

## TRANSAMINIERUNGEN AM DIMETHYLAMINODIFLUORARSIN

FRIEDHELM KOBER UND OSWALD ADLER

*Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 4. Juli 1973)

---

### ZUSAMMENFASSUNG

Dialkylaminodifluorarsine entstehen bei einer Umsetzung von Dimethylaminodifluorarsin mit sekundären Aminen und bei der Aminolyse von  $\text{AsF}_3$ . Mechanistische und sterische Aspekte des Reaktionsverlaufs werden diskutiert. IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

Die Umsetzung von Dimethylaminodifluorarsin mit primären Aminen liefert polymere Aminofluorarsine.

### SUMMARY

Dimethylaminodifluorarsine reacts with secondary amines with the formation of dialkylaminodifluorarsines. The same compounds are formed by the reaction of  $\text{AsF}_3$  with secondary amines. Mechanistic and steric effects associated with these reactions are discussed and IR,  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectral data presented.

The reaction of dimethylaminodifluorarsine with primary amines yields polymeric aminoarsines.

---

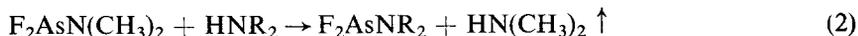
### EINLEITUNG

Dialkylaminodifluorarsine,  $\text{F}_2\text{AsNR}_2$  (mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{cyclo-Hexyl}$ ;  $\text{NR}_2 = \text{Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl}$ ), werden nach Gleichung (1) durch Umsetzung von  $\text{AsF}_3$  mit den sekundären Aminen  $\text{HNR}_2$  erhalten<sup>1,2</sup>.



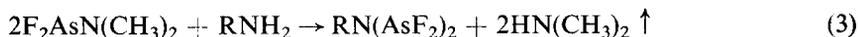
Die Umsetzung mit  $\text{AsCl}_3$  liefert — bei geringfügig geänderter Stöchiometrie — die analogen Chlorarsine<sup>3–9</sup>. Das chemische Verhalten der Arsine gegen Protonensäuren ist durch die säurelabile As-N-Bindung bestimmt; die Reaktivität der

übrigen funktionellen Gruppen ist im Vergleich mit dieser Bindung gering<sup>1-10</sup>. Diese Säurelabilität eröffnet die Möglichkeit, die Aminoarsine  $F_2AsNR_2$  mit höheren Resten R nach Gleichung (2) aus Dimethylaminodifluorarsin  $F_2AsN(CH_3)_2$  und Amin  $HNR_2$  in einer Transaminierungsreaktion darzustellen.



Die geringe Acidität der NH-Bindung sollte zur Spaltung der labilen As-N-Bindung ausreichen ohne Angriff der As-F-Bindung.

Bei Anwendung des gleichen Reaktionsprinzips auf primäre Amine sind bei einer Stöchiometrie wie in Gleichung (3) die kaum beschriebenen Bis(difluorarsino)alkylamine,  $RN(AsF_2)_2$ , zu erwarten.



Der einzig bekannte Vertreter dieser Stoffklasse, das  $CH_3N(AsF_2)_2$ <sup>11</sup>, wurde durch Umsetzung von  $CH_3NH_2$  mit  $AsF_3$  erhalten.

Beim Versuch der Darstellung der höheren tritt auf der Stufe des  $RNHAsF_2$  eine HF-Abspaltung und Polymerisation des  $RN=AsF$  ein<sup>1</sup>. Ähnliche Transaminierungen und Alkoholysen am Dimethylaminodimethylarsin,  $(CH_3)_2AsN(CH_3)_2$ , und an Bis(dialkylamino)methylarsin,  $CH_3As[N(CH_3)_2]_2$ , ließen die geplanten Umsetzungen erfolgversprechend erscheinen<sup>12, 13</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Transaminierung am  $F_2AsN(CH_3)_2$  berichtet. Der Einfluß sterischer und mesomerer Effekte auf den Reaktionsverlauf wird diskutiert. Die IR- und NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### *Transaminierung mit sekundären Aminen*

Bei der Umsetzung von  $F_2AsN(CH_3)_2$  mit höheren Aminen nimmt die Reaktion im allgemeinen den in Gleichung (2) beschriebenen Verlauf. Beim Eintropfen des Amins in eine siedende, benzolische Lösung des Difluorarsins tritt sofort Dimethylaminentwicklung ein. Die Transaminierung ist bei einem 20 Millimol-Ansatz nach etwa 2 h beendet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt durch Vakuumdestillation in hoher Reinheit und mit guten Ausbeuten isoliert.

Tabelle 1 zeigt in der ersten Spalte die zur Transaminierung eingesetzten Amine; in der zweiten Spalte die erhaltenen Arsine. In der unteren Hälfte der zweiten Spalte in Tabelle 1 sind die neuen, noch nicht beschriebenen Dialkylaminodifluorarsine aufgeführt.

Abweichend von dem in Gleichung (2) beschriebenen Reaktionsverlauf gehen einige Amine (siehe Tabelle 1) keine Transaminierung ein. Beim Diäthylamin entsteht ein Gemisch von  $F_2AsN(C_2H_5)_2$  und  $F_2AsN(CH_3)_2$ , in dem die beiden

Verbindungen im Verhältnis 1,5:1,2 vorliegen. Beim Di-isopropylamin, Dibutyl-2-amin, Pyrrol, Carbazol und Diphenylamin bleibt die Transaminierung aus und kann auch bei 180 °C in einer Ampulle nicht erzwungen werden. Bei Anwendung höherer Temperaturen tritt Zersetzung der Reaktanden ein.

TABELLE 1

TRANSAMINIERUNGEN UND AMINOLYSEN MIT  $\text{HNR}_2$ 

Amin	Aminoarsin (Transaminierung)	Aminoarsin (Umsetzung mit $\text{AsF}_3$ )	Siedepunkt [°C/mmHg]
Diäthylamin	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	36/15
Di-n-propylamin	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	60/10 <sup>-2</sup>
Di-n-butylamin	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	70/10 <sup>-2</sup>
Pyrrolidin	$\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8$	$\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8$	90/10 <sup>-2</sup>
Piperidin	$\text{F}_2\text{AsNC}_5\text{H}_{10}$	$\text{F}_2\text{AsNC}_5\text{H}_{10}$	45/10
Morpholin	$\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{O}$	60/60
Dicyclohexylamin	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	90/10 <sup>-2</sup>
Di-isopropylamin	—	$\text{F}_2\text{AsN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	85/50
Di-isobutylamin	$\text{F}_2\text{AsN}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\text{F}_2\text{AsN}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	60/5
Dibutyl-2-amin	—	$\text{F}_2\text{AsN}[\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3]_2$	80/4
Diallylamin	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	$\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	50/27
Pyrrol	—	—	—
Carbazol	—	—	—
Diphenylamin	—	—	—
N-Methylpiperazin	$\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NCH}_3$	$\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NCH}_3$ [ $\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{N}^+\text{HCH}_3$ ] $\text{HF}_2^-$	125/3

#### Umsetzung sekundärer Amine mit $\text{AsF}_3$

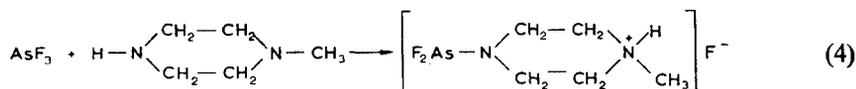
Außer durch eine Transaminierung wurden die noch nicht beschriebenen Fluorarsine  $\text{F}_2\text{AsNR}_2$  durch Umsetzung der Amine  $\text{HNR}_2$  mit  $\text{AsF}_3$  entsprechend Gleichung (1) präpariert. Dazu wird  $\text{AsF}_3$  in Äther oder Benzol vorgelegt und eine Lösung desamins zugetropft. Das Eintreten der Umsetzung ist an ausfallendem Ammoniumhydrogenfluorid zu erkennen. Je nach Reaktivität der Komponenten liegt die Reaktionstemperatur zwischen  $-60$  °C und  $+80$  °C.

Die präparierten Arsine sind in Spalte 3 in Tabelle 1 aufgeführt. Wie Tabelle 1 zeigt, können alle aliphatischen und cycloaliphatischen Amine nach Gleichung (1) mit  $\text{AsF}_3$  umgesetzt werden. Die aromatischen Amine Carbazol und Diphenylamin gehen mit  $\text{AsF}_3$  auch bei höherer Temperatur keine Umsetzung ein. Selbst nach längerem Kochen in Benzol oder Toluol liegen die Ausgangsverbindungen unverändert vor.

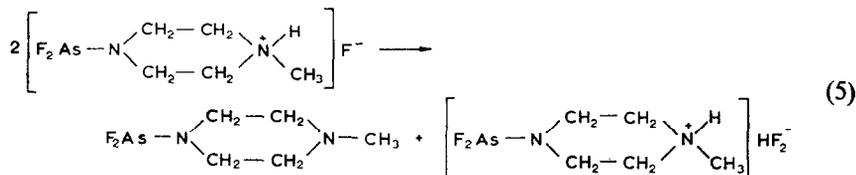
Das Pyrrol geht zwar eine Umsetzung ein; als Reaktionsprodukte lassen sich nur Polymere isolieren<sup>2</sup>.

Die Produkte der Aminolyse des  $\text{AsF}_3$  mit den verschiedenen Aminen sind in Tabelle 1, Spalte 3, zusammengefaßt. Die schon bekannten Arsine 1 bis 7 in Spalte 3 sind älteren Arbeiten entnommen<sup>1,2</sup>.

Die Umsetzung des *N*-Methylpiperazins mit  $\text{AsF}_3$  nimmt einen vom üblichen Schema abweichenden Verlauf. Nach Gleichung (4) entsteht zunächst ein Piperazoniumfluorid,  $[\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NHCH}_3]^+\text{F}^-$ , durch Addition des abgespaltenen HF an die  $\text{NCH}_3$ -Gruppe.

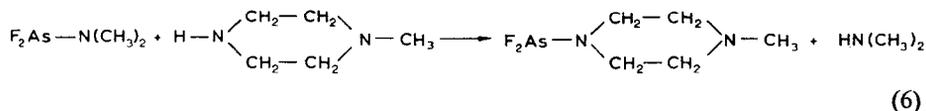


Das Salz fällt als weißer, in Äther schwerlöslicher Niederschlag beim Zusammentropfen der Komponenten aus. Es wird durch Waschen mit Äther gereinigt und durch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse identifiziert. Bei Raumtemperatur lagert sich das Salz nach Gleichung (5) innerhalb weniger Tage in die Molekülverbindung  $\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NCH}_3$  und Hydrogenfluorid,  $[\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NCH}_3\text{H}]^+\text{HF}_2^-$ , um.



Triebkraft dieser Reaktion dürfte die Bildungstendenz der Hydrogenfluoride sein.

Wie Tabelle 1 zeigt, konnte das Arsin  $\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NCH}_3$  auch durch eine Transaminierung nach Gleichung (6) erhalten werden.



Der Reaktionsverlauf mit Piperazin,  $\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}$ , bleibt wegen der geringen Löslichkeit desamins in aprotischen Lösungsmitteln undurchsichtig. Bei einer heterogenen Reaktion zwischen  $\text{AsF}_3$  und Piperazin in Benzol entsteht ein weißer Festkörper und das  $\text{AsF}_3$  verschwindet aus der benzolischen Lösung. Dieser Befund und das IR-Spektrum des Festkörpers deuten auf das Vorliegen einer Verbindung  $[\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{F}^-$  hin; die Verbindung kann nicht als gesichert betrachtet werden, da wegen Verunreinigungen durch Piperazin eine Elementaranalyse keine Klärung bringt.

Beim Eintragen des Piperazins in eine siedende benzolische Lösung des  $\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  wird zwar Dimethylamin entwickelt, es werden aber weder  $\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NH}$  noch  $\text{F}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{NAsF}_2$  gefunden sondern nur Festkörper noch unbekannter Struktur.  $\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  liegt nach der Umsetzung nicht mehr vor.

Auch hier bringt die Elementaranalyse keine Klärung, da keine ganz reinen Produkte erhalten werden.

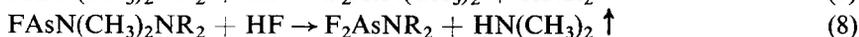
*Reaktionsmechanismus der Transaminierung*

Wie Tabelle 1 zeigt, sind mit Ausnahme des Di-isopropyl- und des Dibutyl-2-aminderivats alle Aminoarsine mit aliphatischen und cycloaliphatischen Resten durch eine Transaminierungsreaktion darstellbar.

Die aromatischen Amine Pyrrol, Carbazol und Diphenylamin bilden weder bei Umsetzung mit  $\text{AsF}_3$  noch bei einer Transaminierung die erwarteten Aminoarsine.

Dieser Befund wird bei der Diskussion der Reaktionsmechanismen der Transaminierung und Aminolyse des  $\text{AsF}_3$  verständlich bzw. trägt zur Klärung der Mechanismen bei. Für die Transaminierung sind folgende Mechanismen zu diskutieren:

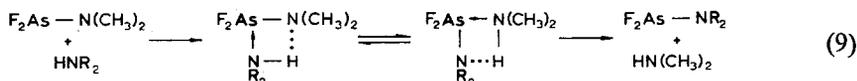
(a) Das  $\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  reagiert mit  $\text{HNR}_2$  zu  $\text{FAsN}(\text{CH}_3)_2\text{NR}_2$  und HF, worauf das entstandene HF nach Gleichung (7) oder (8) eine der As-N-Bindungen spaltet.



Gleichung (7) liefert die Ausgangsverbindungen, nach (8) entsteht das  $\text{F}_2\text{AsNR}_2$ , wobei das Abdestillieren des  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  das Gleichgewicht in die erwünschte Richtung verschiebt.

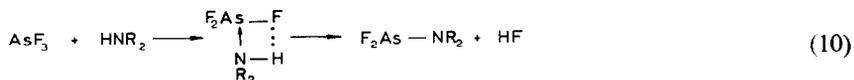
Der Mechanismus ist wenig wahrscheinlich, da von den zweifach-substituierten Aminofluorarsinen nur das  $\text{FAs}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  und auch dieses nur als Komponente eines Gleichgewichtssystems bekannt ist<sup>14</sup>. Außerdem muß bei diesem Mechanismus durch Zusatz HF-bindender Basen eine Änderung der Produktverteilung auftreten, die — auch beim Einsatz von Pyridin als Lösungsmittel — nicht beobachtet wird.

(b) Der induktive Effekt der Fluoratome bewirkt eine Lewis-Acidität der  $\text{AsF}_2$ -Gruppe, die bei Umsetzungen mit Lewis-Basen zum Einbau des freien Elektronenpaares der Base in die leeren d-Orbitale des Arsens führt. Durch Ausbildung einer H-Brückenbindung wie in Gleichung (9) wird ein cyclischer Übergangskomplex durchlaufen, aus dem durch Bindungsabbruch und Neubildung Dimethylamin und das Dialkylaminodifluorarsin entstehen.



Mit diesem, auch für andere Substitutionsreaktionen dieser Art vorgeschlagenem Mechanismus<sup>2, 15-18</sup>, ist das Ausbleiben der Transaminierung bei den erwähnten Aminen als mesomerer bzw. sterischer Effekt erklärbar. Im Pyrrol, Carbazol und Diphenylamin ist durch den Einbezug des freien Elektronenpaares in das aromatische Ringsystem der Lewis-Basen-Charakter so weit gesenkt, daß die Addukt-Bildung wie in Gleichung (9) nicht mehr möglich ist. Dies erklärt auch

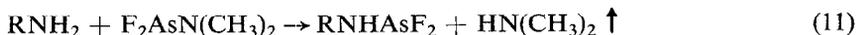
das Ausbleiben einer Umsetzung mit  $\text{AsF}_3$ , da bei der Aminolyse des  $\text{AsF}_3$ , wie Gleichung (10) zeigt, ebenfalls ein vier-Zentren-Übergangszustand auftritt. Er wird durch Addition desamins an  $\text{AsF}_3$  gebildet bzw. kann bei zu geringer Basizität desamins nicht mehr gebildet werden.



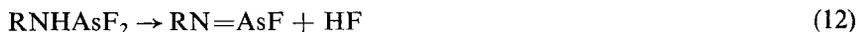
Während die Reaktion der aromatischen Amine durch einen mesomeren Effekt bestimmt wird, ist das Ausbleiben der Transaminierung bei Di-isopropylamin, Dibutyl-2-amin und eine geringe Ausbeute bei Dicyclohexylamin auf eine sterische Abschirmung der NH-Gruppe durch die Alkylreste zurückzuführen. Besonders deutlich wird dies an den Butylaminen. Obwohl im Dibutyl-2-amin und Di-n-butylamin die Alkylreste völlig gleich sind, geht das Dibutyl-2-amin keine Transaminierung ein; beim Di-n-butylamin dagegen liegt die Ausbeute über 90%. Dieses Ergebnis kann nur so gedeutet werden, daß im Dibutyl-2-amin, in dem die NH-Gruppe abgeschirmt ist, der Übergangskomplex in Gleichung (9) nicht ausgebildet werden kann. In Di-n-butylamin liegt die NH-Gruppe frei zugänglich am « Ende » der Molekel und der Übergangskomplex in Gleichung (9) wird ohne sterische Hinderung gebildet. Entsprechendes gilt für das Di-isobutylamin und das Di-n-propyl- bzw. Di-isopropylamin.

#### *Transaminierung mit primären Aminen*

Die Umsetzung des  $\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  mit primären Aminen  $\text{RNH}_2$  verläuft etwas anders als die Transaminierungen mit sekundären Aminen. Die primären reagieren mit  $\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  sofort unter Dimethylaminentwicklung; als Reaktionsprodukte werden aber außer  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  noch Ammoniumsalze, nicht-umgesetztes  $\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  und viskose Öle gefunden, bei denen es sich um die von Olah und Oswald beschriebenen polymeren Fluorarsine ( $\text{RN}=\text{AsF}_n$ ) handelt<sup>1</sup>. Die erwarteten Bis(difluorarsino)alkylamine,  $\text{RN}(\text{AsF}_2)_2$ , werden nicht gefunden. Der bei den sekundären Aminen diskutierte Mechanismus und die gefundenen Produkte lassen auf folgenden Reaktionsweg schließen: Nach Gleichung (11) wird zunächst nur ein H-Atom desamins durch die  $\text{AsF}_2$ -Gruppe substituiert. Die gleichzeitige Substitution beider H-Atome ist statistisch und sterisch wenig wahrscheinlich.



Die HF-Abspaltung aus dem  $\text{RNHAsF}_2$  nach Gleichung (12) und die anschließende Polymerisation des  $\text{RN}=\text{AsF}$  ist schneller als die Substitution des zweiten H-Atoms, die zum  $\text{RN}(\text{AsF}_2)_2$  führen würde.



Das HF addiert sich an freies Amin unter Bildung der Ammoniumsalze. Eine sterische Hinderung der eigentlichen Transaminierungsreaktion (11) ist bei den primären Aminen nicht zu beobachten, da die H-Atome die Ausbildung des Übergangszustandes in Gleichung (9) weniger behindern als eine Alkylgruppe.

Das Ausbleiben der Reaktion (11) mit Anilin und den Naphtylaminen bestätigt den bei sekundären Aminen postulierten mesomeren Effekt.

## SPEKTREN

Der Reaktionsverlauf und die Molekelstruktur der Aminoarsine wurde durch Aufnahme der IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren und durch Elementaranalysen bestimmt.

TABELLE 2

## IR- UND NMR-SPEKTREN DER DIALKYLAMINODIFLUORARSINE\*

Dialkylaminodifluorarsine	IR-Spektrum/cm $^{-1}$	NMR-Spektrum	
		$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$
$\text{F}_2\text{AsN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ <i>a</i> <i>β</i>	2980 (ss), 2940 (sh), 2880 (sh), 2720 (w), 2480 (w), 1470 (s), 1400 (s), 1370 (s), 1230 (m), 1195 (s), 1180 (ss), 1160 (s), 1120 (s), 1020 (m), 960 (s), 865 (w), 850 (w), 645 (ss), 600 (ss).	$\delta$ ( $\alpha$ ) = 3,8 6 Signale, $\Delta$ = 7 Hz $\delta$ ( $\beta$ ) = 1,2 2 Signale, $\Delta$ = 7 Hz	84,3 ppm
$\text{F}_2\text{AsN}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ <i>a</i> <i>β</i> <i>γ</i>	2960 (ss), 2940 (sh), 2920 (sh), 2880 (s), 1600 (w), 1470 (s), 1390 (m), 1370 (m), 1320 (w), 1270 (w), 1170 (m), 1110 (m), 1010 (s), 960 (w), 940 (w), 875 (w), 820 (w), 720 (w), 650 (s), 600 (s).	$\delta$ ( $\alpha$ ) = 2,3 2 Signale, $\Delta$ = 6 Hz $\delta$ ( $\beta$ ) = 1,6 7 Signale, $\Delta$ = 6 Hz $\delta$ ( $\gamma$ ) = 0,9 2 Signale, $\Delta$ = 6 Hz	75,8 ppm
$\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ <i>a</i> <i>β</i> <i>γ</i>	3090 (m), 3010 (sh), 2990 (m), 2920 (m), 2860 (s), 1650 (s), 1450 (s), 1430 (m), 1365 (m), 1350 (sh), 1270 (w), 1155 (s), 1110 (s), 1075 (s), 1040 (m), 995 (s), 930 (ss), 910 (sh), 885 (sh), 725 (m), 645 (ss), 600 (ss).	$\delta$ ( $\alpha$ ) = 5,2 3 Signale, $\Delta$ = 5 Hz $\delta$ ( $\beta$ ) = 6,3 11 Signale, $\Delta$ = 7 Hz $\delta$ ( $\gamma$ ) = 3,2 2 Signale, $\Delta$ = 5 Hz	85,4 ppm

TABELLE 2 (cont.)

Dialkylaminodifluorarsine	IR-Spektrum/cm <sup>-1</sup>	NMR-Spektrum	
		<sup>1</sup> H	<sup>19</sup> F
$\left[ \text{F}_2\text{As}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{H} \end{array} \right] \text{F}^-$	2960 (s), 2860 (s), 2820 (s), 2480 (s), 1630 (m), 1470 (ss), 1410 (w), 1380 (m), 1285 (s), 1230 (w), 1190 (m), 1150 (s), 1110 (sh), 1090 (m), 1050 (m), 1005 (s), 945 (w), 900 (w), 790 (sh), 780 (s), 610 (ss), 450 (m).		
$\text{F}_2\text{As}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\overset{\delta}{\text{C}}\text{H}_3$	2980 (sh), 2950 (ss), 2860 (sh), 2810 (s), 1620 (s), 1460 (s), 1380 (s), 1290 (s), 1235 (m), 1190 (m), 1155 (m), 1095 (m), 1055 (m), 1010 (m), 950 (m), 800 (ss), 610 (ss), 480 (m).	$\delta(a) = 3,2$ 3 Signale, $\Delta = 5 \text{ Hz}$ $\delta(\beta) = 2,3$ 2 Signale, $\Delta = 5 \text{ Hz}$ $\delta(\gamma) = 2,2$ Singulett	78,1 ppm
$\text{F}_2\text{AsN}(\overset{a}{\text{C}}\text{H}\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_3\overset{\gamma}{\text{C}}\text{H}_2\overset{\delta}{\text{C}}\text{H}_3)_2$	3050 (sh), 2970 (ss), 2940 (sh), 2890 (ss), 1630 (s), 1610 (sh), 1490 (sh), 1470 (ss), 1400 (s), 1390 (sh), 1350 (m), 1270 (w), 1185 (m), 1165 (s), 1155 (s), 1140 (s), 1110 (s), 1050 (m), 1025 (m), 990 (sh), 980 (s), 780 (s), 680 (ss), 600 (ss), 540 (s).	$\delta(a) = 2,6$ 6 Signale, $\Delta = 7 \text{ Hz}$ $\delta(\beta) = 1,0$ 12 Signale	81,6 ppm

\* Intensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, sh = Schulter.

### IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden auf einem Modell 337 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die flüssigen Arsine wurden ohne Lösungsmittel zwischen KBr-Platten gemessen. In Tabelle 2 sind die IR-Banden zusammengefaßt.

Typisch für die IR-Spektren ist: (a) die N-H-Valenzschwingung der freien Amine zwischen 3300 und 3500 cm<sup>-1</sup> fehlt im Spektrum der Aminoarsine; (b) die C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen sind im Vergleich zu den Aminen wenig verändert. Im Bereich der C-C- und As-F-Valenzschwingungen zwischen 1300 und 600 cm<sup>-1</sup> treten im Vergleich zu den Aminen bzw. dem AsF<sub>3</sub> größere

Abweichungen auf; und (c) alle Spektren zeigen eine breite, intensive Absorption im Bereich der As-N-Valenzschwingung bei  $600\text{ cm}^{-1}$ .

### *NMR-Spektren*

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Modell T60 der Firma Varian mit und ohne Lösungsmittel gemessen. In Tabelle 2 sind die Daten zusammengefaßt. Die Protonen-Resonanz-Spektren sind völlig durch den Aminrest bestimmt und stimmen mit den Spektren der freien Amine — abzüglich des NH-Signals — überein.

Häufig liegen Signalgruppen dicht beieinander, ohne daß es sich um echte Multipletts handelt. Die Signalabstände sind in Tabelle 2 mit  $\Delta$  bezeichnet und in Hz angegeben.

Die Fluor-Resonanz-Spektren zeigen ein Singulett im Bereich von 80 ppm. Alle Signale, die der  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Spektren, sind auffallend breit. Diese Erscheinung wurde an anderen Verbindungen dieser Art beobachtet<sup>2</sup>.

### PRÄPARATIVER TEIL

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit aller Verbindungen werden absolute Lösungsmittel und trockener Stickstoff als Schutzgas eingesetzt.

Die Elementaranalysen zur Bestimmung der Elemente C, H und N wurden auf einem automatischen Gerät « Elemental Analyzer 240 » der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Die Aminolyse des  $\text{AsF}_3$  wird wie üblich durch Eintropfen des Amins in eine ätherische Lösung des  $\text{AsF}_3$  durchgeführt<sup>1,2</sup>.

### *Transaminierungen*

Zur Durchführung der Transaminierung wird das  $\text{F}_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  in Benzol oder Toluol vorgelegt, mit trockenem Stickstoff begast und in die am Rückfluß siedende Lösung unter Rühren das Amin zugetropft. Die Dimethylaminentwicklung tritt sofort ein und kann an einem Blasenähler beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt im Vakuum destilliert.

Bei der Transaminierung der niedersiedenden primären Amine wird das entwickelte Dimethylamin über ein Hg-Überdruck-Ventil abgeleitet, um durch einen geringen Überdruck die zur Spaltung notwendige Reaktionstemperatur zu erreichen.

### DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Grobe für seine Anregungen und Diskussionen sowie die Unterstützung der Arbeit durch Mittel des Institutes. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

## LITERATUR

- 1 G. A. OLAH UND A. A. OSWALD, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 1431.
- 2 F. KOBER, *J. Fluorine Chem.*, 2 (1972/73) 247.
- 3 G. A. OLAH UND A. A. OSWALD, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 1428.
- 4 G. KAMAI UND Z. L. KHISAMOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 105 (1955) 489.
- 5 A. TZSCHACH UND W. LANGE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326 (1964) 280.
- 6 K. IRGOLIC, R. A. ZINGARO UND R. M. SMITH, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 17.
- 7 C. F. MCBREARTY, K. IRGOLIC UND R. A. ZINGARO, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 377.
- 8 G. O. DOAK, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 24 (1935) 453.
- 9 F. KOBER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 127.
- 10 K. MOEDRITZER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2637.
- 11 J. R. VAN WAZER, D. RAUSCH UND K. MOEDRITZER, *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 39085h.
- 12 L. S. SAGAN, R. A. ZINGARO UND K. IRGOLIC, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 301.
- 13 F. KOBER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 14 K. MOEDRITZER UND J. R. VAN WAZER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 139.
- 15 R. J. SINGER, M. EISENHUT UND R. SCHMUTZLER, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971/72) 139.
- 16 H. J. VETTER, H. NÖTH UND U. HAYDUK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331 (1964) 35.
- 17 K. SOMMER, W. LAUER UND M. BECKE-GOEHRING, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 379 (1970) 48.
- 18 F. KOBER., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 397 (1973) 97.