

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 6

S. 1927 – 2346

## Dynamische NMR- Untersuchungen an (Di-*tert*-butylamino)arsanen und -stibanen

*Otto J. Scherer\** und *Harald Höntsch*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Pfaffenbergstr. 95, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 7. September 1978

Durch Umsetzung von  $\text{LiN}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$  mit  $\text{AsX}_3$  ( $\text{X} = \text{F} \rightarrow \text{Br}$ ),  $(\text{CH}_3)_3\text{CAsCl}_2$  und  $\text{SbCl}_3$  erhält man die (Di-*tert*-butylamino)arsane **1a–c** und **2** sowie Dichlor(di-*tert*-butylamino)stiban (**1d**). **1a–c** reagieren mit  $\text{LiN}(\text{CR}_3)(\text{SiR}_3)$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , zu **3** weiter. Die durch temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ermittelten El–N-Rotationsbarrieren dieser Verbindungen werden hinsichtlich des Ligandeneinflusses am N- und El-Atom mit den (Diisopropylamino)arsanen **4** und verwandten Molekülen verglichen. **3c** ergibt bei der Thermolyse das Di-*tert*-butylaminyl-Radikal.

### Dynamic NMR Studies of (Di-*tert*-butylamino)arsanes and -stibanes

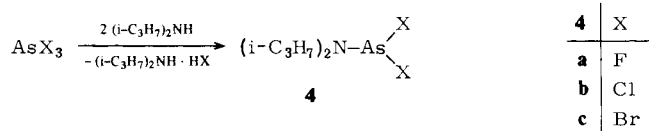
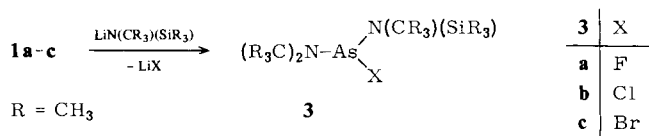
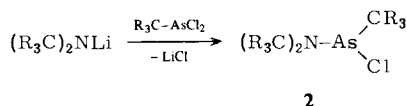
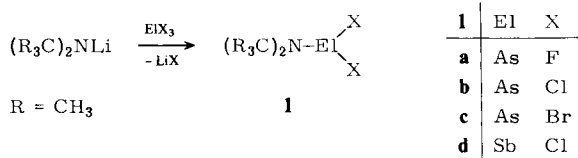
The reaction of  $\text{LiN}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$  with  $\text{AsX}_3$  ( $\text{X} = \text{F} \rightarrow \text{Br}$ ),  $(\text{CH}_3)_3\text{CAsCl}_2$  and  $\text{SbCl}_3$  yields the (di-*tert*-butylamino)arsanes **1a–c**, **2** and dichloro(di-*tert*-butylamino)stibane (**1d**).  $\text{LiN}(\text{CR}_3)(\text{SiR}_3)$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , and **1a–c** form **3**. The El–N torsional barriers of these compounds (measured by temperature dependent  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy) are compared with those of the (diisopropylamino)arsanes **4** and other related compounds. The influence of the N and El ligands with respect to the El–N torsional barrier is discussed. Thermolysis of **3c** affords the di-*tert*-butylaminyl radical.

Kürzlich konnten beim Phosphor erstmals die (Di-*tert*-butylamino)phosphan-Derivate  $(\text{R}_3\text{C})_2\text{N}–\text{PX}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{F} \rightarrow \text{Br}$ ), die für  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  eine bei Raumtemperatur behinderte P–N-Rotation aufweisen, dargestellt werden<sup>1)</sup>. Um den Einfluß der Di-*tert*-butylamino-Gruppe auf die Höhe der El–N-Rotationsbarriere ( $\text{El} = \text{P} \rightarrow \text{Sb}$ ) studieren zu können, wurden die (Di-*tert*-butylamino)arsen- und -antimon-Verbindungen **1–3** synthetisiert.

Chem. Ber. **112**, 1927 – 1933 (1979)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

0009 – 2940/79/0606 – 1927 \$ 02.50/0



Zu Vergleichszwecken wurden noch die (Diisopropylamino)dihalogenarsane **4** dargestellt.

## Diskussion der temperaturabhängigen $^1H$ -NMR-Spektren

Als Vergleichsmaterial wurden in der Tabelle zusätzlich sämtliche unseres Wissens bislang vermessenen Bis(trimethylsilyl)amino-Derivate des Phosphors, Arsens und Antimons mit aufgeführt.

An Hand der in der Tabelle angegebenen El – N-Rotationsbarrieren lassen sich für die Verbindungen  $R_2N - ElR^2R^3$  folgende Zusammenhänge erkennen:

### a) Einfluß der Liganden am N-Atom

Beim Vergleich der (Di-*tert*-butylamino)arsan-Derivate **1a–c** mit den entsprechenden (Diisopropylamino)arsanen **4a–c** zeigt sich, daß die As – N-Rotationsbarriere bei letzteren um mindestens 3 kcal/mol erniedrigt wird. Wesentlich stärker gesenkt (ca. 8 kcal/mol) wird die P – N-Rotationsbarriere, wenn man von den (Di-*tert*-butylamino)phosphan-Derivaten **5a–c** zu den analogen Bis(trimethylsilyl)amino-Verbindungen **5d–f** übergeht. Für  $R_2N - P(CF_3)_2$  ändert sich diese dagegen kaum merklich beim Ersatz der  $N-(CH_3)_3Si$ - durch die  $i-C_3H_7$ -Gruppe<sup>2)</sup>. Wenngleich diese Beispiele die noch unwidersprochene Feststellung, daß die sterisch anspruchsvollsten Liganden am N-Atom die höchste El – N-Rotationsbarriere ergeben<sup>1–5)</sup>, erhärten, so weist der Vergleich von **5a–c** mit **5d–f** doch darauf hin, daß bei den  $(CH_3)_3Si$ -Verbindungen auch elektronische Effekte eine Rolle spielen könnten<sup>1)</sup>.

Tab.  $\Delta G_{T_c}^*$ -Werte der El–N-Rotationsbarriere bei Verbindungen des Typs  $R_2^1N-ElR^2R^3$  mit mindestens einer  $(R_3C)_2N$ - oder  $(R_3Si)_2N$ -Gruppe ( $R = CH_3$ )

Nr.	$R^1$	$R^2$	$R^3$	El	$T_c [^\circ C]$	$\Delta\nu [Hz]$	$\Delta G_{T_c, El}^* \left[ \frac{kcal}{mol} \right]$	Lit.
<b>5a</b>	$(CH_3)_3C$	F	F	P			11.7	1)
<b>5b</b>	$(CH_3)_3C$	Cl	Cl	P			17.5	1)
<b>5c</b>	$(CH_3)_3C$	Br	Br	P			17.8	1)
<b>5d</b>	$(CH_3)_3Si$	F	F	P			< 8.5	1)
<b>5e</b>	$(CH_3)_3Si$	Cl	Cl	P			9.8	1, 2)
<b>5f</b>	$(CH_3)_3Si$	Br	Br	P			10.0	1)
<b>5g</b>	$(CH_3)_3Si$	$CF_3$	$CF_3$	P			15.3	2)
<b>1a</b>	$(CH_3)_3C$	F	F	As	< –110		< $\approx 8.0$	*)
<b>1b</b>	$(CH_3)_3C$	Cl	Cl	As	– 49	36.3	11.0	
<b>1c</b>	$(CH_3)_3C$	Br	Br	As	– 50	38.8	10.9	
<b>3a</b>	$(CH_3)_3C$	F	$N(CR_3)(SiR_3)$	As	< –110		< $\approx 8.0$	**)
<b>3b</b>	$(CH_3)_3C$	Cl	$N(CR_3)(SiR_3)$	As	– 50	10.4	11.5	
<b>3c</b>	$(CH_3)_3C$	Br	$N(CR_3)(SiR_3)$	As	– 62	5.8	11.1	
<b>2</b>	$(CH_3)_3C$	Cl	$CR_3$	As	56	4.1	17.8	
<b>6a</b>	$(CH_3)_3Si$	$CR_3$	$CR_3$	As			> 23.2	3)
<b>6b</b>	$(CH_3)_3Si$	$CR_3$	$CR_3$	Sb			19.6	3)
<b>1d</b>	$(CH_3)_3C$	Cl	Cl	Sb	< –110		< $\approx 8.0$	***)
<b>4a</b>	$i-C_3H_7$	F	F	As	$\leq -100$		$\leq \approx 8.0$	*)
<b>4b</b>	$i-C_3H_7$	Cl	Cl	As	< –100		< $\approx 8.0$	
<b>4c</b>	$i-C_3H_7$	Br	Br	As	< –100		< $\approx 8.0$	

\*) Für  $\Delta\nu$  wurde der Mittelwert (arithm. Mittel) von **1b** und **1c** bei der Berechnung eingesetzt;\*\*) Mittelwert von **3b** und **3c**; \*\*\*) Mittelwert von **5b** (Lit.<sup>1)</sup>) und **1b**.  $R = CH_3$ .**b) Einfluß der Liganden am El-Atom ( $El = P \rightarrow Sb$ )**

Hier sind die bislang gewonnenen Erkenntnisse wesentlich uneinheitlicher. Aufgrund theoretischer Berechnungen von Cowley et al. an Aminophosphanen sollen sterisch anspruchsvolle Liganden am N-Atom die El–N-Rotationsbarriere erhöhen, am El-Atom dagegen erniedrigen<sup>5)</sup>. Während die Untersuchungen von Goldwhite et al.<sup>4)</sup> mit dieser Annahme im Einklang stehen, weisen einige in der Tabelle aufgeführte Beispiele auf einen offensichtlich komplizierten Zusammenhang zwischen sterischen und elektronischen Effekten hin. So führt beim  $(R_3C)_2N-AsCl_2$  (**1b**),  $R = CH_3$ , der Ersatz eines Cl-Atoms durch die sterisch anspruchsvolle  $(R_3C)(R_3Si)N$ -Gruppe,  $R = CH_3$ , nur zu einer geringfügigen Erhöhung der As–N-Rotationsbarriere; einen deutlichen Anstieg um ca. 7 kcal/mol beobachtet man dagegen beim Übergang zum  $(R_3C)_2N-As(Cl)CR_3$  (**2**),  $R = CH_3$ . An Hand des bislang vorliegenden Vergleichsmaterials ist bei der Substanzklasse **3** für die As– $N(CR_3)(SiR_3)$ -Rotationsbarriere ( $R = CH_3$ ) ein um ca. 4 kcal/mol niedrigerer Wert als für die gefundene  $(R_3C)_2N-As$ -Barriere ( $R = CH_3$ ) anzunehmen (vgl. dazu auch die Erniedrigung beim Übergang von  $(R_3C)(R_3Si)N-P(CF_3)_2$  zu  $(R_3Si)_2N-P(CF_3)_2$ ,  $R = CH_3$ <sup>2)</sup>). Eine Rotationsbehinderung um die As– $N(CR_3)(SiR_3)$ -Bindung ( $R = CH_3$ ) wäre allerdings <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch dann nicht nachweisbar, wenn die Verbindungsklasse **3** im gemessenen

Temperaturbereich ausschließlich in einer (bestimmten) Rotamerenform vorliegen würde. Für das noch hypothetische  $(R_3C)_2N-As(CR_3)_2$ ,  $R = CH_3$ , läßt sich an Hand des  $\Delta G_{T_c}$ -Wertes der Silylverbindung  $(R_3Si)_2N-As(CR_3)_2$  (**6a**),  $R = CH_3$ <sup>3)</sup>, sowie der gewonnenen Erkenntnisse bei den Verbindungen **5** eine As–N-Rotationsbarriere von mindestens 30 kcal/mol voraussagen. Zieht man dagegen die Verbindungsreihe  $(R_3C)_2N-AsCl_2$  (**1b**)  $\rightarrow$   $(R_3C)_2N-As(Cl)CR_3$  (**2**),  $R = CH_3$ , zum Vergleich heran, so ergäbe sich ein um ca. 6 kcal/mol niedrigerer Wert. Diese Beispiele zeigen, daß derartige durch Extrapolation ermittelte Energiewerte nur eine begrenzte Aussagekraft haben. Wahrscheinlich ändern sich beim Übergang von **2** zum  $(R_3C)_2N-As(CR_3)_2$ ,  $R = CH_3$ , die sterischen Verhältnisse so stark, daß nach diesem bislang nicht gelungenen letzten Substitutionsschritt die As–N-Rotationsbarriere nicht unter 30 kcal/mol liegen sollte.  $(R_3C)_2N-PX_2$  ( $X = F \rightarrow Br$ , **5a–c**) und  $(R_3C)_2N-AsX_2$  ( $X = F \rightarrow Br$ , **1a–c**),  $R = CH_3$ , weisen beim Übergang von der Fluor- zur Chlorverbindung den größten Anstieg der El–N-Rotationsbarriere auf (vgl. dazu auch Lit.<sup>1)</sup>, dort zitierte Lit. und Lit.<sup>4)</sup>).

#### c) Einfluß des Heteroatoms El ( $El = P \rightarrow Sb$ )

Legt man für den El–N-Bindungsabstand die Summe der kovalenten Radien (denkbare Mehrfachbindungsanteile bleiben unberücksichtigt) zugrunde, dann sollte für  $(R_3C)_2N-ElCl_2$  ( $El = P \rightarrow Sb$ ) beim Übergang  $As \rightarrow Sb$  eine noch deutlichere Erniedrigung der El–N-Rotationsbarriere als für  $P \rightarrow As$  zu beobachten sein. Die gefundenen  $\Delta G_{T_c}$ -Werte (**5b**  $El = P$ : 17.5; **1b**  $El = As$ : 11.0 und **1d**  $El = Sb$ : <8.0 kcal/mol) erhärten diese Annahme. Für **1d** ließe sich ein Wert von <5 kcal/mol extrapolieren. Wesentlich geringer ist dieser Unterschied allerdings beim zweiten noch gemessenen Vergleichspaar  $(CH_3)_2N-El(Cl)C_6H_5$  ( $El = P$ : 10.9;  $As$ : 8.2 kcal/mol)<sup>6)</sup>.

### Thermische Erzeugung des Di-*tert*-butylaminyll-Radikals

Während  $R_2N-P(Br)NSi(CH_3)_3R'$ -Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Liganden R und R' bei der Thermolyse häufig Phospha(III)-azene des Typs  $R_2N-P=NR'$  ergeben<sup>7)</sup>, läßt sich bei der Vakuumdestillation des  $(R_3C)_2N-As(Br)N(SiR_3)(CR_3)$  (**3c**),  $R = CH_3$ , kein Arsa(III)-azen  $(R_3C)_2N-As=NCR_3$ ,  $R = CH_3$ , nachweisen. In die mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle kann dagegen das tiefblaue Di-*tert*-butylaminyll-Radikal,  $[(CH_3)_3C]_2N\cdot$ , einkondensiert werden. Beim Eintauchen in ein Trockeneis-Kältebad schmilzt die Substanz. Die Farbe ändert sich von Blau über Blaugrün nach Farblos; gleichzeitig bilden sich dabei geringe Mengen eines farblosen Niederschlags. An Hand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums läßt sich der flüssige Kühlfalleninhalt als ein Gemisch aus ca. 60% Di-*tert*-butylamin und einer oder mehrerer noch nicht zweifelsfrei charakterisierter Substanzen, die im  $(CH_3)_3Si$ -Bereich zwei Signale unterschiedlicher Intensität aufweisen, identifizieren. Dieses Signalmuster sowie den Niederschlag erhält man auch dann, wenn man in einem getrennten Experiment  $[(CH_3)_3C]_2NH$  mit  $(CH_3)_3SiBr$  vereinigt. In Analogie zum soeben dargestellten Radikal  $[(CH_3)_3Si]_2N\cdot$ <sup>8)</sup> bildet  $[(CH_3)_3C]_2N\cdot$  unter H-Abstraktion Di-*tert*-butylamin, dessen Ausbeute, bezogen auf eingesetztes **3c**, ca. 60% beträgt. Für die ebenfalls denkbare Bildung des Radikals  $(R_3Si)(R_3C)N\cdot$ ,  $R = CH_3$ , gibt es keinen Hinweis. Über die Radikal-Konzentration können noch keine

Angaben gemacht werden. Offensichtlich ist aber das Di-*tert*-butylaminyll-Radikal thermisch wesentlich instabiler als das Diisopropylaminyll-Radikal, das in geringer Konzentration in Lösung bis +30°C stabil ist<sup>9)</sup>. Während sich **3a** unersetzt destillieren läßt, bildet **3b** hierbei ebenfalls geringe Mengen des Di-*tert*-butylaminyll-Radikals (es treten aber zusätzlich noch weitere Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil\*)

Sämtliche Untersuchungen wurden in N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (90 MHz) wurden in ca. 10proz. Benzol-Lösung (TMS int.), die temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (60 MHz) in ca. 20proz. Toluol- oder (C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O-Lösung aufgenommen.  $\Delta G_{T_c}^*$  wurde nach:  $\Delta G_{T_c} = 4.57 T_c \left( 9.97 + \log \frac{T_c}{\Delta v} \right)$  bestimmt. Der Fehler bei der Koaleszenztemperatur-Messung beträgt  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Konzentrationsabhängige Messungen im Bereich von ca. 10- bis 30proz. Lösungen ergeben für  $T_c$  keine größeren Abweichungen. Der Fehler für  $\Delta G_{T_c}$  beträgt  $\pm 0.3$  kcal/mol. Bei den Massenspektren (Varian MAT 311) werden nur der Molekül- (wenn nicht vorhanden, dann der massenhöchste) und der Basis-Peak angegeben. Die Molmassen wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>NH wurde nach der Lit.<sup>10)</sup> unter Vereinfachung<sup>11)</sup> des Verfahrens und gleichzeitig geringfügiger Ausbeute-Verbesserung dargestellt. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CAsCl<sub>2</sub> s. Lit.<sup>12)</sup>.

(Di-*tert*-butylamino)difluorarсан (**1a**): 6.46 g (50 mmol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>NH werden lösungsmittelfrei\*\*) unter Rühren mit 32 ml (53 mmol) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li-Hexan-Lösung metalliert (Zutropfdauer ca. 15 min) und 4 h unter Rückfluß erwärmt. Zu der mit 50 ml Pentan verdünnten Suspension des Lithium-di-*tert*-butylamids tropft man unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 6.6 g (50 mmol) AsF<sub>3</sub> in 100 ml Ether. Anschließend wird über Nacht weitergerührt, über eine G3-Umkehrfritte filtriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausb. 4.1 g (17 mmol, 34%). Sdp. 33–35°C/0.01 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR: CH<sub>3</sub>C δ = 1.30 (t), <sup>5</sup>J(HF) = 1.2 Hz. – MS (70 eV): *m/e* = 226 (13%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 57 (100).

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>AsF<sub>2</sub>N (241.2) Ber. C 39.84 H 7.52 N 5.81

Gef. C 39.99 H 7.60 N 5.72 Molmasse 231

Dichlor(di-*tert*-butylamino)arsan (**1b**): Ansatz, Lösungsmittelmengen, Versuchsführung und -aufarbeitung analog **1a**. 9.06 g (50 mmol) AsCl<sub>3</sub>. Ausb. 7.1 g (26 mmol, 52%). Sdp. 78–80°C/0.01 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR: CH<sub>3</sub>C δ = 1.33 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 202 (18%, M<sup>+</sup> – (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 57 (100).

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>AsCl<sub>2</sub>N (274.1) Ber. C 35.06 H 6.62 Cl 25.87 N 5.11

Gef. C 34.39 H 6.75 Cl 25.40 N 5.16 Molmasse 305

Dibrom(di-*tert*-butylamino)arsan (**1c**): 15.7 g (50 mmol) AsBr<sub>3</sub>, alles andere analog **1a**. Ausb. 9.1 g (25 mmol, 50%). Sdp. 84–87°C/0.01 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR: CH<sub>3</sub>C δ = 1.33 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 235 (9%), 57 (100).

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>AsBr<sub>2</sub>N (362.9) Ber. C 26.47 H 5.00 Br 44.03 N 3.87

Gef. C 26.56 H 5.16 Br 42.30 N 3.67 Molmasse 368

\*) Unter teilweiser Mitarbeit von Herrn Dipl.-Chem. R. Mergner.

\*\*) Herrn Prof. Dr. E. Niecke, Bielefeld, danken wir für diesen Hinweis.

*Dichlor(di-tert-butylamino)siban (1d)*: 11.9 g (52.2 mmol)  $\text{SbCl}_3$ , alles andere analog **1a**. Anstelle der Destillation (Sdp. 96–98°C/0.01 Torr) wird vorteilhafter das Rohprodukt aus 70 ml Pentan umkristallisiert. Ausb. 4.1 g (12.7 mmol, 26%) hellgelbe Kristalle. Schmp. 48–49°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3\text{C} \delta = 1.33$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 250$  (10%,  $\text{M}^+ - \text{Cl}_2$ ), 57 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NSb}$  (320.9) Ber. C 29.94 H 5.56 N 4.36

Gef. C 29.20 H 5.43 N 4.10 Molmasse 309

*tert-Butylchlor(di-tert-butylamino)arsan (2)*: 10.3 g (50.1 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{CAsCl}_2$ , alles andere analog **1a**. Ausb. 7.3 g (24.7 mmol, 49%). Sdp. 86–89°C/0.01 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}) \delta = 1.43$  und 1.38 (s),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{As})$  1.18 (s). – MS (70 eV):  $m/e = 204$  (9%,  $\text{M}^+ - (\text{C}_4\text{H}_9)(\text{Cl})$ ), 57 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AsClN}$  (295.7) Ber. C 48.74 H 9.20 Cl 11.90 N 4.74

Gef. C 48.90 H 9.08 Cl 11.60 N 4.50 Molmasse 271

*[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino](di-tert-butylamino)fluorarsan (3a)*: Eine Lösung von 13.8 mmol  $\text{LiN}(\text{CR}_3)(\text{SiR}_3)$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , (dargestellt aus 2.0 g (13.8 mmol)  $\text{HN}(\text{SiR}_3)(\text{CR}_3)$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , und 8.5 ml (13.9 mmol)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung, 50 ml Ether, 1 h Rückfluß) wird langsam bei –78°C zu 3.3 g (13.7 mmol) **1a** getropft und über Nacht (wobei Raumtemp. erreicht wird) weitergerührt. Man filtriert über eine G3-Fritte, engt das Filtrat i. Vak. ein und destilliert fraktionierend. Das bei 85–89°C/0.01 Torr übergehende Destillat (3.2 g eines gelbbraunen Öls) wird aus 10 ml Pentan umkristallisiert (Eisschrank). Ausb. 1.5 g (4.1 mmol, 30%) farblose Kristalle. Schmp. 48–50°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3\text{Si} \delta = 0.45$  (d),  $^5J(\text{HF}) = 2.4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}, \text{Si})$  1.42 (s),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N})$  1.52 (s). – MS (70 eV):  $m/e = 222$  (5%), 57 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{AsFN}_2\text{Si}$  (366.5) Ber. C 49.16 H 9.90 N 7.64

Gef. C 49.10 H 9.76 N 7.50 Molmasse 339

*[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino]chlor(di-tert-butylamino)arsan (3b)*: 7.8 mmol  $\text{LiN}(\text{CR}_3)(\text{SiR}_3)$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , 2.15 g (7.8 mmol) **1b**, alles andere analog **3a**. Da sich die Verbindung bei der Destillation teilweise zersetzt, wurde sie aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (5.5 mmol, 70%) farblose Kristalle. Schmp. 76–78°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3\text{Si} \delta = 0.53$  (s),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}, \text{Si})$  1.40 (s),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N})$  1.51 (s). – MS (70 eV):  $m/e = 347$  (2%,  $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ), 57 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{AsClN}_2\text{Si}$  (382.9) Ber. C 47.05 H 9.47 N 7.32 Cl 9.25

Gef. C 46.70 H 9.27 N 7.20 Cl 8.90 Molmasse 375

*Brom[tert-butyl(trimethylsilyl)amino](di-tert-butylamino)arsan (3c)*: 45.0 mmol  $\text{LiN}(\text{CR}_3)(\text{SiR}_3)$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , 16.4 g (45.0 mmol) **1c**, 250 ml Ether, analog **3a**. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. wird der Rückstand in ca. 150 ml Pentan aufgenommen, abgefrittet (G3) und erneut eingengt. Das zurückbleibende bräunliche Öl (17.5 g) wird aus 80 ml Pentan umkristallisiert (Eisschrank). Ausb. 13.4 g (31.3 mmol, 70%) gelbe Kristalle. Schmp. 80°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3\text{Si} \delta = 0.55$  (s),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}, \text{Si})$  1.43 (s),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N})$  1.51 (s). – MS (70 eV):  $m/e = 309$  (6%), 57 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{AsBrN}_2\text{Si}$  (427.4) Ber. C 42.15 H 8.49 N 6.55 Br 18.69

Gef. C 40.90 H 8.26 N 6.10 Br 17.80 Molmasse 398

*(Diisopropylamino)difluorarsan (4a)*: Zu 7.2 g (55 mmol)  $\text{AsF}_3$  in 100 ml Ether wird bei –10°C eine Lösung von 11.6 g (115 mmol)  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  in 150 ml Ether getropft und unter Rückfluß 15 h weitergerührt. Anschließend wird filtriert (G3), mit  $2 \times 30$  ml Pentan gewaschen, i. Vak. das Filtrat eingengt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausb. 2.8 g (13.1 mmol, 24%). Sdp. 49–51°C/5 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3\text{C} \delta = 0.97$  (d),  $\text{HC}$  3.52 (t sept);  $^3J(\text{HH}) = 6.8$  Hz,  $^4J(\text{HF}) = 1.6$  Hz. – MS (70 eV):  $m/e = 213$  (<1%,  $\text{M}^+$ ), 43 (100).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{AsF}_2\text{N}$  (213.1) Ber. C 33.78 H 6.62 N 6.57

Gef. C 33.50 H 6.55 N 6.40 Molmasse 198

*Dichlor(diisopropylamino)arsan (4b)*: 20.0 g (110.3 mmol)  $\text{AsCl}_3$ , 22.8 g (225 mmol)  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ . Versuchsführung und -aufarbeitung analog **4a**. Ausb. 21.4 g (86.9 mmol, 79%). Sdp. 42–46°C/0.01 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3\text{C } \delta = 0.96$  (d), HC 3.72 (sept.);  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.0$  Hz. — MS (70 eV):  $m/e = 246$  (4%,  $\text{M}^+$ ), 43 (100).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{AsCl}_2\text{N}$  (246.0) Ber. C 29.29 H 5.73 N 5.69

Gef. C 28.90 H 5.51 N 5.60 Molmasse 252

*Dibrom(diisopropylamino)arsan (4c)*: 25.0 g (80 mmol)  $\text{AsBr}_3$ , 17.7 g (175 mmol)  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ , analog **4a**. Ausb. 21.4 g (64 mmol, 80%). Sdp. 65–67°C/0.01 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3\text{C } \delta = 0.92$  (d), HC 3.72 (sept.);  $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.9$  Hz. — MS (70 eV):  $m/e = 335$  (6%,  $\text{M}^+$ ), 43 (100).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{AsBr}_2\text{N}$  (334.9) Ber. C 21.52 H 4.21 N 4.18

Gef. C 21.50 H 4.14 N 4.30 Molmasse 345

*Di-tert-butylaminyl*,  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{N}^\cdot$ , durch Thermolyse von **3c**: 5.52 g (12.9 mmol) **3c** werden bei 0.01 Torr innerhalb von ca. 90 min auf 80°C Ölbadtemp. erwärmt, wobei langsam Zersetzung beginnt. In der mit flüssiger Luft gekühlten Kühlfalle bildet sich allmählich ein tiefblauer Ring. Die Thermolysetemp. beträgt maximal 130°C (Ölbad), Versuchsdauer ca. 3.5 h. Nach dem Auftauen des Kühlfalleninhaltes (die tiefblaue Substanz schmilzt zunächst klar, ändert bereits bei geringfügiger Temperaturerhöhung allmählich die Farbe nach Blaugrün, um dann farblos zu werden; gleichzeitig bilden sich geringe Mengen eines farblosen Niederschlages) erhält man 1.7 g, die ca. 0.93 g (ca. 55%)  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{NH}$  enthalten ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt). Der Rest besteht wahrscheinlich aus Folgeprodukten der Reaktion von  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{NH}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$  (s. allg. Teil). Gleichzeitig haben sich in der Destillationsvorlage 3.15 g (Sdp. 82–89°C/0.01 Torr) angesammelt, nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein kompliziertes Substanzgemisch.

## Literatur

- <sup>1)</sup> O. J. Scherer und N. Kuhn, Chem. Ber. **108**, 2478 (1975).
- <sup>2)</sup> R. H. Neilson, R. Chung-Yi Lee und A. H. Cowley, Inorg. Chem. **16**, 1455 (1977).
- <sup>3)</sup> O. J. Scherer und W. Janssen, Chem. Ber. **103**, 2784 (1970).
- <sup>4)</sup> S. Di Stefano, H. Goldwhite und E. Mazzola, Org. Magn. Reson. **6**, 1 (1974).
- <sup>5)</sup> A. H. Cowley, M. W. Taylor, M. H. Whangbo und S. Wolfe, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 838.
- <sup>6)</sup> A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson und W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5206 (1970).
- <sup>7)</sup> O. J. Scherer und W. Gläsel, Chem. Ber. **110**, 3875 (1977); zit. Lit..
- <sup>8)</sup> B. P. Roberts und J. N. Winter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 545.
- <sup>9)</sup> W. C. Danen und T. T. Kensler, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5253 (1970).
- <sup>10)</sup> P. S. Bailey, J. E. Keller und T. P. Carter jr., J. Org. Chem. **35**, 2777 (1970).
- <sup>11)</sup> H. Höntsch, Diplomarbeit, Univ. Kaiserslautern 1978.
- <sup>12)</sup> A. Tzschach und W. Deylig, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 36 (1965).

[330/78]