

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 102<sup>1</sup> TERTIÄRE PHOSPHINE MIT *o*-DIALKYLAMINOPHENYL- UND ORTHO-DIALKYLAMINO BENZYLGRUPPEN

L. Horner<sup>a</sup>; G. Simons<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Mainz Johann-Joachim-Becher-Weg, Mainz

**To cite this Article** Horner, L. and Simons, G.(1983) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 102<sup>1</sup> TERTIÄRE PHOSPHINE MIT *o*-DIALKYLAMINOPHENYL- UND ORTHO-DIALKYLAMINO BENZYLGRUPPEN', 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 102<sup>1</sup> TERTIÄRE PHOSPHINE MIT *o*-DIALKYLAMINOPHENYL- UND ORTHO- DIALKYLAMINO BENZYLGRUPPEN

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 und *N,N*-dialkylbenzylamines werden mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) unter der assistance of tetramethylethylenediamine (TMEDA) in the ortho-position. According the Eqs. (1) and (4) triarylphosphines (30-50%) are obtained.

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

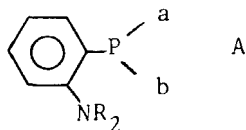
In *N,N*-dimethyl-1-(2-naphthyl)-ethylamine **19** the 1- and 3-position is lithiated in nearly equal amount. Experiments to introduce lithium twice into the model compounds **28-30** are without success.

*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.

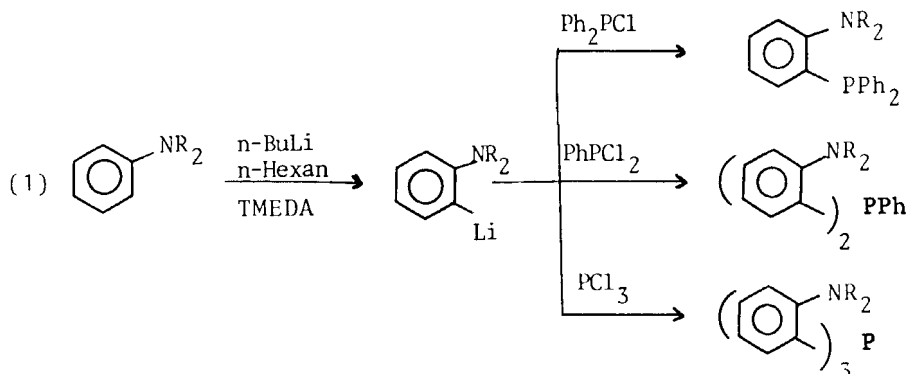
In einer vorausgehenden Veröffentlichung<sup>2</sup> haben wir gezeigt, daß die Einführung einer Dimethylaminogruppe in die ortho-Position des optisch aktiven Methyl-*n*-propyl-phenyl-phosphins als Co-Katalysator bei der Homogenhydrierung der prochiralen  $\alpha$ -Acetaminosäure mit Rhodium-Phosphin-Komplexen 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).



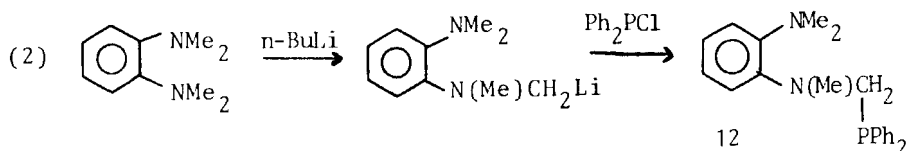
Ziel der vorliegenden Untersuchung war die methodische Erschließung eines präparativ gangbaren Weges zur Herstellung von Verbindungen vom Typ A. Hierbei sollte insbesondere der umständliche Weg zur Herstellung von ortho-lithiiertem Dimethylanilin (bisher: *o*-Nitranilin  $\rightarrow$  *o*-Bromnitrobenzol  $\rightarrow$  *o*-Bromanilin  $\rightarrow$  *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.

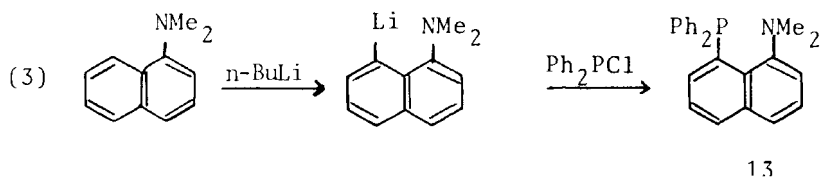
kylarylaminen mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) an. Dieses Verfahren ist vom Prinzip her nicht neu,<sup>3</sup> wurde bisher aber unseres Wissens nicht für präparative Zwecke herangezogen. So betrug der Lithiierungsgrad von Dimethylanilin in ortho-Stellung durch Transprotonierung mit Phenyllithium in Diethylether bei 100°C nach 3 h nur 8%.<sup>3</sup> Läßt man dagegen nach unserer verbesserten Methodik<sup>1</sup> *n*-BuLi auf *N,N*-dialkylierte Aniline in *n*-Hexan in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (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  $\alpha$ -Brompyridin, Lithium und Umsetzung mit ClPPh<sub>2</sub>. Im *N,N,N,N*-Tetramethyl-*o*-phenylendiamin 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):

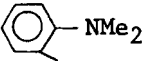
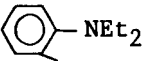
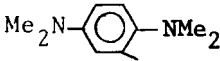
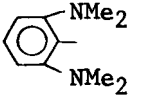
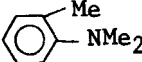
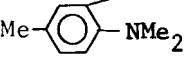
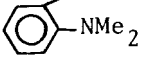
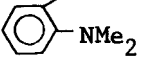
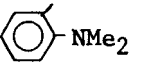
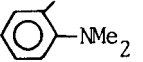
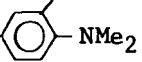
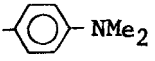
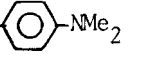
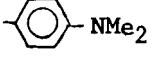



Die Struktur der Verbindung **13** steht mit den NMR-Daten in Übereinstimmung.

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.

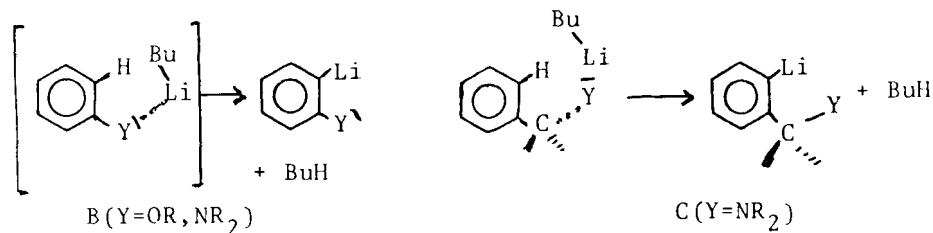
TABELLE 1

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

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

LITHIIERUNG VON *N,N*-DIALKYL BENZYLAMINEN UND ANALOGEN TERTIÄREN AMINEN

Die Bereitschaft zur ortho-Lithiierung von Arylkylethern und tertiären Arylkylaminen führt man darauf zurück,<sup>6,7</sup> daß die Ether bzw. tertiären Amine als nukleophile Reaktionspartner mit dem in *n*-Hexan in oligomerer Form vorliegenden *n*-Butyllithium 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-lithiiert Benzylaminderivate mit Arylchlorphosphinen zu tertiären Phosphinen analog zum Reaktionschema (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.

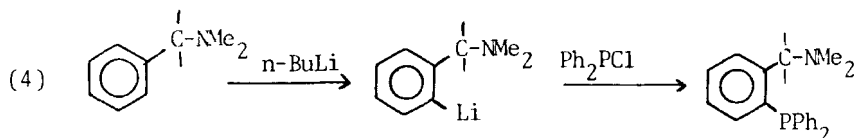
3. Das Studium des Verhaltens von *n*-BuLi gegenüber Naphthalin-bzw. Tetralinderivaten mit formaler Benzylaminstruktur gefolgt von der Einwirkung einer P-organischen Verbindung.

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

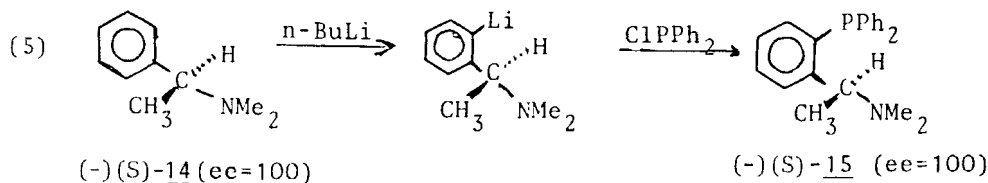
5. Die Lithiierung von bis-tertiären Benzylaminderivaten **29** und **30** mit *n*-BuLi und die anschließende Umsetzung mit P-organischen Verbindungen.

### 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 Diphenylchlorphosphin 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).

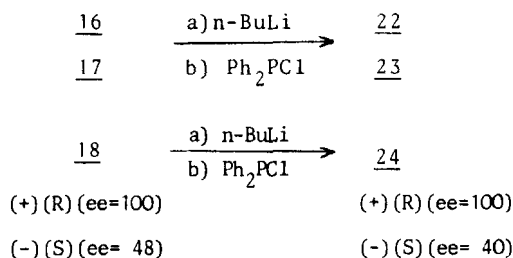
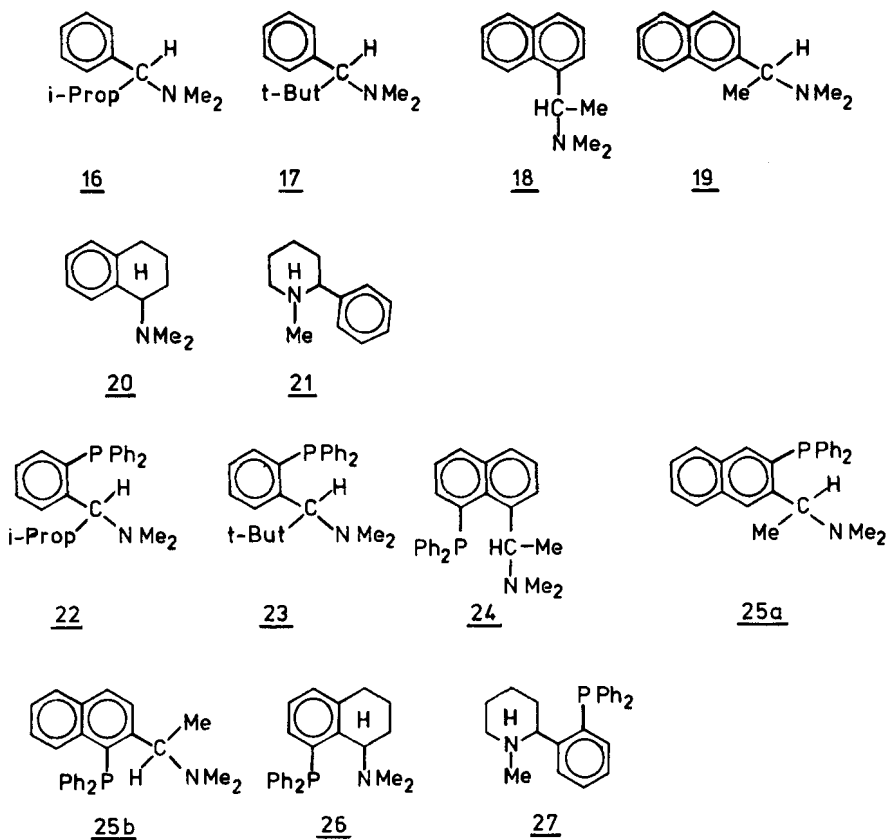


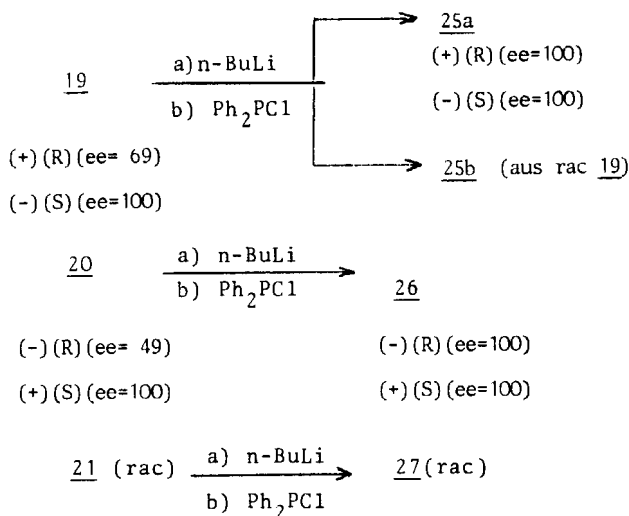
Das gleiche Ergebnis erhält man nach einer Einwirkungszeit von *n*-BuLi auf (–)(*S*)-**14** sowohl nach 3 Tagen als auch nach 2 Wochen. Die Verbindungen (–)(*S*)-**15** zeigen immer den gleichen absoluten Drehwert. Die Höhe der Drehung änderte sich auch dann nicht, wenn man die ortho-lithiierte Verbindung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



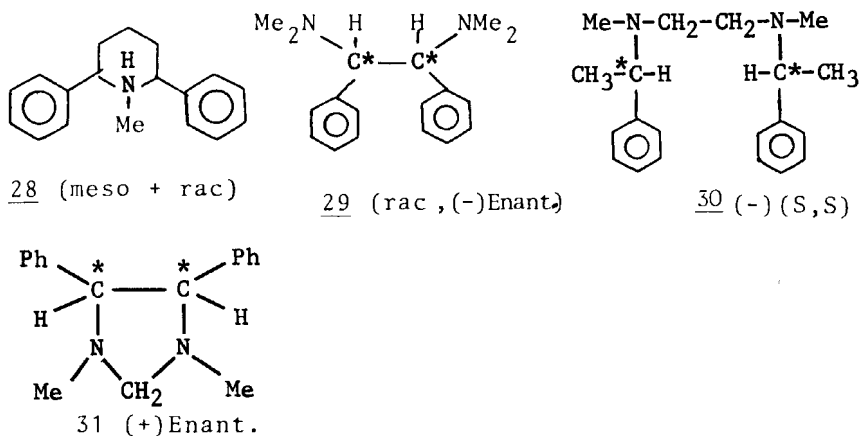


Der Vergleich der ee-Werte lehrt, daß bei Einsatz optisch reiner Amine keine Racemisierung eintritt. Beim Amin (+)(R)-**19** mit  $ee = 69$  entsteht jedoch ein optisch reines tertiäres Phosphin (+)(R)-**25a** mit  $ee = 100$ . Wahrscheinlich sind die Löslichkeiten von rac. **25a** und (+)(R)-**25a** recht verschieden. Die gleiche Enantio-merenanreicherung 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 lithiiert. 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 ClPPH<sub>2</sub>—entstanden aber immer nur Produktgemische, die bisher nicht aufgetrennt werden konnten.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-60-MHz-Kernresonanzspektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Zur Aufnahme der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren diente ein Bruker WH-90-Gerät (36,43 MHz) äußerer Standard: 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Resonanzsignale bei höherem (tieferem) Feld als H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erhalten negative (positive) δ-Werte.

Literaturhinweise zur Herstellung tetramethylierter Phenylendiamine: Tetramethyl-*p*-phenylendiamin,<sup>8</sup> Tetramethyl-*m*-phenylendiamin und Tetramethyl-*o*-phenylendiamin über die quartären Salze mit Methyljodid und nach deren Isolierung durch Entalkylierung analog<sup>8</sup> mit Ethanolamin. Die tertiären Amine **16** bis **21** wurden aus den entsprechenden Alkyl-arylketonen,<sup>9,10</sup> zugänglich aus Benzonitril und Alkylmagnesiumbromid<sup>11,12</sup> analog zu bekannten Vorschriften<sup>13,14</sup> hergestellt. **16**: Sdp.<sub>18</sub> 95°C; **17**: Sdp.<sub>17</sub> 103°C; **18**: Sdp.<sub>0,15</sub> 97°C; **20**: Sdp.<sub>18</sub> 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% [α]<sub>D</sub> + 66° (in Substanz gemessen).

Aus der Mutterlauge kann das angereicherte, linksdrehende Enantiomere mit 41% Ausb. gewonnen werden. [α]<sub>D</sub> = –31,8° (in Substanz gemessen) ee = 48%.

(+)(S) und (–)(R) **20**<sup>15</sup> 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 [α]<sub>D</sub> = +58° (c = 1,4; Ethanol). Das Amin wird mit 5*n* NaOH in Freiheit gesetzt. Ausb. 60% [α]<sub>D</sub> = +85,6 (c = 4,3; Ethanol).

Aus der Mutterlauge kann das angereicherte linksdrehende Enantiomere gewonnen werden. Ausb. 78% [α]<sub>D</sub> = –41,4° (c = 7,8; Ethanol).

(+)(R) und (–)(S) **19**.

1-(2-Naphthyl)ethylamin<sup>16</sup> [α]<sub>D</sub> = –20,5 (c = 4; Ethanol); Lit. [α]<sub>D</sub> = –19° und Umsetzung zu **19** [α]<sub>D</sub> = –53,8 (c = 8,6; Ethanol Lit.<sup>17</sup>) [α]<sub>D</sub> = –50° (c = 3,2; Ethanol).

Die *ortho*-Lithiierung von Arylalkylaminen und Benzylalkylaminen. Allgemeine Arbeitsvorschriften A ohne und B mit TMEDA wurden bereits veröffentlicht.<sup>1</sup> 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 Benzylaminderivats werden in dem bereits beschriebenen Reaktionsgefäß<sup>1</sup> in 50 ml trockenem *n*-Hexan gelöst und bei 42°C 50 ml (65 mmol) *n*-Butyl-lithium-Lösung durch das Gummiseptum eingespritzt. Man rührt 10 min intensiv und bringt auf die gleiche Weise 10 ml frisch destilliertes Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in den Reaktionskolben ein. Der Verlauf der Lithiierung kann sowohl nach Gilman<sup>18</sup> als durch Einspritzen kleiner Proben des Reaktionsgemisches in Ethylenbromid mit anschließender gaschromatographischer Auftrennung 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-phenylethylamin<sup>19</sup> (+)(R)-**14**. Nach der allgemeinen Vorschrift werden 6 g (40 mmol) der Verbindung **14** mit 30 ml (39 mmol) *n*-BuLi-Lösung und TMEDA lithiiert 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 5*n* NaOH und schüttelt mehrmals mit Ether aus. Nach dem Trocknen und Eindampfen der Etherlösung wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum 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.<sub>0,05</sub> 185°C, Schmp. 77°C. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>NP, (333,4). Ber. C, 79,25; H, 7,25; N, 4,20. Gef. C, 79,31; H, 7,33; N, 4,19. [α]<sub>D</sub> = +64° (c = 1,3; Benzol).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1,20 (d, J = 6 Hz, 3H; C–CH<sub>3</sub>), 2,0 (s, 6H; N–CH<sub>3</sub>), 4,2 (q, J = 6 Hz, 1H; CH–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 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.<sub>0,08</sub> 190°C Schmp. 78°C [α]<sub>D</sub> = –61° (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.		Gef.		Mol. Gew.	
			C	H	C	H	N	
(2-Dimethylaminophenyl)- diphenyl-phosphin	1	43						C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> NP 305,4
(2-Diethylaminophenyl)- diphenyl-phosphin	2	50	79,25	7,26	79,09	7,11	3,98	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> NP 333,4
[2,5-Bis-(dimethylamino)-phenyl]- diphenyl-phosphin	3	26	75,83	7,23	75,55	7,28	8,04	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P 348,4
(2,6-Bis-dimethylaminophenyl)- diphenyl-phosphin	4	35	75,83	7,23	75,81	7,25	7,99	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P 348,4
(2-Dimethylamino-3-methylphenyl)- diphenyl-phosphin	5	41	78,97	6,94	78,62	6,68	4,45	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> NP 319,4
(2-Dimethylamino-5-methylphenyl)- diphenyl-phosphin	6	48	78,97	6,94	78,62	6,68	4,45	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> NP 319,4
Bis-(2-dimethylaminophenyl)- phenyl-phosphin	7	47						C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> P 348,4
Tris-(2-dimethylaminophenyl)- phosphin	8	31						C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> P 391,5
(4-Dimethylaminophenyl)- diphenyl-phosphin	9	40						C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> NP 305,4
Bis-(4-dimethylaminophenyl)- phenyl-phosphin	10	42						C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P 348,4
α-Diphenylphosphino-pyridin	11	75						C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> NP 263,3
N-(Diphenylphosphino-methyl)-N,N'- trimethyl-o-phenyldiamin	12 Sdp. 0,1	32	75,83	7,23	75,90	6,96	8,32	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P 348,4
(1-Diphenylphosphino)-8-dimethyl- amino-naphthalin	13	42	81,10	6,24	81,37	6,21	4,01	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> NP 355,4

chlorphosphin entstehen 13 g (46%) der Verbindung **22** Sdp.<sub>0.04</sub> 200°C, Schmp. 85–87°C. C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>NP, (361.4). Ber. C, 79.75; H, 7.81; N, 3.88. Gef. C, 79.66; H, 8.04; N, 4.26.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–1.0, (m, 7H; Aliphaten-H), 2.0 (s, 6H; N—CH<sub>3</sub>), 3.0 [d, J = 8 Hz, 1H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.0–7.6 (m, 14H; Aromaten-H).

**[2-(*(R,S)*-1-Dimethylamino-neopentyl-phenyl)-diphenyl-phosphin 23** aus *N,N*-Dimethyl-1-phenyl-neopentylamin **17**. Dauer der Lithiierung: 5 Tage. C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>NP, (375.5). Ber. C, 79.97; H, 8.05; N, 3.73. Gef. C, 79.94; H, 8.14; N, 3.86.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 1.0 [s, 9H; C—(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.05 (s, 6H; N—CH<sub>3</sub>), 3.0 (s, 1H; CH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 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.<sub>0.08</sub> 221°C; Schmp. 102°C. C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>NP, (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]<sub>D</sub> = +19.6° (c = 2.6; Benzol) (–)(*S*)-**24** (Schmp. 102°C [α]<sub>D</sub> = –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)-ethylamin **19**. Aus 26 g (130 mmol) *N,N*-Dimethyl-1-(2-naphthyl)-ethylamin **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). C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>NP, (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]<sub>D</sub> = +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]<sub>D</sub> = –17.9°C (c = 2.7; Benzol).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.2–1.6 (m, 3H; Aliphaten-H), 1.8 (s, 6H; N—CH<sub>3</sub>), 3.6–3.9 (m, 1H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—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). Lithiierungsdauer (ohne Zusatz von TMEDA) 7 Tage. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>NP, (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]<sub>D</sub> = +2.2° (c = 1.9; Benzol) Schmp. 109°C. (–)(*R*)-**26**: [α]<sub>D</sub> = –2.10° (c = 1.7; Benzol) Schmp. 110°C.

**2-(2-Diphenylphosphino-phenyl)-*N*-methyl-piperidin 27** aus *N*-Methyl-2-phenyl-piperidin **21**<sup>20</sup>. 6.8 g (39 mmol) des Amins **21**, 30 ml (39 mmol) *n*-BuLi-Lösung und 7 ml (38 mmol) Diphenylchlorphosphin. Lithiierungsdauer: 4 Tage. Ausb. 8.7 g (62%) Schmp. 128°C (Ethanol). C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>NP, (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,<sup>21,22</sup> in die meso- und D,L-Verbindung aufgetrennt und anschließend mit Ameisensäure-Formalin *N*-methyliert.<sup>14</sup>

(meso)-**28**. Ausb. 65%, Sdp.<sub>17</sub>: 193°C, Schmp. 102°C. C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N, (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.<sub>17</sub>: 191°C, Schmp. 46°C. C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N, (251.4). Ber. C, 86.01; H, 8.42; N, 5.57. Gef. C, 86.16; H, 8.66; N, 5.41.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.6–2.9 (m, 6H; Aliphaten-H), 1.80 (s, 3H; N—CH<sub>3</sub>), 2.9–3.1 (m, 2H; CH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.0–7.4 (m, 10H; Aromaten-H).

(–)*N,N,N',N'*-Tetramethylstilbendiamin (–) **29**. Rac. Stilbendiamin<sup>23,24</sup> wird mit L(+)-Weinsäure in die Antipoden getrennt. Schmp. 83°C, [α]<sub>D</sub> = –10° (c = 4, H<sub>2</sub>O). 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.<sub>0.1</sub> 136°C, Schmp. 86°C (Petrolether 80–100°C). C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, (268.4). Ber. C, 80.55; H, 9.04; N, 10.43. Gef. C, 80.37; H, 8.90; N, 10.37.

[α]<sub>D</sub> = –33.6° (c = 3.5; Benzol).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.35 (s, 12H; N—CH<sub>3</sub>), 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

eingengt wird. Ausb. 58%, Sdp.<sub>0.08</sub>: 106°C, Schmp. 51°C. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, (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).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.3 (s, 6H; N—CH<sub>3</sub>) 3.35 (s, 2H; N—CH<sub>2</sub>—N), 3.9 (s, 2H; C—H), 6.8–7.1 (m, 10H; Aromaten-H).

(–)-*N,N*-Di((*S*)-1-phenylethyl)-1,2-ethylendiamin. Zu 114 g (0.94 mol) (–)(*S*)-1-Phenylethylamin werden bei 140°C innerhalb ½ 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. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, (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).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.30 (d, J = 7 Hz, 6H; C—CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 2H; NH<sub>2</sub>), 2.45 (s, 4H; N—CH<sub>2</sub>—) 3.60 (q, J = 5.5 Hz, 2H; CH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.15–7.25 (m, 10H; Aromaten-H).

(–)-*N,N*-Dimethyl-*N,N*-di((*S*)-1-phenylethyl)-1,2-ethylendiamin(–)(*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-Wallach<sup>14</sup> methyliert. Ausb. 72 g (68%) Sdp.<sub>0.2</sub>: 160°C. C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, (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).

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.25 (d, J = 7 Hz, 6H; C—CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 6H; N—CH<sub>3</sub>), 2.4–2.5 (m, 4H; N—CH<sub>2</sub>—), 3.5 (q, J = 7 Hz, 2H; CH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.1–7.3 (m, 10H; Aromaten-H).

<sup>31</sup>P-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

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.