

ZUR REAKTION PRIMÄRER AND SEKUNDÄRER PHOSPHINE MIT AROMATISCHEN ALDEHYDEN UND ALKOHOLEN

H. OEHME* und E. LEISSRING

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

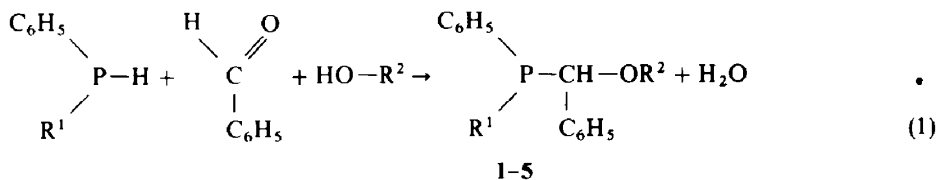
(Received in Germany 10 September 1979)

Abstract PH-Phosphines react with aromatic aldehydes in an alcohol under P-C-O-bond formation to give α -alkoxy benzylphosphines $R_2P-CH(Ph)-OR'$ or $R-P[CH(Ph)-OR']_2$ resp. In case of 4-dimethylaminobenzaldehyde or 2,4-dimethoxybenzaldehyde with diphenylphosphine or phenylbenzylphosphine benzylidenediphosphine of the type $(RR'P)_2CH-C_6H_4NMe_2$ and $(RP'P)_2CH-C_6H_3(OMe)_3$ are obtained. The phosphines prepared are characterized through their hydrolytic and oxidative behaviour and the formation of phosphonium salts. The structures of the compounds are elucidated by their 1H NMR spectra. The reaction pathways involving carbenium ion transition states in both cases are discussed.

Die Wechselwirkung PH-funktioneller Phosphorderivate mit Carbonylverbindungen ist ein eindrucksvolles Beispiel dafür, wie abhängig von der Struktur der Reaktanden und der Umsetzungsbedingungen unterschiedliche Endprodukte resultieren.¹ Die Anwesenheit eines zweiten Nucleophils, eines Amins oder Alkohols, erweitert die Reaktionspalette, und die "Aminoalkylierung" des Phosphors als Ergebnis der Einwirkung primärer oder sekundärer Amine und Aldehyde auf Phosphine oder PH-Phosphite gehört heute zu den gängigen Syntheseschritten in der phosphororganischen Chemie.^{2,3} Die von uns untersuchte Cyclokondensation von Hydroxyalkylphosphinen mit Aldehyden und

In der vorliegenden Arbeit möchten wir zeigen, dass prim. und sek. Phosphine mit aromatischen Aldehyden und Alkoholen generell zu Alkoxybenzylphosphinen reagieren und dass sich diese Verhaltensweise zwanglos in das bekannte Bild von der Wechselwirkung der Phosphine mit Carbonylverbindungen einfügt.

Methyl-phenylphosphin und Diphenylphosphin reagieren mit Benzaldehyd und einem Alkohol in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure unter O-C-P-Verknüpfung von Hydroxygruppierung, Carbonylkohlenstoff und Phosphin zu α -Alkoxybenzylphosphinen (Gl. 1). Die Komponenten werden im jeweiligen Alkohol gelöst und nach Zusatz



	R ¹	R ²
1	CH ₃	C ₂ H ₅
2	CH ₃	C ₄ H ₉
3	C ₆ H ₅	CH ₃
4	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
5	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇

Ketonen kann diesen im Sinne der MANNICH-Reaktion ablaufenden Umsetzungen als vergleichbare "Alkoxy-methylierung" an die Seite gestellt werden.⁴ Ein systematisches Studium dieser unter O-C-P-Verknüpfung verlaufenden Reaktionen steht insbesondere in der Reihe offenkettiger Verbindungen aus bzw. beschränkt sich auf die von V. Ettel und J. Horak beschriebenen Umsetzungen von PH₃ mit Benzaldehyd in Gegenwart wässr. HCl in verschiedenen Alkoholen, wobei in Abhängigkeit von der Natur des jeweiligen Alkohols Bis- oder Tri-alkoxybenzyl-phosphine resultieren.⁵

der *p*-Toluolsulfonsäure mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt destillativ, wobei stets als Nebenprodukt auftretendes Methylphenyl- bzw. Diphenyl- α -hydroxybenzylphosphin und deren Isomerisierungsprodukte, die entspr. Benzylphosphinoxide, abgetrennt werden. Die Feinreinigung von 1-5, die durch mehrfache Destillation oder durch Umkristallisieren vorgenommen wurde, bereitet Schwierigkeiten insofern, als es nicht gelingt, das Benzaldehydacetal, das sich infolge eines unten diskutierten Gleichgewichtes stets neu bilden kann, vollständig abzutrennen. Deshalb wurde der

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der α -Alkoxybenzylphosphine 1-5, 9 und 10 sowie der davon abgeleiteten P-Sulfide

$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \\ \quad \text{Ph} \end{array}$ 1	$\text{C}-\text{CH}_3$ δ 1,10 ppm (t, $J=7$ Hz, zusätzliche Aufspaltung infolge Diastereomerenmisch erkennbar); CH_2 δ 3,1-3,7 ppm (m); CH δ 4,52 ppm (verbr.s); $\text{P}-\text{CH}_3$ δ 1,34 ppm (d, $J=4$ Hz) Phenyl δ 6,9-8,1 ppm (m)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \\ \quad \text{Ph} \end{array}$ 2	$\text{C}-\text{CH}_3$ δ 1,85 und 1,87 ppm (2t, $J=7$ Hz); CH_2 δ 1,2-1,9 ppm (m); $\text{O}-\text{CH}_2$ δ 3,1-3,7 ppm (m); CH δ 4,52 ppm (unaufgel. Sign.); $\text{P}-\text{CH}_3$ δ 1,10 und 1,39 ppm (2d, $J=4$ Hz); Phenyl δ 6,8-7,9 ppm (m); Gemisch der beiden Diastereomere
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{Ph} \quad \\ \quad \text{Ph} \end{array}$ 3	$\text{O}-\text{CH}_3$ δ 3,33 ppm (s); CH δ 5,00 ppm (d, $J=3$ Hz); Phenyl δ 7,05-7,8 ppm (m) P-Sulfid 3a
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{Ph} \quad \\ \quad \text{Ph} \end{array}$ 4	CH_3 δ 0,61 ppm (t, $J=7$ Hz); CH_2 δ 2,87 ppm (dq, $J=7$ Hz); CH δ 4,51 ppm (d, $J=3$ Hz); Phenyl δ 6,5-7,6 ppm (m) P-Sulfid 4a
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{Ph} \quad \\ \quad \text{Ph} \end{array}$ 5	CH_3 δ 0,50 und 0,54 ppm (2d, $J=7$ Hz); $\text{C}-\text{CH}$ δ 3,02 ppm (hept., $J=7$ Hz); $\text{P}-\text{CH}$ δ 4,67 ppm (d, $J=3$ Hz); Phenyl δ 6,7-7,5 ppm (m) P-Sulfid 5a
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{Ph} \quad \\ \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$ 9	CH_3 δ 1,08 ppm (t, $J=7$ Hz); CH_2 δ 3,36 ppm (q, $J=7$ Hz); CH δ 5,66 ppm (d, $J=3$ Hz); Phenyl δ 7,0-7,9 ppm (m) P-Sulfid 9a
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{Ph} \quad \\ \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ 10	$\text{O}-\text{CH}_3$ δ 1,11 ppm (t, $J=7$ Hz); CH_2 δ 3,40 ppm (dq, $J=7$ Hz); CH δ 4,96 ppm (d, $J=4$ Hz); $\text{O}-\text{CH}_3$ δ 3,72 ppm (s); Phenyl δ 6,5-8,0 ppm (m)

chemischen Charakterisierung der gebildeten Alkoxybenzylphosphine besondere Bedeutung beigegeben.

1-5 sind farblose, destillierbare Feststoffe. Sie werden, insbesondere in gelöster Form, rasch durch Luftsauerstoff in die Phosphinoxide überführt. Ihre Struktur geht eindeutig aus den in Tabelle 1 zusammengestellten $^1\text{H-NMR}$ -Daten hervor. Die Verdoppelung der Signale in den Spektren von 1 und 2 verweist auf das Vorliegen eines Gemisches der zwei möglichen Diastereomere.

Wird die Umsetzung des Dreikomponentensystems in Toluol oder Dibutylether vorgenommen, so erhält man ausgehend von Diphenylphosphin, Benzaldehyd und Ethanol lediglich α -Hydroxybenzyl-diphenylphosphin und Benzyl-diphenylphosphinoxid. Eine O-C-P-Verknüpfung wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Entsprechend ihrer Molekülstruktur zeigen 1-5 die für O,P-Acetale zu erwartenden chemischen Eigenschaften. Elementarer Schwefel oxidiert 3-5 zu den Phosphinsulfiden 3a-5a, die als farblose kristalline

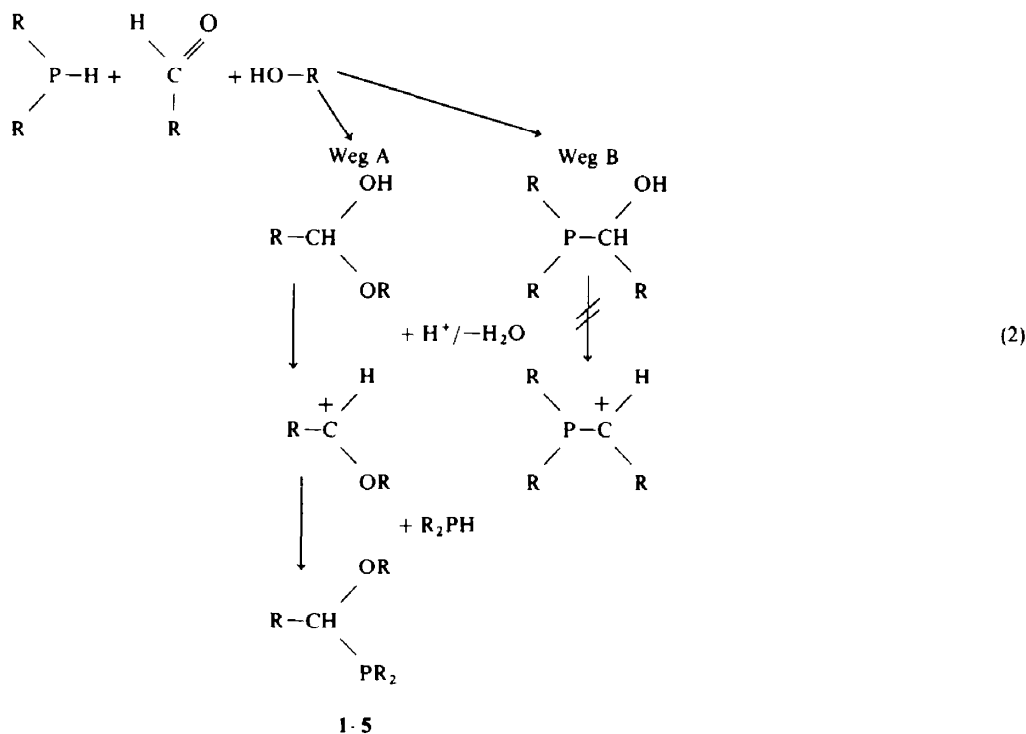
Verbindungen in hoher Reinheit dargestellt wurden und deren ^1H NMR-Spektren (s. Tabelle 1) als erneuter Strukturbeweis für die α -Alkoxybenzylphosphine angesehen werden. Die aus 1 und 2 dargestellten Sulfide zu kristallisieren misslang. Dies wird auf das Vorliegen eines Diastereomeren-gemisches zurückgeführt. Durch Methyljodid werden die Phosphine 1–5 in die kristallinen Phosphoniumsalze 1b–5b überführt.

Das Hydrolyseverhalten der synthetisierten Alkoxybenzylphosphine unterstreicht deren Acetalnatur. In saurer wässrig/alkoholischer Lösung werden 1–5 rasch in Umkehrung ihrer Bildungs-gleichung verseift. Durch wässrige NaOH werden sie nicht verändert.

Hinsichtlich des Reaktionsablaufs sind für die Bildung der α -Alkoxybenzylphosphine die gleichen Argumente anzuführen, wie sie für die Cyclokondensation der Hydroxyalkyl und Aminoalkylphosphine mit Carbonylverbindungen diskutiert wurden.⁶ Danach sollte die primäre Wechselwirkung in einer Addition des Alkohols an die Carbonylfunktion bestehen. Nach säurekatalysierter Eliminierung von Wasser aus dem Halbacetal erfolgt durch Angriff des nucleophilen Phosphors an den carbeniumionartigen Übergangszustand die P–C-Verknüpfung (Gl. 2). Der

Phosphor der offensichtlich begünstigte Reaktions-partner und das Alkoxybenzylphosphin, wie sich nachweisen lässt, das unter thermodynamischer Kontrolle gebildete Produkt. So zeigen dünn-schicht-chromatographisch verfolgte Experimente, dass 4 auch bei längerem Kochen in Alkohol stabil ist und dass es in Gegenwart katalytischer Säuremengen zur raschen Einstellung eines aus 4 (als Hauptprodukt), Diphenylphosphin und Benzaldehyddiethylacetal bestehenden Gleichgewichtes kommt. In Gegenwart einer Base, z.B. eines tertiären Amins, bleibt diese Reaktion erwartungsgemäss aus.

Somit sollten α -Alkoxybenzylphosphine auch durch sauer katalysierte Umsetzung der Benzaldehydacetale mit sekundären Phosphinen zugänglich sein. Dies wurde am Beispiel der Einwirkung des Diphenylphosphins auf Benzaldehyddiethylacetal geprüft. Die Komponenten reagieren in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure ohne Lösungsmittel bei 150–160°C unter Bildung der berechneten Ethanolmenge. Die übliche Aufarbeitung liefert 4 in etwa 30% Ausbeute neben etwa der gleichen Menge des α -Ethoxybenzyl-diphenylphosphinoxids. Wenngleich für die Bildung des Phosphinoxids keine Erklärung gegeben werden kann, so bestätigt der Nachweis von 4 die Rolle des Alkoxybenzyl-carbeniumions als Übergangszustand



alternative Reaktionsweg über die bekannte PH-Addition an die Carbonylgruppierung und die Bildung eines von Phosphor flankierten Carbeniumions sollte infolge der geringeren Möglichkeiten des dreibindigen Phosphors, zur Stabilisierung des Übergangszustandes beizutragen, auszuschliessen sein. Um das Carbeniumion konkurrieren somit die beiden Nucleophile Phosphin und Alkohol, und für den Fall eines aromatisch substituierten Carbeniumions ist der

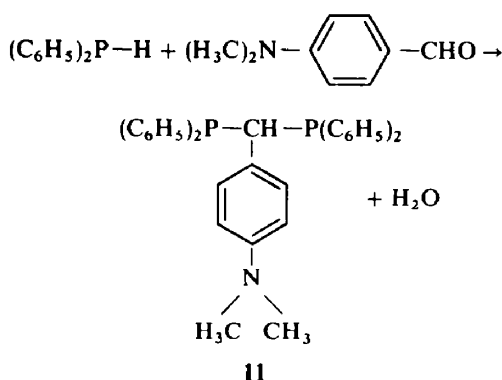
und unterstreicht die Analogie zwischen der Alkoxybenzylierung PH-funktioneller Phosphine und der oben diskutierten Aminoalkylierung.

Die Prüfung der Grenzen des beschriebenen Reaktionsprinzips hinsichtlich des Einsatzes unterschiedlich strukturierter Phosphine und Carbonylverbindungen erbrachte folgende Ergebnisse: Der Einsatz aliphatischer Aldehyde führt unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht zur Bildung

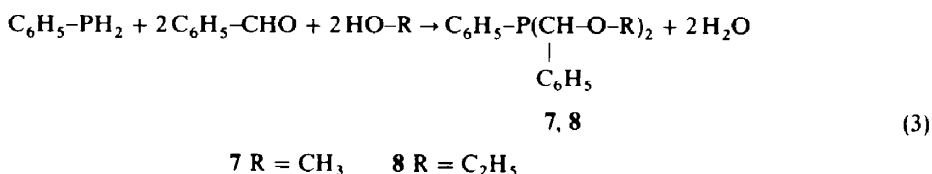
entsprechender Alkoxyphosphine. Die angewandten Phosphine werden weitgehend zurückgewonnen, eine O-C-P-Verknüpfung wird in keinem Falle beobachtet.

Zur Synthese von α -Alkoxyalkylphosphinen bietet sich somit lediglich die Einwirkung entspr. Phosphine auf die Acetale aliphatischer Carbonylverbindungen an. Dies wird durch orientierende Versuche bestätigt, wonach Diphenylphosphin, umgesetzt mit Butyraldehyddiethylacetal in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure, das α -Ethoxybutyl-diphenylphosphin (6) in etwa 40 proziger Ausbeute bildet.

Zur Prüfung der Verhaltensweise primärer Phosphine wurde Phenyl- und Cyclohexylphosphin in die Untersuchungen einbezogen. Während Cyclohexylphosphin mit Benzaldehyd und Ethanol in unübersichtlicher Weise reagiert, gelingt es, durch Umsetzung von Phenylphosphin mit Benzaldehyd und Methanol oder Ethanol im Molverhältnis 1:2:2 die entspr. Bis-(α -methoxybenzyl)- bzw. Bis-(α -ethoxybenzyl)-phenylphosphine (7, 8) darzustellen (Gl. 3).



keiner zusätzlichen Stabilisierung durch ein α -ständiges Heteroatom, so dass abweichend vom üblicherweise beobachteten Reaktionsverlauf das Wasser aus dem Phosphin-Aldehyd-Addukt eliminiert werden kann und nach Angriff eines zweiten Moleküls Phosphin—entspr. Gl. (2) Weg B—die P-C-P-Verknüpfung erfolgt.



7 und 8 sind hochsiedende Flüssigkeiten. Ihre ¹H-NMR-Spektren charakterisieren die Produkte als Gemische der jeweils drei möglichen Diastereomere (7: CH₃ δ 3.04 ppm, 3.24 ppm, 3.33 ppm (3s); CH δ 5.05 ppm (unaufgel.); 8: CH₃ δ 1.12 ppm, 1.28 ppm, 1.35 ppm (3t), J stets 7 Hz, CH₂ δ 3.00–3.85 ppm (m), CH δ 5.35 ppm (m)). Eine Diastereomerentrennung wurde nicht vorgenommen. Versuche, Phenylphosphin mit Benzaldehyd und Alkoholen im Molverhältnis 1:1:1 zu PH-funktionellen α -Alkoxybenzylphosphinen zu kondensieren, blieben ohne Erfolg.

o-Chlorbenzaldehyd und Anisaldehyd reagieren als Beispiele ausgewählter aromatischer Aldehyde im diskutierten Dreikomponentensystem mit Diphenylphosphin und Ethanol unter O-C-P-Verknüpfung zu α -Ethoxy-*o*-chlorbenzyl-diphenylphosphin (9) bzw. α -Ethoxy-4-methoxybenzyl-diphenylphosphin (10) (vgl. Tabelle 1). Die Struktur der durch Einsatz von Salicylaldehyd und 4-Hydroxybenzaldehyd gewonnenen Produkte konnte bislang nicht gesichert werden.

In völlig abweichender Weise reagiert Diphenylphosphin mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd in Ethanol in Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure, wobei im Sinne einer der Amination vergleichbaren P-C-P-Verknüpfung 4-Dimethylaminobenzyliden-bis-diphenylphosphin (11) resultiert.⁷

Ganz offensichtlich bewirkt der Substituenteneinfluss der 4-Dimethylaminogruppierung ein völliges Umschlagen des Reaktionsmechanismus. Infolge des ausgeprägten +M-Effektes der *p*-Dimethylamino-gruppe bedarf das carbeniumionenartige Intermediat

In analoger Weise kondensiert Benzyl-phenylphosphin mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd zu 4-Dimethylaminobenzyliden-bis-(benzyl-phenylphosphin) (12). Demgegenüber führte der Einsatz von Diethylphosphin lediglich zur Isolierung von Diethyl-4-dimethylaminobenzyl-phosphinoxid.

Einen hinreichend stabilisierenden Einfluss auf den Übergangszustand hat neben der 4-Dimethylaminophenylfunktion nach bisherigen Untersuchungen lediglich der 2,4-Dimethoxyphenylrest, so dass ausgehend von Diphenylphosphin und 2,4-Dimethoxybenzaldehyd das 2,4-Dimethoxybenzyliden-bis-(diphenylphosphin) (13) (wenngleich in nur 6% Ausbeute) neben grösseren Mengen des Phosphin-Aldehyd-Adduktes, des Diphenyl- α -hydroxy-2,4-dimethoxybenzylphosphins, dargestellt wurde.⁷

11-13 sind farblose Feststoffe, deren Struktur auf der Basis ihrer ¹H-NMRSpektren sowie durch Überführung der Diphosphine in die entspr. Bis-P-sulfide und wiederum durch deren ¹H-NMR-Daten gesichert wurde (s. Tabelle 2).

Besonders interessant erscheint als Weiterführung der hier beschriebenen Untersuchungen das Studium des Verhaltens primärer Phosphine gegenüber 4-Dimethylaminobenzaldehyd und anderen +M-substituierten aromatischen Carbonylverbindungen. Dies ist Gegenstand laufender Arbeiten.

EXPERIMENTELLES

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt. Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren diente

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten der 4-Dimethylaminobenzyliden-diphosphine **11** und **12**, des 2,4-Dimethoxybenzyliden-bis-(diphenylphosphins) **13** sowie der entsprechenden Bis-P-sulfide **11a**-**13a**.

	CH_3 δ 2,77 ppm (s); CH δ 4,36 ppm (t, $J=2$ Hz); 4-Dimethylaminophenyl-H(2) δ 6,14 ppm (verbr.d., $J=8$ Hz); -H(3) δ 6,59 ppm (verbr.d., $J=8$ Hz); Phenyl δ 6,8-7,4 ppm (m)
11	Bis-P-sulfid 11a
	CH_3 δ 2,78 ppm (s); CH δ 5,31 ppm (t, $J=15$ Hz); 4-Dimethylaminophenyl-H(2) δ 6,22 ppm (verbr.d., $J=9$ Hz); -H(3) von Phenylprotonen (δ 7,0-8,1 ppm) überlagert
12	CH_3 δ 2,98 ppm, 3,06 ppm und 3,09 ppm (3s); CH_2 δ 3,10-3,65 ppm (m); CH nicht eindeutig zuzuordnen; Phenyl 6,6-7,9 ppm (m)
	Bis-P-sulfid 12a
13	CH_3 δ 2,95 ppm, 2,98 ppm (2s); CH_2 δ 3,24-3,80 ppm (m); CH δ 4,22 ppm (verbr.t., $J=15$ Hz); Phenyl δ 6,5-8,1 ppm (m)
	CH_3 δ 3,44 ppm (s) und 3,60 ppm (s); CH δ 4,42 ppm (unaufgel. Sign.); 2,4-Dimethoxyphenyl-H(3) δ 5,93 ppm (d, $J=2,5$ Hz); -H(5) δ 6,20 ppm (dd, $J=8$ Hz und $J=2,5$ Hz); Phenyl 6,9-7,9 ppm
	Bis-P-sulfid 13a
	CH_3 δ 3,46 ppm (s) und 3,60 ppm (s); CH δ 5,94 ppm (t, $J=14$ Hz); 2,4-Dimethoxyphenyl-H(3) δ 5,90 ppm (d, $J=2,5$ Hz); -H(5) δ 6,24 ppm (dd, $J=8$ Hz und $J=2,5$ Hz); Phenyl 7,0-8,2 ppm

ein Varian HA 100 D 15 Spektrometer (Lösungsmittel CDCl_3 , intern. Standard TMS). Die dünn-schichtchromatographische Kontrolle zahlreicher Reaktionen wurde auf Silufol-UV-254 Platten der Firma Cavalier (CSSR) durchgeführt (Laufmittel Benzol/Cyclohexan 1:1, Anfärbung mit Joddampf).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der α -Alkoxybenzylphosphine **1-5** sowie **9** und **10**

Etwas 0,05 Mol des sekundären Phosphins und die äquimolare Menge des Aldehyds werden in ca. 200 ml des jeweiligen Alkohols gelöst. Nach Zugabe von 0,05 g *p*-Toluolsulfonsäure wird 4 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird der Alkoholüberschuss abdestilliert und der verbleibende Rückstand *i. Vak.* fraktioniert. Nach wiederholter Destillation, ggf. unter Zusatz gepulverter KOH, werden die α -Alkoxybenzylphosphine in Form hochsiedender, zu farblosen Feststoffen erstarrender Verbindungen erhalten. Die Phosphine lösen sich in organischen Lösungsmitteln und sind unlöslich in Wasser. Einzeldaten s. Tabelle 3.

α -Ethoxybutyl-diphenylphosphin (6). 10,8 g Diphenylphosphin, 8,5 g Butyraldehyddiethylacetal und 0,05 g *p*-Toluolsulfonsäure werden vermischt und auf 150°C erhitzt, wobei innerhalb von etwa 3 h die erwartete Alkoholmenge (2,7 g) abdestilliert. Anschliessende Destillation liefert 6,8 g (41%) **6**, Kp. 0,6 142–145°C. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{OP}$ (285,8) Ber. C, 75,66; H, 8,11; P, 10,84; Gef. C, 75,32; H, 8,82; P, 11,32. ^1H -NMR: OCCCH_3 δ 1,03 ppm (t, $J = 8$ Hz); CCCH_3 δ 0,82 ppm (t, $J = 8$ Hz); OCH_2 δ 3,10–3,62 ppm (m); CCH_2 δ 1,3–1,8 ppm (unaufgel. m); CH δ 4,00–4,12 ppm (unaufgel. m); Phenyl δ 7,1–7,7 ppm (m).

Bis-(α -methoxybenzyl)-phenylphosphin (7). Eine methanolische Lösung von Phenylphosphin und Benzaldehyd (Molverh. 1:2) wird nach Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die destillative Aufarbeitung ergibt **7** in Form eines farblosen, viskosen Öls, Kp 0,8 203–207°C,

Ausb. 65%. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (350,4) Ber. C 75,41; H, 6,62; P, 8,84. Gef. C, 74,53; H, 6,70; P 9,16.

Bis-(α -ethoxybenzyl)-phenylphosphin (8). Analog **7** in Ethanol, Kp 0,3 190–194°C, Ausb. 37%. $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (378,5) Ber. C, 76,17; H, 7,19; P, 8,18. Gef. C, 75,62; H, 7,05; P, 8,03.

Zur Darstellung der α -Alkoxybenzylphosphinsulfide **3a-5a und **9a**** werden die Phosphine mit der stöchiometrischen Menge Schwefel in Benzol umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Alkohol umkristallisiert (Einzeldaten s. Tabelle 3).

Die α -Alkoxybenzylphosphin-methojodide **1b, 3b und **4b**** werden durch Umsetzung von **1, 3** und **4** mit überschüssigem CH_3I in Benzol hergestellt. Des Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Alkohol/Ether umkristallisiert. Einzeldaten s. nachfolgende Zusammenstellung:

	F. (°C)	Summenf. (Molgew.)	Analysen
1b	120–123	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{IOP}$ (400,2)	Ber. I, 31,71; P, 7,74 Gef. I, 32,20; P, 7,68
3b	140–143	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{IOP}$ (448,3)	Ber. I, 28,31; P, 6,91 Gef. I, 28,45; P, 6,96
4b	157–161	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{IOP}$ (462,3)	Ber. I, 27,45; P, 6,69 Gef. I, 28,15; P, 6,64

Reaktion des Diphenylphosphins mit Benzaldehyddiethylacetal. 9,9 g Diphenylphosphin werden mit 9,6 g Benzaldehyddiethylacetal vermischt und nach Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure in einem mit Destillationsaufsatz versehenen Kolben auf 150–160°C erhitzt. Im Verlaufe von 2 h lassen sich 1,9 g Ethanol abdestillieren. Das Reaktionsgemisch wird *i. Vak.* fraktioniert. Dabei erhält man bei Kp_{0,15} 188–192°C 5,1 g **4** (30%). Fortgesetzte Destillation ergibt bei Kp_{0,1} 215–220°C eine weitere Fraktion, die anhand der IR- und ^1H -NMR-Spektren als α -Ethoxybenzyl-diphenylphosphinoxid identifiziert wurde. Ausb. 4,6 g, F. 190–192°C.

Tabelle 3. α -Alkoxybenzylphosphine $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}^1\text{P}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)_2$ **1-5,9** und **10** sowie α -Alkoxybenzylphosphinsulfide **3a-5a** und **9a**.

Verb.	R ¹	R ²	R ³	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	Summenf. (Mol.-Gew.)	Analysen		Ber./Gef.		
1	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	130-135/0,04	62	C ₁₆ H ₁₉ OP (258,3)	C	74,40	H	7,41	P 11,99
							C	74,93	H	7,21	P 11,88
2	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	163-170/0,7	57	C ₁₈ H ₂₃ OP (286,3)	C	75,52	H	8,09	P 10,82
							C	75,86	H	8,09	P 10,62
3	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	186-190/0,3	75	C ₂₀ H ₁₉ OP (306,3)	C	76,42	H	6,25	P 10,11
							C	79,03	H	6,44	P 10,58
3a				F. 138-141	96	C ₂₀ H ₁₉ OPS (338,4)	P	9,15	S	9,47	
							P	9,16	S	9,58	
4	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	190-194/0,6	80	C ₂₁ H ₂₁ OP (320,4)	C	78,72	H	6,61	P 9,67
							C	79,29	H	6,73	P 9,71
4a				F. 148-150	77	C ₂₁ H ₂₁ OPS (352,5)	P	8,79	S	9,09	
							P	8,87	S	9,90	
5	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	179-183/0,2	41	C ₂₂ H ₂₃ OP (334,4)	C	79,02	H	6,93	P 9,27
							C	78,91	H	6,93	P 9,38
5a				F. 102-104	83	C ₂₂ H ₂₃ OPS (366,5)	P	8,45	S	8,75	
							P	8,80	S	9,08	
9	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	2ClC ₆ H ₄	204-208/0,8	61,5	C ₂₁ H ₂₀ ClOP (354,8)	C	71,09	H	5,68	P 8,73
							C	71,24	H	5,59	P 8,16
9a				F. 90-94	69	C ₂₁ H ₂₀ ClOPS (386,9)	P	8,00	S	8,29	
							P	8,18	S	8,58	
10	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	4CH ₃ OC ₆ H ₄	220-223/0,9	42	C ₂₂ H ₂₃ O ₂ P (350,4)	C	75,41	H	6,62	P 8,84
							C	75,02	H	6,55	P 9,33

Tabelle 4. 4-Dimethylaminobenzyliden-bis-phosphine **11** und **12**, 2,4-Dimethoxybenzyliden-bis-(diphenylphosphin) **13** und die davon abgeleiteten Bis-P-sulfide **11a-13a**.

Verb.		F. (°C)	Ausb. (%)	Summenf. (Mol.-Gew.)	Analysen		Ber./Gef.			
					C	H	N	P	S	
11	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	172-175	56,5	C ₃₃ H ₃₁ NP ₂ (503,5)	78,71	6,21	2,78	12,30		
					78,75	6,33	2,61	11,71		
11a		250-253	95	C ₃₃ H ₃₁ NP ₂ S ₂ (567,6)	69,83	5,51	2,47	10,91	11,29	
					69,76	5,61	2,13	10,78	11,01	
12	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}[\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$	135-140	68	C ₃₅ H ₃₅ NP ₂ (531,6)	79,07	6,64	2,64	11,65		
					78,20	6,68	2,20	11,25		
12a		240-244	83	C ₃₅ H ₃₅ NP ₂ S ₂ (595,7)	70,56	5,92	2,35	10,39	10,77	
					70,53	5,96	2,12	10,54	10,69	
13	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{CH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	95-98	6	C ₃₃ H ₃₀ O ₂ P ₂ (520,5)	76,14	5,81		11,90		
					77,24	5,91		11,90		
13a		214-217	71	C ₃₃ H ₃₀ O ₂ P ₂ S ₂ (584,6)	67,79	5,17		10,59	10,97	
					67,82	5,22		10,78	10,82	

IR: ν_{PO} 1190 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$: CH_3 δ 1.14 ppm (t, $J = 8$ Hz); CH_2 δ 3.47 ppm (dq, $J = 8$ Hz); CH δ 5.08 ppm (d, $J = 13$ Hz).

4-Dimethylaminobenzyliden-bis-(diphenylphosphin) (11). 12.9 g Diphenylphosphin und 5.15 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd werden in Ethanol gelöst und nach Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure 3 h unter Rückfluss gekocht, wobei sich nach kurzer Zeit 11 in Form farbloser Kristalle abzuscheiden beginnt. Nach Abtrennen des Bodenkörpers wird durch erneutes Versetzen der Lösung mit *p*-Toluolsulfonsäure und weiters Erhitzen eine zweite Fraktion 11 erhalten. Gesamtausbeute 12.4 g (71 %). 11 löst sich in Chloroform sowie in heissem Chlorbenzol und DMF, ist schwerlöslich in Ethanol, Ether, Acetonitril, Aceton, Hexan und Wasser und wird vorteilhaft aus CHCl_3 /Essigester umkristallisiert. Einzeldaten zur Synthese von 11 (s. Tabelle 4). Wird die Darstellung von 11 in Acetonitril vorgenommen, fallen aus nicht geklärter Ursache grössere Mengen des 4-Dimethylaminobenzyliden-bis-(diphenylphosphinoxids) an. F. 290–295°C (Z.). $^1\text{H NMR}$: N-CH_3 δ 3.11 ppm (s); CH δ 4.77 ppm (t, J 15 Hz).

4-Dimethylaminobenzyliden-bis-(phenyl-benzylphosphin) (12). Analog 11 werden aus 13.9 g Phenyl-benzylphosphin und 5.2 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd 12.5 g (67.5 %) 12 erhalten. 12 wird aus Ethanol umkristallisiert. Einzeldaten s. Tabelle 4.

2,4-Dimethoxybenzyliden-bis-(diphenylphosphin) (13). 12.5 g Diphenylphosphin und 5.6 g 2,4-Dimethoxybenzaldehyd werden in Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml Acetonitril in einer Soxhlet-Apparatur 6 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Abtrennung des Reaktionswassers wird die Soxhlet-Hülse mit Molsieb A3 gefüllt. Die Lösung wird anschliessend eingeengt und der Rückstand in Aceton aufgenommen. Eine sich dabei bildende farblose, kristalline Substanz wird abgetrennt. Nach Einengen der Acetonlösung erhält man ein Öl, welches allmählich durchkristallisiert. Durch Extraktion dieser

Kristallmasse mit wenig heissem Methanol gelingt es, von grossen Mengen des α -Hydroxy-2,4-dimethoxybenzyl-diphenylphosphins abzutrennen. [Ausb. 14.2 g, F. 170–172°C (aus Butylacetat), $^1\text{H NMR}$: OCH_3 δ 3.30 ppm (s), 3.70 ppm (s); PCH δ 5.80 ppm (d, $J = 3$ Hz); Dimethoxyphenyl-H(3) δ 6.12 ppm (d, $J = 2$ Hz); -H(5) δ 6.36 ppm (2d, $J = 8$ Hz und $J = 2$ Hz)]. 13 kristallisiert aus der Methanollösung und wird durch mehrfaches Umkristallisieren aus CH_3OH gereinigt. Ausb. 1.1 g (6 %), Einzeldaten s. Tabelle 4. Die Bis-P-Sulfide 11a–13a werden analog der für 3a–5a gegebenen Vorschrift präpariert (Einzeldaten s. Tabelle 4).

Danksagung—Herrn Prof. Dr. K. Issleib danken wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit, dem VEB Chemiekombinat Bitterfeld für die gewährte Unterstützung. Den Herren Doz. Dr. A. Zschunke und Dr. H. Meyer danken wir für die Aufnahme der $^1\text{H NMR}$ -Spektren.

LITERATUR

- ¹L. Maier in Kosolapoff-Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. I, p. 68. Wiley-Interscience, New York (1972).
- ²H. Coates und P. A. T. Hoyer, *DAS* 1096905 (1958), C.A. **55**, 4363 (1961), s.a. L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1034 (1965).
- ³A. N. Pudovik und J. V. Kononova, *Synthesis* 91 (1979).
- ⁴H. Oehme, K. Issleib und E. Leissring, *Tetrahedron* **28**, 2587 (1972); K. Issleib, H. Oehme und M. Scheibe, *Syn. Inorg. Metalorg. Chem.* **2**, 233 (1972); H. Oehme und E. Leissring, *Z. Chem.* **19**, 57 (1979).
- ⁵V. Ettel und J. Horak, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **25**, 2191 (1960), **26**, 1949 (1961).
- ⁶K. Issleib, H. Oehme und D. Wienbeck, *J. Organometal. Chem.* **76**, 345 (1974).
- ⁷H. Oehme und E. Leissring, *Z. Chem.* **19**, 416 (1979).