

Di-*tert*-butylchlorthioarsoran

Di-*tert*-butylchlorothioarsorane

B. ROSS, W. MARZI und G. WILHELM
Anorg.-chem. Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **31 b**, 1293–1294 [1976];
eingegangen am 4. Mai/8. Juni 1976)

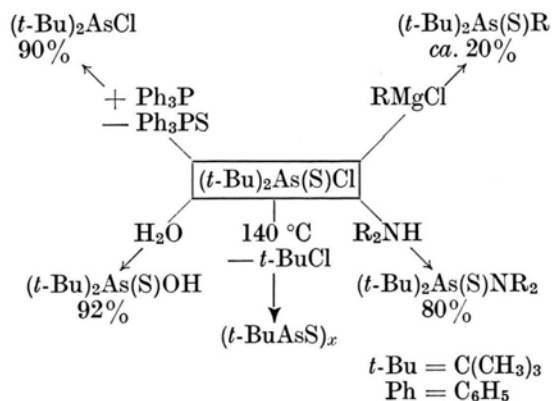
Di-*tert*-butylchlorothioarsorane, Preparation

The preparation of the first chlorodiorganylthioarsorane is reported. Amidodi(*tert*-butyl)arsine and sulfur react to give amidodi(*tert*-butyl)thioarsorane, which is converted into chlorodi(*tert*-butyl)thioarsorane by a solution of HCl in ether. Some reactions of chlorodi(*tert*-butyl)thioarsorane are described.

Im Gegensatz zu den Diorganylchlorthiophosphoranen fehlen bislang jegliche Angaben über die entsprechenden Arsorane. Als ersten Vertreter aus der Reihe der Diorganylchlorthioarsorane konnten wir nun das Di(*tert*-butyl)chlorthioarsoran darstellen.

Da Chlorarsine durch elementaren Schwefel, anders als im Falle der entsprechenden Chlorphosphine, nicht zu Chlorthioarsoranen oxidiert werden, wählten wir als Ausgangsprodukt unseres Syntheseweges Aminodi(*tert*-butyl)arsin, das leicht aus Di(*tert*-butyl)chlorarsin und Ammoniak zugänglich ist. Die Aminogruppe erhöht die Nucleophilie des Arsens, so daß glatte Reaktion mit elementarem Schwefel erfolgt. Das Aminodi(*tert*-butyl)thioarsoran (1), über dessen reaktives Verhalten wir ausführlich an anderer Stelle berichten werden, läßt sich mit ätherischer Chlorwasserstofflösung in guter Ausbeute in das Di(*tert*-butyl)chlorthioarsoran (2) überführen. Das farblose, kristalline, schwach hygroskopische 2 schmilzt bei 73 °C.

Einige charakteristische Reaktionen der Verbindung 2 enthält das folgende Schema:



Reaktionen erfolgen vor allem unter Angriff auf die As-Cl-Bindung, jedoch ist auch die As-S-Bindung genügend reaktiv, um unter geeigneten Bedingungen angegriffen zu werden, wie die Übertragung des Schwefels auf Phosphor bei der Reaktion mit Triphenylphosphin zeigt. Die wenigen angeführten Beispiele lassen erkennen, daß 2 als Ausgangsprodukt zur Darstellung zahlreicher, z.T. noch unbekannter Arsenverbindungen geeignet ist. Ein Fall einer solchen bisher nicht beschriebenen Verbindung ist die durch Hydrolyse von 2 entstehende Di(*tert*-butyl)thioarsinsäure.

Arbeitsvorschriften:

Aminodi(*tert*-butyl)thioarsoran (1)

10,3 g (0,05 mol) Aminodi(*tert*-butyl)arsin¹ werden mit 3,2 g (0,1 mol) Schwefel 10 min unter Schutzgas auf 110 °C erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in Ethanol aufgenommen und von überschüssigem Schwefel abfiltriert. Nach Abdampfen des Ethanols wird zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 117,5 °C. Ausbeute: 7,98 g, 67%.

C₈H₂₀AsNS (237,23)

Ber. C40,50 H8,50 As31,58 N5,91 S13,52,
Gef. C40,32 H8,43 As31,61 N6,06 S13,67.

Di(*tert*-butyl)chlorthioarsoran (2)

4,70 g (0,02 mol) 1 in 100 ml abs. Acetonitril werden langsam in 40 ml 1-molare ätherische HCl-Lösung (0,04 mol) eingetropft. Nach Abfiltrieren des entstandenen unlöslichen NH₄Cl und Abziehen des Lösungsmittels wird aus siedendem *n*-Hexan umkristallisiert. Farblose Kristalle (4,17 g, 82%), Schmp. 73 °C.

C₈H₁₈AsClS (256,67)

Ber. C37,44 H7,07 As29,19 Cl13,81 S12,49,
Gef. C37,12 H6,95 As28,88 Cl14,01 S12,58.

Di(*tert*-butyl)thioarsinsäure

2,6 g (10 mmol) 2 in 100 ml Acetonitril werden mit 10 ml Wasser unter Zusatz von 1 g Dimethylamin 5 min auf 40 °C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Farblose Nadeln (2,22 g, 92%), Schmp. 132 °C.

C₈H₁₉AsOS (238,22)

Ber. C40,34 H8,04 As31,45 O6,72 S13,46,
Gef. C40,66 H8,03 As31,24 S13,47.

Thermolyse von 2

Beim Erhitzen von 2 im Vakuum auf 140 °C wird 1 mol *t*-BuCl abgespalten, das sich in einer gekühlten Vorlage auffangen läßt. Als Abbauprodukt wird

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. Ross, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Max-Planck-Straße, Immenburggelände, D-5300 Bonn.

eine intensiv gelbe, röntgenamorphe Substanz der Bruttozusammensetzung *t*-BuAsS erhalten. Das Produkt ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb 250 °C unter Rotfärbung, ohne zu schmelzen.

Entschwefelung von **2** mit Triphenylphosphin

2 wird mit der äquimolaren Menge Ph₃P in abs. Acetonitril 30 min am Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisiert Ph₃PS aus. Aus dem Filtrat erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels *t*-Bu₂AsCl.

Umsetzung von **2** mit Aminen

2 reagiert mit prim. und sek. Aminen unter Entstehung von N-substituierten Aminodi(*tert*-butyl)-thioarsoranen und der entsprechend Aminhydro-

chloride. Als Beispiel wird die Umsetzung mit Dimethylamin beschrieben.

In eine Lösung von **2** in abs. Acetonitril wird über KOH getrocknetes Dimethylamin im Überschuß einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und ca. 1 h unter Absolutbedingungen gerührt. Nach Eindampfen zur Trockne im Vakuum wird der Rückstand zur Abtrennung des unlöslichen Dimethylammoniumchlorids in *n*-Hexan aufgenommen. Aus der zur Reinigung mit wäßriger Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelten *n*-Hexan-Lösung kristallisiert beim Einengen Di(*tert*-butyl)-N-dimethylaminothioarsoran aus. Farblose Kristalle, Schmp. 124 °C ((80%).

¹ O. J. SCHERER u. W. JANSSEN, J. Organomet. Chem. **16**, P 69 [1968].