

Reaktionen von Iminotriorganylarsoranen im Ammonosystem

Bernd Ross*, Willy Marzi und Werner Axmacher

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

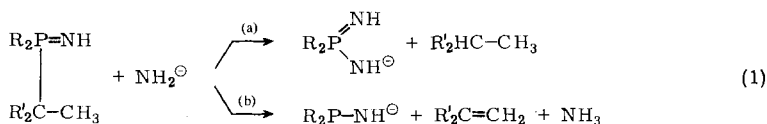
Eingegangen am 21. Dezember 1979

Die Reaktion der Iminotriorganylarsorane 1–4 mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak wird durch die an Arsen gebundenen Organylreste bestimmt. Als Reaktionstypen treten die nucleophile Verdrängung von Organylgruppen durch Amid-Ionen und die Spaltung von As–C-Bindungen unter Eliminierung von Alkenen auf.

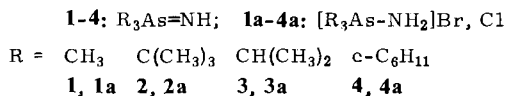
Reactions of Iminotriorganylarsoranenes in the Ammono System

The reaction of the iminotriorganylarsoranenes 1–4 with potassium amide in liquid ammonia depends on organyl groups bonded to arsenic. As types of reaction nucleophilic displacement of organyl groups by amide ions and cleavage of arsenic-carbon bonds leading to alkene elimination are found.

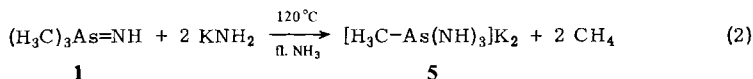
Die Einwirkung von Amid-Ionen auf Organylverbindungen des fünfbindigen Phosphors bewirkt, abhängig von der Art der gebundenen Organylreste, entweder eine Spaltung von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen im Sinne einer nucleophilen Verdrängung der Organylgruppen durch Amid-Ionen^{1–3}) oder die Abspaltung ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Form einer β -Eliminierung⁴). Die Tendenz zur Substitution am Phosphor durch Amidgruppen nach (1a) wächst mit der Stabilität der freigesetzten Carbanionen, während die Eliminierungsreaktion nach (1b) durch das Vorhandensein stark basischer Zentren in der Organophosphorverbindung begünstigt wird.



Zum besseren Verständnis der Reaktivität von Element-Kohlenstoff-Bindungen gegenüber Amid-Ionen dehnten wir unsere Untersuchungen auf Organylverbindungen des fünfbindigen Arsens aus. Frühere Experimente hatten gezeigt, daß die nucleophile Verdrängung von Organylresten aus Organoarsenverbindungen wesentlich leichter erfolgt als aus den entsprechenden Phosphorverbindungen⁵), was sich zwanglos mit der gegenüber P–C-Bindungen um etwa 40 kJ/mol geringeren Bindungsenergie von As–C-Bindungen erklären läßt. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von nucleophiler Verdrängung und Eliminierung an den Iminotriorganylarsoranen 1–4, die dazu in flüss. Ammoniak mit Kaliumamid umgesetzt wurden.



Das durch Ammonolyse von Dibromtrimethylarsoran zu Aminotrimethylarsoniumbromid (**1a**) und dessen Deprotonierung mit KNH_2 zugängliche Iminotrimethylarsoran (**1**) reagiert bei $120^\circ C$ mit KNH_2 in flüss. NH_3 unter ammonolytischer Spaltung von zwei As-C-Bindungen zu Dikalium-triimidomethylarsonat (**5**) und Methan.

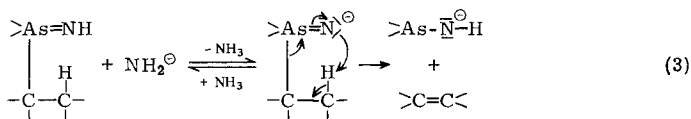


5 fällt als kristalline, in flüss. NH_3 schwerlösliche Verbindung an, die äußerst hydrolyseempfindlich ist und mit Wasser u. U. explosionsartig reagiert. Die vorsichtige Hydrolyse unter wasserdampfgesättigtem Argon und anschließende Neutralisation liefert quantitativ Methylarsonsäure.

Iminotrimethylphosphoran als die zu **1** analoge Phosphorverbindung zeigt auch bei hohen Temperaturen keine nucleophile Verdrängung von Methylgruppen durch Amid-Ionen. Die für **1** gefundene Ammonolyse zu **5** bestätigt somit die gegenüber der P-C-Bindung erhöhte Reaktionsbereitschaft der As-C-Bindung, wie wir sie auch bei der Untersuchung der Phenyl- und Benzylverbindungen⁵⁾ beobachtet haben.

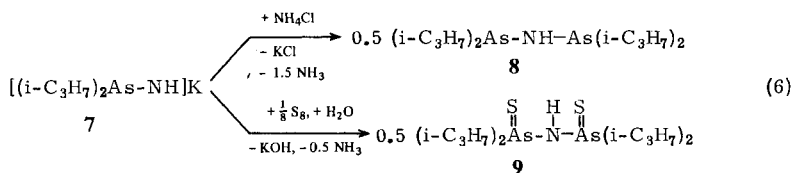
Im Gegensatz zu Iminotrimethylphosphoran, das mit KNH_2 glatt zu einem N-Kaliumsalz reagiert, kann **1** in flüss. NH_3 nicht zu Trimethylarsonylenamid deprotoniert werden. Die Imino-gruppe im Iminoarsoran zeigt also eine im Vergleich zur entsprechenden Phosphorverbindung deutlich verminderte Acidität.

Während **1** mit KNH_2 unter Substitution am Arsen zum Azaarsonat **5** reagiert, führt die Einwirkung von Amid-Ionen auf die Iminotriorganylarsorane **2**, **3** und **4** unter Eliminierung von Olefinen zu den entsprechenden Aminodiorganylarsanen bzw. deren Folgeprodukten. Als einleitender Schritt dieser im Sinne einer intramolekularen *cis*-Eliminierung verlaufenden Olefinabspaltung muß die Übertragung eines β -H-Atoms vom Organylrest auf den Iminstickstoff angenommen werden, was eine hinreichend hohe Basizität des N-Atoms voraussetzt. Die Funktion des KNH_2 bei der β -Eliminierung besteht in der unter Einstellung eines Protolysegleichgewichts erfolgenden Deprotonierung von Iminogruppen und der damit verbundenen Basizitätserhöhung des Iminstickstoffs.



Von den untersuchten Verbindungen zeigt Tri-*tert*-butyliminoarsoran (**2**) die am stärksten ausgeprägte Tendenz zur Olefin-Eliminierung. Die reine Verbindung **2**, die durch Umsetzung von Tri-*tert*-butylarsan mit Chloramin nach *Sisler*⁶⁾ und Deprotonierung des entstehenden Aminotri-*tert*-butylarsoniumchlorids (**2a**) mit KNH_2 erhalten

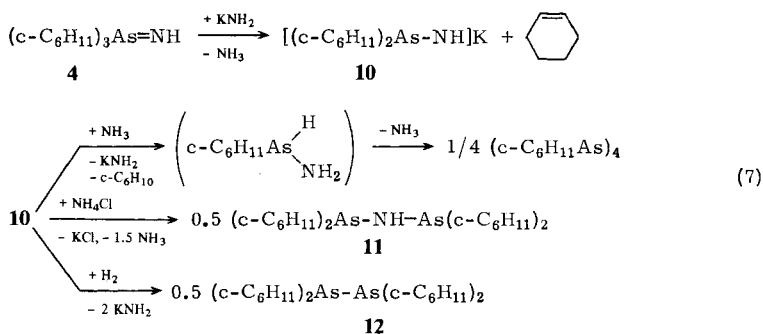
der Lösung mit NH_4Cl liefert als Kondensationsprodukt des Aminoarsans 1,1,3,3-Tetraisopropyldiarsazan (**8**), die Umsetzung von **7** mit Schwefel und anschließende Hydrolyse führt zu Bis(diisopropylarsino)amin-As, As'-disulfid (**9**).



Die Einwirkung von überschüssigem KNH_2 auf **7** bei höheren Temperaturen bewirkt, wie auch im Falle von **6**, die Abspaltung von weiteren Organylresten. Bei 120°C erhält man als Reaktionsprodukte neben Propen zu etwa 15% Propan und das auch bei der Hochtemperaturammonolyse von **6** entstehende Kaliumpolyarsenid. Das Auftreten von Propan in den gasförmigen Produkten zeigt, daß neben der Eliminierung auch eine nucleophile Verdrängung von Isopropylgruppen durch die Amid-Ionen erfolgt.

Deutlich höhere Reaktionstemperatur als bei **2** und **3** erfordert die Eliminierungsreaktion des Tricyclohexyliminoarsoran (**4**), das aus Dibromtricyclohexylarsoran durch Ammonolyse zu Aminotri-cyclohexylarsoniumbromid (**4a**) und dessen Deprotonierung mit KNH_2 erhalten wird. Aus **4** wird bei 80°C in Gegenwart von in flüss. NH_3 gelöstem KNH_2 eine Cyclohexylgruppe eliminiert, wobei neben dem erwarteten Cyclohexen stets beträchtliche Mengen Benzol entstehen. Als Reaktionsprodukt erhält man das Kaliumsalz **10** des Aminodicyclohexylarsans, das nach Neutralisation der Lösung mit NH_4Cl zu 1,1,3,3-Tetracyclohexyldiarsazan (**11**) kondensiert.

Bei 120°C reagiert **10** mit überschüssigem KNH_2 unter Abspaltung weiterer Organylreste, jedoch bleibt die Reaktion im Gegensatz zu **6** und **7** auch bei langen Reaktionszeiten unvollständig. Die flüchtigen Reaktionsprodukte bestehen aus Cyclohexen, Benzol, Wasserstoff und Spuren Cyclohexan. Aus dem nicht flüchtigen Reaktionsgemisch lassen sich u. a. cyclisches Tetracyclohexyltetraarsan und Tetracyclohexyldiarsan (**12**) isolieren.



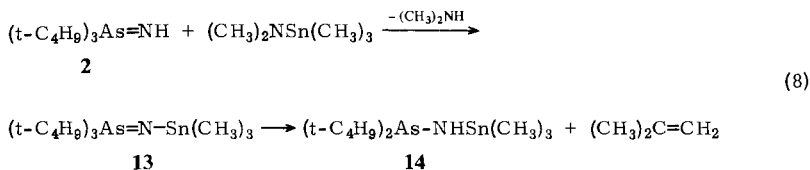
Das Auftreten von Benzol und H_2 in den flüchtigen Produkten der Umsetzungen von **4** bzw. **10** mit KNH_2 bei 80 und 120°C dürfte auf eine katalytische Dehydrierung des primär gebildeten Cyclohexens in Gegenwart von As-Verbindungen zurückzuführen sein. Die Versuchsanordnung ließ

zwar eine quantitative Isolierung des entstehenden H_2 nicht zu, jedoch konnten im Falle einer $80^\circ C$ -Umsetzung zumindest ca. 70% der dem isolierten Benzol äquivalenten Menge H_2 nachgewiesen werden. Gestützt wird die Vermutung einer katalytischen Dehydrierung durch Versuche, in denen Cyclohexen bei $100^\circ C$ der gemeinsamen Einwirkung von KNH_2 , flüss. NH_3 und As-Verbindungen ausgesetzt wurde. Während Cyclohexen gegenüber KNH_2 /flüss. NH_3 beständig ist, bewirkt der Zusatz von Triethylarsansulfid oder auch von As_2O_3 teilweise Dehydrierung zu Benzol.

Die Entstehung von Tetracyclohexylcyclotetraarsan bei $120^\circ C$ beruht auf der Eliminierung von Cyclohexen aus **10** zum sek. Aminoarsan und dessen Kondensation unter NH_3 -Abspaltung, analog der Bildung cyclischer Tetraarsane aus **6** und **7**. Das im Falle von **6** und **7** nicht beobachtete Auftreten eines Diarsans **12** erklärt sich aus der Reduktion von **10** durch den bei der Dehydrierung des Cyclohexens freigesetzten Wasserstoff.

Die Reaktion von **4** unter Eliminierung von Cyclohexen zu **10** und Folgeprodukten erscheint besonders interessant angesichts der Tatsache, daß Tricyclohexyliminophosphoran als die zu **4** analoge Phosphorverbindung auch bei $120^\circ C$ nicht von KNH_2 /flüss. NH_3 angegriffen wird. Ursache für das unterschiedliche Verhalten dürfte neben der geringeren Stabilität der As-C-Bindung vor allem die in Iminoarsoranen höhere Basizität des Iminstickstoff sein.

Wie vorstehend erörtert, bildet der nucleophile Angriff des Iminstickstoffs auf ein β -H-Atom des Organylrestes den einleitenden Schritt für die Olefin-Eliminierung aus Iminotriorganylarsoranen. Somit sollte nicht nur die Deprotonierung, sondern auch eine die Basizität des Iminstickstoffs erhöhende Substitution die Eliminierung begünstigen. Ein solcher Effekt zeigt sich deutlich bei Ersatz des Iminwasserstoffs in **2** durch eine Trimethylstannylgruppe. Bereits bei Raumtemperatur liefert die Umaminierung von **2** mit (Dimethylamino)trimethylstannan nur noch zu ca. 35% Tri-*tert*-butyl(trimethylstannylimino)arsoran (**13**), zu 65% hingegen unter Eliminierung von 2-Methylpropen Di-*tert*-butyl(trimethylstannylamino)arsan (**14**). Beim Versuch der destillativen Trennung entsteht quantitativ **14**.



Gegenüber **2**, das bei Raumtemperatur nur sehr langsam 2-Methylpropen abspaltet, zeigt demnach die *N*-stannylierte Verbindung **13** wesentlich erhöhte Eliminierungsbereitschaft.

Im Unterschied zu **2** läßt sich aus **3** durch Reaktion mit (Dimethylamino)trimethylstannan ein stabiles Triisopropyl(trimethylstannylimino)arsoran darstellen. Dieses kann im Vakuum unzersetzt destilliert werden und zeigt keine spontane Eliminierung von Propen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian Typ A 56/60, 60 MHz, TMS intern. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker Wp-60 und WH 90, 20.62 und 15.08 MHz, Protonenbreitbandentkopplung, TMS intern. – Massenspektren: LKB Produkter Typ 9000 S, Direkteinlaß geheizt, Ionenquellentemperatur 270 °C.

Wegen der teilweise extremen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen erfolgten alle Operationen unter Argon als Schutzgas. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gebräuchlichen Verfahren absoluiert.

Aminotriorganylarsoniumhalogenide

Zur Darstellung von *Aminotrimethylarsoniumbromid* (**1a**) und *Aminotricyclohexylarsoniumbromid* (**4a**) wurden die Arsane bei Raumtemp. in Diethylether mit Br₂ zu Dibromtriorganylarsonanen umgesetzt (ca. 0.1 mol Arsan in 300 ml Ether, Ausb. 85 – 90%) und diese in Portionen von 10 mmol mit je 50 ml flüss. NH₃ solvolysiert. Die Arsoniumbromide wurden durch Auswaschen mit flüss. NH₃ bei –70 °C von NH₄Br befreit und aus absol. Acetonitril umkristallisiert. Ausb.: **1a** 76%, **4a** 52%. *Aminotri-tert-butylarsoniumchlorid* (**2a**) und *Aminotriisopropylarsoniumchlorid* (**3a**) entstanden bei der Reaktion der Arsane mit Monochloramin, das in einem Chloraminogenerator nach *Sisler*⁶⁾ erzeugt und mit N₂ verdünnt in die Lösung von ca. 0.1 mol Arsan in 500 ml Diethylether bei Raumtemp. eingeleitet wurde. Die Arsoniumchloride **2a** und **3a** fielen aus der etherischen Lösung als farblose Kristalle aus und wurden aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb.: **2a** 82%, **3a** 56%. Eigenschaften und analyt. Daten von **1a**–**4a** s. Tab. 1.

Tab. 1. Eigenschaften und analytische Daten von [R₃AsNH₂][⊕]Hal[⊖]

[(CH₃)₃AsNH₂]Br (**1a**)

Farblos, hygroskop. Kristalle, Schmp. 155 – 156 °C. – IR (Nujol): 3200 vs, 3145 vs, 1304 w, 1267 m, 1168 w, 1152 w, 1102 m, 931 vs, 889 s, 851 s, 812 w, 770 vw, 720 w, 693 vs, 653/649 (d)m, 598 vw, 448 m (cm⁻¹). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.05 (s, CH₃).

C₃H₁₁AsBrN (215.9) Ber. Br 37.00 N 6.49 Gef. Br 37.24 N 6.51

[(t-C₄H₉)₃AsNH₂]Cl (**2a**)

Farblose Kristalle, Schmp. 187 °C (Zers.). – IR (KBr): 3190 (b)vs, 3070 (b)vs, 2990 vs, 2965 vs, 2910 s, 2875 s, 1550 (b)w, 1473 s, 1460 sh, 1403 s, 1380 s, 1213 w, 1166 vs, 1028 m, 1018 sh, 950 sh, 940 m, 804 vw, 782 vw, 662 (b)s, 469 m, 428 m, 344 w (cm⁻¹). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.60 (s, tBu).

C₁₂H₂₉AsClN (297.7) Ber. C 48.41 H 9.82 As 25.16 Cl 11.91 N 4.70
Gef. C 48.05 H 9.50 As 24.72 Cl 11.91 N 4.80

[(i-C₃H₇)₃AsNH₂]Cl (**3a**)

Farblos, hygroskop. Kristalle, Schmp. 123 – 124 °C. – IR (Nujol): 3120 (b)vs, 1298 w, 1250 m, 1238 s, 1157 m, 1073 m, 1028 s, 926 m, 825 s, 680 s, 568 m, 553 m, 515 m, 426 m (cm⁻¹). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.44 (d, J = 7 Hz, 18H, Me), 3.08 (m, 3H, CH), 4.50 (s, 2H, NH₂).

C₉H₂₃AsClN (255.7) Ber. As 29.30 Cl 13.87 N 5.48 Gef. As 29.37 Cl 13.90 N 5.67

[(c-C₆H₁₁)₃AsNH₂]Br (**4a**)

Farblose Kristalle, Schmp. 203 °C (Zers.). – IR (KBr): 3190 vs, 3121 vs, 3040 vs, 2920 vs, 2845 vs, 1450 s, 1440 s, 1343 sh, 1324 w, 1295 m, 1260 m, 1190 m, 1180 m, 1169 w, 1112 w, 993 s, 909 w, 881 m, 838 w, 808 sh, 788 w, 690 w, 658 (b)m, 500 m, 440 m, 332 w (cm⁻¹).

C₁₈H₃₅AsBrN (420.3) Ber. C 51.44 H 8.39 As 17.82 Br 19.01 N 3.33
Gef. C 51.75 H 8.30 As 17.55 Br 19.11 N 3.61

Iminotriorganylarsorane 1–4: Die Deprotonierung der Aminoarsoniumhalogenide **1a–4a** zu den entsprechenden Iminotriorganylarsoranen erfolgte mit der äquimolaren Menge KNH_2 in flüss. NH_3 bei -70°C (ca. 30 mmol in 40 ml NH_3). Die Iminoarsorane **2** und **3** ließen sich durch Lösen in flüss. NH_3 bei 0°C von KCl trennen, **1** und **4** konnten mit absol. Benzol extrahiert und so von KBr befreit werden. Ausbeuten, Eigenschaften und analyt. Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Eigenschaften und analytische Daten der Iminotriorganylarsorane **1–4**

Iminotrimethylarsoran (1)

Ausb. 83%. Farblose Kristalle, Schmp. 181°C . Sehr hydrolyseempfindlich! – IR (Nujol): 3180 m, 1600 (b)w, 1305 m, 1269 m, 1252 w, 1215 (b)w, 1170 m, 1155 m, 965 s, 934 s, 919 s, 890 m, 848 m, 770 w, 722 vs, 649 m, 620 (b)m, 590 m, 548 $\text{m}(\text{cm}^{-1})$. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.69$ (s, Me).

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{AsN}$ (135.0) Ber. As 55.48 N 10.37 Gef. As 55.41 N 9.95

Tri-tert-butyliminoarsoran (2)

Ausb. 75%. Farblose Nadeln, Schmp. $77–79^\circ\text{C}$ (Zers.). – IR (Nujol): 3170 (b)m, 1640 (b)w, 1305 w, 1209 w, 1167 s, 1018 m, 985 m, 936 m, 799 m, 780 vs, 733 w, 721 m, 421 m, 343 $\text{m}(\text{cm}^{-1})$. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.58$ (s, tBu).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{AsN}$ (261.3) Ber. C 55.16 H 10.80 As 28.67 N 5.36
Gef. C 55.37 H 10.73 As 28.39 N 5.37

Iminotriisopropylarsoran (3)

Ausb. 92%. Farblose, ölige Flüssigkeit. – IR (Benzol): 3280 w, 3150 (b)w, 2980 vs, 2865 vs, 2760 w, 2722 w, 2238 vw, 2018 vw, 1833 (b)vw, 1546 (b)w, 1442 vs, 1380 vs, 1368 vs, 1298 w, 1227 vs, 1157 m, 1093 sh, 1083 m, 990 s, 922 s, 887 sh, 873 vs, 781 vs, 567 vs, 525 $\text{m}(\text{cm}^{-1})$. – $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = -0.26$ (s, 1 H, NH), 1.08 (d, $J = 6.5$ Hz, 18 H, CH_3), 1.99 (m, 3 H, CH). – MS (20 eV, Probentemp. 20°C), Auswahl: $m/e = 219$ (4%, M^+), 204 (7, M – NH), 177 (58, M – iPr + H), 134 (80, M – 2iPr + H), 117 (100, M – 2iPr – NH – H).

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{AsN}$ (219.2) Ber. C 49.31 H 10.12 As 34.18 N 6.39
Gef. C 49.43 H 9.78 As 34.01 N 6.39

Tricyclohexyliminoarsoran (4)

Ausb. 85%. Farblose Kristalle, Schmp. 147°C . Hydrolyseempfindlich. – $^{13}\text{C-NMR}$ s. Tab. 5. – MS (70 eV, Probentemp. 85°C), Auswahl: $m/e = 339$ (2%, M^+), 324 (4, M – NH), 257 (22, M – $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ + H), 158 (100, M – $2\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ – NH).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{AsN}$ (339.4) Ber. C 63.70 H 10.10 As 22.07 N 4.13
Gef. C 63.42 H 10.43 As 22.13 N 4.13

Reaktionen der Iminotriorganylarsorane mit KNH_2 : Für Umsetzungen in flüss. NH_3 bei Temperaturen oberhalb 0°C wurden Stahlautoklaven mit Glaseinsätzen verwendet. Die Autoklaveneinsätze (Fassungsvermögen ca. 50–80 ml) konnten zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte über Flanschschliffe zu Zwischenkelapparaturen ergänzt werden. Die bei den Reaktionen entstehenden Kohlenwasserstoffe wurden gemeinsam mit NH_3 in einer Kühlfalle gesammelt und dann destillativ abgetrennt. Nach Waschen mit verd. Schwefelsäure zur Entfernung von restlichem NH_3 erfolgte die Identifizierung mittels GC/MS.

Dikalium-triämidomethylarsonat (5): 10 mmol **1** wurden mit 25 mmol KNH_2 in 50 ml flüss. NH_3 25 h auf 120°C erwärmt. (Anstelle des hydrolyseempfindlichen Iminoarsorans **1** kann auch das Aminoarsoniumbromid **1a** mit einer für die Deprotonierung ausreichenden zusätzlichen Menge KNH_2 eingesetzt werden.) Die über H_2SO_4 aufgefangene Menge Methan entsprach 1.9 mol/mol **1**. Das Reaktionsprodukt wurde durch Auswaschen mit flüss. NH_3 von überschüssigem

Tab. 3. Reaktionen der Iminotriorganylarsorane 2-4 mit $\text{KNH}_2/\text{flüss. NH}_3$

R_3AsNH R =	Temp. (°C)	Isolierte KW mol/mol R_3AsNH	Hauptkomponente des Reaktionsprodukts	Umsetzung des Reaktionsgemisches	Isolierte Verbindung
$t\text{-C}_4\text{H}_9$ (2)	20	0.93 Isobuten	$[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AsNH}]_2$ (6)	a) + NH_4Cl in NH_3 , Abdampfen des NH_3 , Lösen in Benzol b) + S_8 in Benzol, nach 1 h Hydrolyse + NH_4Cl in NH_3 , Aufnehmen in Benzol	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AsNH}_2$ (9) $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{As(S)(NH}_2)$ (10) $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As})_4$ (11)
$i\text{-C}_3\text{H}_7$ (3)	60	1.55 Isobuten	$[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{AsNH}]_2$ neben 6		
	120	2.70 91% Isobuten 9% Isobutan	K_3As_6		
	60	1.15 Propen	$[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{AsNH}]_2$ (7)	a) + NH_4Cl in NH_3 , Extrahieren mit Benzol b) + S_8 in Benzol, nach 1 h Hydrolyse	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{As}_2\text{NH}$ (8) $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{As(S)}_2\text{NH}$ (9)
	120	2.30 87% Propen 13% Propan	K_3As_6		
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ (4)	80	0.75 69% Cyclohexen 31% Benzol	$[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsNH}]_2$ (10)	+ NH_4Cl in NH_3 , Extrahieren mit Benzol	$(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}_2\text{NH}$ (11)
	120	1.40 74% Cyclohexen 26% Benzol	$[c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{AsNH}]_2$ $((c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{As})_2$ (12)	+ NH_4Cl in NH_3 , Abdampfen des NH_3 , Rückstand zur Abtrennung von 12 mit kaltem Benzol gewaschen, dann mit sied. Benzol extrahiert.	$(c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{As})_4$ (11)

KNH_2 (und KBr bei **1a**) befreit. Ausb. 83%. Farblose Kristalle. – IR (Nujol): 3320 m, 3240 s, 3160 (b)m, 1227 m, 1140 m, 1109 w, 1040 m, 1018 m, 809 s, 761 s, 740 vs, 722 vs, 576 m, 559 s, 460 (b)m (cm^{-1}).

$\text{CH}_6\text{AsK}_2\text{N}_3$ (213.2) Ber. C 5.63 H 2.84 As 35.14 K 36.68 N 19.71
Gef. C 5.78 H 3.10 As 35.31 K 36.36 N 19.53

Hydrolyse von **5** mit feuchtem Argon und anschließende Neutralisation mit HCl lieferte Methylarsonsäure, die zum Na-Salz umgesetzt und in dieser Form durch IR-Spektren-Vergleich mit einer authentischen Probe⁸⁾ identifiziert wurde.

Reaktionen von 2, 3 und 4 mit KNH_2 /flüss. NH_3 : Die Iminoarsorane **2**, **3** und **4** oder die entsprechenden Aminoarsoniumhalogenide **2a**, **3a** und **4a** wurden bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten zwischen 40 und 60 h in flüss. NH_3 mit überschüssigem KNH_2 (ca. 3–4 mol/mol R_3AsNH) umgesetzt. Die dabei erfolgende Abspaltung von Organylresten lieferte in der Regel kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern komplexe Gemische, die neben einer für die jeweiligen Reaktionsbedingungen mengenmäßig überwiegenden Komponente und KNH_2 sowie evtl. Kaliumhalogenid stets noch wechselnde Mengen von Vor- und Folgeprodukten enthielten. Eine quantitative Trennung dieser Gemische war vielfach nicht möglich. In diesen Fällen wurden die jeweiligen Hauptbestandteile durch Vergleich mit authentischen Proben (s. u.) röntgenographisch oder NMR-spektroskopisch identifiziert und dann durch geeignete Reaktionen in andere Verbindungen umgewandelt und als solche aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Der bei der Reaktion von **4** entstehende elementare Wasserstoff wurde mittels MS nachgewiesen.

1,1,3,3-Tetraisopropyldiarsazan (8): In die Lösung von 0.2 mol Triisopropylarsan in 800 ml Diethylether wird Chlor eingeleitet, bis die Lösung die Farbe von überschüssigem Cl_2 zeigt. Der entstandene Niederschlag von *Dichlortriisopropylarsoran* wird abfiltriert und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 152 °C. Ausb. 90%. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.56$ (d, $J = 7$ Hz, 18 H, CH_3), 3.88 (sept, 3 H, CH).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AsCl}_2$ (275.1) Ber. As 27.23 Cl 25.78 Gef. As 27.03 Cl 25.39

Die Thermolyse von Dichlortriisopropylarsoran bei 180 °C im Ar-Strom liefert unter Abspaltung von 2-Chlorpropan *Chlordiisopropylarsan*, das i. Vak. destilliert wird. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 58.5–60 °C/10 Torr. Ausb. 92%. – $^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta = 1.22$ (d, $J = 6.5$ Hz, 12 H, CH_3), 1.98 (sept, 2 H, CH).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{AsCl}$ (196.6) Ber. As 38.12 Cl 18.04 Gef. As 38.21 Cl 18.15

Durch die auf 0 °C gekühlte Lösung von 0.15 mol Chlordiisopropylarsan in 400 ml Diethylether wird 45 min ein kräftiger NH_3 -Strom geleitet. Anschließend wird von NH_4Cl abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 95–97 °C/12 Torr. Ausb. 64%. – IR (Film auf KBr): 3160 (b)w, 2950 (b)vs, 2895 vs, 2870 vs, 2720 w, 1468 s, 1383 m, 1366 m, 1213 m, 1157 w, 1118 vw, 998 (b)w, 956 w, 920 w, 875 m, 838 w, 750 (b)vs, 561 m, 525 m, 425 m (cm^{-1}). – $^1\text{H-NMR}$ (pur): $\delta = 1.10/1.17$ (dd, $J = 6$ Hz, 24 H, CH_3), 1.5 (m, 4 H, CH). – MS (70 eV, Probertemp. 20 °C), Auswahl: $m/e = 337$ (16%, M^+), 294 (53, M – iPr), 252 (49, M – 2iPr + H), 210 (100, M – 3 iPr + 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{As}_2\text{N}$ (337.2) Ber. C 42.74 H 8.67 As 44.44 N 4.15
Gef. C 42.34 H 8.89 As 43.98 N 4.05

1,1,3,3-Tetracyclohexyldiarsazan (11): In die Lösung von 10 mmol Chlordicyclohexylarsan¹²⁾ in 100 ml Diethylether werden bei –70 °C 40 ml NH_3 kondensiert. Dann wird langsam erwärmt. Nach Abdampfen des überschüssigen NH_3 wird von NH_4Cl abfiltriert und **11** bei –20 °C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 97%. Farblose Kristalle, Schmp. 152 °C – IR (KBr): 3321 m,

3150 (b)m, 3055 (b)m, 2920 (b)vs, 2850 vs, 1448 vs, 1412 m, 1296 w, 1281 w, 1263 m, 1172 m, 994 m, 882 s, 844 s, 752 s, 720 sh, 671 m, 500 w, 435 vw, 340 (b)w (cm^{-1}). – ^{13}C -NMR: s. Tab. 5. – MS (70 eV, Probestemp. 100°C), Auswahl: $m/e = 497$ (16%, M^+), 415 (34, $\text{M} - \text{c-C}_6\text{H}_{11} + \text{H}$), 331 (34, $\text{M} - 2\text{c-C}_6\text{H}_{11}$), 250 (100, $\text{M} - 3\text{c-C}_6\text{H}_{11} + 2\text{H}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{As}_2\text{N}$ (497.5) Ber. C 57.95 H 9.12 As 30.12 N 2.82

Gef. C 57.77 H 9.13 As 29.96 N 2.72

N-Kaliumsalze der Aminoarsane (**6**, **7**, **10**): **6** wird durch Umsetzung von Aminodi-*tert*-butylarsan⁹⁾ mit der äquimolaren Menge KNH_2 in flüss. NH_3 bei 0°C erhalten. Zur Darstellung von **7** und **10** werden die entsprechenden Diarsazane **8** und **11** in flüss. NH_3 mit KNH_2 umgesetzt. Eigenschaften und analyt. Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Eigenschaften und analytische Daten von $[\text{R}_2\text{AsNH}]\text{K}$

$[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AsNH}]\text{K}$ (**6**)

Ausb. 98%, schwach gelbe Kristallmasse, Zers. oberhalb 110°C . – IR (Nujol): 3170 s, 1200 m, 1166 vs, 1011/1005 (d)w, 966 m, 932 m, 882 vs, 800 m, 680 m, 672 m, 532 m (cm^{-1}). –

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{AsKN}$ (243.3) Ber. C 39.50 H 7.87 As 30.80 K 16.07 N 5.76

Gef. C 39.81 H 8.15 As 30.96 K 16.13 N 5.68

$[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{AsNH}]\text{K}$ (**7**)

Ausb. 96%, farbloses Pulver, Schmp. $127 - 129^\circ\text{C}$. – IR (Nujol): 3180 s, 1580 (b)w, 1249 vw, 1202 m, 1152 m, 1081 w, 1055 m, 1007 m, 997 m, 979 m, 946 w, 918 m, 873 s, 840 s, 752 s, 740 s, 675 vs, 615 w, 544 m, 522 m, 506 m, 423 w (cm^{-1}).

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsKN}$ (215.2) Ber. C 33.49 H 7.02 As 34.81 K 18.17 N 6.51

Gef. C 33.09 H 7.08 As 35.02 K 17.94 N 6.43

$[(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsNH}]\text{K}$ (**10**)

Ausb. 92%, farblose Kristalle, Schmp. $224 - 226^\circ\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{AsKN}$ (295.3) Ber. C 48.80 H 7.85 As 25.37 K 13.24 N 4.74

Gef. C 48.73 H 7.23 As 25.55 K 12.96 N 4.63

Bis(diisopropylarsino)amin-As,As'-disulfid (**9**): 25 mmol K-Salz **7** werden in 50 ml Benzol mit 50 mmol Schwefel versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 1 h gerührt. Anschließend setzt man 20 ml Wasser zu, rührt weitere 15 min, trennt die benzol. Phase ab und dampft zur Trockne ein. Nach Waschen des Rückstandes mit siedendem *n*-Hexan wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 54%. (Mit nur 20% Ausb. erhält man **9** durch 1-stündiges Erhitzen von **8** mit S_8 auf 120°C und anschließende Extraktion des Reaktionsgemischs mit Ethanol.) Farblose Kristalle, Schmp. 157°C . – IR (KBr): 3230 (b)s, 2965 s, 2925 s, 2910 s, 2870 s, 1460 s, 1450 sh, 1387 m, 1364 m, 1291 w, 1240 m, 1230 s, 1163 m, 1101 w, 1093 w, 1040 m, 1019 m, 966 vw, 932 m, 875 m, 775 (b)vs, 593 (b)m, 572 m, 482 s, 471 vs, 429 w, 418 w, 335 m (cm^{-1}). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.37/1.42$ (dd, $J = 7$ Hz, 24H, CH_3), 2.32 (s, 1H, NH), 2.97 (m, 4H, CH). – MS (70 eV, Probestemp. 120°C), Auswahl: $m/e = 402$ (3%, $\text{M}^+ + \text{H}$), 358 (72, $\text{M} - \text{iPr}$), 326 (69, $\text{M} - \text{iPr} - \text{S}$), 242 (28, $\text{M} - 3\text{iPr} - \text{S} + 2\text{H}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{As}_2\text{NS}_2$ (401.3) Ber. C 35.91 H 7.28 As 37.34 N 3.48 S 15.98

Gef. C 35.86 H 7.36 As 37.21 N 3.49 S 15.82

Tetracyclohexyldiarsan (**12**): Eine Lösung von 0.13 mol Chlordicyclohexylarsan¹²⁾ in 150 ml THF wird mit der äquimolaren Menge Lithium 30 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird in *n*-Pentan aufgenommen, von LiCl abfiltriert und bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 65%. Farblose Kristalle, Schmp. $125 - 126^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 2920 (b)vs, 2850 vs, 1448 s, 1345 sh, 1330 w, 1292 w, 1261 m, 1180 m, 1083 vw, 994 m, 882 s, 845 s,

808 w, 750 m, 683 w, 500 vw, 441 vw, 368 w (cm^{-1}). – ^{13}C -NMR: s. Tab. 5. – MS (20 eV, Proben-temp. 70°C), Auswahl: $m/e = 483$ (74%, $\text{M}^+ + \text{H}$), 400 (80, $\text{M} - \text{c-C}_6\text{H}_{11} + \text{H}$), 317 (100, $\text{M} - 2\text{c-C}_6\text{H}_{11} + \text{H}$), 234 (46, $\text{M} - 3\text{c-C}_6\text{H}_{11} + \text{H}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{As}_2$ (482.4) Ber. As 31.06 Gef. As 30.89

Di-tert-butyl(trimethylstannyllimino)arsan (14): Je 5.0 mmol **2** und (Dimethylamino)trimethylstannan werden 5 h bei Raumtemp. im Ar-Strom gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch besteht nach Aussage des ^1H -NMR-Spektrums aus 35% *N*-stannyliertem Iminoarsoran **13** und 65% **14**. Nach Destillation i. Vak. wird ausschließlich **14** erhalten. Ausb. 97%. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $86^\circ\text{C}/0.4$ Torr. – IR (Film auf KBr): 3355 w, 2970 vs, 2960–2850 vs, 1700 (b)w, 1470 s, 1460 s, 1450 sh, 1384 m, 1362 s, 1247 vw, 1198 sh, 1189 m, 1165 s, 1112 w, 1013 m, 968 vw, 935 w, 883 vw, 844 w, 798 s, 765 vs, 735 (b)vs, 531 s, 512 m, 412/407 (d)w, 318 w (cm^{-1}). – ^1H -NMR (pur): $\delta = 0.21$ [SnCH_3 , $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 54/57$ Hz, 9H], 1.10 (t-Bu, 18H). – MS (20 eV, Proben-temp. 25°C), ^{120}Sn -Peaks, Auswahl: $m/e = 369$ (5%, M^+), 312 (85, $\text{M} - \text{tBu}$), 256 (100, $\text{M} - 2\text{tBu} + \text{H}$), 240 (34, $\text{M} - 2\text{tBu} - \text{Me}$).

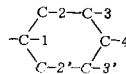
$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{AsNSn}$ (367.9) Ber. C 35.91 H 7.67 As 20.36 Sn 32.26

Gef. C 36.24 H 7.49 As 20.13 Sn 32.51

Triisopropyl(trimethylstannyllimino)arsoran: Die Mischung aus je 15 mmol **3** und (Dimethylamino)trimethylstannan wird 1 h auf 90°C erwärmt. Anschließend wird die Reaktionsmischung i. Vak. destilliert. Ausb. 90%. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $172 - 174^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – IR (Film auf KBr): 2970 s, 2930 s, 2870 s, 1466 s, 1382 m, 1363 m, 1301 vw, 1249 w, 1214 m, 1189 m, 1157 m, 1099 w, 997 m, 922 w, 876 m, 762 (b)vs, 562 m, 525 s, 425 w (cm^{-1}). – ^1H -NMR (pur): $\delta = 0.27$ [SnCH_3 , $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 52/54$ Hz, 9H], 1.08 (d, $J = 6.5$ Hz, 18H, CCH_3), 1.87 (m, 3H, CH). – MS (20 eV, Proben-temp. 25°C), ^{120}Sn -Peaks, Auswahl: $m/e = 368$ (28%, $\text{M} - \text{Me}$), 341 (25, $\text{M} - \text{iPr} + \text{H}$), 298 (100, $\text{M} - 2\text{iPr} + \text{H}$), 256 (69, $\text{M} - 3\text{iPr} + 2\text{H}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{AsNSn}$ (382.0) Ber. As 19.61 Sn 31.07 Gef. As 19.33 Sn 31.51

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten



	C-1	C-2,2'	C-3,3'	C-4	Solvens
$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{AsNH}$ (4)	38.10	28.06	27.58	26.54	C_6D_6
$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}-\text{NH}-\text{As}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ (11)	39.55	29.78 ^{a)} 28.81	27.71	26.86	CDCl_3
$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{As}-\text{As}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ (12)	33.60	28.35 ^{a)} 28.23	32.48	26.59	CDCl_3

a) Aufspaltung durch benachbarte prochirale Zentren.

Literatur

- 1) B. Ross, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 359 (1973).
- 2) B. Ross und W. Dyroff, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 57 (1973).
- 3) B. Ross und K. P. Reetz, Chem. Ber. **107**, 2720 (1974).
- 4) B. Ross und K. P. Reetz, Chem. Ber. **112**, 1756 (1979).
- 5) B. Ross und W. Marzi, Chem. Ber. **108**, 1518 (1975).
- 6) H. H. Sisler, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3906 (1954).
- 7) C. Hugot, C. R. Acad. Sci. **139**, 54 (1904).
- 8) H. Klinger und A. Kreutz, Liebigs Ann. Chem. **249**, 147 (1889).
- 9) O. J. Scherer und W. Janssen, J. Organomet. Chem. **16**, C 69 (1969).
- 10) B. Ross, W. Marzi und G. Wilhelm, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1293 (1976).
- 11) A. Tzschach und K. Viesel, J. Prakt. Chem. **313**, 259 (1971).
- 12) W. Steinkopf, H. Dudek und S. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1914 (1928).