

PRELIMINARY COMMUNICATION

ELEMENTORGANISCHE AMIN/IMIN-VERBINDUNGEN

VII*. ÜBERFÜHRUNG EINES *N*-SILYLIERTEN AMINOARSINS IN EIN *N*-SILYL-ARSINIMIN

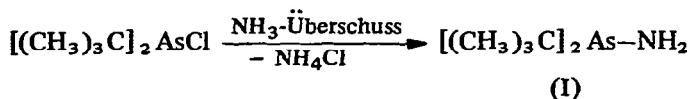
O.J. SCHERER und W. JANSSEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Februar 1969)

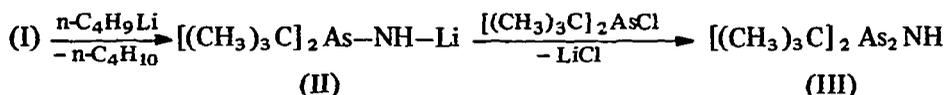
N-Unsubstituierte Aminoarsine^{1,2} sind in der Literatur nur vereinzelt beschrieben. Führt man am Arsenatom den raumerfüllenden (CH₃)₃C-Liganden ein, so kann man - ähnlich wie bei Aminophosphinen^{3,4} - Verbindungen dieses Typs bequem darstellen.

Di-*tert*-butylchlorarsin⁵ und überschüssiges Ammoniak ergeben nach:



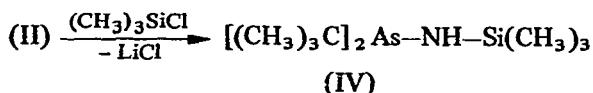
Amino-di-*tert*-butylarsin(I) in einer Ausbeute von 75% d.Th. (I): Sdp. 27–28°/0.02 mm, F.p. -65°.

Erwärmt man (I) je 20 Stdn. auf 100° bzw. 180°, so beobachtet man im ersten Falle eine ca. 30-proz., im zweiten eine ca. 60-proz. Kondensation zum Bis(di-*tert*-butylarsino)amin(III), das auch wie folgt gewonnen werden kann:



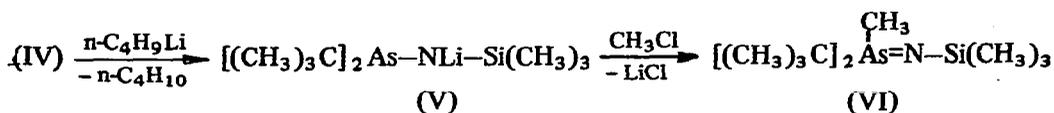
(III): Subl. 96–98°/0.01 mm, F.p. 86–88° (Ausbeute 65% d.Th.)

Während bei der Umsetzung von (II) mit Trimethylchlorosilan zu (IV) die Substitution den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt,



beobachtet man bei der Einwirkung von Methylchlorid auf metalliertes (IV) nur noch eine Addition am Arsen.

*Für VI. Mitteilung siehe Ref.12.



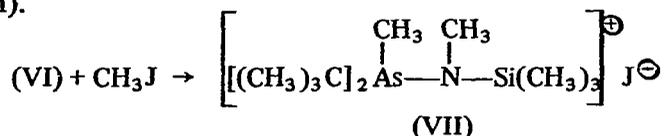
Die Umwandlung des Aminoarsins (V) in das *N*-silylierte Arsinimin (VI) stellt einen einfachen Syntheseweg in die noch wenig untersuchte Verbindungsklasse der Arsinimine⁶⁻¹¹ dar.

(IV): Sdp. 36°/0.02 mm, Fp. -6° (Ausbeute 70% d.Th.)

(VI): Sdp. 59°/0.02 mm, Fp. -1° (Ausbeute 50% d.Th.)

(VI) weist im ¹H-NMR-Spektrum die erwarteten Signale vom berechneten Flächenverhältnis 6:3:1 auf. Im IR-Spektrum ordnen wir versuchsweise die Bande bei 860 cm⁻¹ der As=N-Valenzschwingung zu.

Methyljodid bildet mit (VI) in nahezu quantitativer Ausbeute das Arsoniumsalz (VII).



LITERATUR

- 1 W. Ipatiew, G. Rasuwajew und W. Stromski, *Chem. Ber.*, 62 (1929) 598.
- 2 W.R. Cullen und H.J. Emeléus, *J. Chem. Soc. (London)*, (1959) 372.
- 3 O.J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4184.
- 4 O.J. Scherer und P. Klusmann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 560.
- 5 A. Tzschach und W. Deylig, *Z. anorg. allg. Chem.*, 336 (1965) 36.
- 6 F.G. Mann und E.J. Chaplin, *J. Chem. Soc. (London)*, (1937) 527.
- 7 R. Appel und D. Wagner, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 209.
- 8 A. Senning, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 1755.
- 9 R.M. Washburn und R.A. Baldwin, *U.S. Pat.* 3,189,564; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 9991g.
- 10 H.H. Sisler und C. Stratton, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2003.
- 11 H. Schumann, Privatmitteilung.
- 12 O.J. Scherer und R. Schmitt, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P11.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) P69-P70