

Kinetische Messung der Umaminierung des 2-Dimethylamino-[1.3.2.]dioxarsolans mit Diphenylamin

Von

Oswald Adler und Friedhelm Kober

Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 20. Oktober 1976)

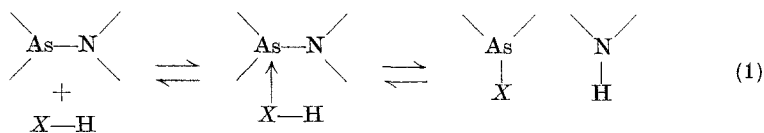
Kinetic Measurement of the Amination of 2-Dimethylamino- [1,3,2]dioxarsolane With Diphenylamine

The reaction rate constant and the order of the reaction of 2-dimethylamino-[1,3,2]dioxarsolane with diphenylamine are determined. The order of the reaction proves the mechanism, which is discussed for the cleavage of the As—N bond by acid molecules.

Einleitung

Die As—N-Bindung in Aminoarsinen ist säurelabil und geht mit Protonsäuren HX eine Spaltung ein, in deren Verlauf der Säurerest X an das Arsen und das Proton an den Aminrest übertragen werden¹.

Für diese Reaktion wird in zahlreichen Arbeiten der in Gl. (1) beschriebene Mechanismus formuliert².

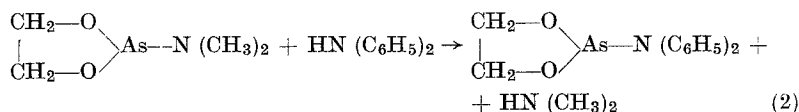


Bei schwachen Säuren, wie Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Oximen, greift ein Elektronenpaar des Restes X nucleophil an den leeren, aber zur Bindung geeigneten d-Orbitalen am Arsen an. Die dadurch bedingte Acidifizierung der Säure HX führt zur Protonierung des Aminstickstoffs und Bildung der Produkte $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{As} - \text{X} \\ \diagdown \end{array}$ und $\text{H} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array}$.

Bei starken Säuren, z. B. den Halogenwasserstoffen, dürfte die Protonierung des Aminstickstoffs der erste Reaktionsschritt sein, so daß Protonierung und nucleophiler Angriff in keinem Fall synchron erfolgen.

Jedoch muß die Reaktion — wenn der bis jetzt nur durch Reaktivität und Produktverteilung bestätigte Mechanismus von Gl. (1) richtig ist — zweiter Ordnung sein. Allerdings wurde noch nicht über kinetische Messungen der Säurespaltung von Aminoarsinen berichtet, obwohl diese Stoffklasse schon recht lange bekannt ist, und gerade die Säurespaltung als präparative Methode oft eingesetzt wird¹. Die Ursachen dürften darin liegen, daß die meisten dieser Reaktionen sehr schnell verlaufen und die Konzentrationsmessungen schwierig sind.

Mit der Umsetzung



haben wir ein System gefunden, dessen Geschwindigkeitskonstante in einem leicht meßbaren Bereich liegt und bei dem die Konzentrationen der Komponenten spektroskopisch sehr genau bestimmbar sind.

Über die Messung der Geschwindigkeitskonstante und die Bestimmung der Reaktionsordnung, somit die erste kinetische Untersuchung an Aminoarsinen, berichten wir im vorliegenden Artikel.

Ergebnisse

Untersucht wurde die Umaminierung des 2-Dimethylamino-[1.3.2]dioxarsolans mit Diphenylamin, die nach Gl. (2) zum 2-Diphenylamino-[1.3.2]dioxarsolan und Dimethylamin führt.

Die Integration der ¹H-NMR-Protonensignale der Gruppen N(CH₃)₂ und OCH₂ ermöglicht die Bestimmung der Konzentration der Komponenten bzw. ihres Umsatzes im Verlauf der Reaktion. Diphenylamin wurde eingesetzt, weil seine NMR-Signale in einem ganz anderen Bereich liegen als die zur Konzentrationsbestimmung auszuwertenden Signale der N(CH₃)₂- und OCH₂-Gruppe. Außerdem wird durch die geringe Reaktivität des Diphenylamins die Reaktionsgeschwindigkeit in einen bequem meßbaren Bereich abgesenkt.

Die Messungen wurden durchgeführt bei den drei Anfangskonzentrationen $X_0(1) = 0,374 \text{ Mol/l}$, $X_0(2) = 0,820 \text{ Mol/l}$ und $X_0(3) = 1,726 \text{ Mol/l}$ und den Temperaturen $T_1 = 86^\circ\text{C}$, $T_2 = 88^\circ\text{C}$ und $T_3 = 101^\circ\text{C}$. Die gemessenen bzw. berechneten Werte $u/X_0(1-u)$ zu den jeweiligen Zeiten t sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Der lineare Zusammenhang zwischen $u/X_0(1-u)$ ($u = \text{Umsatz}$) und t bestätigt, daß die Reaktion zweiter Ordnung ist. Aus den Geraden werden die Geschwindigkeitskonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Für die Temperaturen T_1 , T_2 und

Tabelle 1. Zusammenfassung der Meßwerte

$X_0 = 0,374 \text{ Mol/l}$		$X_0 = 0,820 \text{ Mol/l}$		$X_0 = 1,726 \text{ Mol/l}$	
$t, \text{ h}$	$\frac{u}{X_0(1-u)}$	$t, \text{ h}$	$\frac{u}{X_0(1-u)}$	$t, \text{ h}$	$\frac{u}{X_0(1-u)}$
0	0	0	0	0	0
2,75	0,066	4,00	0,11	2,00	0,038
7,25	0,144	8,00	0,181	6,50	0,050
23,00	0,442	24,00	0,205	22,25	0,138
31,25	0,516	32,00	0,340	47,50	0,167
48,25	0,719	48,50	0,560	54,50	0,237
55,25	0,807	56,25	0,695	72,50	0,340
78,25	1,195	71,50	0,890	95,00	0,558
95,75	1,515	81,50	0,940	115,00	0,475
119,75	1,935	96,00	1,117		
143,25	2,320	107,00	1,162		
167,25	2,830	121,00	1,263		
192,75	3,140	128,00	1,332		
215,25	3,540	160,00	1,550		
		192,00	2,016		
		217,00	2,400		
		241,25	2,595		
		266,25	3,130		
		288,00	3,327		
		312,50	3,412		
		336,50	3,883		
		361,50	4,275		
		384,50	4,260		
		411,00	4,529		
		433,00	4,801		
		457,00	4,878		

Tabelle 2. Steigung der Tangenten und $\log x$ -Werte

Tangente	T_a	T_b	T_c	T_d
v	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
$\log v$	— 2,4267	— 2,6709	— 2,8868	— 3,3979
$\log x$	— 0,2218	— 0,3565	0,4685	0,7218

T_3 ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = 0,01635 \text{ l/Mol} \cdot \text{h}$, $k_2 = 0,01099 \text{ l/Mol} \cdot \text{h}$, $k_3 = 0,00416 \text{ l/Mol} \cdot \text{h}$.

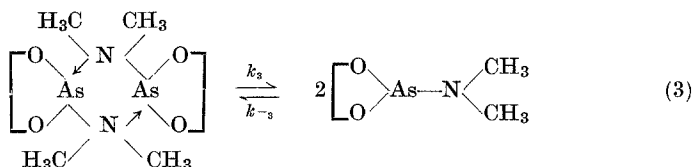
Diese Messungen werden durch die Bestimmung der Reaktionsordnung nach der differentiellen Methode bestätigt.

In Tab. 2 sind die Tangenten T sowie die zugehörigen Konzentrationen x bzw. $\log x$ zusammengefaßt. Die graphische Darstellung der

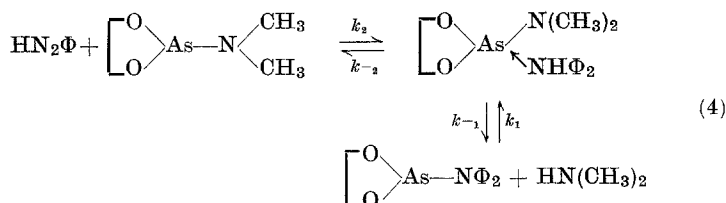
Wertepaare v/x (v = Reaktionsgeschwindigkeit) im $\log x$ vs. $\log v$ -Diagramm zeigt eine Gerade, deren Steigung $n = 1,94$ die Reaktionsordnung darstellt. Auch der bei $\log x = 0$ extrapolatorisch bestimmbare Wert $k_2 = 0,01$ stimmt mit dem aus dem Umsatz vs. Zeit-Diagramm berechneten Wert gut überein.

Nach der *Arrheniusschen* Methode errechnet sich für die Reaktion eine scheinbare Aktivierungsenergie von -22 kcal/Mol.

Die Ergebnisse lassen folgende Interpretation zu: Die Aminoarsolane $(\text{CH}_2)_2\text{X}_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($X = \text{O}, \text{S}$) bilden nach $^1\text{H-NMR}$ - und *CI*-massenspektrometrischen Untersuchungen die in Gl. (3) formulierten Dimeren³. Wegen der leichten Austauschbarkeit der an das Arsen gebundenen Amingruppen⁴ stellt sich in schneller Reaktion ein Gleichgewicht zwischen den Dimeren und Monomeren ein, das nach Molmassebestimmungen bei Reaktionstemperatur stark auf die Seite der Monomeren verschoben ist.



Das Monomere reagiert mit Diphenylamin nach Mechanismus (1) zum $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das in die Produkte $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{As}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ zerfällt:



Die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante setzt sich also zusammen aus der Konstanten der Umaminierung des Monomeren und der Bildung des Adduktes aus Arsolan und Diphenylamin.

Experimenteller Teil

Das Aminoarsolan $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurde durch Umsetzung des Chlorids $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{As}-\text{Cl}$ mit Dimethylamin in Äther dargestellt⁵. Das Aminoarsolan und Diphenylamin werden bei Raumtemp., wo noch keine Umsetzung stattfindet, in Benzol eingewogen, dem Reaktionskolben ein Rückflußkühler aufgesetzt, der über ein T-Stück mit N_2 begast wird, und die Lösung in ein Wärmebad getaucht. Zur Bestimmung des Umsatzes

werden in bestimmten Zeitintervallen mit einer Spritze Proben entnommen und diese in NMR-Röhrchen schnell auf Raumtemp. abgekühlt. Nach Aufnahme des NMR-Spektrums wird der Anteil der Komponenten durch Integration der Signale bestimmt. Durch Blindversuche wurde bestätigt, daß die Genauigkeit dieser Methode völlig ausreichend ist.

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 *F. Kober*, *Chemiker-Ztg.* **100**, 313 (1976), dort weitere Zitate.
- ² *J. Singh* und *A. B. Burg*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 718 (1966); *K. Sommer*, *W. Lauer* und *M. Becke-Goehring*, *Z. anorg. allg. Chem.* **379**, 48 (1970); *L. S. Sagan*, *R. A. Zingaro* und *K. J. Irgolic*, *J. Organomet. Chem.* **39**, 301 (1972); *F. Kober*, *J. Fluorine Chem.* **2**, 247 (1972/73); *Z. anorg. allg. Chem.* **401**, 243 (1973); **400**, 285 (1973); **397**, 97 (1973); *H. J. Vetter*, *H. Nöth* und *U. Hayduk*, *Z. anorg. allg. Chem.* **331**, 35 (1964); *I. G. Morse* und *W. Küren*, *Inorg. Chem.* **12**, 2119 (1973); *J. Kaufmann* und *F. Kober*, *J. Organometal. Chem.* **82**, 333 (1974); **81**, 59 (1974); **71**, 49 (1974); *O. Adler* und *F. Kober*, *J. Fluorine Chem.* **5**, 231 (1975); *Z. Naturforsch.* **31 b**, 304 (1976); *J. Organometal. Chem.* **72**, 351 (1974); *H. J. Vetter* und *H. Nöth*, *Z. anorg. allg. Chem.* **330**, 233 (1964); *R. J. Singer*, *M. Eisenhut* und *R. Schmutzler*, *J. Fluorine Chem.* **1**, 193 (1971/72); *F. Kober* und *W. J. Rühl*, *Z. anorg. allg. Chem.* **403**, 56 (1974); **406**, 52 (1974).
- ³ *F. Kober*, *Z. Chem.* **16**, 159 (1976); *J. Kaufmann*, *F. Kober* und *L. Zimmer*, *l. c.* **16**, 279 (1976); *F. Kober*, *W. J. Rühl* und *L. Zimmer*, *l. c.* **16**, 232 (1976).
- ⁴ *O. Adler* und *F. Kober*, *Chem.-Ztg.* **100**, 235 (1976); *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
- ⁵ *K. Sommer* und *M. Becke-Goehring*, *Z. anorg. allg. Chem.* **355**, 192 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr.-Ing. O. Adler
E. Zintl-Institut
Technische Hochschule Darmstadt
Hochschulstraße 4
D-6100 Darmstadt
Bundesrepublik Deutschland