

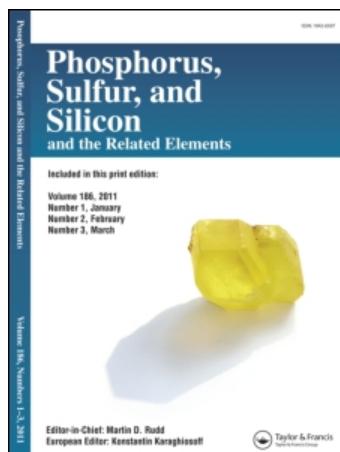
This article was downloaded by:

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>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 102¹ TERTIÄRE PHOSPHINE MIT *o*-DIALKYLAMINOPHENYL- UND ORTHO-DIALKYLAMINOBENZYLGRUPPEN

L. Horner^a; G. Simons^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz Johann-Joachim-Becher-Weg, Mainz

To cite this Article Horner, L. and Simons, G.(1983) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 102¹ TERTIÄRE PHOSPHINE MIT *o*-DIALKYLAMINOPHENYL- UND ORTHO-DIALKYLAMINOBENZYLGRUPPEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 15: 2, 165 — 175

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073292

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073292>

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.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 102¹

TERTIÄRE PHOSPHINE MIT *o*-DIALKYLAMINOPHENYL- UND ORTHO- DIALKYLAMINOBENZYLGRUPPEN

L. HORNER* und G. SIMONS

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

(Received August 24, 1982)

N,N-dialkylarylamines and *N,N*-dialkylbenzylamines are lithiated with *n*-butyllithium (*n*-BuLi) under the assistance of tetramethylethylenediamine (TMEDA) in the ortho-position. According the Eqs. (1) and (4) triarylphosphines (30–50%) are obtained.

1-(*N,N*-dimethylamino)-naphthalene and *N,N*-dimethyl-1-(1-naphthyl)-ethylamine **18** are lithiated in the 8-position.

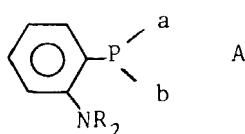
In *N,N*-dimethyl-1-(2-naphthyl)-ethylamine **19** the 1- and 3-position is lithiated in nearly equal amount. Experiments to introduce lithium twice into the model compounds **28–30** are without success.

N,N-Dialkylarylamine und substituierte *N,N*-Dialkylbenzylamine werden mit *n*-Butyl-lithium (*n*-BuLi) unter Mitwirkung von Tetramethylethylenediamin (TMEDA) in ortho-Stellung lithiiert und durch Umsetzung nach (1) bzw. (4) in Triarylphosphine (30–50%) überführt.

1-(*N,N*-Dimethylamino)-naphthalin und *N,N*-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-ethylamin **18** werden in 8-Stellung lithiiert.

In *N,N*-Dimethyl-1-(2-naphthyl)-ethylamin **19** tritt Lithium zu etwa gleichen Teilen in 1- und 3-Stellung ein. Versuche zur Zweifachlithiierung an den Modellen **28–30** verliefen erfolglos.

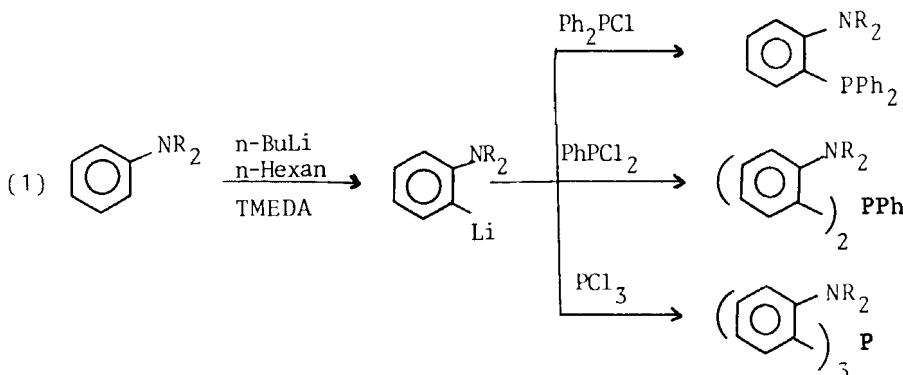
In einer vorausgehenden Veröffentlichung² haben wir gezeigt, daß die Einführung einer Dimethylaminogruppe in die ortho-Position des optisch aktiven Methyl-*n*-propyl-phenyl-phosphins als Co-Katalysator bei der Homogenhydrierung der prochiralen α -Acetaminoimtsäure mit Rhodium-Phosphin-Komplexen eine beachtliche Erhöhung der optischen Induktion bewirkt. Als nachteilig erwies sich die generelle Schwerzugänglichkeit tertiärer Phosphine der Struktur A mit einer ortho-Dialkylaminophenylgruppe (a und b sind Arylgruppen).



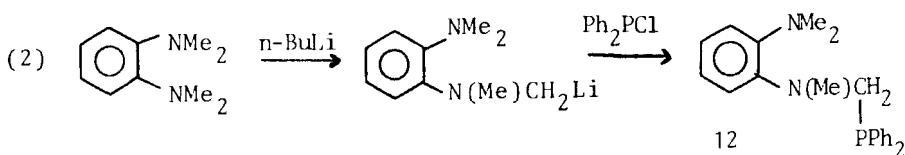
Ziel der vorliegenden Untersuchung war die methodische Erschließung eines präparativ gangbaren Weges zur Herstellung von Verbindungen vom Typ A. Hierbei sollte insbesondere der umständliche Weg zur Herstellung von ortho-lithiertem Dimethylanilin (bisher: *o*-Nitranilin → *o*-Bromnitrobenzol → *o*-Bromanilin → *o*-Bromdimethylanilin und dessen Umsatz mit metallischem Lithium) drastisch abgekürzt werden. Als Methode der Wahl bot sich die direkte *o*-Lithiierung von tertiären Al-

* Alexander Schönberg, einem der Wegbereiter der organischen Photochemie, zum 90. Geburtstag gewidmet.

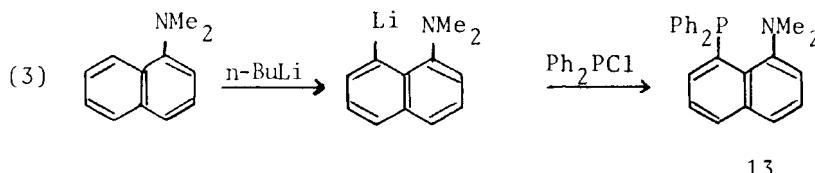
karylaminen mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) an. Dieses Verfahren ist vom Prinzip her nicht neu,³ wurde bisher aber unseres Wissens nicht für präparative Zwecke herangezogen. So betrug der Lithiierungsgrad von Dimethylanilin in ortho-Stellung durch Transprotonierung mit Phenyllithium in Diethylether bei 100°C nach 3 h nur 8%.³ Läßt man dagegen nach unserer verbesserten Methodik¹ *n*-BuLi auf *N,N*-dialkylierte Aniline in *n*-Hexan in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) einwirken und setzt anschließend mit Phosphorhalogeniden nach (1) um, so erhält man die entsprechenden tertiären Phosphine mit einer, zwei oder drei ortho-ständigen Dialkylanilinogruppen praktisch im Eintopf in Ausbeuten von 30 bis 50%.



Die nach diesem Direktverfahren erhaltenen tertiären Phosphine **1–8** zeigt Tabelle 1. Die Verbindungen **9** und **10** wurden aus 4-Bromdimethylanilin und *n*-BuLi hergestellt. **11** erhält man aus α -Brompyridin, Lithium und Umsetzung mit CIPPh_2 . Im *N,N,N,N*-Tetramethyl- α -phenylenediamin wird überraschenderweise nicht der Kern sondern nach (2) eine Methylgruppe lithiiert.



In 1-(*N,N*-Dimethylamino)naphthalin tritt Lithium in die 8-Stellung ein (3):

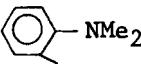
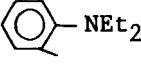
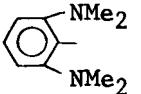
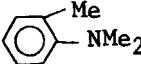
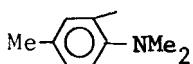
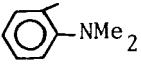
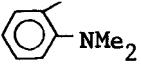
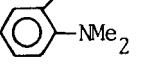
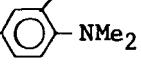
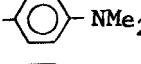
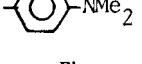
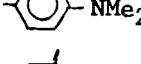


Die Struktur der Verbindung **13** steht mit den NMR-Daten in Übereinstimmung.

Aus dem Verhalten dieser tertiären Amine gegenüber *n*-BuLi können Rückschlüsse auf die relativen Aciditäten von H-Atomen in der Nachbarschaft von *N*-Atomen gezogen werden.

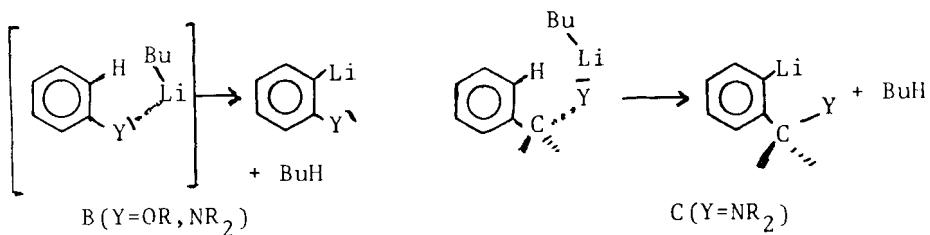
TABELLE 1

Nach Schema (1) hergestellte tertiäre Phosphine $PR^1R^2R^3$ 1-8

	R^1	R^2	R^3	Ausb. (%)
1 ⁴	Ph	Ph		43
2	Ph	Ph		50
3	Ph	Ph		26
4	Ph	Ph		35
5	Ph	Ph		41
6	Ph	Ph		48
7 ⁴	Ph			47
8 ⁴				31
9 ⁵	Ph	Ph		40
10 ⁵	Ph			42
11	Ph	Ph		75

LITHIIERUNG VON *N,N*-DIALKYLBENZYLAMINEN UND ANALOGEN TERTIÄREN AMINEN

Die Bereitschaft zur ortho-Lithiierung von Arylalkylethern und tertiären Arylalkylaminen führt man darauf zurück,^{6,7} daß die Ether bzw. tertiären Amine als nukleophile Reaktionspartner mit dem in *n*-Hexan in oligomerer Form vorliegenden *n*-Butyl-lithium eine koordinative Bindung aufnehmen und vereinfacht dargestellt ein Addukt der möglichen Struktur B bilden:



Durch die elektronische Wechselwirkung von Y mit Li als Elektrophil wird Y positiviert und damit der Übergang von ortho-ständigem Proton auf das Butylanion erleichtert.

Wir haben festgestellt, daß substituierte *N,N*-Dimethylbenzylamine in analoger Weise über ein Zwischenprodukt der möglichen Struktur C ortho-lithiiert werden können.

Nach Kenntnis dieser Schlüsselreaktion bietet sich die Durchführung folgender Experimente an:

1. Die Umsetzung ortho-lithierter Benzylaminderivate mit Arylchlorphosphinen zu tertiären Phosphinen analog zum Reaktionsschema (1).

2. Die ortho-Lithiierung optisch aktiver tertiärer Benzylamine mit dem Asymmetriezentrum an der Benzylgruppe und die Umsetzung mit phosphororganischen Verbindungen. Tertiäre Phosphine mit dem Asymmetriezentrum in der Seitenkette oder am Phosphor oder an beiden Stellen sind als Co-Katalysatoren der Homogenhydrierung mit Rh(I)-Komplexen interessant.

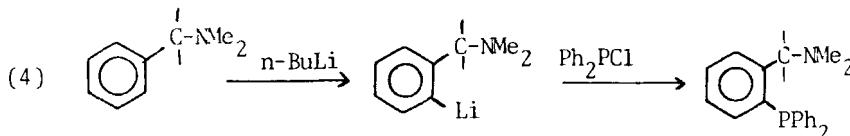
3. Das Studium des Verhaltens von *n*-BuLi gegenüber Naphthalin-bzw. Tetralinderivaten mit formaler Benzylaminstruktur gefolgt von der Einwirkung einer P-organischen Verbindung.

4. Aufbau und Umsetzung 2,6-diphenylsubstituierter *N*-alkylierter Piperidinderivate mit *n*-BuLi und einer P-organischen Verbindung.

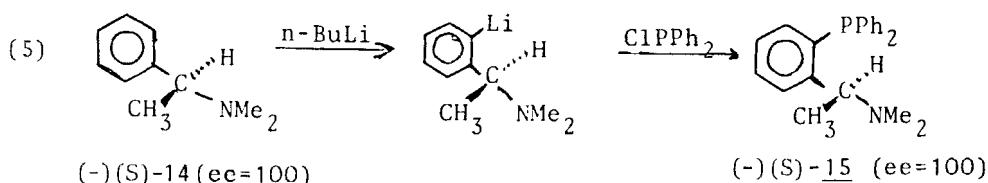
5. Die Lithiierung von bis-tertiären Benzylaminderivaten **29** und **30** mit *n*-BuLi und die anschließende Umsetzung mit P-organischen Verbindungen.

TERTIÄRE PHOSPHINE MIT EINEM ORTHO-BENZYLAMINREST

Vertreter der Titelverbindung sind im Eintopf in 60% Ausbeute nach (4) zugänglich:



In analoger Weise, wenn auch erst im Laufe einer Woche wird $(-)(S)$ -*N,N*-Dimethyl-1-phenylethylamin **14** nach (5) ortho-lithiiert und liefert nach Einwirkung von Di-phenylchlorphosphin das tertiäre Phosphin $(-)(S)$ - **15** in einer Ausbeute von 35%. Der Antipode von **14** führt analog behandelt zum Phosphin $(+)(R)$ - **15** mit gleichem aber entgegengesetztem Drehwert (ee = excess of enantiomeres).

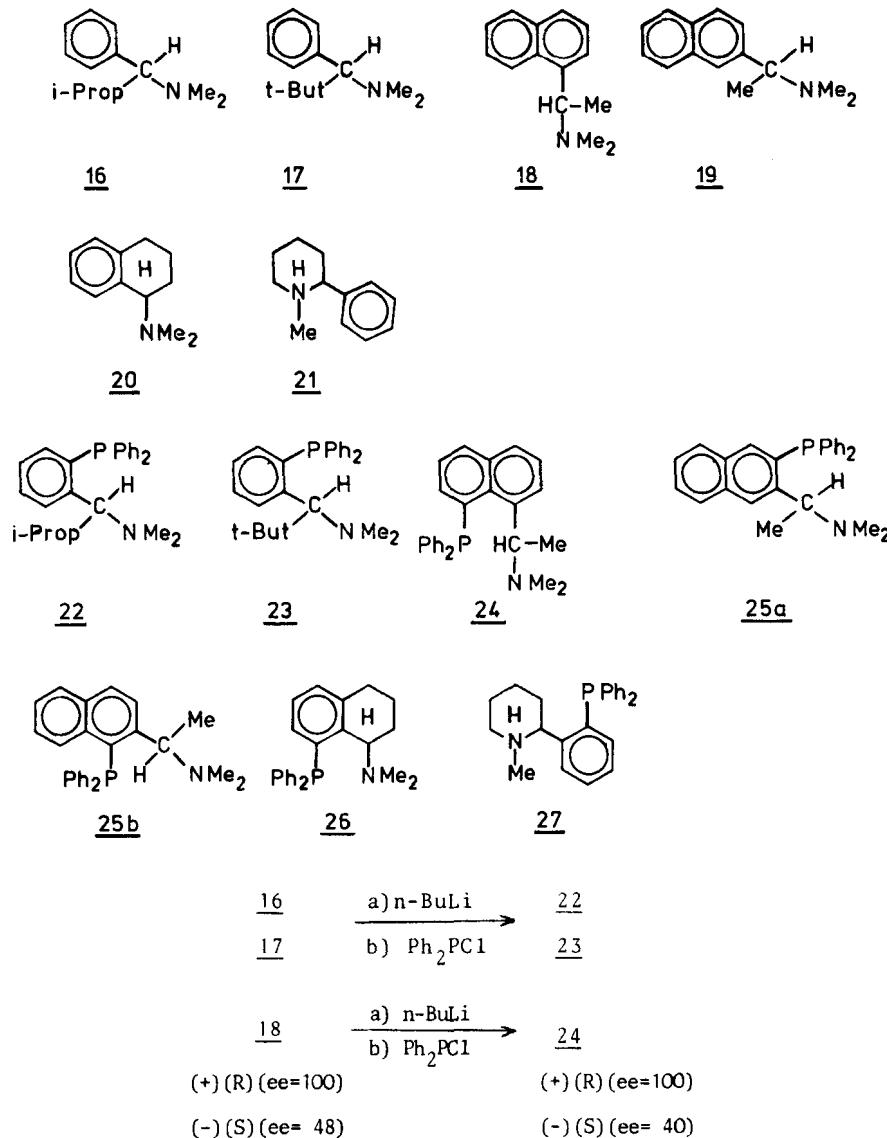


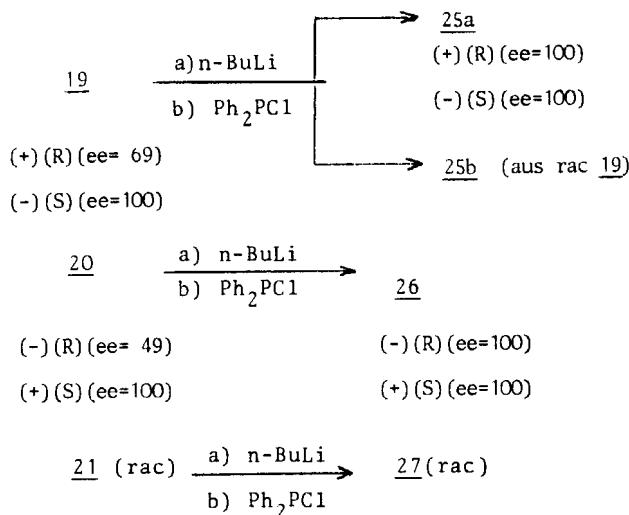
Das gleiche Ergebnis erhält man nach einer Einwirkungszeit von *n*-BuLi auf $(-)(S)$ **14** sowohl nach 3 Tagen als auch nach 2 Wochen. Die Verbindungen $(-)(S)$ - **15** zeigen immer den gleichen absoluten Drehwert. Die Höhe der Drehung änderte sich auch dann nicht, wenn man die ortho-lithiierte Verbindung $(-)(S)$ - **14** zu unter-

schiedlichen Zeiten mit Wasser versetzte. Die lithiierte und reprotonierte Verbindung $(-)(S)$ -**14** zeigte immer den gleichen Drehwert. Aus diesen Befunden darf der Schluß gezogen werden, daß bei den Transprotonierungsreaktionen (*o*-Lithiierung) das benzyliche Proton nicht angegriffen wird. Bei der Lithiierung des benzylichen Protons wäre eine Racemisierung zu erwarten gewesen.

Die langen Reaktionszeiten bei der Lithiierung können drastisch verkürzt werden durch Zugabe einer äquivalenten Menge von Tetramethylethylendiamin (TMEDA). Nach Zusatz von TMEDA werden auch die sterisch stark behinderten Amine **16**, **17** und **18** lithiiert, die mit *n*-BuLi allein nicht reagiert haben.

Auf der Grundlage dieser Kenntnisse wurden die tertiären Amine **16**–**21** lithiiert und mit Diphenylchlorphosphin in die entsprechenden tertiären Phosphine **22**–**27** umgewandelt.



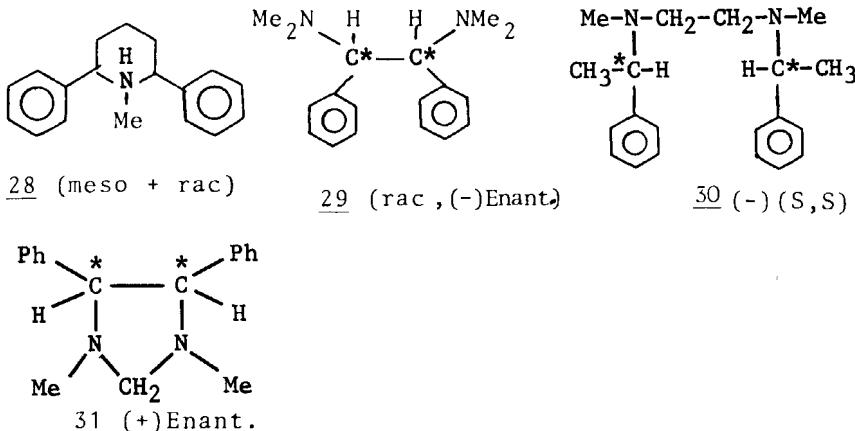


Der Vergleich der ee-Werte lehrt, daß bei Einsatz optisch reiner Amine keine Racemisierung eintritt. Beim Amin (+)(R)-**19** mit ee = 69 entsteht jedoch ein optisch reines tertiäres Phosphin (+)(R)-**25a** mit ee = 100. Wahrscheinlich sind die Löslichkeiten von rac. **25a** und (+)(R)-**25a** recht verschieden. Die gleiche Enantiomerenanreicherung wird auch beim Amin (-)(R)-**20** beobachtet.

Die Naphthalinderivate **18** und **19** verhalten sich bei der Lithiierung (ohne TMEDA) auffallend unterschiedlich. **18** wird offenbar aus sterischen Gründen bevorzugt in 8-Stellung, **19** dagegen etwa zu gleichen Teilen in 1- und 3-Stellung lithiert. Die Positionen 1 und 3 in **19** sind offenbar gleich leicht zugänglich und von ähnlicher Acidität.

LITHIIERUNGSSTUDIEN MIT MODELLEN MIT ZWEI BENZYLAMINGRUPPEN

Die Verbindungen **28**, **29** und **30** wurden darauf untersucht, ob sie durch Bis-ortho-Lithiierung und anschließende Umsetzung mit phosphororganischen Verbindungen in Verbindungen mit drei bzw. vier Koordinationszentren überführt werden können.



Bei der üblichen Arbeitsweise—Lithiierung mit *n*-BuLi in Gegenwart von TMEDA und Einwirkung von ClPPh₂—entstanden aber immer nur Produktgemische, die bisher nicht aufgetrennt werden konnten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-60-MHz-Kernresonanzspektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Zur Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren diente ein Bruker WH-90-Gerät (36,43 MHz) äußerer Standard: 85% H₃PO₄. Resonanzsignale bei höherem (tieferem) Feld als H₃PO₄ erhalten negative (positive) δ -Werte.

Literaturhinweise zur Herstellung tetramethylierter Phenylendiamine: Tetramethyl-p-phenylenediamin,⁸ Tetramethyl-m-phenylenediamin und Tetramethyl-*o*-phenylenediamin über die quartären Salze mit Methyljodid und nach deren Isolierung durch Entalkylierung analog⁸ mit Ethanolamin. Die tertiären Amine **16** bis **21** wurden aus den entsprechenden Alkyl-arylketonen,^{9,10} zugänglich aus Benzonitril und Alkylmagnesium-bromid^{11,12} analog zu bekannten Vorschriften^{13,14} hergestellt. **16**: Sdp.₁₈ 95°C; **17**: Sdp.₁₇ 103°C; **18**: Sdp._{0,05} 97°C; **20**: Sdp.₁₈ 118°C.

(+)(R) und (−)(S)**18** Antipodentrennung.

Aus der Lösung von 0,6 mol **18** und 0,6 mol Dibenzoylweinsäure in 700 ml Ethanol scheidet sich das Dibenzoylhydrogentartrat ab (Schmp. 148°C), das 2 mal aus Methanol umkristallisiert wird (Schmp.: 161°C). Das Amin wird mit konz. NaOH in Freiheit gesetzt. Ausb. 67% $[\alpha]_D + 66^\circ$ (in Substanz gemessen).

Aus der Mutterlauge kann das angereicherte, linksdrehende Enantiomere mit 41% Ausb. gewonnen werden. $[\alpha]_D = -31.8^\circ$ (in Substanz gemessen) ee = 48%.

(+)(S) und (−)(R) **20**¹⁵ Antipodentrennung.

Aus 0,29 mol **21** und 0,29 mol L (+) Weinsäure in 400 ml Ethanol wird das Tartrat erzeugt, mit Ether ausgefällt und zweimal aus der doppelten Menge Wasser umkristallisiert. Schmp. 130°C $[\alpha]_D = +58^\circ$ (c = 1.4; Ethanol). Das Amin wird mit 5n NaOH in Freiheit gesetzt. Ausb. 60% $[\alpha]_D = +85.6$ (c = 4.3; Ethanol).

Aus der Mutterlauge kann das angereicherte linksdrehende Enantiomere gewonnen werden. Ausb. 78% $[\alpha]_D = -41.4^\circ$ (c = 7.8; Ethanol).

(+)(R) und (−)(S) **19**.

1-(2-Naphthyl)ethylamin¹⁶ $[\alpha]_D = -20.5$ (c = 4; Ethanol); Lit. $[\alpha]_D = -19^\circ$ und Umsetzung zu **19** $[\alpha]_D = -53.8$ (c = 8.6; Ethanol Lit. ¹⁷) $[\alpha]_D = -50^\circ$ (c = 3.2; Ethanol).

Die *ortho*-Lithiierung von Arylalkylaminen und Benzylalkylaminen. Allgemeine Arbeitsvorschriften A ohne und B mit TMEDA wurden bereits veröffentlicht.¹ Nach diesen Angaben erhält man die tertiären Phosphine **1** bis **8** und **13** mit einer oder mehreren Dialkylaminogruppen mit den in Tabelle 2 angegebenen Ausbeuten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Lithiierung von *N,N*-Dimethyl-1-aryl-alkylaminen **14** und **16** bis **21**. 65 mmol des jeweiligen Benzylaminlderivats werden in dem bereits beschriebenen Reaktionsgefäß¹ in 50 ml trockenem *n*-Hexan gelöst und bei 42°C 50 ml (65 mmol) *n*-Butyl-lithium-Lösung durch das Gummiseptum eingespritzt. Man röhrt 10 min intensiv und bringt auf die gleiche Weise 10 ml frisch destilliertes Tetramethylethylenediamin (TMEDA) in den Reaktionskolben ein. Der Verlauf der Lithiierung kann sowohl nach Gilman¹⁸ als durch Einspritzen kleiner Proben des Reaktionsgemisches in Ethylenbromid mit anschließender gaschromatographischer Auf trennung verfolgt werden. Nach beendeter Lithiierung wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit der jeweiligen phosphororganischen Verbindung umgesetzt.

(+)-[2((R)-1-Dimethylamino-ethyl)-phenyl]-diphenylphosphin (+)(R)-**15** aus (+)(R)-*N,N*-Dimethyl-1-phenyl-alkylamin ¹⁹ (+)(R)-**14**. Nach der allgemeinen Vorschrift werden 6 g (40 mmol) der Verbindung **14** mit 30 ml (39 mmol) *n*-BuLi-Lösung und TMEDA lithiert und anschließend eine Lösung von 7.2 ml (40 mmol) Diphenylchlorphosphin in 20 ml Ether zugetropft. Wenn die heftige Reaktion abgeklungen ist, gibt man nach ca. 30 min das Reaktionsgemisch in 200 ml 5n NaOH und schüttelt mehrmals mit Ether aus. Nach dem Trocknen und Eindampfen der Etherlösung wird der Rückstand im Öl pumpenvakuum destilliert. Das Destillat, in der fünffachen Menge niedrig siedendem Petrolether gelöst, scheidet beim Stehen im Kühlschrank über Nacht die Verbindung (+)(R)-**15** in farblosen Kristallen ab. Ausb. 8,26 g 62% Sdp._{0,05} 185°C, Schmp. 77°C. C₂₂H₂₄NP, (333.4). Ber. C, 79.25; H, 7.25; N, 4.20. Gef. C, 79.31; H, 7.33; N, 4.19. $[\alpha]_D = +64^\circ$ (c = 1.3; Benzol).

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.20 (d, J = 6 Hz, 3H; C—CH₃), 2.0 (s, 6H; N—CH₃), 4.2 (q, J = 6 Hz, 1H; CH—C₆H₅), 6.7–7.9 (m, 14H; Aromaten-H).

Der Antipode der Verbindung **14** reagiert analog. Ausb. 9.2 g (0.028 mol) = 70% d.Th. Sdp._{0,08} 190°C Schmp. 78°C $[\alpha]_D = -61^\circ$ (c = 0.9; Benzol).

[2-(*R,S*-1-Dimethylamino-isobutyl)-phenyl]-diphenylphosphin **22** aus *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-isobutylamin **16**. Aus 13.8 g (78 mmol) des Amins **16**, 60 ml *n*-BuLi-Lösung und 14 ml (80 mmol) Diphenyl-

TABELLE 2
Daten über die nach (1) dargestellten Triarylphosphine mit einer tertiären Aminofunktion in ortho-Stellung

	Lfd. Nr.	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Ber. C H	Gef. C H	N	Mol. Gew.
(2-Dimethylaminophenyl)- diphenyl- Phosphin	1	121	43		Lit. ⁴		$C_{20}H_{20}NP$ 305,4
(2-Diethylaminophenyl)- diphenyl- Phosphin	2	106	50	79,25 7,23	4,20 8,04	79,09 75,55	7,11 7,28
[2,5-Bis-(dimethylamino)-phenyl]- diphenyl- Phosphin	3	95	26	75,83 7,23	8,04	75,81	8,04
(2,6-Bis-dimethylaminophenyl)- diphenyl- Phosphin	4	88	35	75,83 7,23	8,04	75,81	7,99
(2-Dimethylamino-3-methylphenyl)- diphenyl- Phosphin	5	113	41	78,97 6,94	4,38	78,62	6,68
(2-Dimethylamino-5-methylphenyl)- diphenyl- Phosphin	6	118	48	78,97 6,94	4,38	78,62	6,68
Bis-(2-dimethylaminophenyl)- phenyl- Phosphin	7	95	47		Lit. ⁴		$C_{21}H_{22}NP$ 319,4
Tris-(2-dimethylaminophenyl)- phosphin	8	106	31		Lit. ⁴		$C_{24}H_{30}N_3P$ 391,5
(4-Dimethylaminophenyl)- diphenyl- Phosphin	9	152	40		Lit. ⁵		$C_{20}H_{20}NP$ 305,4
Bis-(4-dimethylaminophenyl)- phenyl- Phosphin	10	151	42		Lit. ⁵		$C_{22}H_{22}N_2P$ 348,4
α -Diphenylphosphino-pyridin	11	85	75		Lit. ^{25,26}		$C_{17}H_{14}NP$ 263,3
<i>N</i> -(Diphenylphosphino-methyl)- <i>N,N,N'</i> - trimethyl- <i>o</i> -phenylen-diamin	12	Sdp. 240 0,1	32	75,83 7,23	8,04	75,90	6,96 8,32
(1-Diphenylphosphino)-8-dimethyl- amino-naphthalin	13	162	42	81,10 6,24	3,94	81,37	6,21 4,01
							$C_{24}H_{22}NP$ 355,4

chlorphosphin entstehen 13 g (46%) der Verbindung **22** Sdp._{0.04} 200°C, Schmp. 85–87°C. C₂₄H₂₈NP, (361.4). Ber. C, 79.75; H, 7.81; N, 3.88. Gef. C, 79.66; H, 8.04; N, 4.26.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7–1.0, (m, 7H; Aliphaten-H), 2.0 (s, 6H; N—CH₃), 3.0[d, J = 8 Hz, 1H; CH(CH₃)₂], 7.0–7.6 (m, 14H; Aromaten-H).

[2-((RS)-1-Dimethylamino-neopentyl)-phenyl]-diphenyl-phosphin **23** aus *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-neopen-tylamin **17**. Dauer der Lithiierung: 5 Tage. C₂₅H₃₀NP, (375.5). Ber. C, 79.97; H, 8.05; N, 3.73. Gef. C, 79.94; H, 8.14; N, 3.86.

¹H-NMR (C₆D₆) δ = 1.0 [s, 9H; C—(CH₃)₃], 2.05 (s, 6H; N—CH₃), 3.0 (s, 1H; CH—C₆H₅), 7.0–7.5 (m, 14H; Aromaten-H).

8-(Diphenylphosphino)-1-((R,S)-1-dimethylamino-ethyl)-naphthalin **24** aus *N,N*-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-ethylamin **18**. Die Reaktionslösung von 23 g (130 mmol) *N,N*-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-ethylamin **18**, 100 ml (130 mmol) *n*-BuLi und 20 ml TMEDA in 100 ml *n*-Hexan wird bei –10°C 3 Tage gerührt. Nach Zugabe von 23 ml (130 mmol) Diphenylchlorphosphin wird aufgearbeitet. Ausb. 25 g (50%). Sdp._{0.08} 221°C; Schmp. 102°C. C₂₆H₂₆NP, (383.5). Ber. C, 81.43; H, 6.83; N, 3.65. Gef. C, 81.28; H, 6.78; N, 3.62.

Analog werden (+)(R)-**24** und (–)(S)-**24** synthetisiert. (+)(R)-**24** Schmp. 103°C [α]_D = +19.6° (c = 2.6; Benzol) (–)(S)-**24** (Schmp. 102°C [α]_D = –7.2° (c = 2.0; Benzol) ee = 40%.

1- und 3-(Diphenylphosphino)-2-(1-dimethylamino-ethyl)-naphthalin **25** aus *N,N*-Dimethyl-1-(2-naphthyl)-ethylamin¹⁷ **19**. Aus 26 g (130 mmol) *N,N*-Dimethyl-1-(2-naphthyl)-ethylamin¹⁷ **19**, 100 ml (130 mmol) *n*-BuLi-Lösung und 23 ml (130 mmol) Diphenylchlorphosphin entstehen 21 g (44%) der Verbindung **25** Schmp. 118°C (Methanol). C₂₆H₂₆NP, (383.5). Ber. C, 81.43; H, 6.83; N, 3.65. Gef. C, 81.26; H, 6.79; N, 3.83.

(+)-1-oder 3-(Diphenylphosphino)-2-((R)-1-dimethylamino-ethyl)-naphthalin (+)(R)-**25** aus (+)(R)-*N,N*-Dimethyl-1-(2-naphthyl)-ethylamin Schmp. 118°C, [α]_D = +17.23 (c = 2.5; Benzol).

Mit (–)(S)-*N,N*-Dimethyl-1-(2-naphthyl)-ethylamin (–)(S)-**19** entsteht der Antipode (–)(S)-**25**, Schmp. 117°C.

[α]_D = –17.9°C (c = 2.7; Benzol).

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.2–1.6 (m, 3H; Aliphaten-H), 1.8(s, 6H; N—CH₃), 3.6–3.9(m, 1H; C₆H₅—CH), 6.8–7.4(m, 16H; Aromaten-H).

8-Diphenylphosphino-1,2,3,4-tetrahydro-*N,N*-dimethyl-1-naphthylamin **26** aus *N,N*-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamin **20**. 14 g (78 mmol) der Verbindung **20**, 60 ml (78 mmol) *n*-BuLi-Lösung und 14 ml (80 mmol) Diphenylchlorphosphin ergeben 19 g (68%) der Titelverbindung **26** Schmp. 108°C (Ethanol). Lithiierungszeit (ohne Zusatz von TMEDA) 7 Tage. C₂₄H₂₆NP, (359.4). Ber. C, 80.19; H, 7.29; N, 3.90. Gef. C, 79.92; H, 7.37; N, 4.04.

Analog und mit gleichen Ausbeuten werden (+)(S)-**20** und (–)(R)-**20** zu (+)(S)-**26** und (–)(R)-**26** umgesetzt. (+)(S)-**26**: [α]_D = +2.2° (c = 1.9; Benzol) Schmp. 109°C. (–)(R)-**26**: [α]_D = –2.10° (c = 1.7; Benzol) Schmp. 110°C.

2-(Diphenylphosphino-phenyl)-*N*-methyl-piperidin **27** aus *N*-Methyl-2-phenyl-piperidin **21**²⁰. 6.8 g (39 mmol) des Amins **21**, 30 ml (39 mmol) *n*-BuLi-Lösung und 7 ml (38 mmol) Diphenylchlorphosphin. Lithiierungszeit: 4 Tage. Ausb. 8.7 g (62%) Schmp. 128°C (Ethanol). C₂₄H₂₆NP, (359.4). Ber. C, 80.19; H, 7.29; N, 3.90. Gef. C, 79.98; H, 7.44; N, 4.07.

N-Methyl-2,6-diphenylpiperidin **28**. 2,6-Diphenylpiperidin wurde auf bekanntem Wege hergestellt,^{21,22} in die meso- und D,L-Verbindung aufgetrennt und anschließend mit Ameisensäure-Formalin *N*-methyliert.¹⁴

(meso)-**28**. Ausb. 65%, Sdp.₁₇: 193°C, Schmp. 102°C. C₁₈H₂₁N, (251.4). Ber. C, 86.01; H, 8.42; N, 5.57. Gef. C, 85.90; H, 8.16; N, 6.42.

(D,L)-**28**. Ausb. 62%, Sdp.₁₇: 191°C, Schmp. 46°C. C₁₈H₂₁N, (251.4). Ber. C, 86.01; H, 8.42; N, 5.57. Gef. C, 86.16; H, 8.66; N, 5.41.

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.6–2.9 (m, 6H; Aliphaten-H), 1.80 (s, 3H; N—CH₃), 2.9–3.1 (m, 2H; CH—C₆H₅), 7.0–7.4 (m, 10H; Aromaten-H).

(–)*N,N,N',N'*-Tetramethylstilbendiamin (–)**29**. Rac. Stilbendiamin^{23,24} wird mit L(+)-Weinsäure in die Antipoden getrennt. Schmp. 83°C, [α]_D = –10° (c = 4, H₂O). Die Tetramethylierung verläuft über (+)-4,5-Diphenyl-*N,N*'-dimethyl-imidazolidin (+)**31** als Zwischenprodukt ab. (–)**29**: 90 g (420 mmol) (–)-Stilbendiamin werden mit 320 g Ameisensäure und 232 ml 30%iger Formalinlösung drei Tage auf 80°C erhitzt. Nach Zugabe von 200 ml konz. HCl und weiterem 2-stdg. Erhitzen engt man ein, versetzt den Rückstand mit 20%iger NaOH und nimmt das Amin in Ether auf. Der Rückstand der Etherlösung wird erneut wie oben mit Ameisensäure und Formalinlösung behandelt. Nach analoger Aufarbeitung erhält man 80 g (73%) (–)**29**, Sdp._{0.1} 136°C, Schmp. 86°C (Petrolether 80–100°C). C₁₈H₂₄N₂, (268.4). Ber. C, 80.55; H, 9.04; N, 10.43. Gef. C, 80.37; H, 8.90; N, 10.37.

[α]_D = –33.6° (c = 3.5; Benzol).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.35 (s, 12H; N—CH₃), 4.2 (s, 2H; C—H), 6.8–6.9 (m, 10H; Aromaten-H).

(+)-4,5-Diphenyl-*N,N*'-dimethyl-imidazolidin (+)**31**. Es wird, wie in der Vorschrift zur Darstellung von (–)**29** angegeben, verfahren mit der Variation, daß mit konz. HCl in der Kälte angesäuert und dann

eingeengt wird. Ausb. 58%. Sdp._{0.08}: 106°C, Schmp. 51°C. C₁₇H₂₀N₂, (252.4). Ber. C, 80.91; H, 7.98; N, 11.10. Gef. C, 80.76; H, 8.05; N, 11.20.

$[\alpha]_D = +71^\circ$ (c = 2.3; Ether).

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.3$ (s, 6H; N—CH₃), 3.35 (s, 2H; N—CH₂—N), 3.9 (s, 2H; C—H), 6.8–7.1 (m, 10H; Aromaten-H).

(*—*)-*N,N*-**Di((S)-1-phenylethyl)-1,2-ethylenediamin**. Zu 114 g (0.94 mol) (*—*)(S)-1-Phenylethylamin werden bei 140°C innerhalb $\frac{1}{2}$ h 20 g (0.21 mol) Ethylenchlorid getropft und anschließend 3 h auf 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 70 ml 30 proz. NaOH zersetzt, mit Ether extrahiert und destillativ aufgearbeitet. C₁₈H₂₄N₂, (268.4). Ber. C, 80.05; H, 9.01; N, 10.44. Gef. C, 80.40; H, 9.25; N, 10.29.

$[\alpha]_D = -72.6^\circ$ (c = 1.6; Methanol).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (d, J = 7 Hz, 6H; C—CH₃), 1.40 (s, 2H; NH₂), 2.45 (s, 4H; N—CH₂—) 3.60 (q, J = 5.5 Hz, 2H; CH—C₆H₅), 7.15–7.25 (m, 10H; Aromaten-H).

(*—*)-*N,N*-**Dimethyl-N,N**-*di((S)-1-phenylethyl)-1,2-ethylenediamin*(*—*)(S) **31**. 100 g (358 mmol) der oben erhaltenen Verbindung werden mit 92 ml 30% Formalinlösung und 154 g Ameisensäure 12 h bei 80°C nach Leuckart-Wallach¹⁴ methyliert. Ausb. 72 g (68%) Sdp._{0.2}: 160°C. C₂₀H₂₈N₂, (296.5). Ber. C, 81.03; H, 9.52; N, 9.45. Gef. C, 81.26; H, 9.72; N, 9.79.

$[\alpha]_D = -69.4^\circ$ (in Substanz gemessen).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.25$ (d, J = 7 Hz, 6H; C—CH₃), 2.10 (s, 6H; N—CH₃), 2.4–2.5 (m, 4H; N—CH₂—), 3.5 (q, J = 7 Hz, 2H; CH—C₆H₅), 7.1–7.3 (m, 10H; Aromaten-H).

³¹P-NMR der Verbindungen: **1**(-13.52); **2**(-14.13); **3**(-12.72); **4**(-32.15); **13**(-17.35); **15**(-17.03); **22**(-5.12); **23**(-5.97); **24**(-19.39); **25a**(-15.21); **25b**(-15.01); **26**(-16.10); **27**(-18.24).

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der Homogenhydrierung mit Rhodium-Phosphin-Komplexen. Der Dynamit-Nobel AG, Troisdorf, danken wir für die Bereitstellung von (R)- und (S)-1-Phenylethylamin.

LITERATUR

1. 101. Mitteilung, L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, z.Z. im Druck.
2. L. Horner und B. Schlotthauer, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 155 (1978).
3. G. Wittig und W. Merkle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **75**, 1491 (1942).
4. H. P. Fritz, I. R. Gordon, K. E. Schwarzhans und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5210.
5. G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.*, **98**, 65 (1965).
6. D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1079.
7. H. F. Ebel: Die Acidität der C'H Säuren, Thieme (Stuttgart 1969).
8. S. Hünig, H. Quast, W. Brenninger und E. Schmitt, *Chem. Ber.*, **102**, 2874 (1969).
9. C. W. Schellhammer, in Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. VII/2 Ketone I S. 66. Thieme, Stuttgart 1973.
10. Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, S. 898 (1963).
11. S. Winstein und B. K. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1133 (1952).
12. H. Baker und H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3305 (1940).
13. Organic Synthesis, Coll. Vol. II, S. 502 (1943).
14. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 11. Aufl. Berlin 1973.
15. R. Weidmann und J. P. Guette, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **268**, 2225 (1969).
16. A. Fredga, H. Sjöberg und R. Sandberg, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1609 (1957).
17. K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7882 (1977).
18. U. Schöllkopf in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Band XIII/1 S. 23, Thieme, Stuttgart 1970.
19. A. C. Cope, T. T. Foster und P. H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3929 (1949).
20. D. Lednicer und C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4449 (1957).
21. J. C. Evans und C. F. H. Allen, Organic Synthesis, Coll. Vol. II S. 517 (John Wiley & Sons, Inc., New York 1943).

22. C. G. Overberger, J. G. Lombardino und R. G. Hiskey, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6430 (1957).
23. I. Lifschitz und J. G. Bos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **59**, 173 (1940).
24. L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie II, 3. Aufl. S. 771, Enke, Stuttgart 1923.
25. F. G. Mann und J. Watson, *J. Org. Chem.*, **13**, 502 (1948).
26. U. Schöllkopf, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. XIII/1 S. 157, Thieme, Stuttgart 1970.