

SYNTHESE VON METHYLDIHALOGENARSINEN CH_3AsXY MIT VERSCHIEDENEN HALOGENEN XY

J. KAUFMANN und F. KOBER*

Fachbereich 8 der Technischen Hochschule Darmstadt, E. Zintl-Institut, Hochschulstrasse 4, 61 Darmstadt (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Februar 1975)

Summary

The reactions of the methylhalogenodimethylaminoarsines $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) with HY ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) yield the methyldihalogenoarsines CH_3AsXY . The compounds $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{X}$ are prepared by the reactions of CH_3AsCl_2 with $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ with HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) and by exchange reactions between $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ and CH_3AsX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Zusammenfassung

Die Reaktionen der Methyl-halogen-dimethylamino-arsine $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit HY ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) liefern die Methyl-dihalogen-arsine CH_3AsXY . Die Verbindungen $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{X}$ werden durch Umsetzung von CH_3AsCl_2 mit $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und durch Austauschreaktionen zwischen $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und CH_3AsX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) dargestellt.

Einleitung

Die Umsetzung von Dimethylamino-dihalogen-arsinen $\text{X}_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) mit Halogenwasserstoffen HY ($\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) führt nach Gl. 1a und 1b zu Gemischen der Arsenhalogenide AsX_3 und AsY_3 [1]. Halogenide AsX_2Y mit verschiedenen Halogenatomen X und Y lassen sich nicht isolieren; nur AsF_2Cl kann in Lösung nachgewiesen werden [1,2].



Da nach eigenen Untersuchungen die methyl-substituierten Arsine CH_3AsXY ($\text{X} = \text{Oximrest}, \text{Y} = \text{NR}_2, \text{OR}, \text{SR}$) nicht dismutieren [3], haben wir die Unter-

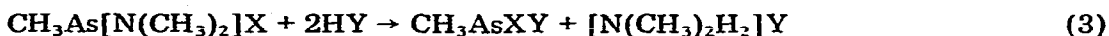
suchung gemischter Arsenhalogenide an den Methyl-dihalogen-arsinen CH_3AsXY (X und Y = Halogen) aufgenommen. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung der Halogen-amino-arsine $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{X}$ (X = F, Cl, Br, J) und ihre Umsetzung mit HY (Y = Cl, Br) zu CH_3AsXY .

Ergebnisse

Die direkte Synthese von CH_3AsXY durch Austauschreaktion 2 führt in keinem Fall zu den gewünschten Verbindungen. Auch nach längerem Erhitzen liegen die reinen Halogenide unverändert vor.



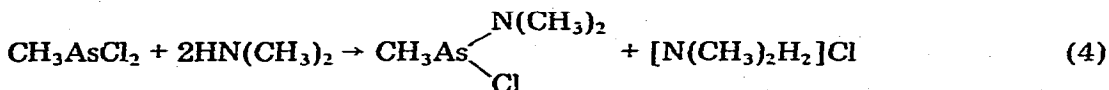
Dagegen liefert die Spaltung der As—N-Bindung in Methyl-halogen-dimethylamino-arsinen mit Halogenwasserstoffen nach Gl. 3 die gemischten Halogenide. Ausbeute und Stabilität gegen Dismutation hängen von der Art der im Molekül kombinierten Halogene ab. CH_3AsClBr erweist sich als stabilste Verbindung. In der Reihenfolge CH_3AsClJ , CH_3AsBrJ , CH_3AsFCl , CH_3AsFBr nimmt die Tendenz zur Dismutation deutlich zu. Die Fluoride CH_3AsFX entstehen immer zusammen mit CH_3AsF_2 und CH_3AsX_2 und lagern sich im Verlauf weniger Tage in diese um. Dies zeigt eine Stabilisierung der CH_3AsXY -Halogenide bei Abnahme der Elektronegativitäts-Differenz der Atome X und Y an.



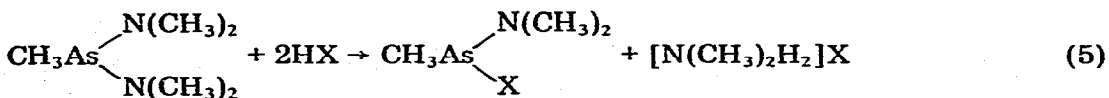
(X = F, Cl, Br, J, Y = Cl, Br)

Die Synthese der in Reaktion 3 eingesetzten, noch nicht beschriebenen Halogen-amino-arsine $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{X}$ gelang durch:

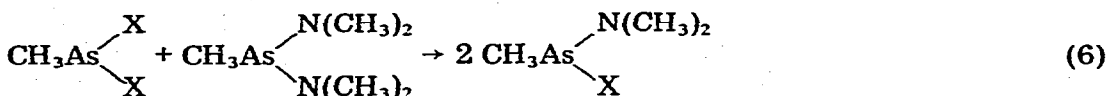
(a) Bildung einer As—N-Bindung bei Umsetzung von CH_3AsCl_2 mit $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ unter Erhalt einer As—Cl-Bindung nach Gl. 4.



(b) Spaltung nur einer As—N-Bindung bei Umsetzung von $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit HX unter Erhalt einer As— $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe nach Gl. 5.



(c) Kommutationsreaktion 6 unter gleichzeitiger Spaltung und Bildung von As—Halogen- und As—Amin-Bindungen.

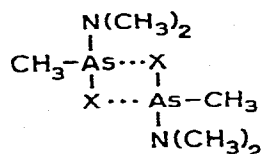


Bezogen auf Ausbeuten und präparativen Aufwand erweist sich Reaktion 6 als beste Methode. Alle Umsetzungen und Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1
UMSETZUNGEN UND REAKTIONSPRODUKTE

Reaktionspartner (mMol)		Produkt	Ausbeute (%)
MeAsCl ₂ (5.2)	2 HNMe ₂ (10.4)	MeAs(Cl)NMe ₂	90
MeAs(NMe ₂) ₂ (4.8)	2 HCl (9.6)	MeAs(Cl)NMe ₂	90
MeAs(NMe ₂) ₂ (4.8)	2 HBr (9.6)	MeAs(Br)NMe ₂	90
MeAs(NMe ₂) ₂ (6.4)	MeAsCl ₂ (12.8)	MeAs(Cl)NMe ₂	90
MeAs(NMe ₂) ₂ (6.4)	MeAsJ ₂ (12.8)	MeAs(J)NMe ₂	90
MeAs(NMe ₂) ₂ (5.7)	MeAsF ₂ (11.4)	MeAs(F)NMe ₂	90
MeAs(Br)NMe ₂ (5.1)	2 HCl (10.2)	MeAsClBr	80
MeAs(J)NMe ₂ (4.7)	2 HBr (9.4)	MeAsBrJ	70
MeAs(J)NMe ₂ (4.7)	2 HCl (9.4)	MeAsClJ	65
MeAs(F)NMe ₂ (6.6)	2 HCl (13.2)	MeAsFCl	60
MeAs(F)NMe ₂ (6.6)	2 HBr (13.2)	MeAsFBr	50

Molekülstruktur: Die IR-Spektren zeigen die für die jeweiligen funktionellen Gruppen typische Bandenlage. CH₃As[N(CH₃)₂]X-Verbindungen mit X = Cl, Br, J weisen eine zusätzliche Bande zwischen 2430 und 2470 cm⁻¹ auf, die bei der Fluorverbindung fehlt. Da die Molmasse-Bestimmung mit Ausnahme des monomeren Fluorids einen Assoziations-Grad von 2 ergibt, wird diese zusätzliche Bande durch Dimerisierung der Halogen-amino-arsine über Halogen-Atome wie in I erklärt.



(I)

Bei Mischungen von CH₃As(X)N(CH₃)₂ und CH₃As(Y)N(CH₃)₂ tritt für die beiden verschiedenen AsCH₃-Gruppen nur ein NMR-Signal auf, dessen chemische Verschiebung vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten abhängt. Dies bestätigt, dass eine Dimerisierung unter schnellem Austausch auch bei verschiedenen Halogenen eintritt.

Die Massenspektren wurden auf einem Gerät "Finnigan 3100D" bei einer Ionisierungsenergie von 5 und 70 eV gemessen. Bei den CH₃AsXY-Verbindungen treten wegen der Isotopie der Halogene mehrere Molekülpeaks auf. Masse und

TABELLE 2

SIEDEPUNKTE, AUSBEUTEN UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ARSINE

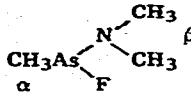
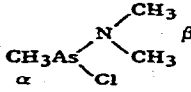
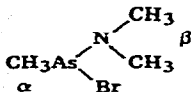
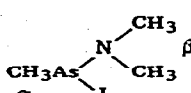
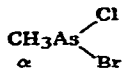
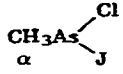
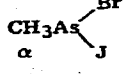
Arsine	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/mm Hg)	NMR-Spektrum		IR-Spektrum
			$\delta(\alpha)$	$\delta(\beta)$	
 <p>Methyl-fluor-dimethylamino-arsin</p>	90	112/760	1.33	2.84	2990(sh), 2920(sh), 2890(sh), 2840s, 2795s, 1540w, 1470(sh), 1430s, 1405(sh), 1250s, 1180s, 1055m, 960ss, 830m, 810m, 590s, 555s
 <p>Methyl-chlor-dimethylamino-arsin</p>	90	160/760	1.64	2.77	2980s, 2935s, 2880s, 2840(sh), 2800s, 2470m, 1600w, 1480(sh), 1460s, 1440s, 1410m, 1250s, 1175s, 1135(sh), 1115m, 1050s, 1025w, 955s, 840m, 815m, 800(sh), 745w, 590s, 580(sh)
 <p>Methyl-dimethyl-amino-brom-arsin</p>	90	140/220	1.84	2.67	3030(sh), 2980s, 2940s, 2890s, 2840s, 2800ss, 2450m, 2430(sh), 1595m, 1480s, 1460s, 1440s, 1410m, 1250s, 1175s, 1130w, 1065m, 1025s, 955s, 890w, 870w, 840w, 820w, 740w, 590s
 <p>Methyl-dimethyl-amino-jod-arsin</p>	90	108/40	2.10	2.46	3030(sh), 3000s, 2970s, 2940ss, 2880s, 2840s, 2800ss, 2770(sh), 2430m, 2410(sh), 1590m, 1480s, 1440s, 1410s, 1245s, 1175s, 1135s, 1090w, 1055s, 1030s, 955s, 880m, 845m, 820m, 745m, 590(sh), 575s
 <p>Methyl-chlor-brom-arsin</p>	80	147/760	2.30		2980m, 1400s, 1245s, 1100m, 835s, 580s
 <p>Methyl-chlor-jod-arsin</p>	65	65/16	2.33		2980w, 2910w, 1395s, 1245s, 900w, 830s, 580s
 <p>Methyl-brom-jod-arsin</p>	70	114/16	2.8		2980w, 2910w, 1460m, 1390s, 1240s, 1175w, 950m, 835s, 725m, 565s

TABELLE 2 (fortgesetzt)

Arsine	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/mm Hg)	NMR-Spektrum		IR-Spektrum
			$\delta(\alpha)$	$\delta(\beta)$	
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{As} \\ \diagdown \\ \alpha \quad \text{Br} \end{array}$	50	120/130	1.9		2970m, 2910w, 1395s, 1245s, 1100m, 900w, 835s, 745w, 620m, 575s
Methyl-fluor-brom-arsin					
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{As} \\ \diagdown \\ \alpha \quad \text{Cl} \end{array}$	60	113/760	1.7		2980m, 2910w, 1395s, 1245s, 1225s, 1100w, 900w, 835s, 745w, 625w, 580s
Methyl-fluor-chlor-arsin					

Intensitätsverhältnis entsprechen genau den aus der Isotopie-Verteilung der Halogene X und Y berechenbaren Werten.

Angegeben in Tabelle 3 sind die Intensitäten der Bruchstücke mit den Isotopen der kleinsten Masse. Als massenspektrometrische Abbau- und Umlagerungsprodukte lassen sich — allerdings mit verschiedenen Intensitäten — die Ionen $\text{CH}_3\text{AsX}_2^+$, $\text{CH}_3\text{AsY}_2^+$, CH_3AsX^+ , CH_3AsY^+ und $(\text{CH}_3)_2\text{As}^+$ nachweisen, wobei das Kakodylion durch Methylgruppen-Übertragung entstanden sein muss. Alle spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 und 3 zusammengefasst.

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER ARSINE (IONISIERUNGSENERGIE 70 eV)

Verbindung	Massenzahl	Bruchstückion	Rel. Häufigkeit (%)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \text{F} \end{array}$	153	$\text{CH}_3\text{As}(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	36
	139	$\text{As}(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	100
	134	$\text{CH}_3\text{AsN}(\text{CH}_3)_2^+$	34
	109	CH_3AsF^+	26
	94	AsF^+	3
	90	CH_3As^+	3
	89	CH_2As^+	10
	88	CHAs^+	3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$	169	$\text{CH}_3\text{As}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	40
	154	$\text{As}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	73
	134	$\text{CH}_3\text{AsN}(\text{CH}_3)_2^+$	100
	125	CH_3AsCl^+	11
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \text{Br} \end{array}$	213	$\text{CH}_3\text{As}(\text{Br})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	18
	198	$\text{As}(\text{Br})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	10
	184	$\text{CH}_3\text{As}(\text{Br})\text{NCH}_3^+$	1
	169	CH_3AsBr^+	3
	134	$\text{CH}_3\text{AsN}(\text{CH}_3)_2^+$	100
	89	CH_2As^+	3

TABELLE 3 (fortgesetzt)

Verbindung	Massenzahl	Bruchstückion	Rel. Häufigkeit (%)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{As}-\text{N} \\ \quad \backslash \\ \text{J} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	261	$\text{CH}_3\text{As}(\text{J})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	7
	246	$\text{As}(\text{J})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	1
	232	$\text{CH}_3\text{As}(\text{J})\text{NCH}_3^+$	3
	217	CH_3AsJ^+	3
	134	$\text{CH}_3\text{AsN}(\text{CH}_3)_2^+$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{As} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	119	$\text{AsN}(\text{CH}_3)_2^+$	3
	204	$\text{CH}_3\text{AsClBr}^+$	26
	189	AsClBr^+	15
	169	CH_3AsBr^+	29
	125	CH_3AsCl^+	100
	110	AsCl^+	14
	90	CH_3As^+	5
	89	CH_2As^+	27
	88	CHAs^+	9
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{As} \\ \\ \text{J} \end{array}$	252	$\text{CH}_3\text{AsClJ}^+$
237		AsClJ^+	4
217		CH_3AsJ^+	15
125		CH_3AsCl^+	100
110		AsCl^+	25
90		CH_3As^+	5
89		CH_2As^+	33
88		CHAs^+	11
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3\text{As} \\ \\ \text{J} \end{array}$	296	$\text{CH}_3\text{AsBrJ}^+$	31
	281	AsBrJ^+	15
	217	CH_3AsJ^+	100
	202	AsJ^+	21
	169	CH_3AsBr^+	57
	154	AsBr^+	9
	127	J^+	19
	90	CH_3As^+	13
	89	CH_2As^+	52
	88	CHAs^+	14
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{CH}_3\text{As} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	144	$\text{CH}_3\text{AsFCl}^+{}^a$	
	188	$\text{CH}_3\text{AsFBr}^+{}^a$	

^a Bei diesen Verbindungen können keine Bruchstückionen angegeben werden, da durch gleichzeitigen Zerfall von CH_3AsX_2 ihre Herkunft nicht eindeutig ist.

Experimentelles

Reaktionen 3, 4 und 5: Zur Durchführung der Umsetzungen 3, 4 und 5 wird die in Fig. 1 gezeigte Apparatur verwendet. Über Schliff A wird in B eine ätherische Lösung des Arsins vorgelegt. Durch Druckmessung in einem bekannten Volumen der Stockapparatur wird die stöchiometrische Menge der gasförmigen Komponente bestimmt und durch Kühlung von B auf -196°C einkonden-

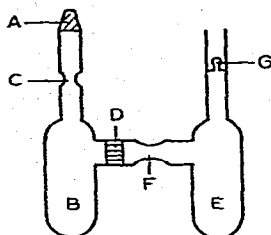


Fig. 1. Reaktionsgefäß zur Umsetzung der Arsine mit gasförmigen Reaktionspartnern.

siert. Nach Abschmelzen bei C wird die Ampulle langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei die Umsetzung unter Abscheidung von Ammonsalzen eintritt. Danach werden die ätherlöslichen Produkte über Fritte D nach E gespült. Durch Kühlen von B wird das reine Lösungsmittel zurückkondensiert und das Ammonsalz erneut ausgewaschen. Nach Abschmelzen bei F werden die in E gelösten Produkte über Zerschlagventil G entnommen und durch Destillation gereinigt. In Tabelle 1 sind die eingesetzten Mengen angegeben.

Reaktion 6: $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ wird in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter ohne Lösungsmittel bei -10°C vorgelegt und die CH_3AsX_2 -Komponente ($\text{X} = \text{Halogen}$) im Verlauf von einer Stunde unter heftigem Rühren und Begasen mit Stickstoff zugetropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird eine Stunde bei 60°C nachgerührt. Die in hoher Reinheit anfallenden Produkte werden durch Destillation isoliert. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 1 zusammengefasst,

Ausgangsverbindungen: Durch Reduktion der Methylarsonsäure mit SO_2 in HCl entsteht CH_3AsCl_2 [4]. Durch Umsetzung mit NH_4F liefert dieses CH_3AsF_2 [4], mit $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ in Äther $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ [5,6]. CH_3AsJ_2 wurde durch Methylierung von As_2O_3 mit CH_3J und Reduktion mit SO_2 in KJ-Lösung erhalten [7].

Die C, H, N-Analysen der Arsine wurden auf einem Gerät Elemental Analyser 240 der Firma Perkin—Elmer bestimmt. Berechnete und gefundene Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

TABELLE 4
ERGEBNISSE DER C, H, N-ANALYSEN (%)

Arsin	C		H		N	
	gef.	(ber.)	gef.	(ber.)	gef.	(ber.)
$\text{C}_3\text{H}_9\text{AsFN}$	23.7	(23.5)	5.77	(5.88)	9.08	(9.15)
$\text{C}_3\text{H}_9\text{AsClN}$	21.3	(21.2)	5.38	(5.31)	8.29	(8.26)
$\text{C}_3\text{H}_9\text{AsBrN}$	16.5	(16.8)	4.32	(4.21)	6.49	(6.55)
$\text{C}_3\text{H}_9\text{AsJN}$	13.7	(13.8)	3.43	(3.45)	5.33	(5.37)
CH_3AsFCl	8.18	(8.30)	2.12	(2.08)	<0.1	0
CH_3AsFBr	6.28	(6.35)	1.53	(1.59)	<0.1	0
CH_3AsClBr	5.78	(5.84)	1.39	(1.46)	<0.1	0
CH_3AsClJ	4.68	(4.75)	1.25	(1.19)	<0.1	0
CH_3AsBrJ	4.00	(4.04)	1.10	(1.01)	<0.1	0

Dank

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

Herrn Dr. L. Zimmer danken wir für die Aufnahme der Massenspektren sowie die Hilfe bei ihrer Auswertung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 F. Kober, Z. Anorg. Allg. Chem., 398 (1973) 111.
- 2 I.G. Morse und W. Küren, Inorg. Chem., 12 (1973) 2119.
- 3 J. Kaufmann und F. Kober, J. Organometal. Chem., 81 (1974) 59.
- 4 L.H. Long, H.J. Emeléus und H.V.A. Briscoe, J. Chem. Soc., (1946) 1123.
- 5 K. Mödritzer, Chem. Ber., 92 (1959) 2637.
- 6 F. Kober, Z. Anorg. Allg. Chem., 397 (1973) 97.
- 7 I.T. Millnar, H. Heaney, D.M. Heinkey und W.C. Fernelius in E.G. Rochow (Ed.), Inorganic Syntheses, Vol. 6, McGraw-Hill, New York, 1960, S. 113.