tris(trimethylsilyl)-arsan **4** und einer ätherischen Methyllithiumlösung in Tetrahydrofuran dar (11). Eine Reaktion mit dem basischeren *n*-Butyllithium ist nicht zu empfehlen, da



wegen konkurrierender Ätherspaltung **5a** verunreinigt anfällt. Zweckmäßigerweise arbeitet man mit einem geringen Überschuß an **4**, das im Gegensatz zum Methyllithium beim Umkristallisieren wieder abgetrennt wird. Während der Reaktion nimmt die Lösung vorübergehend eine dunkelrote Farbe an; sie erreicht ihre stärkste Intensität nach Zugabe etwa eines Drittels der erforderlichen Methyllithiummenge. Dann tritt wieder Aufhellung ein, so daß nach beendeter Umsetzung die Lösung nur noch schwach gelb ist. Alle bei +20°C flüchtigen Komponenten werden im Vakuum abdestilliert, der feste Rückstand wird aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Tetrahydrofuran im Verhältnis 20:1 umkristallisiert. Wie die Integration der ¹H-NMR-Spektren von **5a** in Benzol zeigt, enthält die Verbindung zwei Moleküle Tetrahydrofuran pro Formeleinheit. Diese sind jedoch nur locker an das Lithiumatom gebunden, denn beim längeren Evakuieren beginnen die Kristalle zu verwittern, und der Gehalt sinkt unter das angegebene Verhältnis.

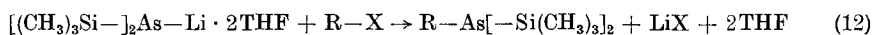
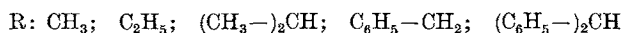
Synthetisiert man **5** in Dimethoxyäthan, erhält man ein 1:1-Addukt (11). Auf Grund des Chelateffektes ist Dimethoxyäthan sowohl im Festkörper als auch in Lösung wesentlich fester als Tetrahydrofuran gebunden. Beim kurzzeitigen Evakuieren wird lediglich der an der Kristalloberfläche haftende Äther entfernt. Das kryoskopisch im Benzol bestimmte Molekulargewicht weist auf das Vorliegen eines dimeren Moleküls in Lösung hin. Der hieraus abgeleitete Strukturvorschlag **5b** muß durch eine Röntgenstrukturanalyse überprüft werden.

**5b****8** me = CH₃

Umsetzung von **5a** mit Halogenalkanen

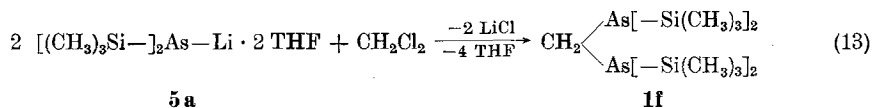
Alle Untersuchungen zur Reaktivität von **5** gegenüber Halogenalkanen wurden mit dem besser kristallisierenden THF-Addukt **5a** in *n*-Pentan oder Cyclopentan durchgeführt. Neben einer Substitution des Lithiumatoms beobachtet man β -Eliminierungs- und Metall-Halogen-Austauschreaktionen.

Substitution des Lithiumatoms. Die Umsetzung mit Methyl-, Isopropyl- und Benzylchlorid sowie Äthylbromid führt in fast quantitativer Ausbeute zu den Alkylbis(trimethylsilyl)arsanen **1** (12). Beim Isopropylchlorid weisen die

**5 a****1****a****b****c****d****e**

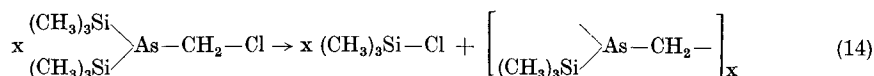
zur Kontrolle aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren erst nach 10 Tagen bei 20°C auf einen vollständigen Umsatz hin; die Reaktionen mit den übrigen Alkylhalogeniden sind bereits nach wenigen Minuten bei -10°C bzw. $+20^\circ\text{C}$ beendet. Die 60 MHz- ^1H -NMR-Spektren von **1 b** und **1 c** zeigen für den Äthyl- bzw. Isopropylteil Aufspaltungen höherer Ordnung vom Typ A_2B_3 [29] und AB_6 [30]; die im exp. Teil angegebenen chem. Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^3\text{J}_{\text{H}\dots\text{H}}$ wurden 300 MHz-Spektren direkt entnommen. Arylhalogenide reagieren nicht in der gewünschten Weise. Brombenzol setzt sich erst in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei 70°C mit **5 a** zu Triphenyl- und Tris(trimethylsilyl)arsan um.

Bei der Umsetzung von **5 a** mit Methylenchlorid (13) wird in Abhängigkeit

**5 a****1 f**

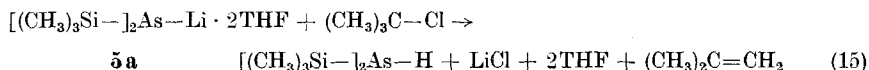
von den Reaktionsbedingungen in unterschiedlicher Menge das Nebenprodukt Tris(trimethylsilyl)arsan **4** gebildet. Versetzt man eine Suspension von **5 a** in Cyclopentan bei -50°C mit der stöchiometrischen Menge Methylenchlorid und erwärmt den Ansatz langsam auf $+20^\circ\text{C}$, fällt nach der Aufarbeitung ein Gemisch von **1 f** und **4** im Molverhältnis 3:2 an. Wird aber ein geringer Unterschub an Methylenchlorid in Cyclopentan vorgelegt und bei 0°C die Lösung von **5 a** zuge tropft, steigt das Molverhältnis auf 7:1, und die Ausbeute an **1 f** beträgt 84%. Beide Verbindungen können nun durch fraktionierte Vakuumdestillation getrennt werden.

4 entsteht also bevorzugt bei tiefen Temperaturen und einem Unterschub an gelöstem Arsenid. Wir nehmen deshalb an, daß eine Nebenreaktion des Monosubstitutionsproduktes (Chlormethyl)bis(trimethylsilyl)arsan für die Bildung von **4** verantwortlich ist. Vermutlich ist die C—Cl Bindung der Chlormethylgruppe durch den benachbarten Bis(trimethylsilyl)arsanorest so aktiviert, daß sie nicht nur mit **5** zu **1 f** weiterreagieren, sondern auch im Gegensatz zur C—Cl-Bindung in einfachen Halogenalkanen die Silicium—Arsen-Bindung spalten kann (14). Das



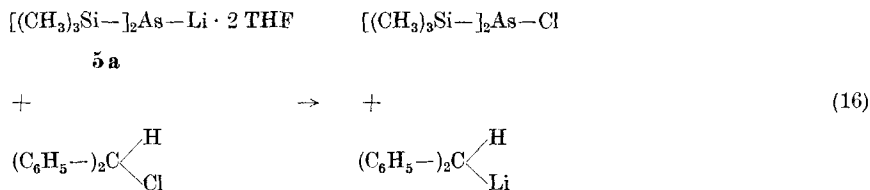
gebildete Trimethylchlorarsilan reagiert mit **5 a** zum Tris(trimethylsilyl)arsan **4**. Wie bei der analogen Umsetzung von Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid und Methylchlorid [24] kann auch hier das Monosubstitutionsprodukt weder isoliert noch nachgewiesen werden. Für eine Aktivierung der C—Cl-Bindung spricht auch die von DAHL [31] publizierte Reaktion zwischen Chloracetonitril und Trimethylsilylphosphanen. Da sich trotz eingehender Untersuchungen kein Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan **6** oder -diphosphan nachweisen läßt, müssen in beiden Fällen Alkalimetall-Halogen-Austauschreaktionen ausgeschlossen werden.

β -Eliminierung. Ähnlich dem Isopropylchlorid reagiert auch tert-Butylchlorid bei +20°C mit **5 a** nur langsam im Laufe von Tagen (15). Allerdings wird kein tert-Butylbis(trimethylsilyl)arsan **1g** gebildet; vielmehr stabilisiert sich das

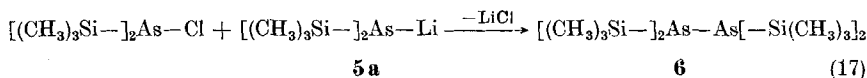


nach Abspalten eines Chloridions intermediär auftretende Trimethylcarbeniumkation unter Wanderung eines Protons von der Methylgruppe zum Arsenatom. Das freigesetzte 2-Methylpropen wurde zusammen mit wenig Cyclopentan in einer Kühlfalle ausgefroren, durch fraktionierte Kondensation abgetrennt und IR-spektroskopisch [32] identifiziert. Bei der Charakterisierung des Bis(trimethylsilyl)arsans ergaben sich hinsichtlich des Siedepunkts sowie des IR- und ¹H-NMR-Spektrums keine Unterschiede zu den von BÜRGER und GOETZE [9] publizierten Daten.

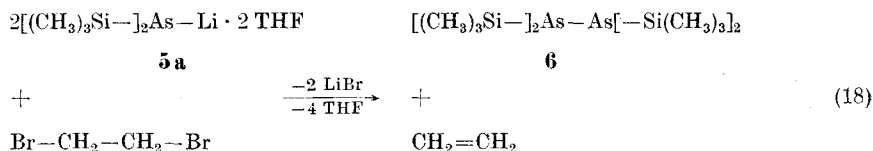
Alkalimetall-Halogen-Austausch. Auch Chlordiphenylmethan reagiert bei +20°C mit **5 a** zum Diphenylmethylbis(trimethylsilyl)arsan **1e** (12). Man erzielt aber nur eine Ausbeute von 40%, da in Konkurrenz zur normalen Substitution des Lithiumatoms ein Metall-Halogen-Austausch abläuft (16). Die inter-



mediär gebildeten Verbindungen Bis(trimethylsilyl)chlorarsan und Diphenylmethylithium reagieren sofort weiter zu schwach gelbem Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan **6** und zum farblosen, schwer löslichen 1,1,2,2-Tetraphenyläthan (17). **1e** und **6** werden durch mehrfache fraktionierte Sublimation getrennt.



Nach den Arbeiten von ISSLEIB und Mitarb. [33] führt die Umsetzung von Alkyl- und Aryllithiumphosphiden mit Dibromäthan infolge eines Alkalimetall-Halogen-Austausches mit nahezu quantitativer Ausbeute zu Diphosphanen. Auf diesem Weg sind auch Tetrakis(trimethylsilyl)- [34] und Tetrakis(trimethylgermyl)diphosphan [35] sowie Tetrakis(trimethylsilyl)distiban [36] dargestellt worden. Da **6** für spektroskopische Untersuchungen und weiterführende Reaktionen in ausreichenden Mengen rein zur Verfügung stehen mußte, synthetisierten

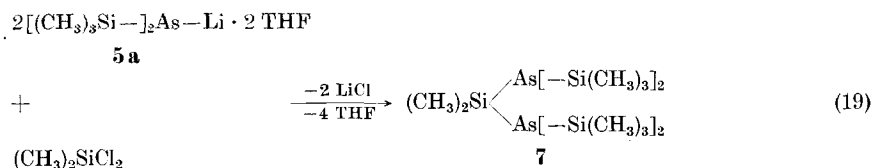


auch wir diese Verbindung aus **5a** und Dibromäthan (18). Das in einer Kühlfalle ausgefrorene Äthylen wird durch fraktionierte Kondensation vom Lösungsmittel n-Pentan getrennt und über die Gasdichte charakterisiert.

6 kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P3_121$ oder ihrem Enantiomorphen $P3_221$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Wie eine Röntgenstrukturanalyse bei -95°C zeigt, liegt das Molekül im Festkörper in der gauche-Konformation vor; der Diederwinkel beträgt $54,3^\circ$. Bindungsabstände und -winkel werden wir demnächst publizieren [37].

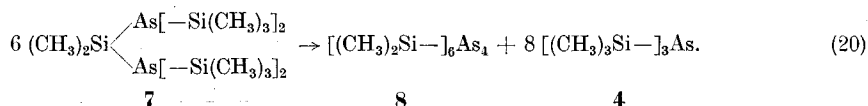
Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]dimethylsilan **7** und Dodekamethyl-hexasila-tetraarsa-adamantan **8**

Dodekamethyl-hexagerma-tetraphospha-adamantan wurde vor einigen Jahren von DAHL [38] synthetisiert; die entsprechende Hexasila-Verbindung ist nach den Arbeiten von FRITZ und Mitarb. [39] auf mehreren Wegen zugänglich. Unter anderem lagert sich Bis[bis(trimethylsilyl)phosphano]dimethylsilan bei 220°C in Tris(trimethylsilyl)phosphan und Dodekamethyl-hexasila-tetraphospha-adamantan um. Im Rahmen unserer Untersuchungen interessierte auch die Reaktivität von **5a** gegenüber Dichlordimethylsilan und die thermische Stabilität des gebildeten Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]dimethylsilans **7**. Die Halogenverbindung setzt sich bereits bei -60°C in Cyclopentan mit **5a** um (19). Nach dem Aufarbeiten bleibt ein gelber, zäher Rückstand, der sich im Laufe eines Tages langsam ver-



festigt. Er wird aus Cyclopentan umkristallisiert; die Ausbeute beträgt 76%. Erhitzt man **7** in einer Ampulle 48 Std. auf 240°C , scheidet sich Dodekamethyl-hexasila-tetraarsa-adamantan **8** (s. S. 117) in gut ausgebildeten Kristallen ab (20). Das überstehende Tris(trimethylsilyl)arsan **4** wird möglichst vollständig abpipet-

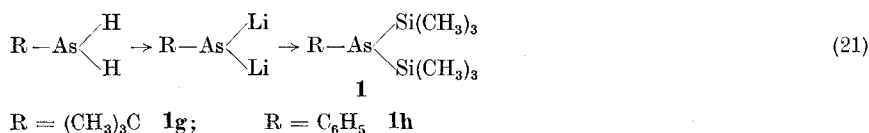
tiert und der Rest im Vakuum abdestilliert. Im Vergleich zu einfachen Trimethylsilylarsanen ist 8 bemerkenswert hydrolyse- und oxidationsbeständig. Wird die Ver-



bindung der Atmosphäre ausgesetzt, ist erst nach mehreren Tagen eine Zersetzung wahrnehmbar. Wie die Tetraphosphaadamantane [38, 39b] kristallisiert auch 8 in einer kubischen Raumgruppe mit dem Beugungssymbol $m\bar{3}mI...$ [40].

Tert-Butyl- 1g und Phenylbis(trimethylsilyl)arsan 1h

Wie bereits geschildert, reagieren tert-Butylchlorid und Brombenzol mit 5a nicht zu tert-Butyl- 1g und Phenylbis(trimethylsilyl)arsan 1h; deshalb mußten diese Verbindungen aus den primären Arsanen synthetisiert werden (21).



Wegen der voluminösen Alkylgruppe setzt sich tert-Butylmagnesiumchlorid bei -40°C mit Trichlorarsan hauptsächlich zum Monosubstitutionsprodukt tert-Butyldichlorarsan um [41]. Überschüssige Ausgangsverbindung und gleichzeitig entstandenes Di(tert-butyl)chlorarsan lassen sich destillativ aber nur schwer entfernen. Da die später anfallenden Wasserstoffverbindungen wegen größerer Siedepunktsdifferenzen (Tab. 1) leichter fraktioniert kondensiert werden können, verzichtet man hier auf eine vollständige Abtrennung der Nebenprodukte. Tert-Butyldichlorarsan wird mit Lithiumaluminiumhydrid zu tert-Butylarsan reduziert; in Abänderung der Vorschrift von TZSCHACH und Mitarb. [41] dient als Lösungsmittel nicht Diäthyläther, sondern der wesentlich schwerer flüchtige Diäthylenglykoldimethyläther. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden im Vakuum abdestilliert und aufgetrennt; die Ausbeute an tert-Butylarsan steigt so auf 83%.

Phenylarsan wurde nach der Vorschrift von PALMER und ADAMS [43] aus Phenylarsonsäure und Zinkamalgam in salzsaurer Lösung dargestellt. Wie beim tert-Butylarsan muß auch hier der ebenfalls gebildete Arsenwasserstoff durch eine sorgfältige fraktionierte Kondensation entfernt werden, da sich das Folgeprodukt Tris(trimethylsilyl)arsan 4 nur sehr schwer von 1g und 1h abtrennen läßt. Tert-Butyl- und Phenylarsan werden mit Methyllithium in Diäthyläther in die Dilithiumarsenide überführt, die Suspension wird mit einem Überschuß an Trimethylchlorosilan versetzt. Nach dem Aufarbeiten isoliert man 1g und 1h mit 88 bzw. 92%iger Ausbeute.

Tabelle 1 Siedepunkte der Arsane $[(\text{CH}_3)_3\text{C—}]_{3-n}\text{AsX}_n$ (X = Cl, H) [41, 42]

AsCl_3	$130,2^\circ\text{C}/760$ Torr	AsH_3	$-55^\circ\text{C}/760$ Torr
$(\text{CH}_3)_3\text{C—AsCl}_2$	$50-54^\circ\text{C}/11$ Torr	$(\text{CH}_3)_3\text{C—AsH}_2$	$65-67^\circ\text{C}/760$ Torr
$[(\text{CH}_3)_3\text{C—}]_2\text{AsCl}$	$73-77^\circ\text{C}/10$ Torr	$[(\text{CH}_3)_3\text{C—}]_2\text{AsH}$	$49-50^\circ\text{C}/16$ Torr

Tabelle 2 ^1H - (Standard: TMS; Fehlergrenze: δ (ppm) $\pm 0,1$; $J(\text{Hz}) \pm 0,1$), ^{29}Si - (Standard: Octamethylcyclotetrasiloxan, $\delta = 0,0$ [$\delta(\text{TMS}) = +20,0$]; Fehlergrenze: $\delta \pm 0,5$; $J \pm 0,2$) und ^{13}C -NMR-Daten (Standard: TMS; Fehlergrenze: $\delta \pm 1$) der Trimethylsilylarsane

		^1H		^{29}Si		^{13}C	L.M.
		δ	$^3J_{\text{H-H}}$	δ	$^2J_{\text{Si-H}}$	δ	
$\text{CH}_3-\text{As}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 1 a	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,26		22,5	6,8	1,5	Reinsubstanz
	CH_3-As	0,87				-7,5	
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{As}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 1 b	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,25		22,2	6,6	2,0	Reinsubstanz
	CH_3-C	1,27	7,8			16,5	
	CH_2	1,70				5,5	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{As}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 1 c	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,29		21,4	6,5	4,0	Reinsubstanz
	CH_3-C	1,32	7,3			28,0	
	CH	2,41				19,5	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{As}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 1 d	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,18		23,2	6,8	1,5	Reinsubstanz
	CH_2	2,95				18,5	
	C_6H_5	7,1 ^{a)}				124,5; 127,0; 127,5; 142,0	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{As}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 1 e	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,00		22,3	6,4	1,5	^1H : Cyclohexan ^{29}Si : Benzol ^{13}C : Dichlor- methan
	CH	4,61				42,0	
	C_6H_5	7,2 ^{a)}				125,5; 128,0; 145,5	
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]_2\text{As} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH}_2$ 1 f	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,28		23,2	6,8	2,0	Reinsubstanz
	CH_2	1,67				-9,0	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{As}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 1 g	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,33		20,5	6,4	5,0	Reinsubstanz
	CH_3-C	1,35				37,5	
	CH_3-C					34,0	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{As}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 1 h	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,27		22,7	6,8	2,0	Reinsubstanz
	C_6H_5	7,4 ^{a)}				127,0; 128,0; 133,5; 136,0	
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]_2\text{As}-\text{Li} \cdot \text{DME}$ 5 b	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,26 ^{b)}		18,9	6,4	c)	Cyclopentan
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]_2\text{As}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]_2\text{As}$ 6	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,36		23,5	6,4	3,5	^1H : Cyclopentan ^{29}Si : n-Pentan ^{13}C : Dichlor- methan
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]_2\text{As} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 7	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,36		22,5	6,7	4,0	^1H : Cyclopentan ^{29}Si : n-Pentan ^{13}C : Dichlor- methan
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	0,72		20,4	6,6	7,0	
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_6\text{As}_4$ 8	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	d)		d)		d)	
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]_3\text{As}$ [9] 4	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,33		22,6	6,7	4,5	Reinsubstanz
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]_2\text{As}-\text{H}$ [9]	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0,31		22,7	6,8	4,0	Reinsubstanz
	$\text{H}-\text{As}$	-0,18					

a) Mitte des Multipletts; b) in Benzol: 0,78; CH_3-O : 3,40; CH_2 : 3,21; c) nicht ausgemessen;

d) wegen zu geringer Löslichkeit nicht untersucht.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, über Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und anschließend über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Als Schutzgas diente getrocknetes Reinstargon. Bei den NMR-Daten (Tab. 2) geben positive δ -Werte eine Verschiebung zu tieferem Feld an. Die aufgeführten Massenspektren (Tab. 3) dienen nur der Charakterisierung der Verbindungen; es wurden deshalb nur die Massen wesentlicher Bruchstücke ausgemessen und aufgeführt. Die IR-Daten sind in Tab. 4, die Ergebnisse der Elementaranalyse und die kryoskopisch in Benzol bestimmten Molekulargewichte in Tab. 5 zusammengestellt.

Tris(trimethylsilyl)arsan **4**. Natrium und Kalium werden unter Petroleum geschnitten, die Stücke mit Benzol gewaschen und Lösungsmittelreste im Vakuum entfernt. Dann schmilzt man 38 g Natrium (1,65 mol; 7,5% Überschuß) und 53 g Kalium (1,36 mol; 7,5% Überschuß) in einem Kolben mit seitlich angesetzter G2-Fritte unter gelindem Erwärmen vorsichtig zusammen. Arsen in Stücken (Reinheit 98%; Alfa Products, Danvers, MA, USA) wird grob zerkleinert und möglichst unter Argonatmosphäre in einer Kugelmühle sorgfältig vermahlen. Man suspendiert 65 g Arsen (0,87 mol) in 1 l Dimethoxyäthan und tropft im Laufe von 2 h bei 85°C unter Rühren die filtrierte, flüssige Legierung zu; ein Überschuß an gemahlenem Arsen wird unter Argon aufbewahrt. Zur vollständigen Umsetzung wird die schwarze Suspension noch 36 h unter Rückfluß erhitzt. Dann tropft man langsam 390 g Trimethylchlorsilan (3,6 mol; 38% Überschuß) zu und erwärmt nochmals 24 h unter Rückfluß. Der grau-schwarze Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert und mit mindestens 2 l Dimethoxyäthan sorgfältig ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Trimethylchlorsilans wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 220 g (0,75 mol); 86%. Sdp.: 50–52°C/1 · 10⁻³ Torr; farblose, pyrophore Flüssigkeit.

Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid · 2 THF **5a**. In einem 2 l Kolben mit Tropftrichter und seitlich angesetztem Hahn werden 142 g **4** (0,48 mol; 5% Überschuß) in 700 ml Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt. Bei Raumtemperatur tropft man im Laufe von 2 h unter Rühren 510 ml einer 0,9 molaren ätherischen Methyllithiumlösung [44] (0,46 mol) zu. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch anfänglich tiefrot. Nach 1 h werden alle bei +20°C flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus einem Lösungsmittelgemisch von 800 ml n-Pentan und 40 ml Tetrahydrofuran umkristallisiert. Bei zu langem Evakuieren sinkt der THF-Gehalt des Arsenids **5a** unter das oben angegebene Verhältnis; er muß durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums einer Cyclopentan- oder Benzollösung bestimmt werden. Ausbeute: 159 g (0,43 mol); 93%.

Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid · 1 DME **5b**. 9,2 g **4** (31,2 mmol) werden in 50 ml Dimethoxyäthan (DME) vorgelegt und bei -50°C unter Rühren mit 20 ml einer 1,55 molaren n-Butyllithiumlösung (31,0 mmol) in Hexan versetzt. Auch hier färbt sich das Reaktionsgemisch anfänglich tiefrot. Nach beendeter Zugabe erwärmt man langsam auf Raumtemperatur und destilliert alle bei +20°C flüchtigen Reaktionspartner im Vakuum ab. Der gelbe Rückstand wird aus einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und n-Pentan im Verhältnis 1:4 nach Zugabe von wenig Dimethoxyäthan umkristallisiert. Nach Abpipettieren der Mutterlauge und Evakuieren erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 8,1 g (25,3 mmol); 81%.

Methylbis(trimethylsilyl)arsan **1a**. In einem 1 l Kolben werden 43,5 g **5a** (117 mmol) in 300 ml Diäthyläther gelöst; dann destilliert man im Vakuum 6,56 g Methylchlorid (130 mmol; 10% Überschuß) zu der auf -196°C gekühlten Lösung. Beim Erwärmen tritt bei etwa -30°C Reaktion ein, und Lithiumchlorid fällt aus. Nach 2 h bei +20°C wird der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel über eine mit Raschig-Ringen gefüllte 40 cm Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 25,0 g (106 mmol); 91%.

Sdp.: 48°C/4 Torr; farblose, pyrophore Flüssigkeit.

Äthyl- **1b**, Isopropyl- **1c** und Benzylbis(trimethylsilyl)arsan **1d**. Man versetzt die angegebene Menge Alkylhalogenid in 50 ml n-Pentan tropfenweise mit einer Lösung von 20,1 g **5a** (54,0 mmol) im gleichen Lösungsmittel. Nach Beendigung der Reaktion wird wie bei **1a** aufgearbeitet.

Tabelle 3 Molekülmasse und charakteristische Bruchstücke mit genauer Massenbestimmung aus den Massenspektren der Trimethylsilylarsane. Elektronenstrom 0,9 mA; Ionenbeschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Ionenquellentemperatur 140–200 °C.

Verb.	Bruchstück	Zuordnung	Intensität	gem. Masse	ber. Masse
1 a	As ²⁸ Si ₂ C ₇ H ₃₁	M ⁺	100	236,045725	236,045783
	As ²⁸ Si ₂ C ₆ H ₁₈	M ⁺ -CH ₃	42	221,022216	221,022308
	As ²⁸ Si ₂ C ₅ H ₁₅		9	205,998689	205,998833
	As ²⁸ SiC ₄ H ₁₃		31	163,999876	164,000254
	As ²⁸ SiC ₃ H ₉		28	146,961007	146,961129
1 b	As ²⁸ Si ₂ C ₈ H ₂₃	M ⁺	90	250,055002	250,055423
	As ²⁸ Si ₂ C ₇ H ₂₁		100	236,040218	236,039834
1 c	As ²⁸ Si ₂ C ₉ H ₂₅	M ⁺	100	264,071039	264,071083
	As ²⁸ Si ₂ C ₈ H ₂₂	M ⁺ -CH ₃	37	249,047651	249,047689
	As ²⁸ Si ₂ C ₇ H ₁₆		35	207,001005	207,000658
	As ²⁸ SiC ₆ H ₁₃		81	176,000351	176,000254
	As ²⁸ SiC ₅ H ₇		84	133,953231	133,953304
1 d	As ²⁸ Si ₂ C ₁₁ H ₂₅	M ⁺	100	312,070857	312,071083
	As ²⁸ Si ₂ C ₁₂ H ₂₂	M ⁺ -CH ₃	11	297,047587	297,047608
	As ²⁸ SiC ₁₀ H ₁₃		33	223,999978	224,000254
	²⁸ SiC ₉ H ₁₃		53	149,078624	149,078654
1 e	As ²⁸ Si ₂ C ₁₃ H ₂₉	M ⁺	16	388,102232	388,102383
	As ²⁸ Si ₂ C ₁₃ H ₂₆	M ⁺ -CH ₃	2	373,079109	373,078908
	As ²⁸ Si ₂ C ₆ H ₁₈		3	221,016080	221,016308
	C ₁₃ H ₁₁		100	167,086224	167,086075
	C ₁₂ H ₉		9	152,062867	152,062600
1 f	As ₂ ²⁸ Si ₄ C ₁₃ H ₃₈	M ⁺	62	456,047986	456,048266
	As ₂ ²⁸ Si ₄ C ₁₂ H ₃₅	M ⁺ -CH ₃	15	441,024878	441,024791
	As ²⁸ Si ₃ C ₉ H ₂₆		100	293,055994	293,055837
	As ²⁸ Si ₂ C ₇ H ₂₀		86	235,031821	235,031958
	As ²⁸ Si ₂ C ₆ H ₁₅		65	205,992460	205,992833
1 g	As ²⁸ Si ₂ C ₁₀ H ₂₇	M ⁺	56	278,086765	278,086733
	As ²⁸ Si ₂ C ₆ H ₁₉	M ⁺ -C ₄ H ₈	100	222,023961	222,024133
1 h	As ²⁸ Si ₂ C ₁₂ H ₂₃	M ⁺	100	298,055446	298,055433
	As ²⁸ Si ₂ C ₁₁ H ₂₀	M ⁺ -CH ₃	17	283,031941	283,031958
	As ²⁸ SiC ₉ H ₁₂		4	222,992425	222,992429
	As ²⁸ Si ₃ C ₆ H ₁₃	M ⁺ -C ₆ H ₆	4	221,016298	221,016308
	As ²⁸ SiC ₈ H ₁₁		45	209,984618	209,984640
	As ²⁸ SiC ₃ H ₉		13	147,969005	147,968954
6	As ₂ ²⁸ Si ₄ C ₁₂ H ₃₆	M ⁺	100	442,033373	442,032616
	As ₂ ²⁸ Si ₄ C ₁₁ H ₃₃	M ⁺ -CH ₃	16	427,009384	427,009141
	As ₂ ²⁸ Si ₃ C ₈ H ₂₄		27	353,962490	353,961787
	As ₂ ²⁸ Si ₃ C ₈ H ₂₁		21	338,937661	338,938312
	As ²⁸ Si ₂ C ₉ H ₂₇		32	294,063853	294,063662
	As ₂ ²⁸ Si ₂ C ₄ H ₁₂		80	265,891467	265,890958
	As ²⁸ Si ₂ C ₅ H ₁₅		32	205,993075	205,992833
7	As ₂ ²⁸ Si ₅ C ₁₄ H ₄₂	M ⁺	35	500,056134	500,056495
	As ₂ ²⁸ Si ₅ C ₁₃ H ₃₉	M ⁺ -CH ₃	7	485,034370	485,033020
	As ²⁸ Si ₃ C ₉ H ₂₇		8	294,064146	294,063662
	As ²⁸ Si ₃ C ₈ H ₂₄		100	279,040611	279,040187
	As ²⁸ Si ₂ C ₄ H ₁₂		29	190,969523	190,969358
8	As ₄ ²⁸ Si ₆ C ₁₂ H ₃₆	M ⁺	100	647,829262	647,829674
	As ₄ ²⁸ Si ₆ C ₈ H ₂₇		20	574,784382	574,782320
	As ₃ ²⁸ Si ₄ C ₈ H ₁₆		16	486,712519	486,711491
	As ₂ ²⁸ Si ₄ C ₈ H ₂₄		60	381,939182	381,938716
	As ₂ ²⁸ Si ₃ C ₈ H ₁₈		100	323,914512	323,914837

Tabelle 4 IR-Daten der Trimethylsilylarsane^{a)}

1a (kapillar zwischen KBr-Platten): 2963 s, 2922 m, 2900 m, 2856 w, 1428 m, 1400 m, 1310 w, 1249 vs, 960 w, 880 (Sch), 840 vs, 820 vs(Sch), 755 m(Sch), 745 m, 688 m, 619 s, 355 m, 325 w.

1b (kapillar zwischen KBr-Platten): 2960 (Sch), 2950 s, 2925 m, 2900 m, 2875 w, 1448 w, 1396 w, 1375 vw, 1255 (Sch), 1245 vs, 1208 m, 854 (Sch), 835 vs, 745 m, 718 w, 684 s, 615 s, 354 m.

1c (kapillar zwischen KBr-Platten): 2962 (Sch), 2943 vs, 2922 (Sch), 2910 (Sch), 2890 s, 2859 s, 1462 m, 1453 (Sch), 1440 (Sch), 1396 m, 1378 w, 1352 m, 1305 vw, 1255 (Sch), 1245 vs, 1216 m, 1202 m, 1147 m, 1042 w, 1018 w, 850 (Sch), 832 vs, 742 s, 681 s, 614 vs, 519 w, 454 w, 350 m, 340 (Sch).

1d (kapillar zwischen KBr-Platten): 3079 w, 3059 w, 3024 m, 2949 s, 2920 (Sch), 2892 m, 1934 vw, 1860 vw, 1599 w, 1580 w, 1490 s, 1450 s, 1399 w, 1311 vw, 1255 (Sch), 1245 vs, 1214 vw, 1152 vw, 1058 w, 1028 w, 900 (Sch), 855 (Sch), 836 vs, 796 s, 744 s, 693 vs, 616 s, 453 w, 353 m.

1e (Verreibung in Nujol; Angabe ohne Nujolbanden): 3090 w, 3085 w, 3080 w, 3010 w, 2983 s, 2895 s, 1942 vw, 1888 vw, 1870 vw, 1800 vw, 1745 vw, 1600 m, 1578 w, 1499 s, 1445 s, 1400 w, 1318 w, 1249 s, 1241 s, 1174 w, 1150 w, 1128 w, 1075 m, 1028 w, 917 w, 860 s(Sch), 835 vs, 742 vs, 702 vs, 690 vs, 680 m(Sch), 617 vs, 605 w, 597 w, 482 m, 475 w, 350 m, 338 w.

1f (kapillar zwischen KBr-Platten): 3780 vw, 3720 vw, 3640 vw, 3570 vw, 2952 vs, 2893 vs, 2820 (Sch), 2780 (Sch), 2470 vw, 2080 vw, 1990 vw, 1930 w, 1860 w, 1442 m, 1399 s, 1370 (Sch), 1304 m, 1255 (Sch), 1244 vs, 1056 m, 839 vs, 745 vs, 700 (Sch), 688 vs, 616 vs, 531 m, 440 w, 351 s, 339 (Sch).

1g (kapillar zwischen KBr-Platten): 2976 s, 2956 s, 2932 s, 2887 s, 2862 s, 1472 m, 1465 m, 1457 m, 1405 m, 1365 s, 1305 w, 1261 (Sch), 1249 vs, 1162 s, 854 (Sch), 838 vs, 752 m, 743 (Sch), 689 s, 622 s, 359 s, 338 m.

1h (kapillar zwischen KBr-Platten): 3076 m, 3060 m, 2960 s, 2898 m, 2840 vw, 2241 vw, 1998 vw, 1940 vw, 1861 vw, 1807 vw, 1578 m, 1479 s, 1449 w, 1432 m, 1401 m, 1299 w, 1260 m(Sch), 1250 vs, 1065 w, 1022 m, 1000 m, 855 vs(Sch), 840 vs, 825 (Sch), 745 s, 729 s, 695 s, 620 s, 464 m, 355 m.

7 (Verreibung in Nujol; Angabe mit Nujolbanden): 2959 vs, 2930 vs, 2901 s, 2877 s, 2863 s, 1925 vw, 1860 vw, 1460 m, 1400 m, 1378 w, 1365 (Sch), 1309 w, 1257 (Sch), 1246 vs, 839 vs, 820 (Sch), 786 vs, 755 m, 743 m, 686 s, 651 m, 625 (Sch), 620 vs, 385 s, 349 s, 339 m.

8 (KBr-Preßling): 2990 (Sch), 2968 s, 2950 m, 2893 m, 1405 (Sch), 1390 m, 1260 vs, 1249 vs, 1238 m, 802 vs, 747 m, 678 m, 649 s, 408 s.

^{a)} IR- und Raman-Spektrum von **6** werden wir gesondert veröffentlichen.

1b: 7,3 g Äthylbromid (5,0 ml; 67,0 mmol; 24% Überschuß); Reaktionstemperatur: 0°C; Ausbeute: 11,8 g (47,2 mmol); 88%.

Sdp.: 50–53°C/1 Torr.

1c: 4,86 g Isopropylchlorid (5,61 ml; 61,7 mmol; 15% Überschuß); Reaktionstemperatur und -dauer: 20°C, etwa 10 Tage. Das Lösungsmittel wird bei 20°C im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: 11,6 g (43,9 mmol); 81%.

Sdp.: 40–42°C/1 · 10⁻³ Torr.

1d: 7,5 g Benzylchlorid (6,8 ml; 59,3 mmol; 10% Überschuß); Reaktionstemperatur 20°C; Ausbeute: 13,8 g (44,3 mmol); 82%.

Sdp.: 72–75°C/1 · 10⁻³ Torr.

Diphenylmethylbis(trimethylsilyl)arsan **1e**. 20 g Chlordiphenylmethan (98,7 mmol; 14,8% Überschuß) in 100 ml n-Pentan werden unter Rühren bei –15°C tropfenweise mit einer Lösung von 32 g **5a** (86 mmol) im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach 2 h bei +20°C wird der

Tabelle 5 Ergebnisse der Elementaranalyse (As bromatometrisch; Si gravimetrisch) und der kryoskopisch in Benzol durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen

	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	5b	6	7	8
As ber.	31,70	29,92	28,34	23,98	19,28	32,81	26,91	25,11	23,53	33,93	14,96	46,20
gef.	31,3	30,0	27,9	23,9	18,9	32,2	26,4	25,1	23,6	34,1	15,1	45,8
Si ber.	23,77	22,44	21,25	17,98	14,46	24,61	20,18	18,83	17,65	25,33	16,83	25,98
gef.	23,4	22,8	20,8	17,4	14,6	23,8	20,3	18,4	17,3	23,8	16,9	25,3
MG ber.	236,34	250,36	264,39	312,43	388,52	456,63	278,41	298,40	636,72	442,60	500,76	648,63
gem.	235	248	264	307	374	454	277	294	615	438	481	a)

a) Wegen zu geringer Löslichkeit in Benzol war keine Bestimmung möglich.

Niederschlag (13,5 g; stöch. Menge LiCl: 3,6 g) abfiltriert; er besteht aus Lithiumchlorid und 1, 1, 2, 2-Tetraphenyläthan (Schmp.: beob. 215°C; Lit 214°C [42]). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein hellgelber, fester Rückstand; er wird bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ Torr in einem Schlenkgefäß fraktioniert sublimiert. Die Zusammensetzung der Fraktionen II und III wurde NMR-spektroskopisch bestimmt, der dunkelbraune Rückstand verworfen. Rohausbeute an **1e**: 9,9 g (25,5 mmol) 29,6%. Rohausbeute an **6**: 11,0 g (24,8 mmol); 57,7%.

Fraktion I: Ölbadtemp. 50°C 6,0 g **6** (13,6 mmol)

Fraktion II: Ölbadtemp. 65°C 5,3 g **6** (4,65 g; 10,5 mmol) und **1e** (0,65 g; 1,7 mmol)

Fraktion III: Ölbadtemp. 65°C 3,0 g **6** (0,30 g; 0,7 mmol) und **1e** (2,70 g; 7,0 mmol)

Fraktion IV: Ölbadtemp. 100°C 6,5 g **1e** (16,7 mmol)

Schmp. von **1e**: 142°C; farblose, oxydationsempfindliche Kristalle.

Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]methan **1f**. 5,3 g Dichlormethan (4 ml; 62,6 mmol; 6,6% Überschuß) werden in 100 ml n-Pentan vorgelegt und bei -10°C unter Rühren mit einer Lösung von 43,7 g (117,5 mmol) **5a** in 700 ml n-Pentan versetzt. Nach beendeter Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel über eine 40 cm Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute an **1f**: 23,0 g (50,4 mmol); 86%.

Fraktion I: Sdp. 49°C/ $1 \cdot 10^{-3}$ Torr; **4** neben wenig **1f**; 1,6 g.

Fraktion II: Sdp. 95°C/ $1 \cdot 10^{-3}$ Torr; **1f**; 23,0 g; farblose, pyrophore Flüssigkeit.

Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan **6**. 5,5 g 1,2-Dibromäthan (2,5 ml; 29 mmol; 10% Überschuß) in 150 ml n-Pentan werden vorgelegt und 19,6 g **5a** (52,7 mmol) in 250 ml n-Pentan bei +20°C unter Rühren zugepfropft. Zum Nachweis des Äthylens kondensiert man das gebildete Gas mit wenig Lösungsmittel in eine auf -196°C gekühlte Falle und fraktioniert das Gemisch durch ein System von Kühlfallen. Nach beendeter Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel bei +20°C im Vakuum abdestilliert und der feste Rückstand bei einer Badtemperatur von 50°C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ Torr sublimiert. Ausbeute: 11,0 g (24,9 mmol); 94%.

Schmp.: 66–67°C (im abgeschmolzenen Röhrchen); schwach gelbe, oxydationsempfindliche Kristalle.

Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]dimethylsilan **7**. 3,12 g Dichlordimethylsilan (24,2 mmol) in 50 ml n-Pentan werden vorgelegt und 18,0 g **5a** (48,4 mmol) in 250 ml n-Pentan bei -60°C zugepfropft. Bereits bei dieser Temperatur fällt Lithiumchlorid aus. Dann erwärmt man langsam auf +20°C und rührt den Ansatz noch eine weitere Stunde. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Abdestillieren des Lösungsmittels bei Raumtemperatur im Vakuum bleibt ein hellgelber, viskoser Rückstand, der sich im Laufe eines Tages verfestigt. Nach Umkristallisieren aus n-Pentan isoliert man farblose, oxydationsempfindliche Kristalle. Ausbeute: 9,1 g (18,2 mmol); 76%.

Schmp.: 88–90°C (im abgeschmolzenen Röhrchen).

Dodekamethyl-hexasila-tetraarsa-adamantan **8**, 3,2 g **7** (6,39 mmol) werden in einer Ampulle mit Zerschlagventil im Vakuum 48 h auf 240°C erhitzt. Dabei scheidet sich **8** in gut ausgebildeten, farblosen Kristallen ab. Nach Öffnen der Ampulle wird das überstehende Tris(trimethylsilyl)arsan **4** abpipettiert und **8** mit wenig Dimethoxyäthan gewaschen. Auswaage an **4**: 2,3 g (7,8 mmol); Ausbeute an **8**: 0,62 g (0,96 mmol); 90%.

Schmp.: > 400°C. An der Luft zersetzt sich die Verbindung langsam im Laufe von Tagen.

Reaktion von tert-Butylchlorid mit **5a**. 8,4 g tert-Butylchlorid (90,7 mmol; 120% Überschub) in 100 ml Cyclopentan werden in einem 1 l Zweihalskolben mit Tropftrichter, seitlichem Hahn sowie angesetztem U-Rohr vorgelegt und bei +20°C mit einer Lösung von 15,5 g **5a** (41,6 mmol) in 150 ml Cyclopentan versetzt. Der Reaktionsablauf wird ¹H-NMR-spektroskopisch überwacht; die Umsetzung ist nach 7 Tagen bei Raumtemperatur beendet. Man destilliert das gebildete Isobuten zusammen mit wenig Lösungsmittel bei Unterdruck in das auf -196°C gekühlte U-Rohr und trennt anschließend das Gemisch durch fraktionierte Kondensation in einem System von Kühlfallen auf. Isobutan läßt sich IR-spektroskopisch identifizieren. Der Ansatz wird aufgearbeitet; bei der Vakuumdestillation geht Bis(trimethylsilyl)arsan über. Ausbeute: 5,6 g (25,2 mmol; 60%).

Sdp.: 50–52°C/1 · 10⁻³ Torr.

Tert-Butyldichlorarsan [41]. 181,5 g Trichlorarsan (1 mol) in 500 ml Diäthyläther werden nach der Vorschrift von TZSCHACH und Mitarb. bei -35°C bis -45°C mit 1 mol tert-Butylmagnesiumchlorid in 450 ml Diäthyläther umgesetzt. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit 500 ml Diäthyläther sorgfältig nach. Nach der üblichen Aufarbeitung und anschließenden fraktionierten Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen isoliert man drei Fraktionen, deren Gehalt an tert-Butyldichlor- und Trichlor- bzw. Di(tert-butyl)chlorarsan über eine Chlorbestimmung ermittelt werden kann.

Fraktion I: 28–46°C/11 Torr; Cl-Gehalt: 47,75%; 46,0 Gew.-% (CH₃)₃C–AsCl₂ und 54,0 Gew.-% AsCl₃; ¹H-NMR-Spektrum: δ = 1,08 ppm {(CH₃)₃C–AsCl₂}

Fraktion II: 46–60°C/10 Torr; Cl-Gehalt: 37,0%; 91,7 Gew.-% (CH₃)₃C–AsCl₂ und 8,3 Gew.-% AsCl₃; ¹H-NMR-Spektrum: δ = 1,08 ppm {(CH₃)₃C–AsCl₂}

Fraktion III: 66–80°C/100 Torr; Cl-Gehalt: 23,3%; 39,0 Gew.-% (CH₃)₃C–AsCl₂ und 61,0 Gew.-% [(CH₃)₃C–]₂AsCl, ¹H-NMR-Spektrum: δ = 1,08 ppm {(CH₃)₃C–AsCl₂} und δ = 1,21 ppm {[(CH₃)₃C–]₂AsCl}.

Auswaage von Fraktion II: 143,3 g; Ausbeute an (CH₃)₃C–AsCl₂: 131,4 g (0,65 mol); 65%.

Tert-Butylarsan [41]. Die Reduktion des tert-Butyldichlorarsans mit Lithiumaluminiumhydrid wird in einem 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler, dessen oberer Ausgang über ein Winkelstück mit einer Kühlfalle und einem nachgeschalteten U-Rohr verbunden ist, durchgeführt. Man suspendiert 10 g LiAlH₄ (0,26 mol) in 200 ml Diäthylenglykoldimethyläther, kondensiert im Laufe einer Stunde bei Raumtemperatur flüchtige Verunreinigungen im Vakuum ab und tropft dann bei -10°C bis -15°C unter Rühren 98 g tert-Butyldichlorarsan (0,48 mol) aus Fraktion II langsam zu. Danach wird der Ansatz noch 30 min auf 40°C erwärmt; dabei färbt er sich gelbbraun. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden im Vakuum abdestilliert und in der nun auf -78°C gekühlten Falle bzw. bei -196°C im U-Rohr aufgefangen. Der Rückstand im Kolben wird vorsichtig mit 30 ml Wasser versetzt und die flüchtigen Hydrolyseprodukte ebenfalls in der Kühlfalle aufgefangen. Durch mehrfache fraktionierte Kondensation in einem System von Kühlfallen wird tert-Butylarsan vom mitgerissenen Lösungsmittel sowie Arsan und Di(tert-butyl)arsan befreit; es bleibt in einer auf -116°C gekühlten Falle zurück. Ausbeute: 53,3 g (0,40 mol); 83%.

¹H-NMR-Spektrum der Reinsubstanz. (CH₃)₃C: δ = 1,21 ppm; Triplett, J = 0,7 Hz; AsH: δ = 2,58 ppm, verbreitertes Singulett.

Phenylarsan [43]. Phenylarsan wurde nach der Vorschrift von PALMER und ADAMS aus Phenylarsonsäure und Zinkamalga in salzsaurer Lösung dargestellt und durch fraktionierte Kondensation in einem System von Kühlfallen vom ebenfalls gebildeten Arsan befreit.

¹H-NMR-Spektrum der Reinsubstanz. C₆H₅: δ = 7,25 ppm (Mitte des Multipletts); AsH: δ = 3,50 ppm.

Tert-Butylbis(trimethylsilyl)arsan **1g**. 51,4 g tert-Butylarsan (0,38 mol) werden in 250 ml Diäthyläther vorgelegt und tropfenweise mit 740 ml einer 1,03 molaren ätherischen Methyl-lithiumlösung (0,76 mol) [44] versetzt. Es entwickelt sich Methan, und die Lösung färbt sich gelb; gegen Ende der Zugabe fällt ein gelber Niederschlag aus. Man rührt den Ansatz noch einige Stunden bei Raumtemperatur, tropft 140 g Trimethylchlorsilan (1,29 mol; 70% Überschuß) hinzu und erwärmt 20 h unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung isoliert man reines tert-Butylbis(trimethylsilyl)arsan **1g**. Ausbeute: 86,5 g (0,31 mol); 82%.

Sdp.: 32–35°C/1 · 10⁻³ Torr.

Phenylbis(trimethylsilyl)arsan **1h**. Reaktionsführung wie bei **1g**. 47 g Phenylarsan (0,31 mol); 600 ml einer 1,03 molaren ätherischen Methyl-lithiumlösung (0,62 mol); 100 g Trimethylchlorsilan (0,92 mol; 49% Überschuß). Ausbeute: 84 g (0,28 mol); 91%.

Sdp.: 78–80°C/1 · 10⁻³ Torr.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn H. DOMNICK für die Aufnahme der NMR- und Herrn Dr. H. SCHEER für die Aufnahme der Massenspektren. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln sowie dem Fonds der Chemie für ein Stipendium (H. J. W.). Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und die Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, unterstützten uns durch Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] G. BECKER u. G. GUTEKUNST, *Angew. Chem.* **89**, 477 (1977).
- [2] G. BECKER, A. MÜNCH u. H. J. WESSELY, unveröffentlicht.
- [3] E. W. ABEL u. J. P. CROW, *J. Organomet. Chem.* **17**, 337 (1969); s. auch: E. W. ABEL u. S. M. ILLINGWORTH, *J. Organomet. Chem.* **17**, 161 (1969); *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1094; E. W. ABEL, J. W. CROW u. S. M. ILLINGWORTH, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1631; *Chem. Commun.* **1968**, 817.
- [4] J. W. ANDERSON u. J. E. DRAKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2455 (1972); s. auch: J. W. ANDERSON u. J. E. DRAKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 1032 (1973).
- [5] a) S. ANSARI u. J. GROBE, *Z. Naturforsch.* **B 30**, 523 (1975); s. auch: b) S. ANSARI u. J. GROBE, *Z. Naturforsch.* **B 27**, 1416 (1972); c) S. ANSARI u. J. GROBE, *Z. Naturforsch.* **B 30**, 531 (1975); d) S. ANSARI, J. GROBE u. P. SCHMID, *J. Fluorine Chem.* **2**, 281 (1973); e) J. E. BYRNE u. C. R. RUSS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 35 (1974); f) H. BÜRGER, J. CICHON, R. DEMUTH, J. GROBE u. F. HÖFLER, *Spectrochim. Acta A* **30**, 1977 (1974).
- [6] A. B. BRUKER, L. D. BALASHOVA u. L. Z. SOBOROVSKII, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **135**, 843 (1960); *C. A.* **55**, 13303 (1961).
- [7] G. MÄRKL u. F. LIEB, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3489.
- [8] H. SCHUMANN u. L. RÖSCH, *J. Organomet. Chem.* **55**, 257 (1973).
- [9] H. BÜRGER u. U. GOETZE, *J. Organomet. Chem.* **12**, 451 (1968); s. auch: H. BÜRGER, U. GOETZE u. W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta A* **26**, 671 (1970).
- [10] Übersichtsartikel: a) J. E. DRAKE u. C. RIDDLE, *Quart. Rev. (London)* **24**, 263 (1970); b) E. W. ABEL u. S. M. ILLINGWORTH, *Organomet. Chem. Rev. A* **5**, 143 (1970); c) G. O. DOAK u. L. D. FREEDMAN, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, John Wiley and Sons, New York 1970.
- [11] a) E. W. ABEL, R. HONIGSCHMIDT-GROSSICH u. S. M. ILLINGWORTH, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2623; b) C. R. RUSS u. A. G. MACDIARMID, *Angew. Chem.* **78**, 391 (1966).
- [12] J. W. ANDERSON u. J. E. DRAKE, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 951.
- [13] a) H. SCHUMANN u. M. SCHMIDT, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1**, 1 (1965); b) H. SCHUMANN, T. ÖSTERMANN u. M. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **99**, 2057 (1966); s. aber: A. ANTONIADIS u. U. KUNZE, *Z. Naturforsch.* **B 34**, 116 (1979); c) I. G. M. CAMPBELL, G. W. A. FOWLES u. L. A. NIXON, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3026.
- [14] E. AMBERGER u. H. D. BOETERS, *Chem. Ber.* **97**, 1999 (1964).

- [15] C. GLIDEWELL u. G. M. SHELDRIK, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 350.
- [16] a) J. W. ANDERSON u. J. E. DRAKE, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3131; b) J. W. ANDERSON u. J. E. DRAKE, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 887 (1969); c) J. W. ANDERSON u. J. E. DRAKE, *Can. J. Chem.* **49**, 2524 (1971); d) s. auch: J. E. DRAKE u. C. RIDDLE, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2709.
- [17] L. MAER, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2667 (1963).
- [18] H. SCHUMANN u. A. ROTH, *Chem. Ber.* **102**, 3713 (1969).
- [19] H. SCHUMANN, A. ROTH, O. STELZER u. M. SCHMIDT, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2**, 311 (1966).
- [20] J. E. DRAKE, N. GODDARD u. J. SIMPSON, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 361 (1968).
- [21] E. A. V. EBSWORTH, D. W. H. RANKIN u. G. M. SHELDRIK, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2828.
- [22] R. DEMUTH, *Z. Naturforsch.* **B 29**, 42 (1974).
- [23] T. A. BAMFORD u. A. G. MACDIARMID, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 733 (1972).
- [24] a) G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 42 (1978); b) G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **431**, 76 (1977); c) G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **422**, 104 (1976).
- [25] G. BRAUER (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, S. 1552, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962.
- [26] I. SCHUMANN u. H. BLASS, *Z. Naturforsch.* **B 21**, 1105 (1966).
- [27] G. BECKER u. W. HÖLDERICH, *Chem. Ber.* **108**, 2484 (1975).
- [28] S. CRADOCK, E. A. V. EBSWORTH, H. MORETTO, D. W. H. RANKIN u. W. J. SAVAGE, *Angew. Chem.* **85**, 344 (1973); S. CRADOCK, E. A. V. EBSWORTH, D. W. H. RANKIN u. W. J. SAVAGE, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **17**, 1661 (1976).
- [29] a) J. W. EMSLEY, J. FEENEY u. L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1965; b) H. GÜNTER, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- [30] J. RANFT, *Ann. Phys.* 7. Folge **10**, 1 (1962).
- [31] O. DAHL, *Acta Chem. Scand.* **B 30**, 799 (1976).
- [32] R. T. MORRISON u. R. N. BOYD, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1974.
- [33] K. ISSLEIB u. D.-W. MÜLLER, *Chem. Ber.* **92**, 3175 (1959).
- [34] H. SCHUMANN, L. RÖSCH u. W. SCHMIDT-FRITSCH, *Chemiker-Ztg.* **101**, 156 (1977); s. auch: H. SCHUMANN u. R. FISCHER, *J. Organomet. Chem.* **88**, C13 (1975).
- [35] H. SCHUMANN, L. RÖSCH u. W. SCHMIDT-FRITSCH, *J. Organomet. Chem.* **140**, C21 (1977).
- [36] G. BECKER, H. FREUDENBLUM, A. MÜNCH u. M. RÖSSLER, unveröffentlicht.
- [37] G. BECKER, H. J. WESSELY u. C. WITTHAUER, unveröffentlicht.
- [38] A. R. DAHL u. A. D. NORMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5525 (1970); A. R. DAHL, A. D. NORMAN, H. SHENAV u. R. SCHAEFFER, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6364 (1975).
- [39] a) G. FRITZ, R. UHLMANN u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **442**, 86 (1978); b) W. HÖNLE u. H. G. v. SCHNERING, *Z. anorg. allg. Chem.* **442**, 91 (1978).
- [40] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 1, S. 352, The Kynoch Press, Birmingham 1969.
- [41] A. TZSCHACH u. W. DEYLLIG, *Z. anorg. allg. Chem.* **336**, 36 (1965).
- [42] R. C. WEAST (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 52. Aufl., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1972.
- [43] C. S. PALMER u. R. ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* **44**, 1356 (1922).
- [44] U. SCHÖLLKOPF in HOUBEN-WEYL: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/1, Metallorganische Verbindungen, 4. Aufl., S. 134, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1979.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. GERHARD GUTEKUNST und Stud. Ref. HANS JÜRGEN WESSELY, Fachbereich Chemie d. Univ., Lahnberge, D-3550 Marburg