

Inhalt

Organo-arsen-, -antimon- und -wismut-Verbindungen	16
a) Historische Übersicht	16
b) Nomenklatur	20
1. Derivate der dreiwertigen Elemente	21
2. Derivate der fünfwertigen Elemente	25
c) Gliederungsschema	30
d) Zur Handhabung von organischen Arsen-, Antimon- und Wismut-Verbindungen	31
Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Organo-arsen-Verbindungen	33
I. Organische Verbindungen des dreiwertigen Arsens	33
a) <i>Arsine</i>	33
A. Herstellung	33
1. primäre Arsine	33
α) durch Reduktion von Arsonsäuren	33
β) durch Reduktion von Arsonigsäure-halogeniden (Dihalogen-arsinen)	35
γ) durch Reduktion von Arseno-Verbindungen	36
δ) durch Alkylierung von Arsenwasserstoff	36
2. sekundäre Arsine	37
α) durch Reduktion von Arsinsäuren und ihren Derivaten	37
β) durch Reduktion von Arsinigsäure-halogeniden (Halogen-diorgano-arsinen)	38
γ) aus primären und sekundären Alkalimetall-arseniden	41
δ) durch Reduktion von Diarsinen	45
3. tert. Arsine	45
α) aus Arsen	45
β) aus Arsen(III)-chlorid, Arsonigsäure- oder Arsinigsäurehalogeniden (Halogen-arsinen)	46
β_1) durch Umsetzung mit Grignard-Verbindungen	46
β_2) durch Umsetzung mit Organo-lithium-Verbindungen	54
β_3) durch eine modifizierte „Wurtz-Fittig“-Reaktion	57
β_4) durch Umsetzung mit verschiedenen metallorganischen Verbindungen	59
β_5) durch verschiedene Umsetzungen von Arsen(III)-halogeniden oder Halogenarsinen	61
γ) aus Arsen(III)-oxid, Arsinigsäureanhydriden oder ihren Derivaten	73
δ) aus primären oder sekundären Arsinen bzw. ihren Metall-Derivaten (Arsenide, Arsino-metall-Verbindungen)	75
ε) aus Diarsinen oder Arseno-Verbindungen (Cyclopolyarsinen)	88
ζ) durch Cycloadditionsreaktionen an Arseninen (Arsabenzolen)	90
η) durch Reduktion von tert. Arsinoxiden bzw. -sulfiden	90
ϑ) aus quartären Arsoniumsalzen	93
ϑ_1) durch Pyrolyse	93
ϑ_2) Elektrochemische Spaltung	98
ϑ_3) Hydrogenolytische Spaltung	101
ϑ_4) Cyanolytische oder hydrolytische Spaltung	103
ι) aus anderen tert. Arsinen	105
ι_1) Austauschreaktionen am Arsen	105
ι_2) Reaktionen am organischen Substituenten	106

4. Optisch aktive tert. Arsine	110
α) direkte Spaltung racemischer tert. Arsine in die Antipoden	110
β) durch stereoselektive Reaktionen an chiralen Organo-arsen-Verbindungen	113
β_1) aus chiralen Arsoniumsalzen	113
β_2) aus chiralen Thioarsinigsäureestern	115
B. Umwandlung	116
1. Salzbildung	116
2. Oxidation	117
3. Anlagerungsreaktionen ohne As-C-Spaltung	119
α) von Schwefel oder Selen	119
β) von Stickstoff-Verbindungen	120
γ) von Halogenen	121
δ) von Lewis-Säuren	122
4. Reaktionen unter Spaltung der As-C-Bindung	122
α) reduktive Spaltung	122
β) oxidative Spaltung	122
γ) thermische oder radiolytische Spaltung	123
5. Bildung von Komplexen	124
b) <i>Arsenine (Arsabenzole), Arsa-cyanine und verwandte Verbindungen</i>	124
1. Arsenine (Arsabenzole)	124
2. 1,2,3-Diazarsole (Arsa-diazole)	126
3. Arsa-methincyanine	127
c) <i>Arsenide und verwandte Verbindungen</i>	127
1. Alkalimetall-arsenide	128
A. Herstellung	128
B. Umwandlung	131
2. Magnesium-, Calcium- und Zink-arsenide	132
3. Bor-, Aluminium-, Gallium- und Indium-arsenide	133
4. Silizium-, Zinn-, Germanium- und Blei-arsenide	135
A. Herstellung	135
B. Umwandlung	138
5. Arsino-phosphor- bzw. -antimon-Verbindungen	139
α) Phosphino-arsine	139
β) Arsino-phosphoniumsalze	141
γ) Arsino-phosphonsäureester und andere As^{III} - P^{V} -Verbindungen	143
d) <i>Di-, Tri- und Tetraarsine</i>	144
A. Herstellung	144
1. Diarsine	144
α) aus sek. Arsinen und	144
α_1) Bis-[diorgano-arsin]-oxiden bzw. sulfiden	144
α_2) Arsinigsäure-halogeniden oder -amiden (Halogen- oder Amino-diorgano-arsine)	145
α_3) Chloraminen	145
β) aus Arsinsäuren, Arsinigsäure-anhydriden bzw. -halogeniden durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure bzw. durch elektrochemische Reduktion	146
γ) aus Halogen-diorgano-arsinen oder Bis-[diorgano-arsin]-oxiden bzw. -sulfiden mit Metallen oder tert. Phosphinen	148
δ) durch thermische Spaltung von Azido-diorgano-arsinen	149
ϵ) aus Alkalimetall-diorganoarseniden	149
ζ) aus Arsenoverbindungen (Cyclopolyarsinen)	150
η) aus Arsen oder Arsen(III)-oxid (Cadet-Reaktion)	151

2. Tri- und Tetraarsine	151
α) aus Halogen-diorgano-arsinen und Organostannyl-arsinen	151
β) aus Arsonigsäure-halogeniden mit Natrium	152
B. Umwandlung	152
e) <i>Arseno-Verbindungen (Polymere Arsine und Cyclopolyarsine)</i>	154
A. Herstellung	156
1. durch Reduktion von Arsonigsäure-anhydriden (Oxo-organoarsine), Arsonig- oder Arsonsäuren	156
α) mit phosphoriger oder unterphosphoriger Säure	156
β) mit Natriumdithionit	158
γ) mit Zinn(II)-chlorid oder Zink/Salzsäure	159
2. durch Reduktion von Arsonigsäure-halogeniden mit Natrium oder Quecksilber	159
3. aus prim. Arsinen	160
4. aus anderen Arseno-Verbindungen	162
B. Umwandlung	162
1. Oxidation	162
2. Reduktion	163
3. Komplexbildung	163
f) <i>Arsonigsäuren (Dihydroxy-organo-arsine) und ihre Derivate</i>	164
1. Arsonigsäuren und Arsonigsäure-anhydride (Dihydroxy-organo-arsine, Oxo-organo-arsine bzw. prim. Arsin-oxide)	164
A. Herstellung	164
α) durch Reduktion von Arsonsäuren	164
α_1) mit Schwefeldioxid	164
α_2) mit Phosphorhalogeniden	165
α_3) mit Phenylhydrazin	167
β) aus Derivaten der Arsonigsäuren	167
β_1) durch Hydrolyse	167
β_2) aus Dithioarsonigsäure-diester	168
γ) aus Arsen(III)-chlorid oder -oxid	168
δ) durch Oxidation von prim. Arsinen oder Cyclopolyarsinen	169
B. Umwandlung	169
2. Arsonigsäure-dihalogenide und -dipseudohalogenide (Dihalogen- und Dipseudohalogen-organo-arsine)	171
A. Herstellung	171
α) aus Arsen(III)-halogeniden oder Arsen(III)-amidhalogeniden	171
α_1) durch Umsetzung mit Organo-metall-Verbindungen	171
α_2) durch Umsetzung mit tert. Arsinen	173
α_3) durch Addition an Alkenen oder Alkinen	175
α_4) durch Umsetzung mit Aromaten	176
β) aus Arsen oder Arsen(III)-oxid	176
γ) aus tert. Arsinen oder Arsinigsäure-halogeniden (Halogen-diorgano-arsinen)	177
δ) durch Reduktion von Arsonsäuren	179
δ_1) mit Schwefeldioxid/Halogenwasserstoffsäure	179
δ_2) mit Phosphor-halogeniden oder Zinn(II)-chlorid	186
ϵ) aus Arsonigsäure-dihalogeniden durch Halogen-Austausch	184
ζ) aus Arsonigsäuren oder ihren Derivaten	185
η) aus prim. Arsinen oder Arseno-Verbindungen	187

B. Umwandlung	188
α) Hydrolyse	188
β) Oxidation und Reduktion	189
γ) Reaktionen mit Organometall-Verbindungen, Friedel-Crafts- und Additionsreaktionen ..	190
3. Arsonigsäure-ester-anhydride, -ester-halogenide und -ester-amide (Oxa-bis-arsonig- säure-alkylester, Halogen- und Amino-alkoxy-organo-arsine)	190
A. Herstellung	190
α) aus Arsonigsäure-dihalogeniden (Dihalogen-organo-arsinen)	190
β) aus Arsonigsäure-Anhydriden (Oxo-organo-arsinen) oder Arsonigsäure-diestern (Dialkoxy-organo-arsinen)	192
γ) aus Arsen(III)-chlorid	194
B. Umwandlung	194
4. Arsonigsäure-diester (Diorganoxy-organo-arsine)	195
A. Herstellung	195
α) aus Arsonigsäure-dihalogeniden (Dihalogen-organo-arsinen)	195
α_1) durch Umsetzung mit Alkoholen, Alkanolaten oder Diolen	195
α_2) durch Umsetzung mit Oximen, Silanolen oder Phosphiten	197
β) aus Arsonigsäure-estern, -amiden oder -ester-halogeniden	199
γ) aus Arsonigsäure-anhydriden (Oxo-organo-arsinen)	201
γ_1) durch Umsetzung mit Alkoholen oder Oximen	201
γ_2) durch Umsetzung mit cyclischen Kohlensäureestern	202
B. Umwandlung	203
5. Arsonigsäure-Carbonsäure-Anhydride (Diacyloxy-organo-arsine)	204
6. Dithioarsonigsäuren bzw. Thioarsonigsäure-anhydride (Thio-organo-arsine)	205
A. Herstellung	206
α) aus Arsonigsäure-anhydriden oder -dihalogeniden	206
β) aus primären Arsinen oder Arseno-Verbindungen	206
γ) aus Arsonsäuren	208
B. Umwandlung	208
7. Thioarsonigsäure-ester-halogenide und -anhydride	209
8. Dithioarsonigsäure-diester	210
A. Herstellung	210
α) aus Arsonigsäure-dihalogeniden (Dihalogen-organo-arsinen)	210
α_1) durch Umsetzung mit Thiolen oder Thiolaten	210
α_2) durch Umsetzung mit Dithiolen	212
α_3) durch Umsetzung mit Metallsalzen des Thiophenols oder mit Thiosilanen	213
β) aus Arsonsäuren bzw. Arsonigsäure-anhydriden oder Thioarsonigsäure-anhydriden	214
β_1) durch Umsetzung mit Thiolen oder Dithiolen	214
β_2) durch Umsetzung mit Dithiol-, Dithiocarbonaten, Thiuranen oder Thietanen	215
γ) durch Reduktion von Arsonsäuren oder Arsonsäureestern mit Mercaptanen	215
δ) aus Thioestern oder Thioester-halogeniden der arsenigen Säure	216
ε) durch Umsetzung von Arsonigsäure-diamiden (Diamino-organo-arsinen) mit Thiolen oder Dithiolen	216
ζ) durch Umesterung von Arsonigsäure- oder Dithio-arsonigsäure-diestern	217
B. Umwandlung	217
9. Gemischte Anhydride der Dithioarsonigsäure mit Carbonsäuren oder Phosphorsäuren	218

A. Herstellung	218
α) mit Dithiocarbaminsäuren, Thiocarbonsäuren oder Xanthogenaten	218
β) mit Thio- oder Dithiophosphorsäure-O,O-diestern	220
10. Arsonigsäure-imide (Imino-arsine)	220
11. Arsonigsäure-amid-anhydride	221
12. Arsonigsäure-diamide (Diamino-organo-arsine)	222
A. Herstellung	222
α) aus Arsonigsäure-dihalogeniden	222
β) aus Amid-halogeniden der arsenigen Säure	224
γ) durch Umamidierung	225
B. Umwandlung	225
g) Arsinigsäuren (Hydroxy-diorgano-arsine) und ihre Derivate (R_2AsOH)	226
1. Arsinigsäuren und Arsinigsäure-Anhydride	226
A. Herstellung	226
α) aus Arsen(III)-oxid bzw. Arseniten oder Arsonigsäure-Anhydriden	226
α_1) durch Umsetzung mit Kaliumacetat (Cadet-Reaktion)	226
α_2) durch Umsetzung mit Organo-metall-Verbindungen	226
β) durch Reduktion von Arsinsäuren	228
γ) durch Hydrolyse von Arsinigsäure-Derivaten	229
δ) durch Oxidation von sek. Arsinen und Diarsinen	231
B. Umwandlung	232
2. Arsinigsäure-halogenide und -pseudohalogenide (Halogen- und Pseudohalogen-diorgano-arsine)	232
A. Herstellung	232
α) aus Arsen(III)-halogeniden	232
α_1) durch Umsetzung mit Organometall-Verbindungen	232
α_2) durch Umsetzung mit Aromaten (Friedel-Crafts-Reaktion)	235
α_3) durch Umsetzung mit Alkenen und Alkinen	236
α_4) durch Umsetzung mit Arendiazoniumsalz	237
β) aus tert. Arsinen	237
β_1) durch Umsetzung mit Arsen(III)-halogeniden oder Arsonigsäure-dihalogeniden	237
β_2) durch Spaltung mit Halogenwasserstoffsäuren	239
β_3) durch Umsetzung mit Halogenen bzw. Interhalogenen oder Thiophosphorsäure-trichlorid (über tert. Arsin-halogenide)	239
γ) aus Arsonigsäure-dihalogeniden	242
γ_1) durch Umsetzung mit Organometall-Verbindungen	242
γ_2) durch Addition an Acetylen	243
γ_3) durch Umsetzung mit Aromaten (Friedel-Crafts-Reaktion)	244
γ_4) durch Umsetzung mit Arsonigsäure-anhydriden	245
δ) aus Arsinsäuren	246
δ_1) mit Schwefel-dioxid	246
δ_2) mit unterphosphoriger Säure	249
δ_3) mit Phosphor(III)-halogeniden	250
ϵ) aus Arsinigsäure-Derivaten	250
ζ) aus sek. Arsinen oder Diarsinen	253
η) aus anderen Arsinigsäure-halogeniden durch Halogen-Austausch	254
η_1) Austausch von Halogenen	254

η_2) Arsinigsäure-cyanide und -thiocyanate	255
η_3) Arsinigsäure-azide	257
δ) aus tert. Arsin-oxiden bzw. -sulfiden	258
B. Umwandlung	259
α) Reaktionen mit Basen	259
β) Oxidation	259
γ) Reduktion	260
δ) Pyrolyse	260
3. Arsinigsäure-ester (Organooxy-diorgano-arsine)	261
A. Herstellung	261
α) aus Arsinigsäure-halogeniden oder -anhydriden	261
α_1) durch Umsetzung mit Alkoholen oder Alkanolaten	261
α_2) durch Umsetzung mit Oximen oder Silanolen	263
β) aus Arsinigsäure-amiden	265
γ) aus Arsonigsäure-ester-chloriden	267
δ) aus tert. Arsinoxiden	267
ϵ) durch Umesterung	268
B. Umwandlung	268
4. Gemischte Anhydride mit Carbonsäuren (Acyloxy-diorgano-arsinen)	269
5. Thio-arsinigsäuren (Mercapto-diorgano-arsine), Thio-arsinigsäure-anhydride [Bis-(diorgano-arsin)-sulfide], Seleno- und Telluro-arsinigsäure-anhydride [Bis-(diorgano-arsin)-selenide bzw. telluride]	270
A. Herstellung	270
α) Thioarsinigsäuren aus Dialkyl-phenyl-arsin-sulfiden	270
β) Thioarsinigsäure-anhydride aus Arsinigsäure-halogeniden oder -anhydriden	270
γ) Thioarsinigsäure-anhydride aus sek. Arsinen oder Diarsinen	272
B. Umwandlung	272
6. Thioarsinigsäure-ester (Organothio-diorgano-arsine) und verwandte Verbindungen	272
A. Herstellung	272
α) aus Arsinigsäure-halogeniden	272
β) aus Arsinigsäure-estern oder -amiden	275
γ) aus Arsinigsäuren, Thioarsinigsäuren oder Arsinsäuren	276
δ) aus sek. Arsinen oder Diarsinen	276
ϵ) aus tert. Arsinsulfiden	277
B. Umwandlung	278
7. Gemischte Anhydride der Thioarsinigsäuren mit Carbonsäuren, Phosphorsäuren oder Sulfonsäuren	279
α) Anhydride mit Carbonsäuren (Acylothio-diorgano-arsinen)	279
β) Anhydride mit Xanthogenaten, Thio- und Dithio-carbamaten (Alkoxy-thiocarbonyl- thiodiorgano-arsine, Dialkylaminocarbonylthio- und -thiocarbonylthio-diorgano arsine)	280
γ) mit Dithiophosphorsäure-O,O-dialkylestern und Monothiosulfonsäuren [(Dialkyloxy- thiophosphorylthio)-diorgano-arsine und Alkan- bzw. Arsensulfonylthio-diorgano- arsine]	281
8. Arsinigsäure-amide (Amino-diorgano-arsine)	282
A. Herstellung	282
α) aus Arsonigsäure-halogeniden	282

α_1) durch Ammonolyse oder Aminolyse	282
α_2) durch Umsetzung mit Alkalimetall-amiden	284
β) aus Dichlor-dialkylamino-arsinen	285
γ) aus Arsinigsäure-amiden	286
γ_1) durch Umamidierung	286
γ_2) durch Umwandlung am Amid-Stickstoff	286
B. Umwandlung	287
9. Bis- und Tris-[diorgano-arsino]-amine	287
10. Arsinigsäure-hydrazide (N-Dimethylarsino-hydrazine)	289
II. Organische Derivate des fünfwertigen Arsens	289
a) Orthoarsonsäuren und deren Derivate	289
α) Orthoarsonsäuren-tetrahalogenide (Tetrahalogen-organo-arsorane)	289
β) Orthoarsonsäure-tetraester	290
b) Arsonsäuren und ihre Derivate	293
1. Arsonsäuren	293
A. Herstellung	293
α) aus Alkalimetallsalzen der arsenigen Säure	293
α_1) durch Umsetzung mit Halogenalkanen (Meyer-Reaktion)	293
α_2) durch Umsetzung mit Halogenaromaten (Rosenmund-Reaktion)	295
α_3) durch Umsetzung mit Aren-diazoniumsalzen (Bart-Reaktion)	295
β) aus Arsen(III)-chlorid und Arendiazoniumsalzen (Scheller-Reaktion)	303
γ) aus Arsensäure (Béchamp-Reaktion)	304
δ) durch Oxidation von Organo-arsen(III)-Verbindungen (über Arson- oder Orthoarsonsäure-Derivate)	305
δ_1) aus prim. Arsinen oder Arseno-Verbindungen	305
δ_2) aus Arsonigsäure-anhydriden oder -halogeniden	306
δ_3) aus Chlor-bis-[dialkylamino]-arsinen über Arsonigsäure-amide	307
ϵ) durch Umwandlung in den organischen Rest	308
B. Umwandlung	313
α) Salzbildung	313
β) Umwandlung der Arsono-Gruppe	315
β_1) Thermolyse (Anhydrid -Bildung)	315
β_2) Reduktion	315
β_3) Cyclisierungsreaktionen	316
β_4) Veresterung	316
β_5) Spaltung der Arsono-Gruppe	316
2. Arsonsäure-dihalogenide und -dipseudohalogenide	317
3. Arsonsäure-diester	318
A. Herstellung	318
α) aus Arsonigsäure-diester	318
β) aus Salzen der Arsonsäuren	318
γ) aus Arsonsäuren	320
γ_1) durch Veresterung mit Alkoholen	320
γ_2) durch Umsetzung mit Organo-elementhalogeniden oder verwandten Verbindungen ...	321
δ) durch Umesterung	322
B. Umwandlung	322
4. Arsonsäure-ester-amide und -diamide	323

5. Thioarsonsäure und ihre Derivate	324
c) <i>Derivate der Orthoarsinsäuren</i>	325
d) <i>Arsinsäuren und ihre Derivate</i>	327
1. Arsinsäuren	327
A. Herstellung	327
α) aus Arsonigsäure-dihalogeniden oder -anhydriden	327
α_1) durch Alkylierung (Meyer-Reaktion)	327
α_2) durch Umsetzung mit Aren-diazoniumsalzen (Bart- bzw. Scheller-Reaktion)	330
β) aus Arsen(III)-oxid, -chlorid oder Arsen(V)-fluorid	333
γ) aus tert. Arsinen oder tert. Arsinoxiden	333
δ) durch Oxidation oder oxidative Hydrolyse	334
δ_1) aus sekundären Arsinen oder Diarsinen	334
δ_2) aus Arsinigsäure-anhydriden, -halogeniden oder -estern	335
δ_3) aus Dichlor-dialkylamino-arsinen (über Arsinigsäure-amide)	338
ϵ) aus Arsonsäuren	339
ζ) aus Arsinigsäuren durch Reaktionen am organischen Substituenten	341
B. Umwandlung	343
2. Arsinsäure-ester und Organoelement-arsinate	344
α) Arsinsäure-alkylester (Alkoxy-diorgano-arsinoxide)	344
β) Organoelement-arsinate	345
β_1) Organoaluminium-, -indium- und -gallium-diorganoarsinate	345
β_2) Organozinn-, -blei- und -germanium-diorganoarsinate	346
3. Dithioarsinsäuren	348
e) <i>tertiäre Arsinoxide und ihre Derivate</i>	351
1. tert. Arsin-dihalogenide und -dipseudo-halogenide (Dihalogen- und Dipseudohalogen-triorgano-arsorane)	351
A. Herstellung	351
α) aus tert. Arsinen	351
β) aus tert. Arsinoxiden oder -sulfiden	354
γ) aus tert. Arsin-dihalogeniden durch Austauschreaktionen	356
B. Umwandlung	358
2. tert. Arsin-hydroxy-halogenide bzw. -pseudohalogenide (Hydroxy-triorganoarsoniumsalze) und andere Arsoniumsalze mit drei As-C-Bindungen (Quasiarsoniumsalze)	359
α) Hydroxy-triorgano-arsoniumsalze (tert. Arsin-hydroxy-halogenide bzw. -pseudohalogenide)	359
β) Alkoxy- und Alkylthio-arsoniumsalze	362
γ) Quasiarsoniumsalze mit einer Arsen-Stickstoff-Bindung	366
3. tert. Arsinoxide	369
A. Herstellung	369
α) aus tert. Arsinen durch direkte Oxidation	369
α_1) von tert. Arsinen	369
α_2) durch oxidative Hydrolyse (über tert. Arsin-dihalogenide und verwandte Verbindungen)	376
β) aus Arsinigsäure-halogeniden oder -anhydriden	378
γ) aus Arsinsäuren (Ringschlußreaktion)	378
δ) aus tert. Arsinsulfiden, quart. Arsoniumsalzen oder Arsen-yliden	379
ϵ) aus anderen tert. Arsinoxiden durch Reaktionen am organischen Substituenten	381

B. Umwandlung	382
4. tertiäre Arsinsulfide und -selenide	383
A. Herstellung	383
α) aus tert. Arsinen	383
β) aus tertiären Arsinoxiden oder ihren Derivaten	386
B. Umwandlung	388
5. tertiäre Arsin-imine	388
A. Herstellung	388
α) aus tert. Arsinen	388
β) aus tert. Arsinoxiden oder ihren Derivaten	391
B. Umwandlung	393
f) <i>quartäre Arsoniumsalze, Arsen-ylide und Pentaorgano-arsorane</i>	395
1. quartäre Arsoniumsalze	395
A. Herstellung	395
α) durch Alkylierungsreaktionen	395
α_1) von Arsen und Arsino-element-Verbindungen	395
α_2) von primären bzw. sekundären Arsinen, Diarsinen bzw. Cyclopolyarsinen	395
α_3) von tert. Arsinen	397
α_4) von Arsonig- und Arsinigsäure-Derivaten	408
α_5) von tert. Arsinoxiden und ihren Derivaten	410
α_6) von Arsen-Yliden und Pentaorgano-arsorane	410
β) durch Arylierung tert. Arsine	411
γ) aus tert. Arsinoxiden und ihren Derivaten durch Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen	413
δ) aus Dihalogen-triorgano-arsorane durch Cyclisierung	414
ϵ) aus anderen Arsoniumsalzen unter Erhalt der As-C-Bindungen	414
ϵ_1) Reaktionen am C-Gerüst	414
ϵ_2) Austausch des Anions	415
B. Umwandlung	419
α) Bildung von Doppelsalzen und Additionsverbindungen	420
β) Reaktionen mit Basen	420
β_1) Hydrolyse, Alkoholyse und Cyanolyse	420
β_2) Reaktionen von Alkali-amiden, -hydriden, -alanaten, -boranaten oder -gallaten	422
γ) Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen	424
2. Alkyliden-arsorane (Arsen-ylide)	424
A. Herstellung	424
α) aus Arsoniumsalzen (Salz-Methode)	424
β) aus tert. Arsinen	426
γ) aus tert. Arsin-oxiden oder -dihalogeniden	427
δ) aus anderen Alkyliden-arsoranen	430
B. Umwandlung	433
3. Pentaorgano-arsorane	437
A. Herstellung	437
B. Umwandlung	441

Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Organo-antimon-Verbindungen

I. Organische Verbindungen des dreiwertigen Antimons	443
a) <i>Stibine, Antimonine (Stibabenzole, Stibide und verwandte Verbindungen)</i>	443
1. Stibine	
A. Herstellung	443
α) primäre und sekundäre Stibine durch Reduktion von Halogen-stibinen	443
β) tert. Stibine	445
β_1) aus Antimon(III)-oxid bzw. -halogeniden oder Halogen-stibinen	445
$\beta\beta_1$) durch Umsetzung mit Organometall-Verbindungen	445
i ₁) mit Grignard- oder Organo-lithium Verbindungen	445
i ₂) durch Umsetzung mit Organo-natrium-Verbindungen oder Arylhalogeniden in Gegenwart von metallischem Natrium (Wurz-Fittig)	454
i ₃) durch Umsetzung mit Organo-Verbindungen verschiedener Elemente	456
$\beta\beta_2$) durch Arylierung mit Diazonium- oder Halogeniumsalzen	457
β_2) aus Antimon oder seinen Legierungen	457
β_3) durch Alkylierung von sek. Stibiden	458
β_4) durch Additionsreaktionen	461
$\beta\beta_1$) an Alkine	461
$\beta\beta_2$) an Keten	462
β_5) aus quart. Stiboniumsalzen, Pentaorgano-stiboranen, tert. Stibinoxiden oder ihren Derivaten	463
$\beta\beta_1$) durch Spaltung von quart. Stiboniumsalzen bzw. Pentaorgano-stiboranen	463
$\beta\beta_2$) durch Reduktion von tert. Stibinoxiden oder ihren Derivaten	464
β_6) durch Austauschreaktionen oder Umwandlung in den organischen Resten (optisch aktive tert. Stibine)	466
B. Umwandlung	467
α) Oxidation, Salz- und Komplex-Bildung	467
β) Reaktionen unter Spaltung der Sb-C-Bindung	469
2. Antimonine (Stibabenzole)	471
3. Stibide und verwandte Verbindungen	471
α) Alkalimetall- und Erdalkalimetallstibide	471
β) Stibino-borane, -silane, -stannane, -germane und -plumbane	474
b) <i>Distibine, Antimono- und verwandte Verbindungen (Cyclopolystibine)</i>	476
1. Distibine	476
A. Herstellung	476
α) durch Reduktion von Stibinigsäure-halogeniden	476
β) aus sek. Stibinen oder Stibiden	477
γ) aus Antimon oder Natrium-antimonid	478
B. Umwandlung	478
2. Antimono-Verbindungen (Cyclopolystibine) und Verbindungen mit Sb-As- und Sb-P-Bindung	479
c) <i>Stibonigsäuren und ihre Derivate</i>	481
1. Stibonigsäure-anhydride (Oxo-organo-stibine)	481
A. Herstellung	481
B. Umwandlung	482
2. Stibonigsäure-dihalogenide	483
A. Herstellung	483

α) durch Reduktion von aromatischen Stibonsäuren	483
β) aus Antimon(III)-chlorid oder metallischem Antimon	484
β_1) durch Arylierung mit Diazonium- oder Halogeniumsalzen	484
β_2) durch Alkylierung	484
γ) aus tert. Stibinen oder Stibonigsäure-halogeniden	485
δ) durch Pyrolyse von Trihalogen-dialkyl-stiboranen	486
ε) durch Halogen-Austausch	487
B. Umwandlung	487
3. Stibonigsäure-diester	489
A. Herstellung	489
α) aus Stibonigsäure-dihalogeniden oder -diamiden	489
β) durch Umesterung	490
B. Umwandlung	491
4. Anhydride und Anhydrid-halogenide der Dithiostibonigsäure	491
5. Dithiostibonigsäure-diester	493
6. Stibonigsäure-amide	494
d) <i>Stibinigsäuren und ihre Derivate</i>	495
1. Anhydride der Stibinigsäuren (Bis-[diorgano-stibin]-oxide)	495
2. Stibinigsäure-halogenide und -pseudohalogenide	495
A. Herstellung	495
α) durch Reduktion von Stibinsäuren bzw. Orthostibinsäure-trihalogeniden	495
β) aus tert. Stibin-dihalogeniden	496
γ) aus Antimon(III)-halogeniden	498
γ_1) durch Umsetzung mit Organometall-Verbindungen	498
γ_2) durch Disproportionierungsreaktionen mit tert. Stibinen bzw. Stibonigsäure-dihalogeniden	499
δ) aus Stibinigsäure-Derivaten	500
ε) aus Distibinen	501
ζ) aus Stibinigsäure-halogeniden durch Halogen-Austausch	502
B. Umwandlung	502
3. Stibinigsäure-ester	503
A. Herstellung	503
B. Umwandlung	506
4. Gemischte Anhydride der Stibinigsäure mit Carbon- bzw. Carbaminsäuren (Acyloxy- bzw. Aminocarbonyloxy-diorgano-stibin)	506
5. Stibinigsäure-thioanhydride und gemischte Anhydride der Thiostibinigsäuren mit Dithio-carbaminsäuren	507
6. Thiostibinigsäure-ester	508
7. Stibinigsäure-amide und verwandte Verbindungen	509
A. Herstellung	509
α) aus Stibinigsäure-halogeniden	509
β) durch Umwandlung von Stibinigsäure-amiden	511
B. Umwandlung	511
II. Organische Verbindungen des fünfwertigen Antimons	512
a) <i>Stibonsäuren und ihre Derivate</i>	512
1. Orthostibonsäure-tetrahalogenide und ihre Derivate	512

A. Herstellung	512
B. Umwandlung	515
2. Stibonsäuren	516
A. Herstellung	516
α) durch Diazoreaktionen	516
β) durch Umwandlung im organischen Rest	521
γ) durch verschiedene Reaktionen	523
B. Umwandlung	523
b) Stibinsäuren und ihre Derivate	524
1. Derivate der Orthostibinsäuren	524
α) Orthostibinsäure-trihalogenide (Trihalogen-diorgano-stiborane)	524
A. Herstellung	524
α_1) durch Halogenierung von sek. Organo-antimon(III)-Verbindungen	524
α_2) aus Stibinsäuren (über Diazoreaktionen) oder aus Antimon(V)-chlorid	526
α_3) aus Orthostibinsäure-trichloriden durch Halogen-Austausch	528
B. Umwandlung	528
β) Orthostibinsäure-anhydrid-dichloride, -ester-dichloride und -triester	529
A. Herstellung	529
B. Umwandlung	531
2. Stibinsäuren	532
A. Herstellung	532
α) durch Arylierung von Antimon(III)-Verbindungen mit Aren-diazoniumsalzen (Diazosynthese) bzw. Diarylhalogeniumsalzen (Über Orthostibinsäuretrichloride)	532
α_1) Zersetzung von Doppelsalzen der Arendiazonium- bzw. Diarylhalogenium-chloride mit Antimon(III)- oder (V)-chlorid	532
α_2) Umsetzung von Arenstibonigsäuredihalogeniden mit Arendiazonium-Doppelsalzen	534
β) durch oxidative Hydrolyse (über Orthostibinsäure-Derivate)	535
γ) Cyclisierungsreaktionen	536
B. Umwandlung	536
c) tert. Stibinoxide und ihre Derivate	536
1. tert. Stibin-dihalogenide (Dihalogen-triorgano-stiborane) und verwandte Verbindungen	536
A. Herstellung	537
α) aus tert. Stibinen	537
β) aus tert. Stibin-oxiden, -dihydroxiden, -hydroxid-halogeniden, -diacetaten, quart. Stiboniumsalzen oder Pentaorgano-stiboranen	541
γ) durch Alkylierung oder Arylierung von metallischem Antimon, Antimon(V)-halogeniden oder Organo-antimon-Verbindungen	543
γ_1) Reaktionen mit Alkylhalogeniden, Olefinen, Aromaten oder Organo-quecksilber-Verbindungen	543
γ_2) Diazoreaktionen	543
δ) aus tert. Stibin-dihalogeniden durch Halogen-Austausch	545
B. Umwandlung	547
2. Bis-[halogen-(bzw. -pseudohalogen)-triorgano-antimon]-oxide, Halogen-alkoxy- und silyloxy-stiborane	548
3. Halogen-acylthio-triorgano-stiborane und Bis-[halogen-triorgano-antimon]-amine	551
4. Diacyloxy-, Dialkoxy- und Bis-[organoperoxy]-triorgano-stiborane	553

A. Herstellung	553
α) aus Dihalogen-, Dialkoxy-triorgano-stiboranen oder tert. Stibinen	553
β) aus tert. Stibin-oxiden bzw. -dihydroxiden	556
5. tert. Stibinoxide bzw. -dihydroxide	559
A. Herstellung	559
α) durch Oxidation von tert. Stibinen	559
β) durch Hydrolyse von tert. Stibinoxid-Derivate	562
γ) durch Spaltungs- bzw. Cyclisierungsreaktionen	564
B. Umwandlung	564
6. tert. Stibinsulfide, -selenide und deren Derivate	565
α) Bis-[alkylthio]- und Bis-[acylthio]-triorgano-stiborane	565
β) tert. Stibinsulfide und -selenide	566
A. Herstellung	566
β_1) aus tert. Stibinen	566
β_2) aus tert. Stibinoxiden bzw. Dihydroxy- bzw. Dihalogen-triorgano-stiborane	567
B. Umwandlung	568
7. tert. Stibin-imine (Imino-triorgano-stiborane)	569
d) quartäre Stiboniumsalze bzw. Tetraorgano-stiborane, Stiborane (Stiboniumylide) und Pentaorgano-stiborane	570
1. quart. Stiboniumsalze bzw. Tetraorgano-stiborane	570
A. Herstellung	571
α) durch Alkylierung bzw. Arylierung von metallischem Antimon oder tert. Stibinen	571
β) aus Dihalogen-triorgano- oder Pentaorgano-stiboranen	574
β_1) aus Dihalogen-triorgano-stiboranen	574
β_2) aus Pentaorgano-stiboranen	576
$\beta\beta_1$) Spaltung mit Halogenen	576
$\beta\beta_2$) Spaltung mit Säuren	576
$\beta\beta_3$) Hydrolyse bzw. Alkoholyse	579
γ) aus Stiboniumsalzen bzw. Tetraorgano-stiboranen durch Anionen-Austausch	580
B. Umwandlung	582
2. Alkyliden-stiborane (Stibonium-ylide; tert. Stibin-alkylene)	583
3. Pentaorgano-stiborane	584
A. Herstellung	584
α) aus Antimon(V)-chlorid, tert.-Stibin-dihalogeniden oder quart. Stiboniumsalzen	584
β) aus Pentaorgano-stiboranen	588

Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Organo-wismuth-Verbindungen ... 590

I. Verbindungen des dreiwertigen Wismuths	590
a) Bismuthine und verwandte Verbindungen	590
1. Bismuthine	590
A. Herstellung	590
α) aus Wismuth(III)-halogeniden oder Halogen-bismuthinen	590
α_1) durch Reduktion mit Lithium-alanat bzw. -boranat	590
α_2) tert. Bismuthine durch Einwirkung von Organo-metall-Verbindungen	591
α_3) durch Zersetzung von Are-diazonium- bzw. Diaryl-halogenium-Wismuth(III)-chlorid-Doppelsalzen	598

β) durch verschiedene Umsetzungen von Wismuth(III)-salzen oder Amino-organo-bismuthinen	600
γ) aus metallischem Wismuth	600
δ) durch Reduktion von Dihalogen-triorgano-bismuthoranen	601
ϵ) durch Umwandlung von tert. Bismuthinen	601
B. Umwandlung	602
α) Oxidation	602
β) Reaktionen mit Halogen bzw. Pseudohalogenen	603
γ) Hydrolyse (basisch), Alkoholyse, Thiolyse und Ammonolyse	603
δ) Reaktionen mit Mineralsäuren, Carbonsäuren und Lewisäuren	604
ϵ) Spaltung durch Metalle, metallorganische Verbindung oder Wasserstoff	605
ζ) Donor- bzw. Akzeptor-Eigenschaften der tert. Bismuthine	606
2. Polybismuthine, Dibismuthine und Bismabenzol	607
3. Halogen- und Pseudohalogen-organo-bismuthine	607
A. Herstellung	608
α) aus tert. Bismuthinen	608
α_1) durch Umsetzung mit Wismuth(III)-chlorid bzw. -bromid	608
α_2) durch Umsetzung mit Halogenen, Interhalogenen, Pseudohalogenen (über Dihalogen- bzw. Bis-[pseudohalogen]-triorgano-bismuthorane) oder Pseudohalogenwasserstoffsäuren	609
β) aus Wismuth(III)-halogeniden	611
γ) aus Halogen-organo-bismuthinen	612
B. Umwandlung	612
4. Oxo-, Hydroxy-, Alkoxy- und Acyloxy-organo-bismuthine	613
5. Alkylthio-organo-bismuthine	614
6. Amino-organo-bismuthine	616
II. Verbindungen des fünfwertigen Wismuths	616
a) tert. Bismuthoxide und ihre Derivate	616
1. tert. Bismuthinoxide bzw. -dihydroxide	616
2. Bis-[halogen-(bzw. -pseudohalogen)-triaryl-bismuth]-oxide und Halogen-alkoxy-triaryl- bismuthorane	617
3. Dihalogen- und Bis-[pseudohalogen]-triorgano-bismuthorane	618
A. Herstellung	618
α) aus tert. Bismuthinen	618
β) aus Dihalogen-triaryl-bismuthoranen	619
β_1) durch Halogen-Austausch	619
β_2) durch Umwandlung im organischen Rest	620
B. Umwandlung	621
4. Bis-[acyloxy]-triorgano-bismuthorane und verwandte Verbindungen	621
5. Imino-triaryl-bismuthoranen	623
b) quartäre Bismuthoniumsalze, Alkyliden- und Pentaorgano-bismuthorane	623
1. quart. Bismuthoniumsalze	623
2. Alkyliden-bismuthorane	625
3. Pentaorgano-bismuthorane	625
Bibliographie	627