

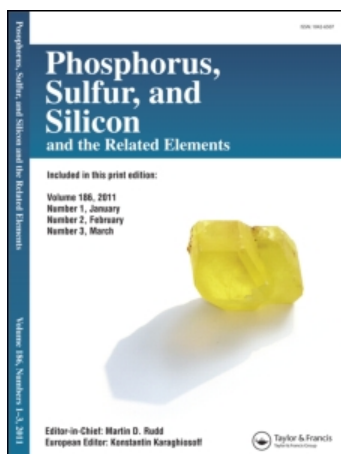
This article was downloaded by:

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>

TRIARYL-ARSINE, -STIBENE UND -BISMUTHINE MIT -OR, -NR₂-UND -CHR-NMe₂-GRUPPEN IN ORTHO-STELLUNG

G. Simons^a; L. Horner^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Simons, G. and Horner, L.(1983) 'TRIARYL-ARSINE, -STIBENE UND -BISMUTHINE MIT -OR, -NR₂-UND -CHR-NMe₂-GRUPPEN IN ORTHO-STELLUNG', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 2, 253 — 260

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075949

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075949>

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.

TRIARYL-ARSINE, -STIBENE UND -BISMUTHINE MIT -OR, -NR₂- UND -CHR-NMe₂-GRUPPEN IN ORTHO-STELLUNG

L. HORNER* und G. SIMONS

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg
18-20, D-6500 Mainz*

(Received September 27, 1982)

Ortho-lithiated alkyl-arylethers, *N,N*-dialkylarylamines and substituted *N,N*-dimethylbenzylamines prepared according reaction (1) are reacted with the halides of arsine, antimony and bismuth forming the expected triarylsines, triarylstibines and triarylbismuthines.

By double lithiation the bis-arsine **37** is obtained.

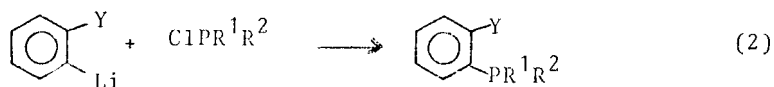
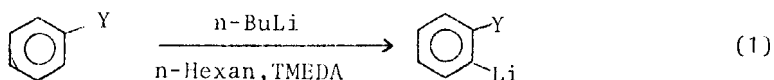
Nach (1) hergestellte ortho-lithiierte Alkyl-arylether, *N,N*-Dialkylarylamine und substituierte *N,N*-Dimethylbenzylamine werden nach (3) mit Arsen-, -Antimon- und Wismuthchloriden in die entsprechenden Triarylsine, Triarylstibine und Triarylbismuthine überführt.

Nach Zweifachlithiierung ist das Bis-arsin **37** zugänglich.

In zwei vorausgehenden Veröffentlichungen haben wir über die Herstellung von tertiären Phosphinen mit ortho-Alkoxyphenyl-¹ ortho-Dialkylaminophenyl- und ortho-*N,N*-Dimethylbenzylaminogruppen² berichtet.

Schlüsselreaktion war die Einführung von Lithium in die ortho-Position nach (1) von Alkylarylethern, Dialkylarylaminen und *N,N*-dialkylierten Benzylaminen mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) häufig unter Mitwirkung von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in Hexan als Reaktionsmedium. Die so gewonnenen Aryllithium-Verbindungen lieferten nach (2) mit PCl₃, R¹PCl₂ und R¹R²PCl in bekannter Weise tertiäre Phosphine.

Die zahlreich hergestellten, auch optisch aktiven tertiären Phosphine wurden als Co-Katalysatoren untersucht z.B. bei der Homogenhydrierung von (prochiralen) Olefinen mit Rhodium-Phosphin-Komplexen. Über diese Erfahrungen wird später an anderer Stelle berichtet.



Y = -OR, -NR₂, -^{*}CHRNMe₂

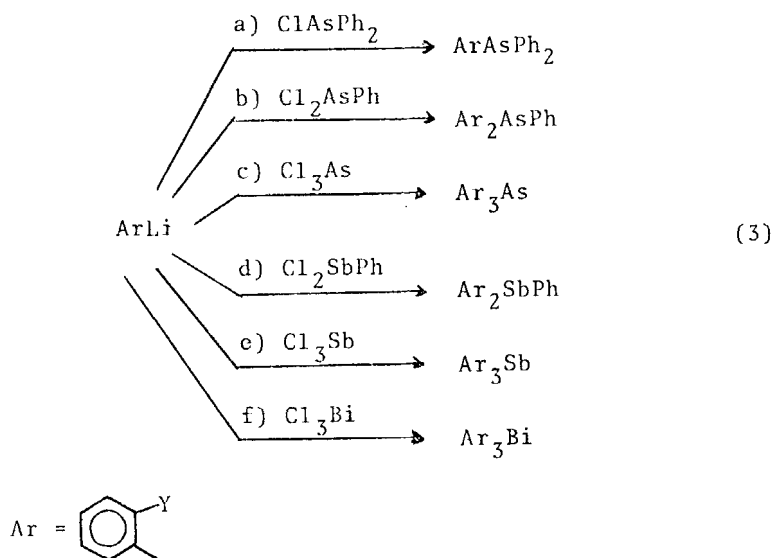
R¹ = R² = Aryl

R¹ = NR₂; R² = Alkyl, Aryl

R¹ = Alkyl, R² = Aryl; R = Alkyl

* Herrn Dr. Gerhard Bier, Dynamit Nobel AG, in freundschaftlicher Verbundenheit zum 65. Geburtstag gewidmet.

Wie bekannt, reagieren die zu PCl_3 , $\text{R}^1\text{R}^2\text{PCl}$ analogen Arsine, Stibine und Wismutverbindungen (soweit präparativ zugänglich) gleichartig. Die Reaktion (2) wurde daher in der Weise variiert, daß die ortho-lithiierten Verbindungen mit den in (3) aufgeführten Halogenverbindungen des Arsen, Antimons und Wismuts umgesetzt wurden.



Über die nach (3) hergestellten Verbindungen orientiert Tabelle 1.

Wie bereits berichtet, wurden ausgehend von Hydrochinondialkylethern auch Zweifachlithiierungen beobachtet, die erwartungsgemäß z.B. mit Ph_2PCl in die entsprechenden bis-tertiären Diphosphine überführt werden konnten.

Ph_2AsCl reagiert völlig analog nach (4) zum mono-tertiären Arsin **12** und dem bis-tertiären Diarsin **37**.

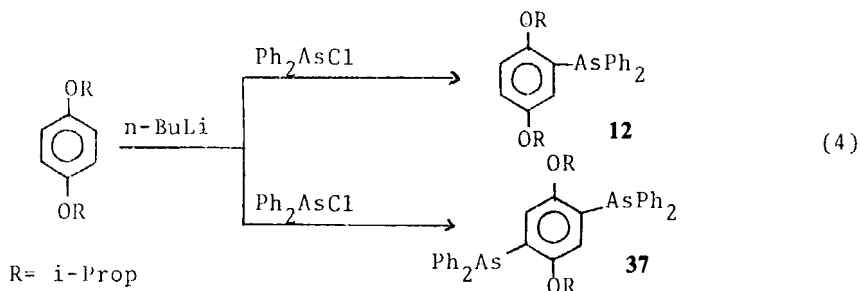
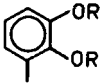
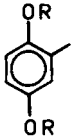
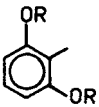
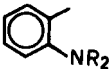
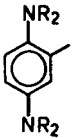
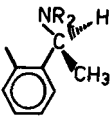


TABELLE 1

Zusammenstellung der nach (3) hergestellten tertiären Arsine, Stibine und Wismutinen

Ar/R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	
	1 5	2 6	3 7	4 8	= a = b
	9 13	10 14	11 15 31	12 16	= a = b = d
	17 21 25 32 35	18 22 33 36	19 23 26 34	20 24	= a = b = c = e = f
	27	28			= a
	29				= a
	30				= a

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Vorschriften zur Einführung von Lithium in die ortho-Position nach (1) von Alkylarylethern¹ und tertiären Dialkylarylaminen bzw. Dialkylbenzylaminen² können aus den beiden oben genannten Veröffentlichungen entnommen werden. Auch die Vorschriften zur Analogumsetzung nach (3) mit Chlorarsinen [Reaktion (a), (b) und (c)], mit Chlorstibinen [Reaktion (d) und (e)] und mit BiCl₃ [Reaktion (f)] wurden bereits veröffentlicht.^{1,2}

Synthese der Ausgangsverbindungen: Triphenylarsin,³ Triphenylstibin,⁴ Diphenylchlorarsin,⁵ Phenyl-dichlorarsin⁶ und Phenyl-dichlorstibin.⁷ (Vgl. auch^{1,2}).

Die experimentellen Daten zur Herstellung der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen können der Tabelle 2 entnommen werden.

(-)-[2-((S)-1-Dimethylamino-ethyl)-phenyl]-diphenylarsin **30**. 6 g (40 mmol) (-)(S)-N,N-Dimethyl-1-phenyl-ethylamin werden nach der Lithiierung mit 9 ml (40 mmol) Diphenylchlorarsin unter Standardbedingungen umgesetzt.

Ausb. 6.4 g (42%) Sdp._{0.08} 190°C, Schmp. 51°C. C₂₂H₂₄AsN (377.3); Ber. C, 70.02; H, 6.41; N, 3.71. Gef. C, 69.97; H, 6.55; N, 3.67. [α]_D = -37.28° (c = 3.1; Benzol).

Die NMR-Daten der Verbindungen **1–24** können Tabelle 3 entnommen werden.

2,5-Di-isopropoxy-1,4-bis-(diphenylarsino)-benzol 37. 12.63 g (0.065 mol) Hydrochino-di-isopropylether werden mit 50 ml (0.065 mol) n-Butyl-lithium umgesetzt und nach 24 h 17 g (0.065 mol) Diphenylchlorarsin eingespritzt. Zur Entfernung von (2,5-Di-isopropoxyphenyl)-diphenylarsin wird das "Bisarsin" zuerst mit Ethanol behandelt und anschließend aus Methanol umkristallisiert.

TABELLE 2

Angaben über Ausbeuten, Schmelz- bzw. Siedepunkte und die analytische Zusammensetzung der in Tabelle 1 zusammengestellten Verbindungen 1-29 und 31-36

Lfd. Nr.	Schmp. (°C)	Temp. (°C) Kugelrohr	Ausb. (%)	Ber. C	Ber. H	N	C	H	Gef. N	Mol. Gew.
1	104	—	63	65.58	5.23		65.67	5.16		C ₂₀ H ₁₉ AsO ₂ 366.3
2	70	—	71	67.01	5.88		67.31	5.66		C ₂₂ H ₂₃ AsO ₂ 392.3
3	34	—	43	68.24	6.44		68.54	6.57		C ₂₄ H ₂₇ AsO ₂ 422.4
4	53	—	60	68.24	6.44		68.18	6.34		C ₂₄ H ₂₇ AsO ₂ 422.4
5	141	—	39	61.99	5.44		61.85	5.31		C ₂₂ H ₂₃ AsO ₄ 426.3
6	53	—	55	64.73	6.48		64.67	6.40		C ₂₆ H ₃₁ AsO ₄ 482.4
7	—	220	67	66.91	7.30		66.89	7.33		C ₃₀ H ₃₉ AsO ₄ 538.6
8	—	210	55	66.91	7.30		66.67	6.74		C ₃₀ H ₃₉ AsO ₄ 538.6
9	100	—	63	65.58	5.23		65.45	5.24		C ₂₀ H ₁₉ AsO ₂ 366.3
10	59	—	51	67.01	5.88		66.87	5.77		C ₂₂ H ₂₃ AsO ₂ 392.4
11	56	—	70	68.24	6.44		68.34	6.44		C ₂₄ H ₂₇ AsO ₂ 422.4
12	44	—	49	68.24	6.44		68.42	6.45		C ₂₄ H ₂₇ AsO ₂ 422.4
13	113	—	65	61.99	5.44		62.34	5.62		C ₂₂ H ₂₃ AsO ₄ 426.3
14	57	—	68	64.73	6.48		64.87	6.30		C ₂₆ H ₃₁ AsO ₄ 482.4
15	44	—	55	66.91	7.30		66.80	7.15		C ₃₀ H ₃₉ AsO ₄ 538.6
16	—	150/0.1	38	66.91	7.30		67.02	7.15		C ₃₀ H ₃₉ AsO ₄ 538.6

17	(2,6-Dimethoxyphenyl)- diphenyl-arsin	91	—	79	65.58	5.23	65.52	5.37	C ₂₀ H ₁₉ AsO ₂ 366.3
18	(2,6-Diethoxyphenyl)- diphenyl-arsin	57	—	71	67.01	5.88	66.82	5.81	C ₂₂ H ₂₃ AsO ₂ 392.4
19	(2,6-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- diphenyl-arsin	46	—	45	68.24	6.44	67.87	6.12	C ₂₄ H ₂₇ AsO ₂ 422.4
20	(2,6-Di-isopropoxyphenyl)- diphenyl-arsin	70	—	56	68.24	6.44	68.02	6.34	C ₂₄ H ₂₇ AsO ₄ 422.4
21	Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)- diphenyl-arsin	86	—	55	61.99	5.44	61.94	5.32	C ₂₂ H ₂₃ AsO ₄ 426.3
22	Bis(2,6-diethoxyphenyl)- phenyl-arsin	100	—	69	64.73	6.48	64.22	6.44	C ₂₆ H ₃₁ AsO ₄ 482.4
23	Bis-(2,6-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-arsin	51	—	63	66.91	7.30	66.69	7.16	C ₃₀ H ₃₉ AsO ₄ 538.6
24	Bis-(2,6-di-isopropoxyphenyl)- phenyl-arsin	—	200/0.1	49	66.91	7.30	66.85	7.44	C ₃₀ H ₃₉ AsO ₄ 538.6
25	Tris-(2,6-dimethoxy- phenyl)-arsin	160	—	51	59.26	5.59	59.56	5.60	C ₂₄ H ₂₇ O ₆ As 486.4
26	Tris-(2,6-di- <i>n</i> -propoxy- phenyl)-arsin	62	—	44	66.04	7.85	66.28	7.88	C ₃₆ H ₅₁ O ₆ As 654.7
27	(2-Dimethylaminophenyl)- diphenyl-arsin	102	—	61	68.76	5.77	68.91	5.76	C ₂₀ H ₂₀ AsN 349.3
28	(2-Diethylaminophenyl)- diphenyl-arsin	105	—	55	70.02	6.41	69.91	6.24	C ₂₂ H ₂₄ AsN 377.4
29	[2,5-Bis-(dimethylamino)-phenyl]- diphenyl-arsin	188	—	70	67.34	6.42	67.15	6.31	C ₂₂ H ₂₅ AsN ₂ 392.4
31	Bis-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-stibin	60	—	54	61.55	6.72	61.31	6.67	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ Sb 585.4
32	Tris-(2,6-dimethoxy- phenyl)-stibin	163	—	63	54.06	5.10	54.27	5.09	C ₂₄ H ₂₇ O ₄ Sb 533.2
33	Tris-(2,6-diethoxy- phenyl)-stibin	144	—	63	58.36	6.37	58.28	6.30	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ Sb 617.4
34	Tris-(2,6-di- <i>n</i> -propoxy- phenyl)-stibin	63	—	50	61.63	7.33	61.92	7.34	C ₃₆ H ₅₁ O ₆ Sb 701.5
35	Tris-(2,6-dimethoxy- phenyl)-bismutin	128	—	43	46.46	4.39	45.41	4.21	C ₂₄ H ₂₇ O ₄ Bi 620.5
36	Tris-(2,6-diethoxy- phenyl)-bismutin	134	—	45	51.16	5.58	51.63	6.03	C ₃₀ H ₃₉ O ₄ Bi 704.6

TABELLE 3
¹H-NMR-Daten (ppm) der Triarylarsine **1-24** (60 MHz, TMS als Standard)

Lfd. Nr.	—CH ₃ —	—CH ₂ —	—OCH ₃ —	Aromaten	Lösungsm.
1 (2,3-Dimethoxyphenyl)- diphenyl-arsin			3,60 (s, 3H)	6,20–7,20 (m, 13H)	CDCl ₃
2 (2,3-Diethoxyphenyl)- diphenyl-arsin	1,10–1,45 (m, 6H)		3,70 (s, 3H) 3,70–4,10 (m, 4H)	6,20–7,20 (m, 13H)	CDCl ₃
3 (2,3-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- diphenyl-arsin	0,8–1,9 (m, 10H)		3,80–4,0 (m, 4H)	6,20–7,20 (m, 13H)	CDCl ₃
4 (2,3-Di-isopropoxyphenyl)- diphenyl-arsin	1,15–1,45 (m, 12H)		4,4–4,8 (m, 2H)	6,35–7,20 (m, 13H)	CDCl ₃
5 Bis-(2,3-dimethoxyphenyl)- phenyl-arsin			3,65 (s, 6H) 3,75 (s, 6H)	6,0–7,1 (m, 11H)	CDCl ₃
6 Bis-(2,3-diethoxyphenyl)- phenyl-arsin	1,0–1,5 (m, 12H)		3,80–4,15 (m, 8H)	6,2–7,6 (m, 11H)	CDCl ₃
7 Bis-(2,3-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- phenyl-arsin	0,85–1,15 (m, 12H)	1,5–2,2 (m, 8H)	3,8–4,15 (m, 8H)	6,2–7,6 (m, 11H)	CDCl ₃
8 Bis-(2,3-di-isopropoxyphenyl)- phenyl-arsin	1,15–1,45 (m, 24H)		4,35–4,80 (m, 4H)	6,10–7,10 (m, 11H)	CDCl ₃
9 (2,5-Dimethoxyphenyl)- diphenyl-arsin			3,6 (s, 3H) 3,5 (s, 3H)	6,20–7,30 (m, 13H)	CDCl ₃
10 (2,5-Diethoxyphenyl)- diphenyl-arsin	1,0–1,35 (m, 6H)		3,6–4,0 (m, 4H)	6,40–7,30 (m, 13H)	CDCl ₃
11 (2,5-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl)- diphenyl-arsin	0,6–1,8 (m, 10H)		3,45–3,75 (m, 4H)	6,30–7,30 (m, 13H)	CDCl ₃
12 (2,5-Di-isopropoxyphenyl)- diphenyl-arsin	1,0–1,2 (m, 12H)		4,0–4,5 (m, 2H)	6,40–7,30 (m, 13H)	CDCl ₃

13	Bis-(2,5-dimethoxyphenyl)-phenyl-arsin			3.45 (s, 6H) 3.60 (s, 6H)	6.10-7.10 (m, 11H)	CDCl ₃
14	Bis-(2,5-diethoxyphenyl)-phenyl-arsin	1.1-1.5 (m, 12H)		3.7-4.0 (m, 8H)	6.1-7.10 (m, 11H)	CDCl ₃
15	Bis-(2,5-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phenyl-arsin	0.6-0.9 (m, 12H)	1.3-1.7 (m, 8H)	3.4-3.8 (m, 8H)	6.1-7.1 (m, 11H)	CDCl ₃
16	Bis-(2,5-di-isopropoxyphenyl)-phenyl-arsin	1.1-1.4 (m, 24H)		4.1-4.5 (m, 4H)	6.3-7.4 (m, 11H)	CDCl ₃
17	(2,6-Dimethoxyphenyl)-diphenyl-arsin			3.4 (s, 6H)	6.05-7.35 (m, 13H)	CDCl ₃
18	(2,6-Diethoxyphenyl)-diphenyl-arsin	0.85 (t, J = 7.5 Hz, 6H)		3.70 (q, J = 7.0 Hz, 4H)	6.30-7.55 (m, 13H)	CDCl ₃
19	(2,6-Di- <i>n</i> -propoxyphenyl)-diphenyl-arsin	0.65 (t, J = 7.5 Hz, 6H)	1.1-1.4 (m, 4H)	3.55 (t, J = 7.0 Hz, 4H)	6.20-7.50 (m, 13H)	CDCl ₃
20	(2,6-Di-isopropoxyphenyl)-diphenyl-arsin	0.90 (d, J = 7 Hz, 12H)		4.1-4.4 (m, 2H)	6.2-7.5 (m, 13H)	CDCl ₃
21	Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)-diphenyl-arsin			3.4 (s, 12H)	6.1-7.4 (m, 11H)	CDCl ₃
22	Bis-(2,6-diethoxyphenyl)-phenyl-arsin	0.90 (t, J = 7.5 Hz, 12H)		3.80 (q, J = 7.0 Hz, 8H)	6.35-7.80 (m, 11H)	CDCl ₃
23	Bis-(2,6-di- <i>n</i> -propoxyphenyl)-phenyl-arsin	0.5-0.8 (m, 12H)	1.0-1.4 (m, 8H)	3.55 (t, J = 7.0 Hz, 8H)	6.1-7.6 (m, 11H)	CDCl ₃
24	Bis-(2,6-di-isopropoxyphenyl)-phenyl-arsin	0.87-1.1 (m, 24H)		4.1-4.4 (m, 4H)	6.0-7.6 (m, 11H)	CDCl ₃

Ausb.: 4.65 g (11%); Schmp.: 158°C. $C_{36}H_{36}O_2As_2$ (650.5): Ber. C, 66.46; H, 5.58. Gef. C, 66.42; H, 5.53. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.95$ (d, $J = 7$ Hz, 12H; $CH-CH_3$), 4.0 (m, 2H; O—CH) 6.3–7.5 (m, 22H; Aromaten-H).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Homogenkatalyse.

LITERATUR

1. L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, z.Z. im Druck.
2. L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, z.Z. im Druck.
3. A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, **321**, 160 (1902).
4. P. Pfeiffer, I. Heller und H. Pietsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **37**, 4620 (1904).
5. S. Samaan, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 13/8, S. 251 Thieme, Stuttgart 1978.
6. S. Samaan, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 13/8, S. 174 Thieme, Stuttgart 1978.
7. S. Samaan, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. 13/8, S. 486 Thieme, Stuttgart 1978.