

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON DIALKYLAMINODIFLUORARSINEN

FRIEDHELM KOBER

Eduard Zintl-Institut der T. H. Darmstadt, 61 Darmstadt (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 2. April 1972)

ZUSAMMENFASSUNG

AsF_3 setzt sich mit sekundären Aminen zu Dialkylaminodifluorarsinen $\text{F}_2\text{As-NR}_2$ um. Acht Aminoarsine wurden dargestellt und beschrieben. IR-, ^{19}F - und ^1H -NMR- und Massen-Spektren werden mitgeteilt und diskutiert. Die Fluorierung von Aminodichlorarsinen $\text{Cl}_2\text{As-NR}_2$ mit SbF_3 oder ZnF_2 liefert die Difluorarsine $\text{F}_2\text{As-NR}_2$ nur in sehr geringer Ausbeute; die Fluorierung von AsCl_3 unter den gleichen Bedingungen ist als präparative Methode zur Synthese von AsF_3 sehr gut geeignet.

SUMMARY

The reactions of secondary amines with AsF_3 lead to the formation of dialkylaminodifluorarsines $\text{F}_2\text{As-NR}_2$. Eight aminoarsines have been prepared by this method and are described. IR, ^{19}F and ^1H -NMR and mass spectral data are presented for these compounds and discussed. The fluorination of aminodichlorarsines $\text{Cl}_2\text{As-NR}_2$ with SbF_3 or ZnF_2 produces only small yields of the difluorarsines $\text{F}_2\text{As-NR}_2$; fluorination of AsCl_3 under the same conditions, however, is a suitable preparative method for the synthesis of AsF_3 .

EINLEITUNG

Dialkylaminodifluorosphine $\text{F}_2\text{P-NR}_2$ und Dialkylaminodichlorarsine $\text{Cl}_2\text{As-NR}_2$ wurden vor längerer Zeit beschrieben; ihre Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten sind gut untersucht^{1, 2, 3, 4}.

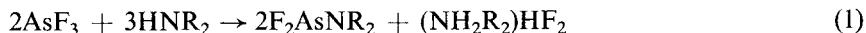
Kaum beschrieben sind die analogen Dialkylaminodifluorarsine F_2AsNR_2 ^{5, 6}. Eine Erweiterung dieser Verbindungsklasse und eine systematische Untersuchung mit spektroskopischen Methoden erschien lohnend, vor allem im Hinblick auf die zahlreichen Reaktionen, die von den analogen Aminodichlorarsinen und Aminodifluorosphinen bekannt sind^{3, 4, 7, 8}.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

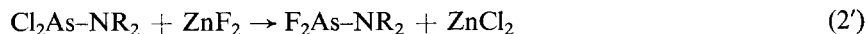
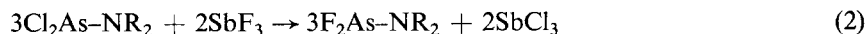
Synthese der Aminodifluorarsine

Zur Synthese kommen grundsätzlich drei Reaktionstypen in Frage:

(a) Die Aminolyse von AsF_3 mit sekundären Aminen unter HF-Abspaltung; der Fluorwasserstoff wird von einem zweiten Molekül Amin unter Salzbindung gebunden. Da Hydrogenfluoride entstehen, müssen AsF_3 und Amin im Molverhältnis 2:3 eingesetzt werden. Der Reaktionsverlauf wird durch Gleichung (1) beschrieben:

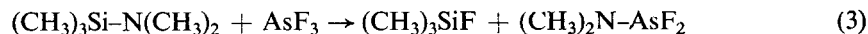


(b) Die Fluorierung von Aminodichlorarsinen mit einem Fluorierungsmittel, z.B. SbF_3 oder ZnF_2 nach Gleichung (2) bzw. (2')



(c) Die Spaltung von Element-NR₂-Verbindungen mit AsF_3 unter Ausbildung einer Element-Fluor und einer As-N-Bindung. Die Reaktion wird ermöglicht durch den Lewis-Säure-Charakter des AsF_3 , der zu einem cyclischen Übergangszustand führt, aus dem heraus Bindungsabbruch und -neubildung erfolgen.

Ein Beispiel für diesen, von Singer, Eisenhut und Schmutzler⁶ gefundenen Reaktionstyp bietet Gleichung (3):



In der vorliegenden Arbeit wurden die Synthesewege (a) und (b) untersucht. Außer den schon eingesetzten Aminen Dimethyl- und Diäthyl-Amin sowie Piperidin⁵, wurden sechs weitere, sekundäre Amine analog Reaktion (1) mit AsF_3 umgesetzt.

Die flüssigen Aminoarsine sind wasserklare, viskose Flüssigkeiten; das Propyl- und Butyl-Derivat ist ein gelber bzw. weißer Feststoff. Alle Arsine sind hydrolyseempfindlich und rauchen an der Luft. Mit Wasser tritt sofort Zersetzung zu As_2O_3 und Ammoniumfluorid ein. Hautkontakt sollte vermieden werden, da die Substanzen schwerheilende Entzündungen verursachen.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der dargestellten Aminofluoroarsine und der Reaktionsbedingungen. Die schon bekannten Methyl-, Äthyl- und Piperidyl-Derivate^{5,6} wurden für eine spektroskopische Untersuchung präpariert. Nicht in Tabelle 1 aufgeführt ist die Aminolyse des AsF_3 mit Pyrrol, die nicht das erwartete Pyrrolyldifluoroarsin lieferte. Die Gründe hierfür werden diskutiert.

Die durchgeführten Reaktionen zeigten, daß eine Synthese analog Reaktion (1) die einfachste und universellste Methode sein dürfte; die Ausbeuten sind recht hoch (>50%) und die Präparation von Zwischenprodukten entfällt. Die Bildung von $\text{FAs}(\text{NR}_2)_2$ wird durch geeignete Zulauf-Verhältnisse der Reaktanden leicht

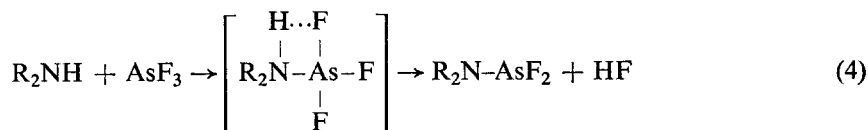
verhindert: Das AsF_3 wird in Äther vorgelegt und eine ätherische Aminlösung zuge tropft. Nach der Substitution eines Fluoratoms ist die Reaktivität der nicht-substituierten Fluoratome so gesenkt, daß das zutropfende Amin selektiv mit AsF_3 und nicht mit dem ebenfalls vorliegenden F_2AsNR_2 reagiert.

TABELLE 1

SYNTHESE DER DIALKYLAMINODIFLUORARSINE

Arsin	Reaktanden	Bedingungen (h/°C)	Ausbeute (%)	Siedepunkt (°C/mmHg) Schmelzpunkt (°C)
Me_2NAsF_2	Dimethylamin AsF_3	3/—20	85	30/15
Et_2NAsF_2	Diäthylamin AsF_3	4/—60	90	36/15
$(n\text{-Pr})_2\text{NAsF}_2$	Di-n-propylamin AsF_3	3/—60	51	60/10 ⁻² 21
$\text{C}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$	Pyrrolidin AsF_3	3/—60	75	90/10 ⁻²
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NAsF}_2$	Piperidin AsF_3	4/—50	73	45/10
$(n\text{-Bu})_2\text{NAsF}_2$	Di-n-butylamin AsF_3	4/—60	80	70/10 ⁻² 47
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NAsF}_2$	Dicyclohexylamin AsF_3	4/—78	72	90/10 ⁻²
$\text{OC}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$	Morpholin AsF_3	4/—70	85	60/60

Bei der Reaktion mit Pyrrol wurde Triäthylamin als Hilfsbase zugesetzt, da das Pyrrol nicht basisch genug erschien, um das entstehende HF zu binden. Das erwartete Pyrrolyldifluorarasin $\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_4$ konnte nicht isoliert werden; als Reaktionsprodukte traten nur harzige Polymere auf, die nicht näher untersucht wurden. Dies ist umso erstaunlicher, als bei der Umsetzung mit Pyrrolidin das Pyrrolidinyldifluorarasin mit guter Ausbeute in glatter Reaktion erhalten wurde. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten bietet der von Singer, Eisenhut und Schmutzler⁶ vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der Spaltung mit AsF_3 . Nach diesem Mechanismus wird die Aminolyse am besten durch Gleichung (4) beschrieben.



Für die Formulierung des Adduktes aus Amin und AsF_3 spricht der Lewis-Säure-Charakter des AsF_3 , der z.B. durch die Existenz des AsF_4^- einwandfrei gesichert ist^{9,10}. Die geringe Basizität des Pyrrolstickstoffatoms bzw. Polymerisierungstendenz des Pyrryliumkations würden das Ausbleiben der erwarteten Reaktion erklären.

Als weitere Synthesemöglichkeit wurde die Fluorierung einiger Aminodichlorarsine untersucht. Diese Reaktion erschien erfolgversprechend, da z.B. das Dimethylaminodifluorphosphin $F_2PN(CH_3)_2$ in präparativem Maßstab aus dem Dichlorphosphin gewonnen wird³.

Vor der Fluorierung der Dichlorarsine Cl_2As-NR_2 wurde—gewissermaßen als Vorversuch— $AsCl_3$ mit verschiedenen gebräuchlichen Fluorierungsmitteln umgesetzt. Dabei ergab sich, daß sowohl ZnF_2 als auch SbF_3 in Sulfolan bei etwa 200° in guter Ausbeute (75 bzw. 70%) zu AsF_3 führen. Dieses Verfahren ist als Eintopfreaktion der aufwendigen Synthese aus As_2O_3 , CaF_2 und H_2SO_4 ¹¹ überlegen. Mit NaF trat in Sulfolan bis 220° keine Umsetzung zu AsF_3 ein.

Damit war hinsichtlich der einzusetzenden Fluorierungsmittel für die Aminodichlorarsine eine Vorauswahl getroffen.

Als repräsentative Vertreter der Aminodichlorarsine wurden Diäthylamino- und Piperidyl-Dichlorarsin eingesetzt. Die Umsetzungen bestätigen das Ergebnis der $AsCl_3$ -Fluorierung nicht: Beim $(C_2H_5)_2NAsCl_2$ wurde nach einer Reaktion im Temperaturbereich zwischen 100 und 120° das erwartete Difluorarsin in geringer Ausbeute (etwa 5%) neben polymeren Anteilen erhalten; bei höheren Reaktionstemperaturen traten ausschließlich viskose, nicht destillierbare Umsetzungsprodukte auf. Beim Piperidyl-dichlorarsin waren diese viskosen, polymeren Verbindungen die einzigen Umsetzungsprodukte bei allen Reaktionstemperaturen zwischen 80 und 120° .

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden auf einem Modell 337 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Flüssige Verbindungen wurden ohne Lösungsmittel zwischen KBr-Platten gemessen. Die festen Arsine wurden geschmolzen, auf vorgewärmte KBr-Platten aufgetragen und in dünner Schicht in festem Zustand spektroskopiert.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht der IR-Spektren.

Typisch für die IR-Spektren aller Aminoarsine ist:

(a) Im Vergleich mit den Spektren der Amine fehlt bei den Aminoarsinen die Bande im Bereich von 3300 bis 3500 cm^{-1} (N-H-Valenzschwingung). Die Banden im Bereich 2700 bis 3000 cm^{-1} (C-H-Valenzschwingung) sind gegenüber dem reinen Amin kaum verändert. Auch die C-H-Deformationsschwingungen im Bereich von 1200 bis 1400 cm^{-1} zeigen nur geringfügige Verschiebungen.

(b) Im Bereich der C-C- und As-F-Valenzschwingungen (1300 – 600 cm^{-1}) treten gegenüber den nichtsubstituierten Aminen bzw. dem AsF_3 erhebliche Abweichungen in der Lage und Intensität der Banden auf. Eine intensive Bande des AsF_3 bei 700 cm^{-1} fehlt in den Spektren der Aminoarsine völlig; alle anderen sind, mit Ausnahme einer Bande bei 1030 und 1270 cm^{-1} hinsichtlich Lage und Intensität völlig verändert.

(c) Alle Spektren zeigen eine sehr intensive, breite Absorption im Bereich von 600 cm^{-1} (As-N-Valenzschwingung)⁴. Sie besteht meist aus zwei schlecht-auf-

gelösten Maxima im Abstand von etwa 50–70 cm^{-1} . Die Breite dieser Bande beträgt an der Grundlinie etwa 200 cm^{-1} .

TABELLE 2

IR-SPEKTREN DER AMINODIFLUORARSINE

Arsin	IR-Spektrum (cm^{-1})
Me_2NAsF_2	2930 (sh), 2900 (ss), 2860 (sh), 2820 (s), 1490 (s), 1470 (s), 1450 (s), 1278 (s), 1190 (ss), 1070 (s), 960 (s), 760 (s), 640 (s), 580 (s).
Et_2NAsF_2	2970 (ss), 2940 (s), 2870 (s), 2820 (m), 2770 (w), 2470 (m), 1460 (s), 1380 (ss), 1340 (w), 1390 (s), 1290 (m), 1195 (sh), 1180 (ss), 1100 (w), 1060 (m), 1015 (ss), 920 (sh), 910 (s), 780 (sh), 760 (s), 640 (s), 590 (s).
$(n\text{-Pr})_2\text{NAsF}_2$	2970 (ss), 2940 (ss), 2880 (ss), 2550 (w), 1480 (ss), 1380 (ss), 1290 (w), 1260 (s), 1170 (ss), 1095 (s), 1075 (s), 1040 (s), 1020 (m), 980 (ss), 895 (s), 870 (ss), 770 (sh), 760 (s), 740 (sh), 640 (ss), 590 (ss), 520 (sh).
$\text{C}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$	2960 (ss), 2870 (ss), 1450 (w), 1340 (m), 1285 (w), 1170 (w), 1115 (sh), 1100 (s), 1040 (s), 985 (ss), 965 (sh), 910 (sh), 630 (sh), 580 (ss).
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NAsF}_2$	2940 (ss), 2860 (ss), 2740 (w), 2520 (m), 2420 (m), 1580 (m), 1450 (ss), 1380 (ss), 1325 (s), 1280 (s), 1260 (m), 1210 (s), 1155 (s), 1120 (ss), 1060 (w), 1035 (ss), 1025 (sh), 955 (sh), 935 (ss), 850 (s), 825 (m), 760 (w), 630 (ss), 580 (s).
$(n\text{-Bu})_2\text{NAsF}_2$	2960 (ss), 2930 (ss), 2870 (ss), 2800 (sh), 1520 (sh), 1460 (s), 1370 (s), 1230 (ss), 1170 (s), 1100 (s), 1065 (s), 1025 (s), 990 (m), 925 (ss), 900 (w), 805 (ss), 740 (ss), 600 (ss).
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NAsF}_2$	2920 (ss), 2860 (ss), 2790 (sh), 2660 (m), 1460 (sh), 1450 (ss), 1370 (m), 1340 (w), 1260 (m), 1140 (sh), 1130 (ss), 1050 (w), 960 (w), 920 (w), 890 (ss), 850 (s), 800 (ss), 700 (ss), 630 (s), 590 (s).
$\text{OC}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$	2960 (ss), 2900 (ss), 2850 (ss), 1450 (s), 1370 (s), 1330 (w), 1300 (s), 1260 (s), 1230 (ss), 1165 (s), 1110 (ss), 1065 (s), 1015 (w), 945 (ss), 930 (sh), 870 (s), 835 (m), 780 (w), 630 (ss), 580 (ss).

ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

Kernresonanzspektren

Die ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Modell T60 der Firma Varian aufgenommen.

Die flüssigen Verbindungen wurden mit und ohne Lösungsmitteln gemessen; die Spektren der bei Zimmertemperatur festen Verbindungen bei 70° in geschmolzenem Zustand.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht der ^1H - und ^{19}F -Kernresonanzspektren:

Die Protonen-Resonanz-Spektren sind völlig durch die Art des Aminrestes bestimmt. Im wesentlichen stimmen sie mit den Spektren der Amine überein, abzüglich des Signals des am Stickstoff gebundenen Protons. In keinem Fall wurde eine zusätzliche Aufspaltung der ^1H -Signale durch die F-Atome beobachtet wie z.B. im $\text{F}_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ ³. Häufig liegen viele Signale eng beieinander (siehe Tabelle 3); es handelt sich jedoch selten um echte Multipletts. Die Zahl der Signale bzw. der Multiplett-Typ mit Kopplungskonstante ist in Tabelle 3 in Klammern hinter dem δ -Wert angegeben.

TABELLE 3

KERNRESONANZSPEKTREN DER AMINODIFLUORARSINE

Arsin	δ_{H} (ppm)	δ_{F} (ppm)
Me_2NAsF_2	2,7 (Singulett)	75,0
Et_2NAsF_2	3,2 (Quartett, $J = 7$ Hz)	72,2
$(\text{n-Pr})_2\text{NAsF}_2$	1,1 (Triplett, $J = 7$ Hz)	74,8
	3,1 (Triplett, $J = 7$ Hz)	
	1,5 (6 Signale)	
$\text{C}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$	0,9 (3 Signale)	81,0
	3,2 (3 Signale)	
	1,7 (5 Signale)	
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NAsF}_2$	3,5 (1 Signal)	75,5
	1,6 (1 Signal)	
$(\text{n-Bu})_2\text{NAsF}_2$	3,1 (1 Signal)	52,0
	0,9 (2 Signale)	
	1,3 (5 Signale)	
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NAsF}_2$	2,6 (3 Signale)	83,5
	2,5 (2 Signale)	
	1,8 (2 Signale)	
	1,3 (2 Signale)	
$\text{OC}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$	0,4 (1 Signal)	76,0
	3,5 (5 Signale)	
	3,2 (4 Signale)	

Allerdings sind alle Signale, sowohl die der ^1H - als auch die der ^{19}F -Resonanzspektren, auffallend breit, was auf eine Assoziation der Moleküle zurückgeführt werden könnte. Dagegen sprechen aber osmometrische Untersuchungen von Olah und Oswald⁵, die eine Übereinstimmung der osmometrisch gemessenen Molekulargewichte mit den für monomere Moleküle berechneten bestätigen. Tabelle 4 zeigt die Halbwertsbreiten der ^{19}F -Signale der reinen Verbindungen.

TABELLE 4

HALBWERTSBREITE DER ^{19}F -SIGNALE DER AMINODIFLUORARSINE

Arsin	Halbwertsbreite (Hz)
Me_2NAsF_2	50
Et_2NAsF_2	40
$(\text{n-Pr})_2\text{NAsF}_2$	60
$\text{C}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$	80
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NAsF}_2$	40
$(\text{n-Bu})_2\text{NAsF}_2$	50
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NAsF}_2$	10
$\text{OC}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$	50

Massenspektren

Zusammensetzung und Molekülgröße aller beschriebenen Arsine wurden massenspektrometrisch gesichert. Die Messungen wurden mit einem Massenspektrometer SM1 der Firma Varian MAT GmbH durchgeführt. Bei der Aufnahme herrschten folgende Bedingungen:

Ionenbeschleunigung	8 kV
Elektronenbeschleunigung	70 V
Elektronenstrom	300 μ A
Auflösung	18 000
Einlaßdruck	4×10^{-6} Torr
Quellentemperatur	220°
Hochtemperatureinlaß	150°

Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der gemessenen Verbindungen.

TABELLE 5

ERGEBNISSE DER MASSENSPEKTROMETRISCHEN UNTERSUCHUNGEN

Arsin	Massenzahlen		Bruchstückion	Rel. Häufigkeit in %
	Gef.	Ber.		
Me ₂ NAsF ₂	156,9684	156,9684	F ₂ AsNC ₂ H ₆ ⁺	58
	155,9602	155,9605	F ₂ AsNC ₂ H ₅ ⁺	89
	137,9704	137,9700	FAsNC ₂ H ₆ ⁺	100
	113 [§]	—	AsF ₂ ⁺	40
	43 [§]	—	NC ₂ H ₅ ⁺	90
Et ₂ NAsF ₂	185,0000	184,9997	F ₂ AsNC ₄ H ₁₀ ⁺	17
	169,9770	169,9762	F ₂ AsNC ₃ H ₇ ⁺	100
	166,0011	166,0013	FAsNC ₄ H ₁₀ ⁺	25
	141,9452	141,9449	F ₂ AsNCH ₃ ⁺	32
	121,9381	121,9387	AsFNCH ₂ ⁺	61
	72,0813	72,0813	NC ₄ H ₁₀ ⁺	36
(n-Pr) ₂ NAsF ₂	213,0307	213,0310	F ₂ AsNC ₆ H ₁₄ ⁺	39
	183,9917	183,9918	F ₂ AsNC ₄ H ₉ ⁺	100
	155,9606	155,9605	F ₂ AsNC ₂ H ₅ ⁺	28
	141,9454	141,9449	F ₂ AsNCH ₃ ⁺	100
	112,9182	112,9183	AsF ₂ ⁺	85
	194,8328	194,8326	FAsNC ₆ H ₁₄ ⁺	61
	121,9381	121,9387	FAsNCH ₂ ⁺	47
	100,1125	100,1126	NC ₆ H ₁₄ ⁺	22
	72,0815	72,0813	NC ₄ H ₁₀ ⁺	100
C ₄ H ₈ NAsF ₂	181,9758	181,9762	F ₂ AsNC ₄ H ₇ ⁺	90
	163,9858	163,9856	FAsNC ₄ H ₈ ⁺	43
	154,9536	154,9527	F ₂ AsNC ₂ H ₄ ⁺	50
	143,9790	143,9794	AsNC ₄ H ₇ ⁺	50
	139,9289	139,9292	F ₂ AsNCH ⁺	70
	70,0655	70,0656	NC ₄ H ₈ ⁺	100
	113 [§]	—	AsF ₂ ⁺	60
	94 [§]	—	AsF ⁺	25

TABELLE 5 (verfolgt)

$C_5H_{10}NAsF_2$	196,9994	196,9997	$F_2AsNC_5H_{10}^+$	50
	195,9913	195,9918	$F_2AsC_5H_9^+$	100
	178,0013	178,0013	$FAsNC_5H_{10}^+$	36
	155,9608	155,9605	$F_2AsNC_2H_5^+$	21
	140,9369	140,9371	$F_2AsNCH_2^+$	28
	70,0657	70,0656	$NC_4H_8^+$	28
	72,0813	72,0813	$NC_4H_{10}^+$	28
(n-Bu) $_2$ NAsF $_2$	128,1517	128,1517	$NC_8H_{18}^+$	72
	112,9182	112,9183	AsF_2^+	32
	101,1204	101,1204	$NC_6H_{15}^+$	33
	86,0963	86,0969	$NC_3H_{12}^+$	100
	72,0807	72,0813	$NC_4H_{10}^+$	92
	70,0654	70,0656	$NC_4H_8^+$	22
$(C_6H_{11})_2NAsF_2$	181,1828	181,1830	$NC_{12}H_{22}^+$	13
	166,1596	166,1595	$NC_{11}H_{20}^+$	13
	152,1447	152,1439	$NC_{10}H_{18}^+$	37
	139,1321	139,1316	$N^{12}C_8^{13}CH_{16}^+$	3
	138,1284	138,1282	$NC_9H_{16}^+$	13
	136,1124	136,1122	$NC_9H_{14}^+$	3
	125,1204	125,1204	$NC_8H_{15}^+$	25
	112,1113	112,1126	$NC_7H_{14}^+$	13
	113,0 [§]	—	AsF_2^+	42
	110,0974	110,0963	$NC_7H_{12}^+$	37
	100,1127	100,1126	$NC_6H_{14}^+$	100
	98,0971	98,0969	$NC_6H_{12}^+$	75
	OC $_4$ H $_8$ NAsF $_2$	198,9790	198,9789	$F_2AsNC_4H_8O^+$
179,9810		179,9805	$FAsNC_4H_8O^+$	27
140,9368		140,9371	$F_2AsNCH_2^+$	77
140 [§]		—	F_2AsNCH^+	30
113 [§]		—	AsF_2^+	69
86 [§]		—	$NC_4H_8O^+$	100
84 [§]		—	$NC_4H_6O^+$	92

§ Nicht mit PFK vermessen.

Die systematische Auswertung der Massenspektren ergab zwei Gesetzmäßigkeiten:

(a) Bei den Arsinen mit kleinen Aminresten wie z. B. Me_2N oder C_4H_8N wird der Molekülpeak gefunden, meist sogar mit recht hoher Intensität. Mit zunehmendem Molekulargewicht des Aminrestes wie $(n-Bu)_2N$ oder $(C_6H_{11})_2N$ tritt der Molekülpeak im Spektrum nicht auf; es kommt hier sofort zu einer Spaltung der As–N-Bindung. Gefunden wird die AsF_2^+ -Gruppe und die Bruchstückionen, die beim Abbau des Aminrestes entstehen. Mit Ausnahme des AsF_2^+ -Ions ist das Spektrum völlig durch den Aminrest bestimmt.

(b) Die Molekülionen, in denen die As–N-Bindung erhalten bleibt, zerfallen nach zwei Schemata:

(i) Unter Erhalt der F_2As-N -Gruppe wird der Kohlenwasserstoffrest am Stickstoff abgebaut bis auf ein oder zwei C-Atome. Die kleinsten Bruchstückionen dieser Reihe haben also die allgemeine Formel $F_2AsNCH_m^+$ oder $F_2AsNC_2H_n^+$ mit $m = 1, 2, 3$ und $n = 5$.

(ii) Aus der F_2As -Gruppe wird unter Ausbildung des $FAs-NR_2^+$ -Molekülions ein Fluoratom eliminiert; anschließend kommt es wieder zu einem Abbau des Kohlenwasserstoffrestes am Stickstoff bis zum $FAs-NCH_2^+$.

(iii) Die Eliminierung von zwei Fluoratomen unter Erhalt der $As-N$ -Bindung scheint eine Ausnahme zu sein; sie wird nur einmal beim Piperidinyldifluorarsin beobachtet. Hier wird ein Molekülion der Masse $AsNC_4H_7^+$ gefunden.

PRÄPARATIVER TEIL

Darstellung der Aminodifluorarsine

Alle Aminoarsine wurden in der gleichen Weise dargestellt:

(a) Das AsF_3 wird in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Gasleitungsrohr und Tropftrichter, als ätherische Lösung vorgelegt, mit einem Trockeneis-Methanolbad gekühlt und mit trockenem Stickstoff begast. Nach Erreichen der erwünschten Reaktionstemperatur wird unter heftigem Rühren die ätherische Lösung des Amins aus dem Tropftrichter im Verlauf von 2 bis 5 Stunden zugetropft. Sofort treten weiße Nebel auf und das Ammoniumsalz fällt aus.

(b) Nachdem die gesamte Aminlösung zugegeben ist, wird das Kühlbad entfernt und unter weiterem Rühren das Reaktionsprodukt auf Zimmertemperatur gebracht. Über eine Stickstoff-Fritte wird das Ammoniumsalz abfiltriert, die ätherische Lösung wird zur Entfernung des Äthers bei Normaldruck destilliert, dann im Vakuum. Das Aminoarsin geht bei den jeweils angegebenen Bedingungen in genügender Reinheit über.

(c) Die Menge des Dimethylamins, der einzig gasförmigen Ausgangsverbindung, wird über eine Druckmessung in einem bekannten Volumen der Stockschen Apparatur bestimmt. Zur Umsetzung wird es aus einem Eisbad im Verlauf von drei Stunden in das Reaktionsgefäß zu der ätherischen Lösung des AsF_3 inkondensiert. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgt wie unter (b) beschrieben.

Darstellung von AsF_3

Zur Synthese des AsF_3 wird $AsCl_3$, Sulfolan und SbF_3 bzw. ZnF_2 in einem Rundkolben vorgelegt und eine 50 cm lange Kolonne mit einem Innendurchmesser von etwa 1,5 cm aufgesetzt. Die Kolonne wird mit Raschigringen oder Braunschweiger Wendeln gefüllt und der Kolonnenkopf mit einer gekühlten Vorlage verbunden.

Der Kolbeninhalt wird unter leichtem Rühren auf 200° aufgeheizt, wobei die Fluorierung einsetzt, das AsF_3 am Kolonnenkopf übergeht und in einer auf 0° gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Feuchtigkeitsausschluß zur Vermeidung der Hydrolyse wird durch ein aufgesetztes Trockenrohr erreicht.

DANK

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Grobe für seine Anregungen und Diskussionen sowie die Unterstützung der Arbeit durch Mittel des Institutes. Herrn Dr. H. Scheer vom Institut für Anorg. Chemie der T.U. Karlsruhe danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

- 1 (a) R. G. CAVELL, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1996.
(b) J. F. NIXON UND R. G. CAVELL, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2469.
- 2 J. G. MORSE, K. COHN, R. W. RUDOLPH UND R. W. PARRY, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 150.
- 3 R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 415.
- 4 (a) A. TZSCHACH UND W. LANGE, *Z. Anorg. und Allgem. Chem.*, 326 (1964) 280.
(b) G. A. OLAH UND A. A. OSWALD, *Canad. J. Chem.*, 38 (1960) 1428.
- 5 G. A. OLAH UND A. A. OSWALD, *Canad. J. Chem.*, 38 (1960) 1431.
- 6 R. J. SINGER, M. EISENHUT UND R. SCHMUTZLER, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971/72) 193.
- 7 A. G. BURG UND P. J. SLOTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1107.
- 8 K. ISSLEIB UND W. SEIDEL, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2681.
- 9 A. A. WOOLF UND N. N. GREENWOOD, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2220.
- 10 E. L. MUETTERTIES UND W. D. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3686.
- 11 H. RUSSEL, JR., R. E. RUNDLE UND D. N. YOST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2825.