

UMSETZUNG VON METHAN-BIS-(DICHLORARSIN) MIT PRIMÄREN UND SEKUNDÄREN AMINEN

F. KOBER

Fachbereich 8 der Technischen Hochschule Darmstadt, E. Zintl-Institut, 61 Darmstadt, Hochschulstr. 4 (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Februar 1975)

Summary

The reaction of methane bis-(dichlorarsin) $H_2C(AsCl_2)_2$ with secondary amines leads to the formation of bis[bis-(dialkylamino)arsino]methanes, $(R_2N)_2AsCH_2As(NR_2)_2$. The cleavage of the As—N bond with H_2O , ROH and HCl results in the formation of methane diarsine oxide $H_2C(AsO)_2$, bis[bis-(alkoxy)arsino]methanes $(RO)_2AsCH_2As(OR)_2$ and methane bis(dichloroarsine) $Cl_2AsCH_2AsCl_2$. The reaction of primary amines with $H_2C(AsCl_2)_2$ produces the tetra-*N*-alkyl-2,4,6,8-tetraaza-1,3,5,7-tetraarsadamantanes, $As_4(NR)_4(CH_2)_2$. The IR, 1H NMR and mass-spectral data are presented and discussed.

Zusammenfassung

Die Reaktion des Methan-bis-(dichlorarsins) $H_2C(AsCl_2)_2$ mit sekundären Aminen führt zu Bis-[bis-(dialkylamino)-arsino]-methanen $(R_2N)_2AsCH_2As(NR_2)_2$. Die Spaltung der As—N-Bindung mit H_2O , ROH und HCl führt zu Methan-diarsenoxid $H_2C(AsO)_2$, Bis-[bis-(alkoxy)-arsino]-methanen $(RO)_2AsCH_2As(OR)_2$ und Methan-bis-(dichlorarsin) $Cl_2AsCH_2AsCl_2$. Die Umsetzung primärer Amine mit $H_2C(AsCl_2)_2$ führt zu Tetra-*N*-alkyl-2,4,6,8-tetraaza-1,3,5,7-tetraarsa-adamantanen $As_4(NR)_4(CH_2)_2$. Die IR-, 1H -NMR- und Massenspektren werden mitgeteilt und diskutiert.

Einleitung

Durch Umsetzung von Methan-bis-(methylchlorarsin) $H_2C[As(CH_3)Cl]_2$ mit sekundären Aminen entstehen die Bis-(dialkylamino-methyl-arsino)-methane $R_2NAs(CH_3)CH_2As(CH_3)NR_2$, die als typisches Strukturelement die Gruppierung $>NAsCH_2AsN<$ enthalten [1].

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Umsetzung des ähnlich gebauten Methan-bis-(dichlorarsins) $H_2C(AsCl_2)_2$ mit primären und sekundären Aminen.

Ergebnisse

Methan-bis-(dichlorarsin) setzt sich mit sekundären Aminen nach Gl. 1 zu Bis-(bis-dialkylamino-arsino)-methanen um.



(R = CH₃, C₂H₅, n-Propyl, n-Butyl, Butyl-2-,

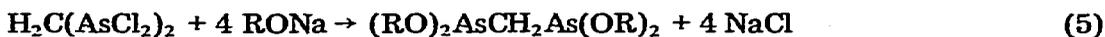
NR₂ = Pyrrolidinyl, Piperidinyl)

Die Komponenten sind derart reaktiv, dass die Umsetzungen bei -30°C durchgeführt werden können. Trotzdem sind die Ausbeuten gering, der Anteil der nichtdestillierbaren, polymeren Produkte bleibt sehr gross. Die Umsetzungsprodukte von Diiso-propylamin, Morpholin und Dialkylamin zersetzen sich bei der Destillation.

Die Arsino-methane sind extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die an der Luft "rauchen" und sich sofort mit einer Schicht von H₂C(AsO)₂ überziehen. Die Elementaranalysen und Molmassebestimmungen liefern deshalb keine sehr guten Werte, jedoch werden die Molekülstrukturen durch IR- und NMR-Spektren sowie vor allem durch Umsetzung mit H₂O, R'OH (R' = CH₃, C₂H₅) und HCl bestätigt. Dabei entstehen nach Gl. 2,3 und 4 das Methandiarsenoxid H₂C(AsO)₂, die Bis-[bis-(alkoxy)arsino]-methane H₂C[As(OR)₂]₂ und Methan-bis-(dichlorarsin) H₂C(AsCl₂)₂.

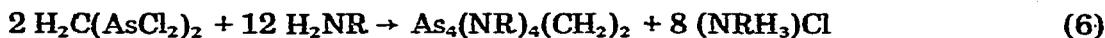


Die Ester H₂C[As(OR')]₂ sind nicht so hydrolyseempfindlich wie die Amine und liefern bei der Elementaranalyse und Molmassebestimmung ausgezeichnete Werte. Ihre Darstellung gelingt auch, allerdings mit kleinerer Ausbeute, durch Umsetzung von H₂C(AsCl₂)₂ mit Alkoholat in alkoholischer Lösung nach Gl. 5.



Alle nach Gl. 1 und 3 präparierten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Mit primären Aminen setzt sich das Methan-bis-(dichlorarsin) nach Gl. 6 zu Tetra-N-alkyl-2,4,6,8-tetraaza-1,3,5,7-tetraarsa-adamantanen As₄(NR)₄(CH₂) mit Molekülstruktur I um.



(R = CH₃, C₂H₅, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl)

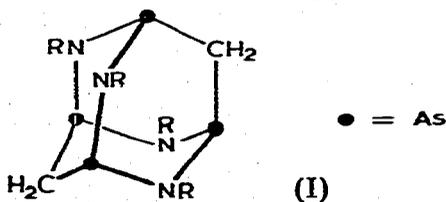
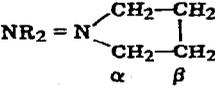
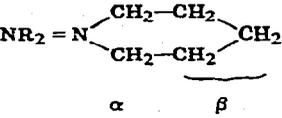
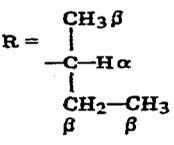
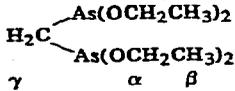


TABELLE 1. SIEDEPUNKTE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN (R₂N)₂AsCH₂As(NR₂)₂ UND (RO)₂AsCH₂As(OR)₂

| | |
|---|--|
| R = CH ₃ α | Sdpkt. 105° C/0.2 Torr ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 2.6 Singulett IR-Spektrum: 2960 s, 2900 (sh), 2870 ss, 2840 (sh), 2820 ss, 2780 ss, 1460 ss, 1440 ss, 1240 s, 1180 ss, 1150 (sh), 1050 s, 950 ss, 935 ss, 600 s, 550 s. |
| R = CH ₂ CH ₃ α β | Sdpkt. 120° C/0.2 Torr ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 2.9 Quartett δ(β) = 1.0 Triplet } J = 8 Hz IR-Spektrum: 2980 ss, 2940 s, 2880 s, 2840 ss, 2790 s, 1480 s, 1460 w, 1400 s, 1290 w, 1180 s, 1155 w, 1095 w, 1045 w, 1000 s, 915 w, 870 w, 805 w, 785 w, 590 s. |
| R = CH ₂ CH ₂ CH ₃ α β γ | Sdpkt. 120° C/0.3 Torr ^a ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 3.0 Triplet } δ(β) = 1.5 Septett } J ≅ 8 Hz δ(γ) = 0.8 Triplet } IR-Spektrum: 2960 ss, 2930 (sh), 2870 ss, 1460 ss, 1420 s, 1380 ss, 1250 s, 1170 ss, 1090 w, 1040 s, 960 ss, 800 w, 750 w, 650 s. |
| NR ₂ =  | Sdpkt. 130° C/0.2 Torr ^a ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 3.0 3 Signale δ(β) = 1.7 5 Signale IR-Spektrum: 2920 ss, 2980 ss, 2800 ss, 1440 ss, 1370 ss, 1350 w, 1320 w, 1310 w, 1300 w, 1270 s, 1210 s, 1200 (sh), 1055 s, 1020 ss, 900 ss, 850 s, 820 s, 805 w, 650 s, 620 s, 500 s. |
| NR ₂ =  | Sdpkt. 140°/0.9 Torr ^a ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 2.8 breites Singulett δ(β) = 1.5 breites Singulett IR-Spektrum: 2940 ss, 2860 ss, 2740 w, 1540 ss, 1370 ss, 1330 s, 1320 ss, 1270 s, 1250 w, 1210 ss, 1200 (sh), 1140 ss, 1115 ss, 1100 (sh), 1050 (sh), 1020 ss, 900 ss, 850 ss, 820 s, 740 s, 600 ss, 500 s. |
| R = CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ α β | Sdpkt. 130° C/0.6 Torr ^a ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 3.0 3 Signale δ(β) = 1.5, 1.0 Multipletts IR-Spektrum: 2950 ss, 2850 ss, 1470 ss, 1470 ss, 1450 (sh), 1380 ss, 1300 w, 1260 s, 1230 s, 1160 ss, 1100 (sh), 1090 s, 1020 ss, 910 ss, 850 s, 800 s, 760 ss. |
| R =  | Sdpkt. 100° C/0.2 Torr ^a ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 3.6 Multiplett δ(β) = 1.3 Multiplett IR-Spektrum: 2960 ss, 2920 ss, 2870 s, 1590 s, 1460 (sh), 1450 ss, 1380 ss, 1310 w, 1260 w, 1210 w, 1170 s, 1130 s, 1100 ss, 1040 s, 1030 s, 980 s, 935 w, 910 s, 900 (sh), 820 w, 800 w, 760 w, 750 w, 620 w, 560 s, 490 s. |
|  | Sdpkt. 83° C/1 Torr ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 3.5 Singulett δ(β) = 2.2 breites Singulett IR-Spektrum: 2960 (sh), 2930 ss, 2880 (sh), 2820 ss, 1460 ss, 1440 ss, 1360 w, 1180 s, 1100 ss, 1040 ss, 910 s, 600 ss. |
|  | Sdpkt. 115° C/0.5 Torr ¹ H-NMR-Spektrum: δ(α) = 3.5 Quartett } δ(β) = 1.2 Singulett } J = 8 Hz δ(γ) = 2.0 Singulett } |
| | IR-Spektrum: 2980 ss, 2950 s, 2870 s, 1480 w, 1450 w, 1390 ss, 1106 s, 1100 ss, 1050 ss, 900 s, 610 ss. |

^a Die angegebene Temperatur ist die bei der Destillation in A des in Fig. 2 gezeigten Geräts eingestellte Badtemperatur.

Alle Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Mit *t*-Butyl, Butyl-2-, Cyclohexyl-amin und Anilin tritt zwar eine an der Ammonsalzbildung erkennbare Umsetzung ein, die entstehenden Aza-arsadamantane zersetzen sich aber bei der Destillation bzw. sind nicht-flüchtige Polymere.

TABELLE 2

SIEDEPUNKTE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ -VERBINDUNGEN

| | |
|---|---|
| $R = CH_3$ α | Sdpkt. 130°C/0.1 Torr 1H -NMR-Spektrum: $\delta(\alpha) = 2.9$ Singulett $\delta(CH_2) = 1.6$ Singulett IR-Spektrum: 2920 ss, 2850 (sh), 2800 ss, 1470 (sh), 1450 ss, 1150 s, 1090 ss, 1040 ss, 775 ss, 740 ss, 690 s, 470 w. |
| $R = CH_2CH_3$ $\alpha \quad \beta$ | Sdpkt. 140°C/0.1 Torr 1H -NMR-Spektrum: $\delta(\alpha) = 3.1$ Quartett $\delta(\beta) = 1.2$ Triplett } $J = 7$ Hz $\delta(CH_2) = 1.7$ Singulett IR-Spektrum: 2970 ss, 2950 s, 2900 s, 2850 ss, 1460 ss, 1380 ss, 1360 ss, 1310 ss, 1300 s, 1150 s, 1100 ss, 1050 ss, 900 s, 830 ss, 820 s, 725 ss, 890 w, 480 w. |
| $R = CH_2CH_2CH_3$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$ | Sdpkt. 180°C/0.6 Torr 1H -NMR-Spektrum: $\delta(\alpha) = 3.1$ Triplett $\delta(\beta) = 1.5$ Septett } $J = 8$ Hz $\delta(\gamma) = 0.9$ Triplett $\delta(CH_2) = 1.8$ Singulett IR-Spektrum: 2970 ss, 2940 ss, 2910 (sh), 2890 ss, 2840 ss, 1470 ss, 1460 s, 1380 ss, 1360 ss, 1350 s, 1250 w, 1150 w, 1100 ss, 1070 ss, 1020 w, 990 s, 910 s, 895 s, 785 s, 765 s, 725 ss, 690 ss, 550 w, 520 w. |
| $R = CH(CH_3)_2$ $\alpha \quad \beta$ | Sdpkt. 130°C/0.1 Torr 1H -NMR-Spektrum: $\delta(\alpha) = 3.6$ Septett $\delta(\beta) = 1.3$ Dublett } $J = 8$ Hz $\delta(CH_2) = 1.8$ Singulett IR-Spektrum: 2980 ss, 2920 s, 2890 ss, 2870 ss, 1480 ss, 1390 ss, 1380 ss, 1370 (sh), 1320 s, 1170 s, 1135 ss, 980 s, 820 s, 790 ss, 690 ss. |
| $R = CH_2CH_2CH_2CH_3$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$ | Sdpkt. 184°C/0.1 Torr 1H -NMR-Spektrum: $\delta(\alpha) = 3.3$ Multiplett $\delta(\beta) = 1.5$ Multiplett $\delta(\gamma) = 0.9$ Multiplett $\delta(CH_2) = 1.7$ Singulett IR-Spektrum: 2970 ss, 2920 ss, 2880 ss, 2840 ss, 1470 ss, 1460 (sh), 1390 ss, 1370 s, 1360 (sh), 1310 s, 1300 w, 1260 w, 1230 s, 1160 s, 1140 s, 1100 s, 1070 s, 1030 s, 990 s, 965 s, 945 (sh), 900 w, 860 w, 830 s, 810 ss, 730 ss, 690 ss, 540 s, 460 w. |
| $R = \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-C-H \gamma \\ \\ \alpha \quad CH_3 \\ \beta \end{array}$ | Sdpkt. 185°C/0.8 Torr 1H -NMR-Spektrum: $\delta(\alpha) = 3.2$ Dublett $J = 8$ Hz $\delta(\beta) = 0.9$ Dublett $J = 8$ Hz $\delta(\gamma) = 1.8$ Multiplett $\delta(CH_2) = 1.9$ Singulett IR-Spektrum: 2960 (sh), 2950 ss, 2940 (sh), 2890 ss, 2870 ss, 2830 s, 1470 ss, 1460 (sh), 1380 ss, 1360 s, 1350 s, 1295 s, 1275 s, 1155 s, 1100 ss, 1060 ss, 955 w, 940 s, 910 ss, 900 w, 775 ss, 740 ss, 690 ss, 560 ss, 520 w, 460 w. |

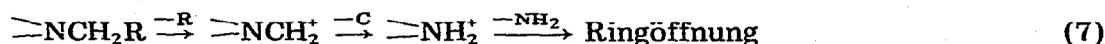
Struktur I kann aufgefasst werden werden als As- bzw. NR-substituiertes Adamantan oder als Derivat des As_4O_6 , in dem die über den Kanten des As_4 -Tetraeders stehenden O-Atome durch CH_2 - und NR-Gruppen substituiert sind.

Den einfachsten Vertreter dieser Klasse, das $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_4(\text{CH}_2)_2$, hatte Sommer durch Umsetzung von Heptamethyldisilazan mit Methan-bis-(dichlorarsin) erhalten aber nicht näher untersucht [2].

Für Molekülstruktur I sprechen Molekulargewicht, Elementaranalyse, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massen-Spektren. Ausserdem bestätigte an ähnlichen Aza-arsadamantanen die Röntgenstruktur-Analyse die Adamantanstruktur [3-8].

IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen die für die jeweiligen, funktionellen Gruppen typischen Banden bzw. Signale. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Arsino-methane ist das Signal der AsCH_2As -Protonen ein breites, schlecht aufgespaltenes Multiplett bei $\delta \approx 2.0$. Bei den Arsinen mit höheren Aminresten geht es aus Intensitätsgründen im Rauschen unter. Das CH_2 -Signal der Adamantane ist ein scharfes Singulett. Vergl. Tabelle 1 und 2.

Massenspektren. Die Massenspektren wurden auf einem Gerät Finnigan 3100D bei 5 und 70 eV Ionisierungsenergie aufgenommen. Die Auswertung ergab: (a) Das Molekülion tritt immer als Peak höchster Intensität auf. (b) Der Abbau verläuft bei allen Spektren nach dem gemeinsamen Schema von Gl. 7.



Unter Abspaltung von R entsteht bei Erhalt der Adamantanstruktur das >NCH_2^+ -Ion, das unter Eliminierung von C in das >NH_2^+ übergeht. Dieses eliminiert NH_2 , wobei die Adamantanstruktur aufbricht und ein Achtring entsteht. Fig. 1 zeigt als Beispiel den Abbau des $\text{As}_4(\text{NR})_4(\text{CH}_2)_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$.

Die Spektren der Aza-arsadamantane sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Angegeben sind die Massen, die zuzuordnenden Zusammensetzungen und die relativen Intensitäten der Peaks. Die Bezeichnung A bzw. R gibt an, ob das Bruchstückion Adamantan- oder Achtring-Struktur hat. Niedere Massen, die Bruchstücke wie $\text{NCH}_2\text{AsCH}_2^+$, $\text{CH}_2\text{AsCH}_2^+$, AsCH_2^+ oder Bruchstücke der Aminreste sind, sind nicht tabelliert. Aufnahmebedingungen: Probe 100°C , Quelle 150°C , Ionisierungsenergie 5 eV.

Experimenteller Teil

Das Methan-bis-(dichlorarsin) wird durch Umsetzung von Acetylchlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid mit As_2O_3 bei 180°C erhalten [2,9,10].

Zur Umsetzung mit den sekundären Aminen wird das Chlorid in Äther vorgelegt und eine ätherische Lösung des Amins unter Rühren bei -30°C zuge- tropft. Sofort fallen Ammonsalze aus, die nach beendeter Reaktion abfil- triert werden. Man destilliert den Äther ab und reinigt die Produkte durch Vakuumdestillation. Da bei Destillation mit Brücke immer Zersetzungsprodukte auftreten, wird die in Figur 2 gezeigte Apparatur verwendet. In A wird das Rohprodukt vorgelegt und die Apparatur über Schliff B evakuiert. A wird im Ölbad auf Siedetemperatur gebracht, wobei das Destillat an dem mit Me- thanol/Trockeneis gekühlten Finger C kondensiert und in die Vorlage D ab- läuft. Die trichterartige Erweiterung E verhindert, dass Blasen aus A an das

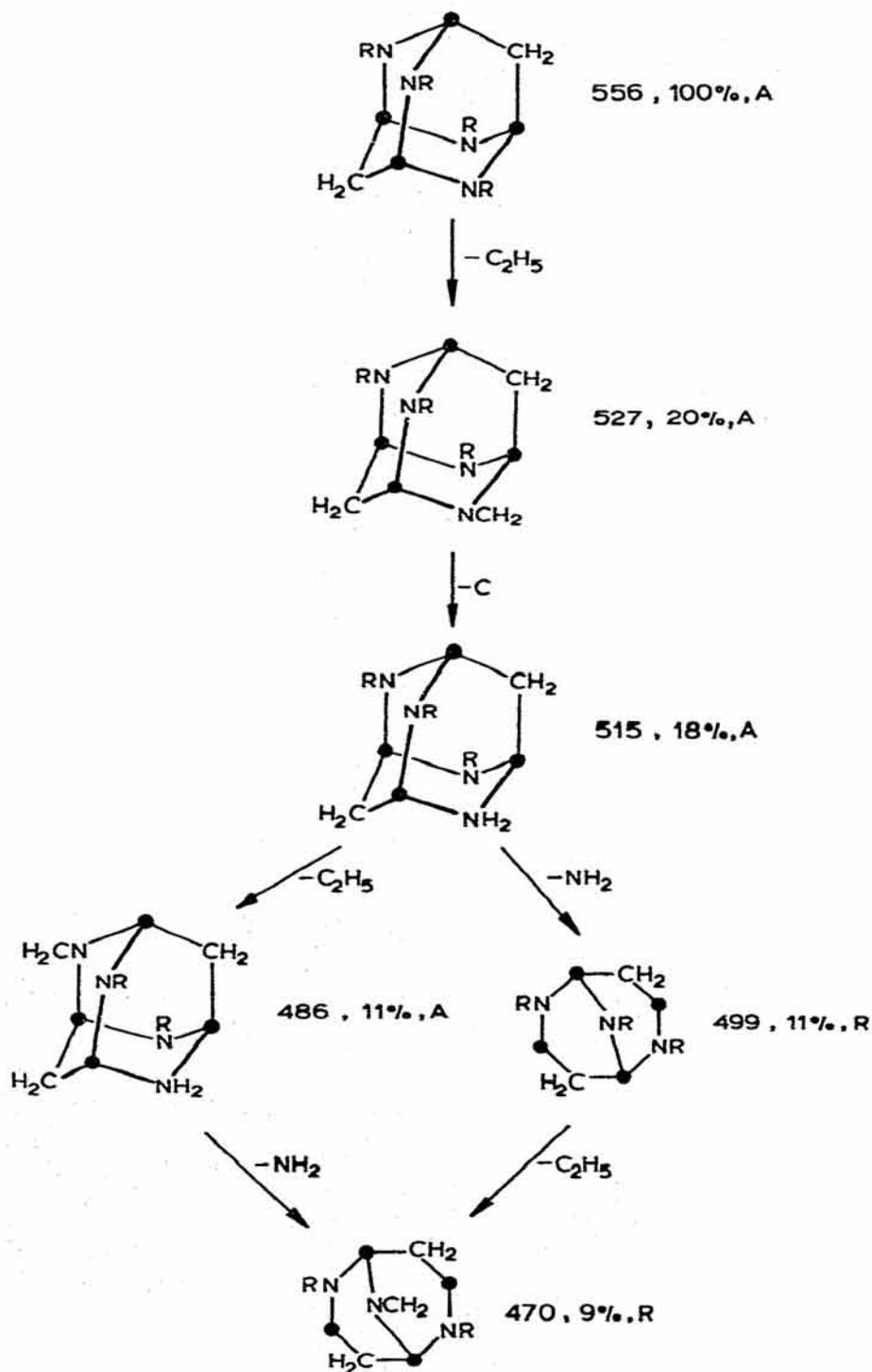


Fig. 1. Massenspektrometrischer Abbau des $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ ($R = CH_2CH_2CH_3$, $\bullet = As$).

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER TETRA-N-ALKYL-2,4,6,8-TETRAAZA-1,3,5,7-TETRAARSA-ADAMANTAN-^aTANE^a

| | |
|---|---|
| $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ $R = CH_3$ | $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ $R = CH_2CH(CH_3)_2$ |
| 444 $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ 100% A | 612 $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ 100% A |
| 431 $As_4(NR)_3NH_2(CH_2)_2$ 35% A | 569 $As_4(NR)_3NCH_2(CH_2)_2$ 57% A |
| 418 $As_4(NR)_2(NH_2)_2(CH_2)_2$ 25% A | 557 $As_4(NR)_3NH_2(CH_2)_2$ 51% A |
| | 541 $As_4(NR)_3(CH_2)_2$ 25% R |
| $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ $R = CH_2CH_3$ | 514 $As_4(NR)_2NCH_2NH_2(CH_2)_2$ 42% A |
| 500 $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ 100% A | 498 $As_4(NR)_2NCH_2(CH_2)_2$ 20% R |
| 485 $As_4(NR)_3NCH_2(CH_2)_2$ 10% A | 459 $As_4NRNH_2NCH_2(CH_2)_2$ 10% A |
| 473 $As_4(NR)_3NH_2(CH_2)_2$ 40% A | |
| 458 $As_4(NR)_2NCH_2NH_2(CH_2)_2$ 10% A | $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ $R = CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| 457 $As_4(NR)_3(CH_2)_2$ 10% R | 612 $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ 100% A |
| 446 $As_4(NR)_2(NH_2)_2(CH_2)_2$ 10% A | 569 $As_4(NR)_3NCH_2(CH_2)_2$ 24% A |
| 442 $As_4(NR)_2NCH_2(CH_2)_2$ 10% R | 557 $As_4(NR)_3NH_2(CH_2)_2$ 55% A |
| | 541 $As_4(NR)_3(CH_2)_2$ 11% R |
| $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ $R = CH_2CH_2CH_3$ | 514 $As_4(NR)_2NCH_2NH_2(CH_2)_2$ 22% A |
| 556 $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ 100% A | 498 $As_4(NR)_2NCH_2(CH_2)_2$ 10% R |
| 527 $As_4(NR)_3NCH_2(CH_2)_2$ 20% A | 459 $As_4NRNCH_2(NH_2)_2(CH_2)_2$ 15% A |
| 515 $As_4(NR)_3NH_2(CH_2)_2$ 18% A | 443 $As_4NRNCH_2NH_2(CH_2)_2$ 10% R |
| 486 $As_4(NR)_2NCH_2NH_2(CH_2)_2$ 11% A | |
| 499 $As_4(NR)_3(CH_2)_2$ 10% R | |
| 470 $As_4(NR)_2NCH_2(CH_2)_2$ 10% R | |
| | |
| $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ $R = CH(CH_3)_2$ | |
| 556 $As_4(NR)_4(CH_2)_2$ 100% A | |
| 541 $As_4(NR)_3NCHCH_3(CH_2)_2$ 35% A | |
| 515 $As_4(NR)_3NH_2(CH_2)_2$ 15% A | |
| 499 $As_4(NR)_3(CH_2)_2$ 10% R | |
| 484 $As_4(NR)_2NHCH_3(CH_2)_2$ 5% R | |

^a A bzw. R geben an, ob das Bruchstückion Adamantan oder Achtring-Struktur hat.

Kondensat spritzen. Bei den in Tabelle 1 mit α gekennzeichneten Siedepunkten ist die angegebene Temperatur die bei der Destillation in A eingestellte Bad-Temperatur. Zur Umsetzung der primären Amine wird das $H_2C(AsCl_2)_2$ in Benzol vorgelegt

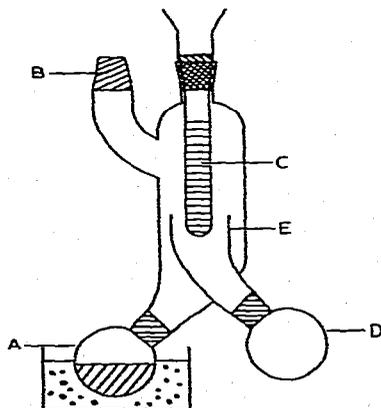


Fig. 2. Gerät zur Destillation der $(R_2N)_2AsCH_2As(NR_2)_2$ -Verbindungen (Erläuterungen siehe Text).

TABELLE 4

ERGEBNISSE DER C,H,N-ANALYSEN UND MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNGEN

| Arsin | Analyse Gef. (ber.) (%) | | | Molekulargewicht Gef. (ber.) |
|-------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|------------------------------|
| | C | H | N | |
| $C_6H_{16}As_4N_4$ | 16.2 (16.6) | 3.6 (3.7) | 12.6 (12.6) | 443.9 (440) |
| $C_{10}H_{24}As_4N_4$ | 24.0 (24.1) | 4.8 (4.7) | 11.2 (11.5) | 500.0 (512) |
| $C_{14}H_{32}As_4N_4$ n-Propyl | 30.2 (29.8) | 5.7 (5.4) | 10.0 (9.8) | 556.1 (586) |
| $C_{14}H_{32}As_4N_4$ iso-Propyl | 30.2 (30.1) | 5.7 (5.5) | 10.0 (9.6) | 556.1 (580) |
| $C_{18}H_{40}As_4N_4$ n-Butyl | 35.3 (35.0) | 6.5 (6.8) | 9.1 (9.0) | 612.2 (610) |
| $C_{18}H_{40}As_4N_4$ iso-Butyl | 35.3 (35.8) | 6.5 (6.1) | 9.1 (8.9) | 612.2 (608) |
| $C_9H_{26}As_2N_4$ | 31.7 (31.2) | 7.7 (7.8) | 16.4 (15.9) | 340.1 (352) |
| $C_{17}H_{42}As_2N_4$ | 45.1 (45.9) | 9.3 (9.8) | 12.3 (13.0) | 452.3 (480) |
| $C_{25}H_{58}As_2N_4$ | 53.1 (53.9) | 10.3 (9.7) | 9.9 (9.2) | 564.5 (599) |
| $C_{17}H_{34}As_2N_4$ | 45.8 (46.5) | 7.7 (7.3) | 12.6 (13.0) | 444.3 (465) |
| $C_{21}H_{42}As_2N_4$ | 50.4 (50.9) | 8.4 (8.8) | 29.9 (30.5) | 500.4 (520) |
| $C_{33}H_{74}As_2N_4$ n-Butyl | 58.5 (58.9) | 11.0 (11.7) | 8.2 (8.8) | 676.8 (690) |
| $C_{33}H_{74}As_4N_4$ Butyl-2- | 58.5 (57.8) | 11.0 (11.6) | 8.2 (8.7) | 676.8 (610) |
| $C_5H_{14}As_2O_4$ | 20.8 (21.1) | 4.9 (4.9) | | 287.9 (280) |
| $C_9H_{22}As_2O_4$ | 31.4 (31.4) | 6.4 (6.4) | | 344.0 (350) |

und das Amin bei 0°C unter Rühren zugetropft bzw. eingeleitet. Sofort fallen Ammonsalze aus, die nach beendeter Reaktion abfiltriert werden. Die Produkte werden durch Vakuumdestillation bzw. Sublimation isoliert. Zur Umsetzung mit ROH, H₂O und HCl werden die H₂C[As(NR₂)₂]₂-Verbindungen in Äther vorgelegt und die acide Komponente unter Rühren zugetropft. bzw. eingeleitet, zuletzt die Produkte durch Vakuumdestillation isoliert.

Die CHN-Analysen wurden auf einem automatischen Gerät Elemental Analyser 240 der Firma Perkin-Elmer bestimmt, die Molekulargewichte osmometrisch mit einem Gerät der Firma Knauer. Berechnete und gefundene Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Dank

Herrn Prof. Dr. J. Grobe danke ich für seine Anregungen und Diskussionen sowie der Unterstützung der Arbeit durch Mittel des Institutes.

Herrn Dr. L. Zimmer danke ich für die Aufnahme der Massenspektren sowie die Hilfe bei ihrer Interpretation. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 F. Kober, Z. Anorg. Allg. Chem., 412 (1975) 202.
- 2 K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem., 377 (1970) 120.
- 3 H.J. Vetter und H. Nöth, Angew. Chem., 74 (1962) 943.
- 4 D. Hass, Z. Anorg. Allg. Chem., 325 (1963) 139.
- 5 D. Hass, Z. Anorg. Allg. Chem., 326 (1963) 192.
- 6 H.J. Vetter, H. Nöth und W. Jahn, Z. Anorg. Allg. Chem., 328 (1964) 144.
- 7 J. Weiss und W. Eisenhuth, Z. Naturforsch. B, 22 (1967) 454.
- 8 J. Weiss und W. Eisenhuth, Z. Anorg. Allg. Chem., 350 (1967) 9.
- 9 F. Popp, Chem. Ber., 82 (1949) 152.
- 10 H. Guthbier und H.G. Plust, Chem. Ber., 88 (1955) 1777.