

## KURT MÖDRITZER

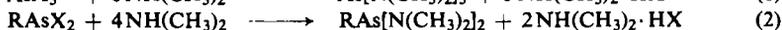
### Dimethylamino-arsine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. Mai 1959)

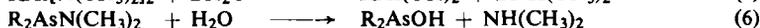
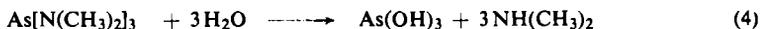
Arsentrihalogenide und Alkyl-arsenhalogenide solvolysieren in Dimethylamin zu den Dimethylamino-arsinen  $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ,  $\text{RAs}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , und  $\text{R}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$ , die charakterisiert werden. Mit Halogenwasserstoff werden die Dimethylamino-arsine unter Spaltung der Arsen-Stickstoff-Bindung in Arsentrihalogenid bzw. Alkyl-arsenhalogenid zurückverwandelt.

Analog wie bei den entsprechenden Bor-Verbindungen<sup>1)</sup> führt die Umsetzung von Arsentrihalogeniden bzw. Alkyl-arsenhalogeniden der allgemeinen Formel  $\text{R}_n\text{AsX}_{3-n}$  für  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$  und  $n = 0, 1, 2$  mit Dimethylamin unter Ausfallen von Dimethylammoniumhalogenid zu den Dimethylamino-arsinen:

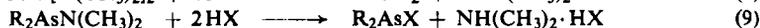


Vorgenannte Reaktionen können sowohl in flüssigem Dimethylamin als auch mit in Äther gelöstem Dimethylamin durchgeführt werden. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich dann die Dimethylamino-arsine durch Destillation im Hochvakuum in guter Ausbeute als wasserhelle, durchdringend riechende Flüssigkeiten isolieren.

Die Dimethylamino-arsine sind sehr hydrolysenempfindlich und zwar zunehmend mit zunehmender Zahl an Arsen gebundener Dimethylamino-Gruppen. Die Hydrolyse führt zur Freisetzung des gesamten gebundenen Dimethylamins und kann daher zur Analyse der Dimethylamino-arsine herangezogen werden.



Trockener Halogenwasserstoff spaltet die Arsen-Stickstoff-Bindung in den Dimethylamino-arsinen unter Bildung einer Arsen-Halogen-Bindung und des entsprechenden Dimethylammoniumhalogenids:



Durch Kombination der vorgenannten Reaktionen (7), (8) und (9) mit den Bildungsreaktionen der Dimethylamino-arsine (1), (2) und (3) ergibt sich eine einfache Methode um an Arsen gebundenes Halogen wahlweise durch ein anderes zu ersetzen:



<sup>1)</sup> E. WIBERG, Fiat-Berichte.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr.-Ing. EGON WIERBERG, möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Bereitstellung von Institutsmitteln herzlich danken.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden, soweit nicht anders erwähnt, in einer konventionellen Hochvakuumapparatur nach Stock durchgeführt. Zur Analyse hydrolysierte man die Dimethylamino-arsine in verdünnter Säure, bestimmte in einem Teil Dimethylamin nach Überdestillieren acidimetrisch und titrierte in einem anderen Teil Arsen nach Zerstörung der organischen Substanz bromatometrisch. Molekulargewichte bestimmte man kryoskopisch in Benzol. Schmelzpunkte wurden in einer modifizierten Apparatur nach Stock ermittelt. Dampfdrucke wurden in einem immersiblen Tensimeter gemessen und die Drucke mit einem Kathetometer abgelesen.

*Tris-dimethylamino-arsin*: 8.919 mMol *Arsenrichlorid* wurden mit einem Überschuß *Dimethylamin* (73.090 mMol) zusammenkondensiert. Bei langsamem Auftauen setzte bei  $-78^\circ$  unter Ausfallen von Dimethylammoniumchlorid heftige Reaktion ein. Fraktionierung der Reaktionsprodukte i. Hochvak. ergab 15.804 mMole unumgesetztes Dimethylamin, woraus sich das Mol.-Verhältnis von eingesetztem *Arsenrichlorid* zu umgesetztem Dimethylamin mit 1.00:5.98 ergibt; die zweite Fraktion bestand aus einer bei Raumtemperatur i. Hochvak. noch flüchtigen farblosen Flüssigkeit, die an der Luft schnell hydrolysiert und durchdringend riecht. Dasselbe Produkt erhält man auch durch Einleiten von Dimethylamin in eine äther. Lösung von *Arsenrichlorid*. Hierbei ist jedoch wichtig, daß das Einleiten von Dimethylamin unter Rühren zu erfolgen hat und nach Abfiltrieren von ausgefallenem Dimethylammoniumchlorid zu wiederholen ist, bis kein solches mehr ausfällt. Denn der entstehende Kristallbrei von Dimethylammoniumchlorid, obwohl gesättigt mit Dimethylamin, ergibt nach Filtrieren und Destillation Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{AsCl}_{1.3}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{1.7}$  bis  $\text{AsCl}_{0.6}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{2.4}$ , je nach Konzentration der äther. *Arsenrichlorid*-Lösungen. Erst wiederholtes Einleiten von Dimethylamin in die Filtrate führt zu chlorfreien und damit vollständig solvolysierten Produkten. Reines *Tris-dimethylamino-arsin* destilliert zwischen 55 und  $57^\circ/10$  Torr, Destillation bei Atmosphärendruck führt zu Zersetzung. Die Darstellung in Äther erscheint insofern günstiger, als die i. Hochvak. zum Teil flüchtigen Dimethylammoniumsalze hier vorher abfiltriert werden können. Schmp.  $-53^\circ$ .

$\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (207.1) Ber. As 36.16 N  $(\text{CH}_3)_2$  63.84

Gef. As 35.60 N  $(\text{CH}_3)_2$  63.28 Mol.-Gew. 201.1

Der Dampfdruck der Verbindung wird wiedergegeben durch die Gleichung

$$\log_{10} p = 8.289 - 2391/T.$$

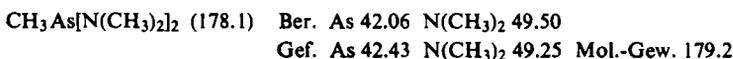
Dampfdrucke von  $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  in Torr:

$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	15.00	20.30	40.20	50.70	60.63	65.60	70.00	85.85
$p$ (beob.)	0.96	1.37	4.52	8.01	13.22	17.01	21.08	42.56
$p$ (ber.)	0.98	1.38	4.56	8.06	13.37	17.04	21.20	42.61

Aus der angegebenen Dampfdruckgleichung berechnet sich der Siedepunkt zu  $170.0^\circ$ , die Verdampfungswärme zu 10936 cal/Mol und die Trouton-Konstante zu 24.73 cal/Grad · Mol.

*Bis-dimethylamino-methylarsin*: Auf 16.873 mMol *Methyl-arsendijodid* wurden 111.540 mMol *Dimethylamin* kondensiert und dann langsam aufgetaut. Bei etwa  $-40^\circ$  setzte Reaktion ein unter Entfärbung der ursprünglich durch  $\text{CH}_3\text{AsJ}_2$  gelb gefärbten Lösung und Ausfallen

von Dimethylammoniumjodid. Fraktionierung der Reaktionsprodukte ergab 43.782 mMole unumgesetztes Dimethylamin, woraus sich das Mol.-Verhältnis von eingesetztem Methylarsendijodid zu umgesetztem Dimethylamin mit 1.00:4.02 errechnet. Als zweite Fraktion erhielt man eine i. Hochvak. bei 0° noch flüchtige farblose Flüssigkeit, die intensiv arsinartig riecht und an feuchter Luft leicht hydrolysiert. Auch hier erscheint der Flüchtigkeit der Dimethylammoniumsalze wegen eine Darstellung der Substanz in reinster Form in Äther als Lösungsmittel günstiger. Man erhält dann ein bei 148° und Atmosphärendruck überdestillierendes Produkt. Schmp. -62°.



Der Dampfdruck der Verbindung wird wiedergegeben durch die Gleichung

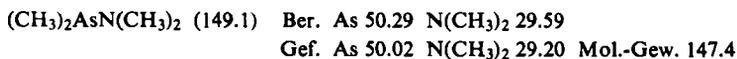
$$\log_{10} p = 7.648 - 2046/T.$$

Dampfdrucke von  $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  in Torr:

$t$ (°C)	0.00	4.85	10.40	14.45	25.75	40.80	50.15	60.50
$p$ (beob.)	1.55	1.93	2.50	3.35	6.14	13.75	20.76	32.88
$p$ (ber.)	1.44	1.94	2.78	3.42	6.36	13.54	20.88	32.81

Aus der angegebenen Gleichung berechnet sich der Siedepunkt zu 156.0°, die Verdampfungswärme zu 9359 cal/Mol und die Trouton-Konstante zu 21.79 cal/Grad·Mol.

*Dimethylamino-dimethylarsin:* Auf 24.606 mMol *Dimethyl-arsenbromid* wurden 95.818 mMol *Dimethylamin* kondensiert und dann langsam aufgetaut. Bei etwa -50° setzte Reaktion unter Entfärbung der ursprünglich durch  $(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$  gelb gefärbten Lösung und Ausfällen von Dimethylammoniumbromid ein. Fraktionierung des Reaktionsproduktes i. Hochvak. ergab 45.233 mMole unumgesetztes Dimethylamin, woraus sich das Mol.-Verhältnis von eingesetztem Dimethyl-arsenbromid zu umgesetztem Dimethylamin mit 1.00:2.05 ergibt. Als zweite Fraktion erhielt man eine bei -20° i. Hochvak. noch flüchtige, farblose Flüssigkeit, die stark kakodylartig riecht und an feuchter Luft hydrolysiert. Auch hier ist wegen der bereits vorher erwähnten Gründe die Durchführung der Reaktion in Äther als Lösungsmittel empfehlenswerter. Man erhält dann ein Produkt, das bei Atmosphärendruck bei 108° destilliert. Schmp. < -110°.



Der Dampfdruck der Verbindung wird wiedergegeben durch die Gleichung

$$\log_{10} p = 7.881 - 1917/T.$$

Dampfdrucke von  $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  in Torr:

$t$ (°C)	0.60	5.10	14.80	21.35	30.65	45.50	60.70	68.75
$p$ (beob.)	7.64	9.60	16.57	23.22	37.31	75.20	139.9	188.9
$p$ (ber.)	7.54	9.79	16.72	23.50	37.21	73.24	137.7	187.9

Der Siedepunkt berechnet sich daraus zu 110.3°, die Verdampfungswärme zu 8769 cal/Mol und die Trouton-Konstante zu 22.86 cal/Grad·Mol.

*Infrarot-Spektren:* Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-21-Spektrometer mit NaCl-Optik aufgenommen<sup>2)</sup>. Die Schichtdicke betrug 0.01 mm. Im folgenden wird

<sup>2)</sup> Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich Herrn Dr. H. P. FRITZ.

die Lage der Banden angegeben, wobei Banden mit Wellenzahlen ohne Intensitätsangabe als schwach gelten, m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark.

As[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> :	2841 ss, 2762 s, 1450 ss, 1245 m, 1185 ss, 1139 s, 1097, 1062 m, 1053 m, 954 ss, 930 s, 743.
CH <sub>3</sub> As[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> :	4348, 2841 ss, 2761 ss, 1439 s, 1238 s, 1177 ss, 1056 m, 948 ss, 933 s, 816 m.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	4348, 2985 s, 2916 ss, 2778 s, 1449 s, 1427 m, 1250 m, 1233 m, 1177 s, 1053 s, 943 ss, 879 m, 830 s, 803 m, 733 s.

*Umsetzung von Tris-dimethylamino-arsin mit Chlorwasserstoff:* Auf 1.536 mMol Tris-dimethylamino-arsin wurden 12.555 mMol Chlorwasserstoff kondensiert. Sofort nach Verflüssigung des Chlorwasserstoffs setzte unter Ausfallen von Dimethylammoniumchlorid Reaktion ein. Durch Fraktionierung konnten 3.012 mMol unumgesetzter Chlorwasserstoff zurückgewonnen werden, wodurch sich das Mol.-Verhältnis von eingesetztem Tris-dimethylamino-arsin zu umgesetztem Chlorwasserstoff mit 1.00:6.21 ergibt. Außerdem wurden 1.492 mMol *Arsenrichlorid* erhalten.

*Umsetzung von Bis-dimethylamino-methylarsin mit Chlorwasserstoff:* Auf 1.357 mMol Bis-dimethylamino-methylarsin wurden 7.968 mMol Chlorwasserstoff kondensiert. Unter Ausfallen von Dimethylammoniumchlorid setzte sofort nach Auftauen des Chlorwasserstoffs Reaktion ein. Durch Fraktionierung konnten 2.511 mMol unumgesetzter Chlorwasserstoff zurückgewonnen werden, wodurch sich das Mol.-Verhältnis von eingesetztem Bis-dimethylamino-methylarsin zu verbrauchtem Chlorwasserstoff mit 1.00:4.02 berechnet. Bei der Reaktion hatten sich 2.733 mMol *Dimethylammoniumchlorid* und 1.336 mMol *Methylarsendichlorid* gebildet.

*Umsetzung von Dimethylamino-dimethylarsin mit Chlorwasserstoff:* Auf 2.244 mMol Dimethylamino-dimethylarsin wurden 5.452 mMol Chlorwasserstoff kondensiert. Sofort nach Verflüssigung des Chlorwasserstoffs setzte Reaktion ein. Fraktionierung i. Hochvak. ergab 0.817 mMol nicht umgesetzten Chlorwasserstoff, woraus sich das Mol.-Verhältnis von eingesetztem Dimethylamino-dimethylarsin zu verbrauchtem Chlorwasserstoff mit 1.00:2.06 ergibt. Als zweite Fraktion erhielt man 2.165 mMol *Dimethylarsen-chlorid*.