

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ORGANOARSENVERBINDUNGEN: 39 SUBSTITUIERTE BENZYLPHOSPHINE UND -ARSINE ALS LEICHT ZUGÄNLICHE BIDENTATE LIGANDEN

K. Kellner^a; S. Rothe^a; E. M. Steyer^a; A. Tzschach^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg, DDR

To cite this Article Kellner, K. , Rothe, S. , Steyer, E. M. and Tzschach, A.(1980) 'ORGANOARSENVERBINDUNGEN: 39 SUBSTITUIERTE BENZYLPHOSPHINE UND -ARSINE ALS LEICHT ZUGÄNLICHE BIDENTATE LIGANDEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 8: 3, 269 – 273

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078201

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078201>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ORGANOARSENVERBINDUNGEN: 39[†] SUBSTITUIERTE BENZYLPHOSPHINE UND -ARSINE ALS LEICHT ZUGÄNLICHE BIDENTATE LIGANDEN

K. KELLNER, S. ROTHE, E.-M. STEYER und A. TZSCHACH

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
402 Halle/Saale, Weinbergweg 16, DDR

(Received October 9, 1979)

2-Hydroxybenzylamine bzw. 2- und 4-Aminobenzylamine reagieren mit Diphenylphosphin bei höheren Temperaturen zu hydroxy- bzw. aminosubstituierten Benzylphosphinen. Im Falle der Alkoxy- bzw. Dialkylaminobenzylamine versagt diese Reaktion. Nach Überführung der Benzylamine in ihre quarternären Ammoniumsalze und nachfolgende Umsetzung mit Natriumdiphenylphosphid werden die entsprechenden Alkoxy- bzw. Dialkylaminobenzylphosphine erhalten. In analoger Weise sind auch 2-Alkylmercaptobenzylphosphine zugänglich.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wird ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus bzw. ein Substitutions-mechanismus diskutiert.

Nach beiden Reaktionswegen sind auch die Stickstoff- bzw. Sauerstoff-substituierten Benzylarsine erhältlich.

3-Dimethylaminomethylindol reagiert mit sekundären Phosphinen und Arsenen entsprechend dem vorgegebenen Mechanismus zu 3-Indolylmethylphosphinen und -arsinen.

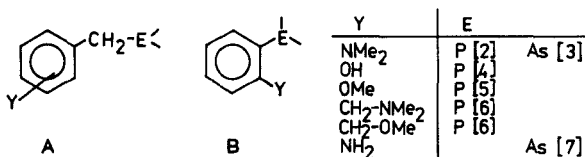
2-Hydroxybenzylamines or 2- and 4-aminobenzylamines react with diphenylphosphine at higher temperature to give hydroxy-substituted and amino-substituted benzylphosphines, respectively. This reaction fails in the case of alkoxy or dialkylaminobenzyl amines. The corresponding benzylphosphines have been obtained after conversion of the benzylamines into the quaternary ammonium salts and subsequent addition of sodium phosphide. 2-Alkylmercaptobenzylphosphines have been synthesized in a similar manner.

An elimination-addition-mechanism or a substitution-mechanism have been proposed due to the different reaction conditions required. The nitrogen- or oxygen-substituted benzylarsines have been prepared by both reaction paths.

3-Dimethylaminomethyl indole reacts with secondary phosphines or arsines in accordance with the proposed mechanism to give indolylmethyl phosphines and arsines, respectively.

Ausgehend von unseren Untersuchungen zur Synthese von α -Aminomethylphosphinen und -arsinen¹ sollen einfache Methoden zur Darstellung von Benzylphosphinen und -arsinen (A) vornehmlich mit Sauerstoff bzw. Stickstoff in 2- und 4-Position mitgeteilt werden.

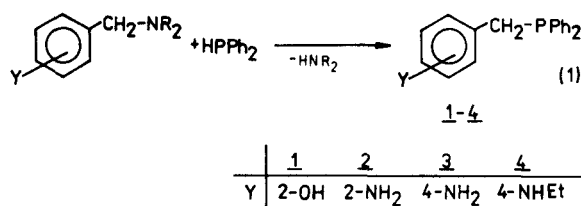
Es sind verschiedene Synthesemethoden für potentielle bidentate *o*-substituierte Ligandensysteme mit unterschiedlichen Donoratomen (B) beschrieben.



Über den Zugang zu *o*-substituierten Benzylphosphinen ist bisher wenig bekannt.⁸

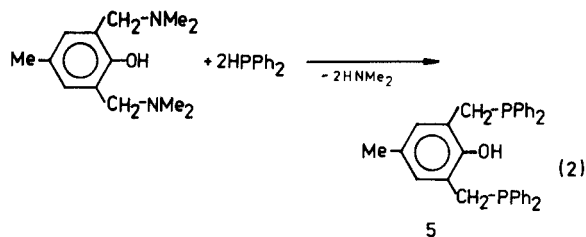
[†]38. Mitt. s. Ref. [11].

Wir fanden, daß bei Erhitzen äquivalenter Mengen 2-Hydroxy-bzw. 2- oder 4-Aminobenzyl-dialkylaminen mit Diphenylphosphin nach Gl.(1) unter Freisetzen von sekundärem Amin in guten Ausbeuten die entsprechend substituierten Benzylphosphine 1-4 gebildet werden (Methode A). Dabei sind gegenüber der Umsetzung von Hydroxymethylaminen bzw. N,N-Acetalen mit Diphenylphosphin wesentlich höhere Temperaturen erforderlich.

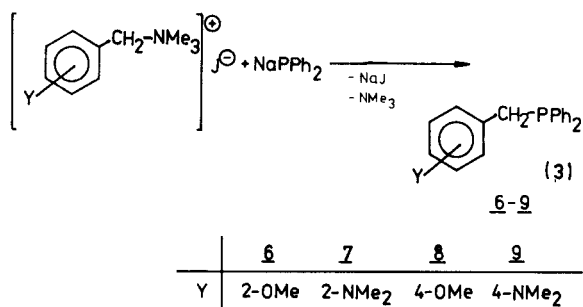


Erhitzt man entsprechend dieser Methode 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)-4-methyl-phenol mit 2

Äquivalenten Diphenylphosphin, so resultiert in guter Ausbeute 2,6-Bis(diphenylphosphinomethyl)-4-methyl-phenol (Gl.2).



Durch vollständige Alkylierung des Sauerstoffs bzw. Stickstoffs wird bei Erwärmung der Komponenten eine geringe Aminbildung beobachtet, aus den Reaktionsmischungen lassen sich jedoch keine definierten Produkte isolieren. In diesen Fällen gelingt die Darstellung der Benzylphosphine nach Überführung der Aminogruppe in das quartäre Ammoniumsalz und dessen Umsetzung mit Natriumdiphenylphosphid entsprechend Gl.(3) (Methode B).



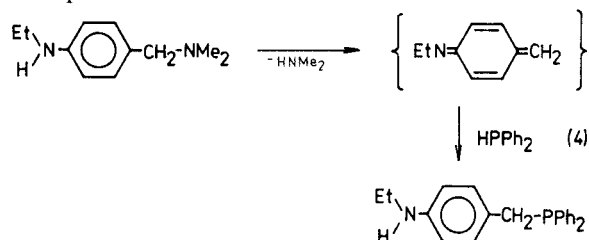
In analoger Weise sind auch Mercaptobenzylphosphine leicht zugänglich, wie die Synthese von **10** und **11** aus 2-Methyl-mercaptobenzyl-trimethylammoniumjodid und Natriumdiphenylphosphid lehrt.



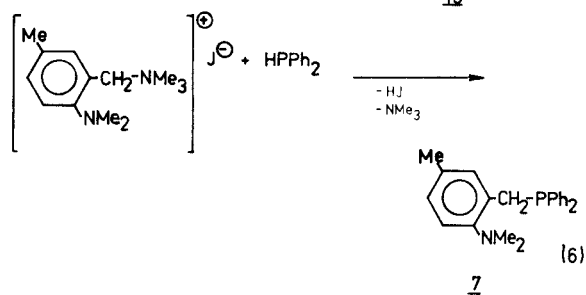
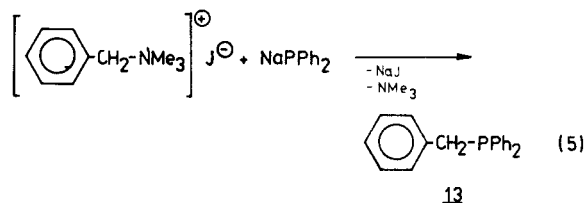
Offensichtlich laufen die Umsetzungen nach Methode A und B nach unterschiedlichen Mechanismen ab. In beiden Fällen ist eine Resonanzstabilisierung des nach der Aminablösung resultierenden Carbeniums möglich, welche durch die Substituenten unterstützt wird. Das Carbeniumion kann sich im Falle eines labilen Wasserstoffatoms an der Hydroxylgruppe zu einem chinoiden System stabilisieren,⁹ das mit Phosphin im Sinne einer Michael-Addition reagiert.

Analog sollte die Reaktion mit den in Kondensationsreaktionen bisher wenig untersuchten 2- und 4-Aminobenzylverbindungen ablaufen (Gl.4), wobei ein Wasserstoffatom an der Aminogruppe für den Reaktionsverlauf ausreichend ist. (4).

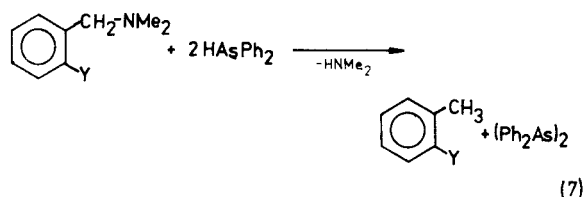
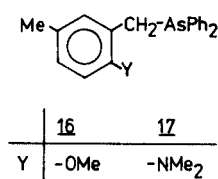
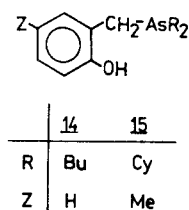
Entsprechend der geringeren Acidität der Amino- gegenüber der Hydroxylgruppe sind für die Umsetzungen der Aminobenzylamine höhere Temperaturen erforderlich.



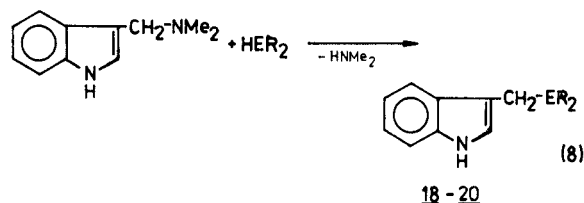
Im Falle vollständiger Alkylierung des Sauerstoffs bzw. Stickstoffs versagt diese Eliminierungs-Additions-Reaktion. Quartäre Ammoniumsalze der Mannichbasen reagieren allgemein nach einem Substitutions-Mechanismus.⁹ Die einfache Synthese von Benzyl-diphenylphosphin (**13**) aus Benzyl-trimethylammoniumjodid und Natriumdiphenylphosphid nach Gl. 5 demonstriert, daß für dessen Ablauf die Stabilisierung der Carbeniumstufe durch zusätzliche Substituenten nicht erforderlich ist. Die Trimethylaminogruppe stellt in diesen Verbindungen eine derart gute Abgangsgruppe dar, daß ihre Substitution schon durch Diphenylphosphin bewirkt werden kann. So läßt sich **7** aus 2-Dimethylamino-4-methyl-benzyl-trimethylammoniumjodid durch längeres Erhitzen mit Diphenylphosphin in wässrig-alkoholischer Lösung in guten Ausbeuten erhalten. (Gl. 6).



Beide Syntheseverarianten ermöglichen den Zugang zu substituierten Benzylarsinen, wie die Darstellung von 2-Hydroxybenzyl-dibutyl- und 2-Hydroxy-5-methylbenzyl-dicyclohexylarsin (**14**, **15**) nach Methode A sowie von 2-Methoxy-5-methylbenzyl- und 2-Dimethyl-amino-5-methylbenzyl-diphenylarsin (**16**, **17**) nach Methode B beweist. Bei Umsetzungen von Diphenylarsin mit 2-Hydroxy- bzw. 2-Amino-benzylalkylaminen nach Methode A wird ausschließlich Wasserstoffübertragung unter Bildung von Tetraphenylbiarsin und Kresol bzw. Toluidin beobachtet (Gl. 7).



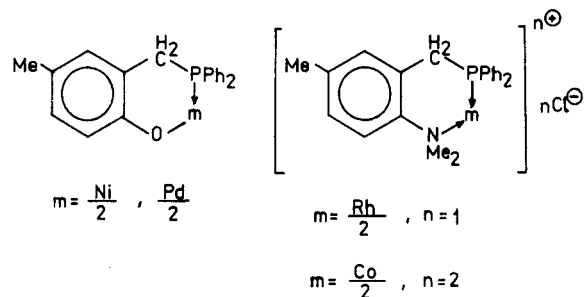
Analog den 2-Aminobenzylaminen besitzt 3-Dimethylamino-methylindol (Gramin) in vinyl- oder β -Stellung zum Aminstickstoff ein bewegliches Wasserstoffatom und ist in der Lage, mit nucleophilen Partnern Kondensationsreaktionen einzugehen.¹⁰ Auf Grund der hohen Reaktivität von Diphenylphosphin gegenüber Aminobenzylaminen war auch eine Umsetzung mit dem reaktiveren Gramin zu erwarten. Wir fanden, daß beim Erhitzen von Gramin mit äquivalenten Mengen Diphenylphosphin bzw. Diphenylarsin auf ca. 150°C nach Methode A die indolsubstituierten Verbindungen **18** und **19** resultieren (Gl. 8). Dabei treten im Falle der Umsetzung mit Diphenylarsin Tetraphenylbiarsin und 3-Methylindol als Nebenprodukte aus einer Wasserstoffübertragungsreaktion auf. Mit dem stärker nucleophilen Dicyclohexylarsin verläuft dagegen die Reaktion stark exotherm und wird vorteilhaft zur Vermeidung von Nebenprodukten in Lösung durchgeführt.



	18	19	20
E	P	As	As
R	Ph	Ph	Cy

Die Verbindungen **1–20** zeigen die für tert. Phosphine und Arsine typischen Reaktionen. Sie lassen sich in die Oxide und Sulfide überführen und reagieren mit Alkylhalogeniden zu Phosphonium- bzw. Arsoniumsalzen. Mit äquivalenten Mengen HCL bilden sich die Aminhydrochloride bzw. im Falle der Sauerstoffverbindungen die Phosphinhydrochloride.

Die synthetisierten Benzylphosphine und -arsine stellen bidentate Liganden mit unterschiedlichen Donoratomen dar. Sie bilden mit Übergangsmetallen Chelatkomplexe, wie die Synthese der folgenden Verbindungen zeigt:



Über das Komplexbildungsverhalten der Verbindungen wird getrennt berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

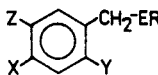
Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte in Benzen mit einem Varian HA 100, TMS als interner Standard. Die IR-Spektren wurden in Nujol aufgenommen.

Darstellung der substituierten Benzylphosphine und -arsine:

Methode A

Hydroxy- bzw. Aminobenzylalkylamine und äquivalente Mengen sek. Phosphine bzw. Arsine werden bei einer Badtemperatur von 140–150°C bzw. 200–210° ca. 1–2 Stunden erhitzt. Während dieser Zeit destilliert das freigesetzte sek. Amin ab. Der Reaktionsansatz wird anschließend i. Vak. destilliert. (Einzeldaten s. Tabelle I).

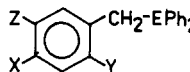
TABELLE I

Einzeldaten der Verbindungen  (Methode A)

Verb.	X	Y	Z	E	R	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	¹ H-NMR CH ₂ -P	(δ) X Y Z
1	H	OH	H	P	Ph	53	203–209/0.7	3.35	
2	H	NH ₂	H	P	Ph	58	192–195/0.01	3.20	
3	NH ₂	H	H	P	Ph	53	200–210/0.1	3.20	
4	NHEt	H	H	P	Ph	76	220–225/0.01	3.25	2.76(q) 0.76(tr)
5 ^a	H	OH	Me	P	Ph	85	—	3.33	1.82
12	H	OH	Me	P	Ph	89	220–225/0.6	—	
14	H	OH	H	As	Bu	80	170–173/2	—	
15	H	OH	Me	As	Cy	71	195–200/1	—	

^a Genaue Struktur Gleichung 2.

TABELLE II

Einzeldaten der Verbindungen  (Methode B)

Verb.	X	Y	Z	E	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr) Fp	¹ H-NMR CH ₂ -P	(δ) X Y Z
6	H	OMe	H	P	30	195–200/0.1	3.43	3.24
7	H	NMe ₂	Me	P	50	185–192/0.01	3.56	2.44; 2.0
8	OMe	H	H	P	41	112–114 (EtOH)	3.19	3.26
9	NMe ₂	H	H	P	57	104–106 (EtOH)	3.50	2.45
10	H	SMe	H	P	45	62–65 (EtOH)	3.57	2.0
11	Me	SMe	H	P	39	Öl. Zers. bei Dest.		
13	H	H	H	P	78 ^a	161–163 (EtOH)		
16	H	OMe	H	As	31	178–182/0.01		
17	H	NMe ₂	H	As	68 ^b	194–196		

^a Nach Isolierung als Phosphinsulfid.

^b Isolierung als Hydrochlorid.

Methode B

Die substituierten Benzyl-trialkylammoniumjodide werden in THF suspendiert und unter Rühren die äquivalenten Meugen Natriumdiphenylphosphid bzw. -arsid bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nach Entfärbung der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, mit Ether oder Benzol der Rückstand aufgenommen und vom NaI abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt aus Ethanol kristallisiert oder i. Vak. destilliert. (Einzeldaten s. Tabelle II).

Darstellung der Indolderivate

3-Diphenylphosphinomethyl-indol (18) 4.5 g (0.026 Mol) Gramin und 5.0 g (0.027 Mol) Diphenylphosphin werden bei einer Badtemperatur von 150°C 1.5 Stunden erhitzt. Danach wird der Reaktionsansatz in Benzol gelöst, mit verd. Essigsäure, Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Ethanol kristallisiert. Ausbeute: 5.8 g (82% d. Th.) Fp: 89–92°C ν_{NH} –3416 cm^{–1}.

3-Diphenylarsinomethylindol (19) 4.5 g (0.026 Mol) Gramin und 6.2 g (0.027 Mol) Diphenylarsin werden analog **18** umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt eine Mischung aus Tetraphenylbiarsin und **19**, aus dem letzteres mit Ether extrahiert wird. Ausbeute: 3.1 g (33% d. Th.) Fp: 57–58°C ν_{NH} –3425 cm^{–1}.

3-Dicyclohexylarsinomethylindol (20) 6.1 g (0.035 Mol) Gramin und 8.3 g (0.035 Mol) Dicyclohexylarsin werden in 50 ml Toluol 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie **18**. Ausbeute: 10.3 g (83% d. Th.) Öl ν_{NH} –3428 cm^{–1}.

LITERATUR

1. K. Kellner, B. Seidel, und A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.*, **149**, 167 (1978).
2. H.-P. Fritz, J. R. Gordon, K. E. Schwarzahns, und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, (London) 5210 (1965).
3. E. G. Mann und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (London) 3950 (1957).

4. T. B. Rauchfuß, *Inorg. Chem.*, **16**, 2966 (1977).
5. Ch. E. Jones, B. L. Shaw, und B. L. Turtle, *J. Chem. Soc., Dalton* 992 (1974).
6. T. B. Rauchfuß, F. T. Patino, und D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **14**, 652 (1975).
7. B. Chiswell und K. A. Verrall, *J. prakt. Chem.*, **312**, 751 (1970).
8. D. Empsall, P. N. Heys, und B. L. Shaw, *Trans. Met. Chem.*, **3**, 165 (1978).
9. H. Hellmann und G. Opitz, *α -Aminoalkylierungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1960, M. Tramontini, *Synthesis* 741 (1973).
10. J. D. Albright und H. R. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2239 (1959).
11. J. Heinicke, A. Tzschach, und G. Raap, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.