

ORGANOARSEN-VERBINDUNGEN

XXXIII *. SYNTHESE UND REAKTIONSVERHALTEN DER α -AMINOMETHYLPHOSPHINE UND -ARSINE

K. KELLNER, B. SEIDEL und A. TZSCHACH *

Martin-Luther-Universität, Sektion Chemie, Weinbergweg, 402 Halle (S.) (D.D.R.)

(Eingegangen den 18. Oktober 1977)

Summary

α -Dialkylaminomethylphosphines and the corresponding arsines have been obtained by the following methods: (1) by direct Mannich reaction, (2) by reaction of secondary phosphines and arsines with bis(dimethylamino)methane, and (3) by reaction of methylenammonium halides with secondary phosphines and arsines, silylphosphines and silylarsines, and alkali phosphides and alkali arsides, respectively. The compounds obtained show a similar reactivity as *N,N*-acetals. The aminomethyl group is transferred to H-acidic agents, the reaction with halides yields methylene ammonium halides and halophosphines or haloarsines, respectively. Reactivity towards methyl iodide is influenced by substituents at the phosphorus or arsenic atoms. In the case of the phosphorus compounds acetylphosphines are obtained by reaction with acetyl chloride, while the arsenic compounds add acetyl chloride to give ammonium salts.

Zusammenfassung

α -Dialkylaminomethylphosphine und -arsine werden nach folgenden Methoden dargestellt: (1) durch direkte Mannich-Reaktion, (2) durch Umsetzung sek. Phosphine und Arsine mit Bis-(dimethylamino)methan und (3) durch Reaktion von Metylenammoniumhalogeniden mit sek. Phosphinen und Arsinen, mit Silylphosphinen bzw. -arsinen oder mit Alkaliphosphiden bzw. -arsiden.

Die Verbindungen gleichen in ihrer Reaktivität den *N,N*-Acetalen. Gegenüber H-aciden Agentien wirken sie aminoalkylierend, durch Halogene werden sie in Halogenphosphin bzw. -arsin und Metylenammoniumhalogenid gespalten. Die Reaktivität gegenüber Methyljodid ist abhängig von den Substituenten am Phosphor- bzw. Arsenatom. Bei Reaktionen mit Acetylchlorid werden im Falle

* XXXII. Mitteilung, s. Ref. 1.

der Phosphorverbindungen die Acetylphosphine erhalten und im Falle der Arsenverbindung Additionsreaktionen zu Ammoniumsalzen beobachtet.

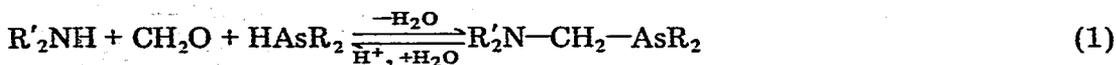
Einleitung

α -Aminoalkylelementverbindungen stellen aufgrund der hohen Reaktivität als Acetalderivate wertvolle Zwischenprodukte in der synthetischen Chemie dar. Während cyclische As,N-Acetale [2] ebenso wie die entsprechenden P,N-Verbindungen [3] in den letzten Jahren eingehend untersucht wurden, sind im Gegensatz zu den α -Aminomethylphosphinen offenkettige α -Aminomethylarsine bisher nicht beschrieben worden. Im Rahmen unserer Arbeiten über Cyclisierungsreaktionen von α,ω -Aminoalkylarsinen war die Synthese und das Reaktionsverhalten der acyclischen Verbindungen von Interesse. Parallel dazu wurde die Reaktivität spezieller Aminomethylphosphine näher untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Der einfachste Weg zur Aminomethylierung H-acider Substanzen besteht in der Kondensationsreaktion mit Formaldehyd und sekundären Aminen nach Mannich [4]. Während diese Reaktion für S-H- und P-H-acide Verbindungen vielfach beschrieben ist [5,6], sind keine Untersuchungen zu den vergleichbaren As-H-Verbindungen bekannt.

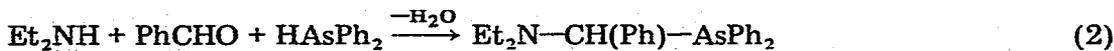
Wir fanden, dass sich sekundäre Arsine mit wässrigem Formaldehyd und sekundären Aminen bei Raumtemperatur in leicht exothermer Reaktion gemäss Gl. 1 zu α -Aminoalkylarsinen (I–VIII) umsetzen (Tab. 1). Die Struktur von



(I–VIII)

I–VIII wird durch das Fehlen der Absorptionsbanden für As–H-, C=O- bzw. N–H-Bindungen im Infrarotspektrum sowie durch 1H -NMR-Daten bestätigt.

Unter analogen Bedingungen geht auch Benzaldehyd nach Gl. 2 mit Diphenylarsin und sek. Aminen Kondensationsreaktionen ein, während mit Dialkylarsinen nur die *N,N*-Acetale gebildet werden. Für den Reaktionsverlauf ist primär



(IX)

die Wechselwirkung des Aldehyds mit dem Amin zum Hydroxymethylamin anzunehmen, da sek. Arsine nur bei Protonenkatalyse mit Carbonylverbindungen reagieren [7]. Als alkylierendes Agens wird dabei das intermediäre Carbenium–Immonium-Ion betrachtet.

Bei der Umsetzung von Dimethylaminomethanol mit sek. Arsinen findet bereits bei Raumtemperatur eine Kondensationsreaktion statt. *N,N*-Acetale, die gleichfalls leicht Carbonium–immonium-Ionen liefern, reagieren mit sek. Arsinen erst oberhalb 100°C bei Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluol-

TABELLE 1

EINZELDATEN ZUR DARSTELLUNG DER AMINOMETHYLARSINE $R_2'N-CH_2-AsR_2$ DURCH MANNICHREAKTION (Methode A)

Nr.	R'	R	Ausbeute (%)	Kp. (°C/mmHg) (Fp. (°C))	Summenformel (Molmasse)	Analysen (gef. (ber.) (%))	
						As	J
I	Me	Ph	71	135—137/0.01	$C_{15}H_{18}AsN$ (287.2)	26.7 (26.08)	—
II	Et	Ph	73	152—156/0.01	$C_{17}H_{22}AsN$ (315.3)	24.0 (23.77)	—
III ^a	Pip	Ph	86	(195—196)	$C_{19}H_{25}AsJN$ (469.2)	16.1 (15.96)	26.8 (27.5)
IV ^a	Morph.	Ph	58	(149—151)	$C_{18}H_{23}AsJNO$ (471.2)	15.95 (15.90)	26.5 (26.93)
V	Me	Cy	66	99—102/0.01	$C_{15}H_{30}AsN$ (299.3)	25.6 (25.03)	—
VI	Et	Cy	78	105—109/0.01	$C_{17}H_{34}AsN$ (327.3)	23.7 (22.89)	—
VII ^a	Pip	Cy	70	(185—186)	$C_{19}H_{37}AsJN$ (481.3)	16.0 (15.57)	26.2 (26.37)
VIII ^a	Morph.	Cy	74	(128—130)	$C_{18}H_{35}AsJNO$ (483.3)	15.8 (15.50)	25.9 (26.26)
IX	Et	Ph	46	(53—55)	$C_{23}H_{26}AsN$ (391.4)	18.7 (19.14)	—

^a Isolierung und Analyse als Arsoniumjodid.

sulfonsäure. Paralleluntersuchungen mit sek. Phosphinen zeigen das gleiche Ergebnis [8] (Tab. 2).

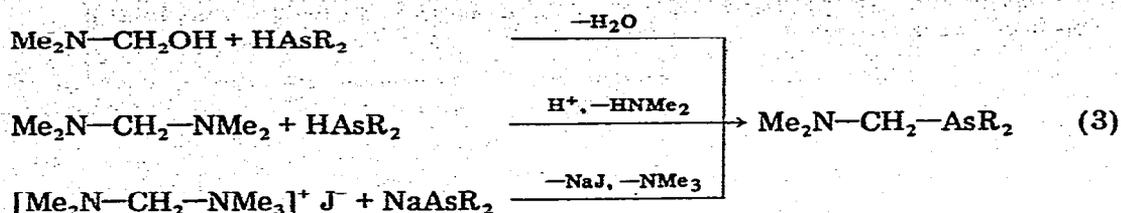
Schliesslich reagieren auch monoquartäre Salze der *N,N*-Acetale mit einer Mischung von Natriumäthylat und sek. Arsinen oder bei direkter Umsetzung

TABELLE 2

EINZELDATEN ZUR SYNTHESE VON Me_2N-CH_2-ERR' AUS *N,N'*-TETRAMETHYLDIAMINO-METHAN (Methode B)

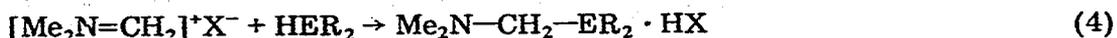
Nr.	E	R	R'	Ausbeute (%)	Kp. (°C/mmHg)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (gef. (ber.) (%))	
							P	As
I	As	Ph	Ph	65	135—136/0.01	$C_{15}H_{18}AsN$ (287.2)	—	26.7 (26.08)
V	As	Cy	Cy	83	99—102/0.01	$C_{15}H_{30}AsN$ (299.3)	—	25.4 (25.03)
X	As	n-Bu	n-Bu	58	91—93/1	$C_{11}H_{26}AsN$ (247.2)	—	30.8 (30.30)
XI	P	Ph	Ph	94	130—134/0.1	$C_{15}H_{18}NP$ (243.3)	12.9 (12.73)	—
XII	P	Cy	Cy	95	103—108/0.1	$C_{15}H_{30}NP$ (255.4)	12.3 (12.17)	—
XIII	P	Ph	Me	92	70—72/1	$C_{10}H_{16}NP$ (181.2)	17.2 (17.09)	—
XIV	P	Ph	t-Bu	84	90—94/1	$C_{13}H_{22}NP$ (223.3)	14.0 (13.87)	—

mit Alkaliorganoarsiden gemäss Gl. 3 zu α -Aminomethylarsinen.



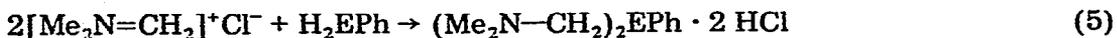
Nach den Arbeiten von Böhme [9] bzw. Eschenmoser [10] sind Methylammonium-Ionen in Form von Salzen mit einfachen Anionen, wie Chlorid, Bromid oder Jodid leicht zugänglich. Sie stellen bei Anwesenheit von Halogenakzeptoren ideale Aminomethylierungsmittel dar [11].

Bei Wechselwirkung dieser Verbindungen mit sek. Phosphinen bzw. Arsinen in Acetonitril bei Raumtemperatur bilden sich gemäss Gl. 4 in nahezu quantitativer Ausbeute die Hydrochloride der entsprechenden α -Aminomethylphosphine bzw. -arsine als gut kristallisierende Substanzen (XV–XX) (Tab. 3).



(XV–XX)

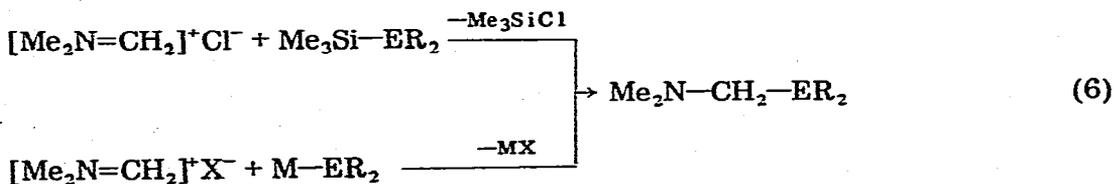
Überraschend reagieren auch die prim. Phosphine und Arsine in glatter Reaktion gemäss Gl. 5 mit Methylammoniumhalogeniden zu den Dihydrohalogeniden der Bis-(dialkylaminomethyl)-organophosphine bzw. arsine. Die



(XXI) E = P
(XXII) E = As

freien Aminomethylverbindungen lassen sich aus den Hydrochloriden in organischen Lösungsmitteln durch Einwirkung von Ammoniak in guten Ausbeuten gewinnen.

Wird die Reaktion in Gegenwart von Halogenakzeptoren ausgeführt, resultieren direkt die freien Aminomethylphosphine bzw. -arsine. Günstige Ergebnisse werden nach Gl. 6 bei Verwendung von Silylphosphinen bzw. -arsinen erzielt. Alkaliphosphide und -arside reagieren zu den gleichen Produkten, wie bereits Aguiar für die Synthese des Dimethylaminomethyl-diphenylphosphins beobachtete [12].



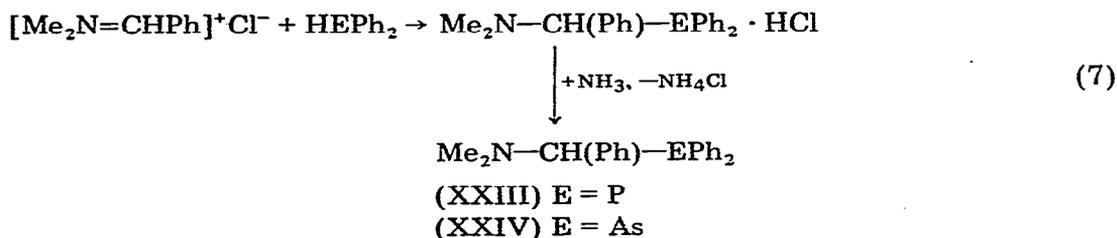
Bei Einsatz der Natriumorganoarside hängt die Ausbeute wesentlich vom Anion der Ammoniumverbindung ab. Sie verringert sich in der Reihenfolge $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Bei der Umsetzung mit Methylammoniumchlorid wird Tetraorganobiarsin in etwa 50-proz. Ausbeute erhalten (Tab. 4).

TABELLE 3

EINZELDATEN ZUR DARSTELLUNG DER HYDROHALOGENIDE $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{ER}_2 \cdot \text{HCl}$ UND $(\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2)_2\text{ER} \cdot 2 \text{HCl}$ (Methode C)

Nr.	E	R	X	Ausbeute (%)	Fp. (Rohr) (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (gef. (ber.) (%))		
							P	As	X
XV	As	Ph	Cl	77	183–187	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{AsClN}$ (323.7)	—	23.7 (23.15)	10.7 (10.95)
XVI	As	Cy	Cl	93	126–128	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{AsClN}$ (335.8)	—	21.9 (22.31)	10.8 (10.56)
XVII	As	Ph	J	92	154–156	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{AsJN}$ (415.1)	—	18.4 (18.05)	31.2 (30.57)
XVIII	P	Ph	Cl	85	215–216	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClNP}$ (279.7)	11.4 (11.07)	—	12.3 (12.67)
XIX	P	Cy	Cl	78	154–156	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{ClNP}$ (291.8)	10.1 (10.61)	—	12.4 (12.15)
XX	P	Ph	J	95	177–178	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{JNP}$ (371.2)	8.1 (8.34)	—	34.7 (34.19)
XXI	As	Ph	Cl	97	192–193	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{AsCl}_2\text{N}_2$ (341.1)	—	22.7 (22.96)	20.4 (20.79)
XXII	P	Ph	Cl	83	225–226	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}$ (297.2)	10.6 (10.41)	—	23.2 (23.86)

Die Syntheseverfahren über isolierte Methylenammoniumhalogenide bzw. *N,N*-Acetale sind der direkten Mannichreaktion vorzuziehen, sie führen unter Vermeidung von Nebenreaktionen in hoher Ausbeute zu reineren Produkten. So sind nach dieser Methode gemäss Gl. 7 auch die α -Dimethylaminobenzyl-diorganophosphine und -arsine viel leichter zugänglich als durch Mannich-Kondensation. Aus den primär gebildeten Hydrochloriden werden XXIII und XXIV durch Einwirkung von Ammoniak freigesetzt.



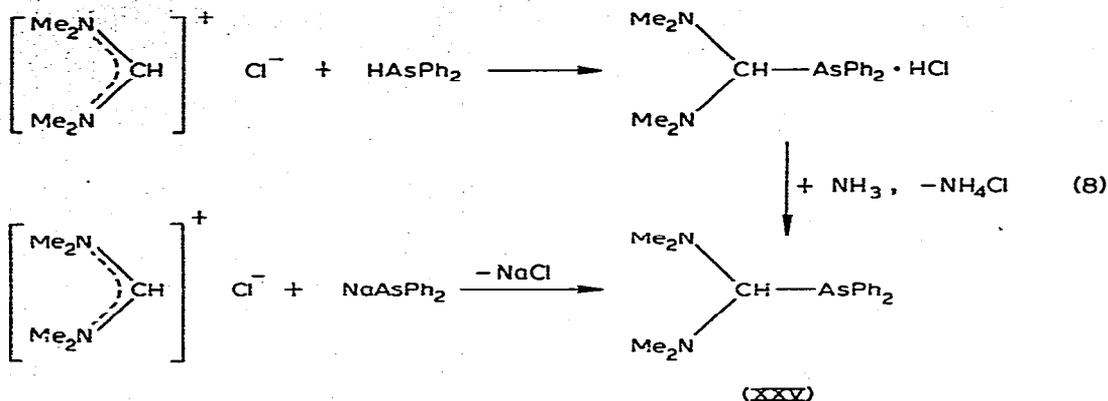
Aus Tetramethylformamidiniumchlorid und Diphenylarsin ist in analoger

TABELLE 4

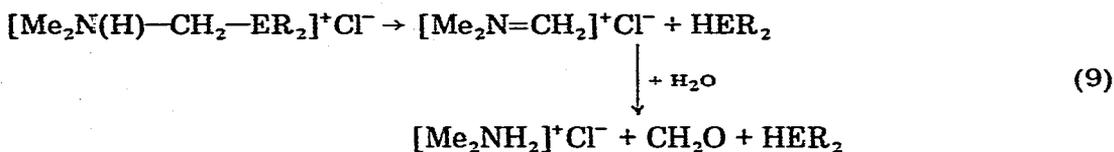
UMSETZUNG VON $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2]^+\text{X}^-$ MIT ALKALIDIPHENYLARSID

X	M	Reaktions- temperatur (°C)	Ausbeute (%)
J	Na	20	74
Br	Na	20	70
Cl	Na	20	52
Cl	Na	−10	64
Cl	Li	−10	71

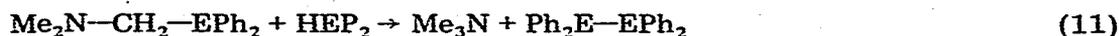
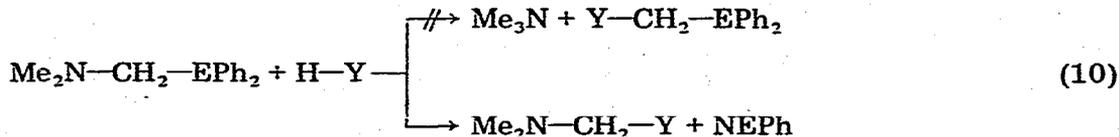
Weise nach Gl. 8 das Bis-(dimethylamino)methyldiphenylarsin (XXV) in guter Ausbeute zugänglich, welches das *N,N*-Acetal der bisher unbekanntenen Formylarsine darstellt. Die Synthese dieser Verbindung durch Umsetzung des Formamidiniumchlorids mit Natriumdiphenylarsid führt in wesentlich geringerer Ausbeute zum gleichen Produkt. Die entsprechende Phosphorverbindung ist nur durch letztere Reaktion zugänglich [13], die Umsetzung mit Diphenylphosphin liefert keine definierten Reaktionsprodukte.



Während sich die Oxide und Sulfide der α -Aminomethylphosphine in glatter Reaktion bei Einwirkung von H_2O_2 bzw. Schwefel bilden [14], gelingt die Oxydation des Arsens nur im Falle der Dialkylverbindungen. Die Diphenylderivate sind gegenüber Schwefel und Oxydationsmitteln stabil. Bei Einwirkung gasförmiger oder ätherischer HCl bilden sich die entsprechenden Ammonium-methylphosphine und -arsine. Da die Verbindungen hierbei häufig als Öle anfallen, ist ihre Darstellung nach Gl. 4 vorzuziehen. Die Substanzen sind im Gegensatz zu den Hydrochloriden der cyclischen Derivate [2,3] hydrolyseempfindlich und zerfallen in wässriger Lösung in Amin, Formaldehyd und sek. Phosphin bzw. Arsin. Entsprechend Gl. 9 ist dabei als erster Reaktionsschritt in Umkehr der Synthese die Bildung des Methylenammoniumions anzusehen.



Versuche zur Desaminierung der Aminomethylphosphine bzw. -arsine mit H-aciden Verbindungen ($\text{H}-\text{Y}$, $\text{Y} = \text{NMePh}$, Piperidin, PPh_2 , AsPh_2) nach Gl. 10 waren erfolglos. Bei diesen Reaktionen findet als erster Schritt stets die Übertragung der Aminomethylgruppe auf das acide Agens unter Bildung des sek. Phosphines bzw. Arsins statt. Letztere reagieren mit den Ausgangsverbindungen zu Trimethylamin und Biphosphin [15] bzw. Biarsin, wie Gl. 11 veranschaulicht.



Die Ammoniummethylphosphine bzw. -arsine besetzen zwei nucleophile Zentren. Im allgemeinen wird das Stickstoffatom als Zentrum höchster Basizität und das Phosphor- bzw. Arsenatom als Zentrum höchster Nucleophilie angesehen. Danach sollten mit Protonen Ammoniumsalze gebildet werden und Alkylhalogenide unter Quartärisierung am Phosphor- bzw. Arsenatom reagieren.

Wir fanden, dass Dimethylaminomethyldiphenylphosphin (XI) und das korrespondierende Arsin (I) mit überschüssigem Methyljodid unabhängig von verwendeten Lösungsmittel stets 1/1-Addukte ergeben, denen aufgrund von ^1H - und ^{31}P -NMR-Messungen eindeutig eine Ammoniumstruktur $[\text{Me}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{EPh}_2]^+\text{J}^-$ zuzuordnen ist. Das gleiche Resultat wird für das Dicyclohexylarsinderivat (V) erhalten.

Dagegen reagieren Dimethylaminomethyl-methylphenylphosphin (XIII) bzw. -*t*-butylphenylphosphin (XIV) mit Methyljodid zu einem Produktgemisch, in dem sich NMR-spektroskopisch sowohl N- als auch P-alkylierte Verbindungen nachweisen lassen.

Dimethylaminomethyl-methyldiphenylphosphoniumjodid (XXVI) als erwartetes Reaktionsprodukt bei Wechselwirkung von XI mit Methyljodid, lässt sich durch Einwirkung von Methyldiphenylphosphin auf Dimethylmethylenammoniumjodid in Acetonitril als thermisch stabile Verbindung isolieren Gl. 12.



(XXVI)

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Ort des elektrophilen Angriffs in derartigen Molekülen einer kinetischen Kontrolle unterliegt, wobei eine allgemeine Voraussage gegenwärtig noch nicht möglich ist.

TABELLE 5

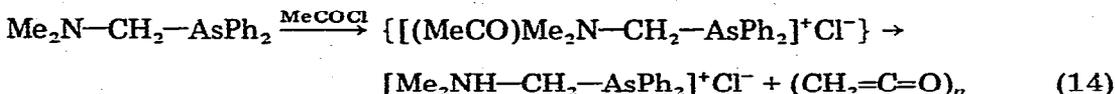
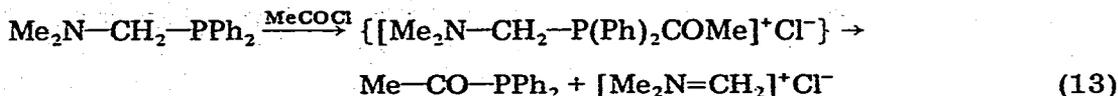
NMR-DATEN DER DIMETHYLAMINOMETHYLPHOSPHINE UND -ARSINE UND EINIGER DERIVATE

Messungen in CDCl_3 , Chem. Verschiebung in δ (ppm) gegen TMS.

	E = P		E = As	
	$\delta(\text{N}-\text{CH}_2-\text{P})$ (ppm)	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{N}-\text{CH}_2-\text{As})$ (ppm)	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$ (ppm)
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{EPh}_2$	3.06 (d) $J(\text{PCH})$ 4.0 Hz ^a	2.34	3.40	2.34
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{EPh}_2 \cdot \text{HCl}$	3.94 (s)	2.84	3.80	2.84
$[\text{Me}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{EPh}_2]^+\text{J}^-$	4.64 (s) ^a	3.52	4.56	3.52
$[\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Me})\text{Ph}_2]^+\text{J}^-$	4.48 (s) ^b	2.34		
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{AsCy}_2$			2.76	2.33
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{AsCy}_2 \cdot \text{HCl}$			3.31	2.86
$[\text{Me}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{AsCy}_2]^+\text{J}^-$			3.96	3.53
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}(\text{Ph})-\text{AsPh}_2$			4.36	2.24
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}(\text{Ph})-\text{AsPh}_2 \cdot \text{HCl}$			5.23	2.87
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}-\text{AsPh}_2$			4.68	2.26
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}-\text{AsPh}_2 \cdot \text{HCl}$			5.14	2.64

^a $\delta(^{31}\text{P}) + 27.5$ ppm gegen 85% H_3PO_4 (Lit. [17] für $\text{Et}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2 + 27.3$ ppm). ^b $\delta(\text{P}^+-\text{CH}_3)$ 2.79 ppm (d, J 13 Hz.)

Zur gleichen Aussage führen die Ergebnisse der Umsetzung mit Acylhalogeniden. Dimethylaminomethyl-diphenylphosphin (XI) reagiert mit Acetylchlorid nach Gl. 13 unter Bildung des bekannten Acetyldiphenylphosphins [16], während mit dem Arsenderivat eine Dehydrohalogenierung des Acetylchlorids durch das tertiäre Amin beobachtet wird [18] (Gl. 14).



Die Wechselwirkung von Aminomethylphosphinen und -arsinen mit elementarem Halogen in aprotischen Lösungsmitteln führt zur Spaltung des Moleküls unter Bildung von Methylenammoniumhalogenid und Halogenphosphinen bzw. -arsinen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt.

Darstellungsmethoden der α -Aminophosphine und -arsine

Methode A: Mannich-Reaktionen. Äquimolare Mengen sek. Amins und wässriger Formadehydlösung werden unter Eiskühlung vermischt. Bei Raumtemperatur wird die entsprechende Menge sek. Arsins zugegeben und die Mischung 3 Stdn. intensiv gerührt. Anschliessend wird Petroläther zugegeben, die organische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur i. Vak. abdestilliert und das resultierende Öl i. Vak. destilliert (Einzeldaten s. Tab. 1).

Methode B: Aus N,N -Acetalen. Äquimolare Mengen von Bis-(dimethylamino)methan und sek. Phosphin bzw. Arsin werden unter Zusatz von ca. 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure im Ölbad langsam auf 100 bis 160°C erhitzt. Dabei beginnt im Falle der Phosphine die Aminabspaltung bei ca. 60°C, während die Reaktion mit Arsinen erst oberhalb 100°C einsetzt. Nach 30 bis 60 Min. ist die Reaktion beendet. Die resultierenden Produkte werden durch Destillation gereinigt (Einzeldaten s. Tab. 2).

Methode C: Aus Dialkylmethylenammonium-halogeniden. Das entsprechende Dialkylmethylenammonium-halogenid wird in Acetonitril gelöst bzw. suspendiert und bei 0°C eine äquimolare Menge von prim. bzw. sek. Phosphin oder Arsin, gelöst in Acetonitril, tropfenweise zugesetzt. Die Reaktion verläuft leicht exotherm unter Auflösung des Ausgangsprodukts. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Lösung das Hydrochlorid des gebildeten Aminomethylphosphins bzw. -arsins in Form farbloser Kristalle ab. Zur Vervollständigung der Fällung wird etwa das gleiche Volumen Äther zugesetzt. Nach Filtration ist das erhaltene Produkt nahezu analysenrein (Einzeldaten s. Tab. 3).

Durch Suspension der Hydrochloride in Acetonitril und Einleiten von trocke-

nem Ammoniak lassen sich die entsprechenden α -Aminomethylphosphine und -arsine freisetzen.

Umsetzung von Methylenammonium-halogeniden mit Alkaliarsiden und -phosphiden

Zu einer Suspension des Dialkylmethylenammonium-halogenids in THF bei Raumtemperatur bzw. -10°C wird langsam eine Lösung des Alkaliarsids in THF getropft. Nach Entfärbung des Reaktionsansatzes wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und vom Alkali-halogenid abfiltriert. Nach Abdestillieren des Äthers wird i. Vak. destilliert (Einzeldaten s. Tab. 4).

Umsetzung von Methylenammoniumchlorid mit Silylarsinen bzw. -phosphinen

3.7 g (0.04 Mol) Dimethylenammonium-chlorid werden in abs. Toluol mit 1.21 g (0.04 Mol) Trimethylsilyl-diphenylarsin versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 100 bis 110°C erwärmt. Dabei destilliert gebildetes Trimethylchlor-silan langsam ab. Nach 1 Stunde hat sich der Feststoff weitgehend aufgelöst, es wird filtriert und i. Vak. destilliert. Ausbeute 6.5 g (=57% d. Th.) an I.

3.7 g (0.04 Mol) Dimethylmethylenammonium-chlorid und 10.5 g (0.04 Mol) Trimethylsilyl-diphenylphosphin ergeben nach gleicher Vorschrift 7.2 g (=74% d. Th.) an XI.

α -Dimethylaminobenzyl-diphenylphosphin (XXIII)

Entsprechend Methode C resultieren aus 5.1 g (0.03 Mol) α -Dimethylamino-benzylchlorid und 5.6 g (0.03 Mol) Diphenylphosphin in 40 ml Acetonitril 8.4 g (=79% d.Th.) des Hydrochlorids von XXIII vom Fp. $183-185^{\circ}\text{C}$. Gef.: P, 8.52; Cl, 10.2. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClNP}$ (355.8) ber.: P, 8.70; Cl, 9.96%.

Aus 7.2 g (0.02 Mol) des Hydrochlorids lassen sich durch Einwirkung von Ammoniak 5.8 g (=91% d.Th.) XXIII als nicht destillierbares Öl gewinnen. Gef.: P, 9.8. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NP}$ (319.3) ber. P, 9.69%.

α -Dimethylaminobenzyl-diphenylarsin (XXIV)

Entsprechend Methode C resultieren aus 5.1 g (0.03 Mol) α -Dimethylamino-benzylchlorid und 7.0 g (0.03 Mol) Diphenylarsin 9.2 g (=77% d. Th.) Hydro-chlorid von XXIV vom Fp. $137-142^{\circ}\text{C}$. Gef.: As, 18.4; Cl, 9.5. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{AsClN}$ (399.8) ber.: As, 18.74; Cl, 8.87%. Aus 8.2 g (0.02 Mol) des Hydrochlorids lassen sich durch Einwirkung von Ammoniak 6.5 g (=90% d.Th.) XXIV als nicht destillierbares Öl gewinnen. Gef. As, 21.1. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{AsN}$ (363.3) ber.: As, 20.62%.

Bis-(dimethylamino)methyl-diphenylarsin (XXV)

(a) Aus 2.8 g (0.02 Mol) Tetramethylformamidiniumchlorid und 4.7 g (0.02 Mol) Diphenylarsin werden entsprechend Methode C 5.7 g (= 78% d.Th.) Hydro-chlorid von XXV erhalten. Gef.: As, 19.5; Cl, 10.8. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{AsClN}_2$ (366.7) ber.: As, 20.43; Cl, 9.67%.

7.5 g (0.02 Mol) des Hydrochlorids liefern nach Einwirkung von NH_3 5.6 g (= 85% d.Th.) XXV als nicht destillierbares Öl. Gef. As, 22.1. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{AsN}_2$ (330.3) ber.: As, 22.68%.

(b) Eine Lösung von 10.4 g Natriumdiphenylarsid (dargestellt aus 9.4 g

Diphenylarsin mit überschüssiges Natrium in THF) in 50 ml THF wird bei -20°C zu einer Suspension von 7.5 g (0.055 Mol) Tetramethylformamidiniumchlorid in 50 ml THF getropft. Nach Entfärbung des Reaktionsansatzes wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Als Feststoff lassen sich dabei 3.2 g (= 34%) Tetraphenylbiarsin isolieren. Nach Abdestillieren des Äthers verbleiben 5.5 g (= 42% d. Th.) XXV als Öl.

Umsetzung von Dimethylaminomethyl-diphenylphosphin (XI) mit Acetylchlorid

Zu einer Lösung von 4.1 g (0.017 Mol) XI in 20 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 1.3 g (0.017 Mol) Acetylchlorid in 20 ml Benzol getropft. Unter exothermer Reaktion bildet sich sofort ein farbloser kristalliner Feststoff. Nach 4 Stunden lassen sich durch Filtration 1.4 g (= 89% d.Th.) Dimethylmethylenammoniumchlorid isolieren. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Destillation 3.4 g (= 87% d.Th.) Acetyldiphenylphosphin vom Kp. $143-145^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$ XVI gewinnen.

Umsetzung von Dimethylaminomethyl-diphenylarsin (I) mit Acetylchlorid

Zu einer Lösung von 4.3 g (0.015 Mol) I in 20 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 1.2 g (0.015 Mol) Acetylchlorid in 20 ml Benzol getropft. Die Lösung trübt sich und nach längerem Stehen scheidet sich ein kristalliner Feststoff ab. Nach Filtration und Waschen mit Äther werden 4.3 g XV (88.6% d.Th.) isoliert.

Dimethylaminomethyl-methyldiphenylphosphoniumjodid (XXVI)

Zu einer Suspension von 1.85 g (0.01 Mol) Dimethylmethylenammoniumjodid in 20 ml Acetonitril werden unter Rühren 2.0 g (0.01 Mol) Methyldiphenylphosphin gegeben. Nach 30 Min. wird vom ungelösten Rückstand abfiltriert. Durch Zugabe von 80 ml Äther wird XXVI als Öl abgeschieden und durch Verreiben unter Äther zur Kristallisation gebracht. Es resultieren 3.2 g XXVI vom Fp. $118-121^{\circ}\text{C}$. Gef.: P, 8.1; J, 32.8. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{JNP}$ (385.3) ber.: P, 8.04; J, 32.96%.

Literatur

- 1 A. Tzschach, H. Matschiner und H. Bierung, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 A. Tzschach, J. Heinicke und W. Gerlich, Z. Chem., 16 (1976) 64.
- 3 H. Oehme und R. Thamm, J. Prakt. Chem., 315 (1973) 526.
- 4 H. Hellmann und G. Opitz, α -Aminoalkylierungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1960.
- 5 M. Tramontini, Synthesis, (1973) 741.
- 6 L. Maier, Helv. Chim. Acta, 49 (1966) 842.
- 7 P.J. Busse and K.J. Irgolic, J. Organometal. Chem., 93 (1975) 107.
- 8 K.A. Petrov, W.A. Parshina, B.A. Orlov und G.M. Zypina, Zh. Obshch. Khim., 32 (1962) 4017.
- 9 H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber., 93 (1960) 1305.
- 10 J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto und A. Eschenmoser, Angew. Chem., 83 (1971) 356.
- 11 G. Kienast und L.-F. Tietze, Angew. Chem., 88 (1976) 261; H. Böhme, Angew. Chem., 89 (1977) 772.
- 12 A.M. Aguiar, K.C. Hansen und J.T. Maque, J. Org. Chem., 32 (1967) 2383.
- 13 M. Lischewski, K. Issleib und H. Tille, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 195.
- 14 L. Maier, Helv. Chim. Acta, 49 (1966) 1249; 51 (1968) 1608.
- 15 W.C. Kaska und L. Maier, Helv. Chim. Acta, 57 (1974) 2551.
- 16 K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber., 92 (1959) 3183.
- 17 L. Maier, Helv. Chim. Acta, 49 (1966) 1718.
- 18 F. Klages und E. Zange, Liebigs Ann. Chem., 607 (1957) 35.