

Synthese und Charakterisierung neuer Halogeno(methyl)arsen(V)-Kationen: $[(\text{CH}_3)_2\text{AsI}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, $[\text{CH}_3\text{AsI}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{AsF}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

Inis Tornieporth-Oetting und Thomas Klapötke*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 1. März 1990

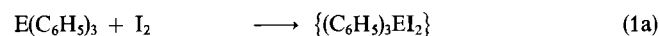
Key Words: Arsenic(V) cations, halogeno(methyl)- / Arsorane, trifluoro(dimethyl)- / Organoarsenic compounds

Synthesis and Characterization of Novel Halogeno(methyl)arsenic(V) Cations: $[(\text{CH}_3)_2\text{AsI}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, $[\text{CH}_3\text{AsI}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$, and $[(\text{CH}_3)_2\text{AsF}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

The two new iodo(methyl)arsenic(V) hexafluoroarsenates $[(\text{CH}_3)_2\text{AsI}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (**1**) and $[\text{CH}_3\text{AsI}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (**2**) have been prepared by direct oxidation of $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$ or CH_3AsI_2 with IF in the presence of AsF_5 . $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}$ reacts quantitatively with

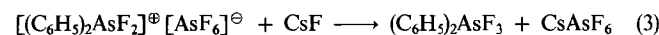
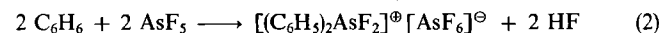
F_2 and AsF_5 to yield $[(\text{CH}_3)_2\text{AsF}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (**3**). The reaction of **3** with CsF leads to the neutral compound $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}_3$ (**4**) and CsAsF_6 .

Triorganoarsen(V)-dihalogenide sind lange bekannt und spektroskopisch und strukturell gut untersucht¹⁾ im Gegensatz zu ionischen Verbindungen des Typs $[\text{R}_3\text{AsX}]^+ [\text{Y}]^-$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$; $\text{Y} \neq \text{X}$)²⁾. Kürzlich konnten wir über die Synthese und Charakterisierung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{EI}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$) berichten³⁾. Deren Darstellung gelang gemäß Gl. (1a) und (1b) bei tiefer Temperatur in THF.

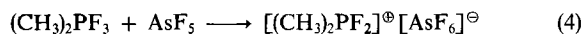


$\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$

Weit weniger untersucht sind Diorganoarsen(V)-trihalogenide sowie Monoorganoarsen(V)-tetrahalogenide, wobei Alkyl-substituierte Verbindungen instabiler als aromatisch substituierte sind⁴⁾. Bartlett berichtete 1981 über die Synthese von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsF}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ durch Umsetzung von Benzol mit AsF_5 in SO_2ClF gemäß Gl. (2); die Umsetzung mit CsF führte zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsF}_3$ [Gl. (3)]⁵⁾.



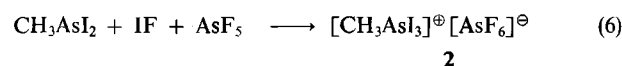
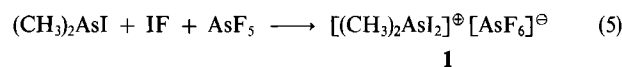
Schmutzler berichtete über eine ähnliche, jedoch Methyl-substituierte Verbindung des Phosphors, $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, deren Darstellung durch die Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ mit AsF_5 in Acetonitril entsprechend Gl. (4) gelang⁶⁾.



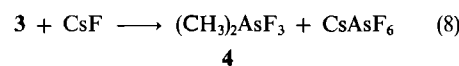
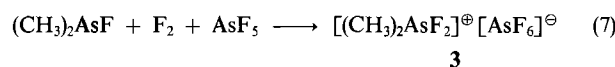
In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob man ionische, Alkyl-substituierte Verbindungen des Arsens in seiner höchsten Oxidationsstufe synthetisieren könne, in denen mehr als eine Arsen-Halogen-Bindung vorliegt.

Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$ bzw. CH_3AsI_2 mit I_2 und AgAsF_6 analog Gl. (1) erschien uns aufgrund der zu erwarteten Instabilität sowohl der Zwischenstufen als auch der Produkte und des anfallenden AgI als unvorteilhaft. Dagegen liefert die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$ bzw. CH_3AsI_2 mit IF und AsF_5 in CFCl_3 bei tiefen Temperaturen entsprechend Gl. (5) und (6) die Verbindungen

$[(\text{CH}_3)_2\text{AsI}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (**1**) und $[\text{CH}_3\text{AsI}_3]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (**2**) in sehr guten Ausbeuten.



$(\text{CH}_3)_2\text{AsF}$ reagiert mit F_2 und AsF_5 gemäß Gl. (7) glatt zu $[(\text{CH}_3)_2\text{AsF}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (**3**). **3** läßt sich mit CsF in SO_2 quantitativ in die neutrale Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}_3$ (**4**) überführen [Gl. (8)]. Entstehendes CsAsF_6 fällt als unlöslicher Feststoff aus und konnte durch IR-Spektroskopie identifiziert werden.



Die Verbindungen **1–3** fallen als gelbe bis weiße Feststoffe an, die äußerst hydrolyseempfindlich sind und die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde jeweils eine deutliche Tieffeldverschiebung der Methyl-Protonen-Resonanzen gegenüber den Edukten registriert [$(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$: $\delta = 2.03$; CH_3AsI_2 : $\delta = 3.03$; $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}$: $\delta = 1.56$]⁷⁾ (Tab. 1). Dieser Effekt beruht auf der stär-

Tab. 1. ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren^{a)} (δ -Werte) von **1–4**

	$^1\text{H-NMR}^b)$	$^{19}\text{F-NMR}^c)$
1	3.63 (s)	
2	5.03 (s)	
3	2.6–3.3 (m)	–58.1 (q, $J = 945 \text{ Hz, AsF}_6^-$) –114.6 (s, $[(\text{CH}_3)_2\text{AsF}_2]^+$)
4	2.0–2.53 (m)	–135.6 (s, F_{ax}) –140.5 (s, F_{eq})

^{a)} SO_2 , 25°C . – ^{b)} 60 MHz, externer Standard TMS in SO_2 ($\delta = 0.0$). – ^{c)} 84.7 MHz, externer Standard CFCl_3 ($\delta = 0.0$).

keren Entschirmung der Methyl-Protonen, bedingt durch die höhere positive Ladungsdichte am Arsen-Atom, und steht in gutem Einklang mit dem Vorliegen der ionischen Verbindungen 1–3. Während in den Verbindungen 1 und 2 scharfe Singulets für die Methyl-Protonen beobachtet wurden, registrierten wir in 3 und 4 Multipletts, die auch bei tiefer Temperatur nicht in Spektren 1. Ordnung übergeführt werden konnten (80 MHz).

3 zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum neben einem dem AsF_6^- -Ion zuzuordnenden Quadruplett bei $\delta = -58.1$ ($J = 945$ Hz) ein Singulett der im Kation gebundenen Fluor-Atome bei ungewöhnlich hohem Feld ($\delta = -114.6$). Im ^{19}F -NMR-Spektrum von 4 beobachtet man bei Raumtemperatur in SO_2 zwei Scheinsingulets bei $\delta = -135.6$ (F_{ax}) und -140.5 (F_{eq}) im Intensitätsverhältnis 2:1, in Übereinstimmung mit der von Bartlett beschriebenen Verbindung ($\text{C}_5\text{H}_3\text{AsF}_3$)⁵ und den Angaben von Muetterterts über $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}_3$ (Tab. 1)⁹.

Die IR-Spektren von 1–3 zeigen jeweils bei $\tilde{\nu} = 700$ cm^{-1} [$\nu_3(\text{AsF}_6^-)$] und $\tilde{\nu} = 395$ cm^{-1} [$\nu_4(\text{AsF}_6^-)$] sehr intensive Banden, die das Vorliegen freier, nicht koordinierter AsF_6^- -Ionen belegen (Abb. 1). Zusätzlich treten bei $\tilde{\nu} = 560$ – 585 cm^{-1} jeweils eine Bande für die As–C-Schwingung sowie mehrere Banden für die C–H-Schwingungsfrequenzen auf, die mit Angaben in der Literatur gut in Einklang sind¹⁰ (Abb. 1). In den Raman-Spektren (647 nm, 10 mW, 20°C) von 1 und 2 konnte lediglich bei $\tilde{\nu} = 207$ cm^{-1} eine Bande entsprechend der I_2 -Schwingung registriert werden, was auf eine rasche Zersetzung im Laserstrahl hindeutet.

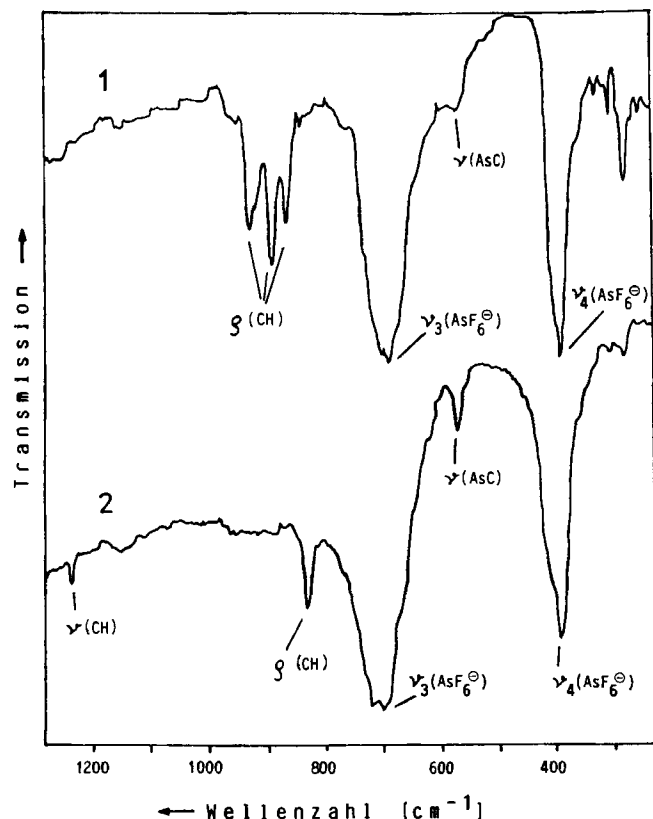


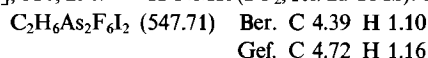
Abb. 1. IR-Spektren von 1 und 2

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. H.-J. Kroth sind wir für die Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren und Frau D. Bernhard für die Durchführung der Elementaranalysen zu Dank verpflichtet.

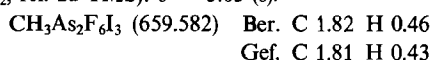
Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in getrockneten Apparaturen durchgeführt, die Handhabung der Substanzen und die Probenvorbereitung erfolgte in einer Drybox in Ar-Atmosphäre. Die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$, CH_3AsI_2 und IF erfolgte nach Literaturvorschriften⁹. Eingesetzte Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt und getrocknet: CFCl_3 (Merck; P_2O_{10}), SO_2 (Messer Griesheim; CaH_2). F_2 (Union Carbide) wurde durch Lagerung über KF von HF befreit; I_2 (Ferak) wurde durch Sublimation, AsF_5 (Air Products) durch Destillation gereinigt und CsF über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet.

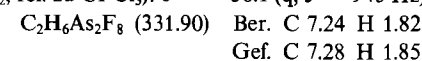
Diädo(dimethyl)arsen(V)-hexafluoroarsenat (1): Auf 0.499 g (3.42 mmol) frisch in 5 ml CFCl_3 hergestelltes IF wurden bei -196°C 3.42 mmol AsF_5 kondensiert. Anschließend wurde vorsichtig eine Lösung von 0.794 g (3.42 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$ in 5 ml CFCl_3 bei -196°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde zuerst auf -78°C erwärmt und 15 min, anschließend noch weitere 30 min, bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde vom unlöslichen Reaktionsprodukt i. Vak. entfernt, 1 fl. in 95proz. Ausbeute (1.77 g) an. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 938$ cm^{-1} [$\nu(\text{CH})$], 900 [$\nu(\text{CH})$], 875 [$\nu(\text{CH})$], 700 [$\nu_3(\text{AsF}_6^-)$], 560 [$\nu(\text{AsC})$], 395 [$\nu_4(\text{AsF}_6^-)$], 310, 290. – ^1H -NMR (SO_2 , rel. zu TMS): $\delta = 3.63$ (s).



Iodo(trimethyl)arsen(V)-hexafluoroarsenat (2): Eine Mischung von 0.357 g (2.45 mmol) IF und 2.45 mmol AsF_5 in 5 ml CFCl_3 wurde bei -196°C mit einer Lösung von 0.841 g (2.45 mmol) CH_3AsI_2 in 5 ml CFCl_3 versetzt. Nach 15 min. Rühren bei -78°C wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt und noch 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und es blieb ein orangefarbener Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute zurück (1.55 g, 96%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1240$ cm^{-1} [$\nu(\text{CH})$], 840 [$\nu(\text{CH})$], 700 [$\nu_3(\text{AsF}_6^-)$], 575 [$\nu(\text{AsC})$], 395 [$\nu_4(\text{AsF}_6^-)$]. – ^1H -NMR (SO_2 , rel. zu TMS): $\delta = 5.03$ (s).



Difluoro(dimethyl)arsen(V)-hexafluoroarsenat (3): Eine Lösung von 0.529 g (2.28 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$ in 5 ml CFCl_3 wurde mit 0.289 g (2.28 mmol) AgF versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Die entstandene $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}$ -Lösung wurde vom ausgefallenen AsI durch Filtrieren abgetrennt und bei -196°C eingefroren. Anschließend wurden vorsichtig 2.28 mmol AsF_5 und 2.28 mmol F_2 inkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde zuerst langsam auf -95°C , dann auf Raumtemp. erwärmt und 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein hellgelber Feststoff zurück (0.69 g, 92%). – IR (CsI): $\tilde{\nu} = 1060$ cm^{-1} [$\nu(\text{CH})$], 920 [$\nu(\text{CH})$], 850 [$\nu(\text{CH})$], 700 [$\nu_3(\text{AsF}_6^-)$], 585 [$\nu(\text{AsC})$], 395 [$\nu_4(\text{AsF}_6^-)$], 330, 290. – ^1H -NMR (SO_2 , rel. zu TMS): $\delta = 2.6$ – 3.3 (m). – ^{19}F -NMR (SO_2 , rel. zu CFCl_3): $\delta = -58.1$ (q, $J = 945$ Hz), -114.6 (s).



Trifluoro(dimethyl)arsoran (4): In einem Reaktionsgefäß mit angesetztem NMR-Röhrchen (durch D3-Fritte getrennt) wurde eine Lösung von 0.060 g (0.18 mmol) 3 mit 0.028 g (0.18 mmol) CsF versetzt. Die Lösung von 4 wurde vom unlöslichen CsAsF_6 in das NMR-Röhrchen filtriert. – ^1H -NMR (SO_2 , rel. zu TMS): $\delta = 2.0$ – 2.53 (m). – ^{19}F -NMR (SO_2 , rel. zu CFCl_3): $\delta = -135.6$ (s, F_{ax}), -140.5 (s, F_{eq}).

CAS-Registry-Nummern

1: 126949-78-8 / 2: 126949-80-2 / 3: 126949-82-4 / 4: 126949-83-5 / $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$: 676-75-5 / CH_3AsI_2 : 7207-97-8 / IF: 13873-84-2 / AsF_5 : 7784-36-3

- ¹⁾ ^{1a)} E. Maslowsky, *J. Organomet. Chem.* **70** (1974) 153. — ^{1b)} M. H. O'Brien, G. O. Doak, G. G. Long, *Inorg. Chim. Acta* **1** (1967) 34.
- ²⁾ G. O. Doak, C. D. Freedman, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, S. 201, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1970.
- ³⁾ I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **379** (1989) 251.
- ⁴⁾ J. L. Wardell in *Comprehensive Inorganic Chemistry* (J. C. Bailar, H. J. Emeleus, A. F. Trotman-Dickenson, R. Nyholm, Eds.), Bd. 2, S. 681, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ⁵⁾ F. L. Tanzella, N. Bartlett, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1461.
- ⁶⁾ M. Brownstein, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 278.
- ⁷⁾ ¹H-NMR: 60 MHz, SO₂, 25 °C, externer Standard TMS in SO₂.
- ⁸⁾ E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1298.
- ^{9a)} I. T. Millar, D. M. Heinekey, W. C. Fernelius, H. Heaney, *Inorg. Synth.* **6** (1960) 116. — ^{9b)} I. T. Millar, D. M. Heinekey, W. C. Fernelius, H. Heaney, *Inorg. Synth.* **6** (1960) 113. — ^{9c)} N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, S. 1068, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1988.

[84/90]