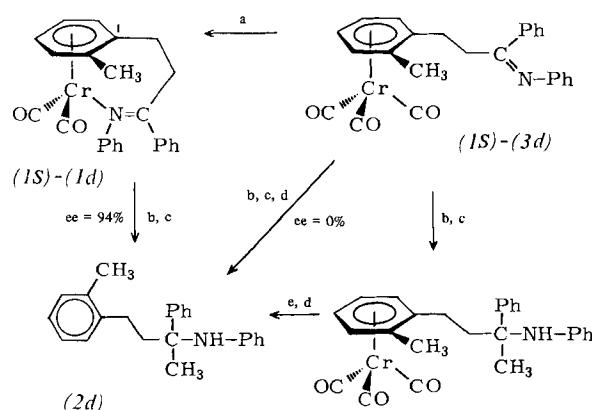


Tabelle 2. Einige physikalische und spektroskopische Daten der chiralen Amine (2a-d). IR in CHCl_3 , $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3/TMS .

| | |
|------------|--|
| (2a): | $\text{Fp} = 89^\circ\text{C}$; IR: 3420 (NH), 3050–3000 (CH arom.), 2930–2850 cm^{-1} (CH ₂); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.65$ (s, CH_3), 1.80–2.80 (m, $(\text{CH}_2)_2$), 3.95 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15 H, arom.) |
| (2a'): IR: | 3420 (NH), 3060–3010 (CH arom.), 2930–2860 cm^{-1} (CH ₂); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.5$ –2.70 (m, $(\text{CH}_2)_2$ und C_4H_9), 3.93 (s, NH), 6.10–7.70 (m, 15 H, arom.) |
| (2b): IR: | 3420 (NH), 3060–3020 (CH arom.), 2930, 2860 cm^{-1} (CH ₂); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.57$ (s, CH_3), 1.4–3.0 (m, $(\text{CH}_2)_2$), 3.97 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15 H, arom.) |
| (2c): IR: | 3400 (NH), 3060–3040 (CH arom.), 2960–2900 cm^{-1} (CH ₂); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ (d, CH_3), 2.12 (s, NH), 2.70 (br. $(\text{CH}_2)_2$), 3.70 (q, CH–N), 6.90–7.30 (m, 10 H, arom.) |
| (2d): IR: | 3415 (NH), 3050–3000 (CH arom.), 2935–2870 cm^{-1} (CH ₂); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.66$ (s, CH_3), 1.98 (s, CH_3), 1.90–2.80 (m, $(\text{CH}_2)_2$), 3.95 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15 H, arom.) |

Die Ausbeuten sind temperaturabhängig. Das völlige Ausbleiben der Reaktion mit 2-Lithio-1,3-dithian ist wahrscheinlich vor allem eine Folge der sterischen Hinderung.



Schema 1. a) $\text{h}\nu/\text{Benzol}$; b) RLi , -20°C ; c) $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$; d) $\text{h}\nu/\text{O}_2$; e) Chromatographie. ee = Enantiomerenüberschuß.

Das optisch reine Chelat (1S)-(1d)^[1] (Schema 1) reagiert mit Methylolithium zum Amin (2d), das dabei mit 94% optischer Reinheit erhalten wird. Die nucleophile Addition von Alkylolithiumverbindungen an den optisch reinen Aren(tricarbonyl)chrom-Komplex (1S)-(3d) verläuft dagegen ohne asymmetrische Induktion.

Der neue Chelat-Typ (1) ist ein guter Vorläufer für die chiralen Amine (2); der Ersatz der Phenylgruppen an der Azomethinfunktion durch Alkylgruppen oder Wasserstoff sollte den Zugang zu einer großen Zahl chiraler Amine ermöglichen.

Eingegangen am 14. November 1979 [Z 623]

[1] (1S)-(1d) wurde aus (1S)-(+)-Tricarbonyl(*o*-methylbenzaldehyd)chrom synthetisiert: A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, J. Org. Chem. 44, 4189 (1979).

Phosphortriiodid und Diphosphortetraiodid, neue Reagentien zur Deblockierung von Acetalen und Ketalen^[**]

Von Jean-Noël Denis und Alain Krief^[*]

Nach unseren früheren Untersuchungen zur Reaktivität von Phosphortriiodid (PI_3) und Diphosphortetraiodid (P_2I_4)

[*] Prof. Dr. A. Krief, Dipl.-Chem. J.-N. Denis
Département de Chimie, Facultés Universitaires N. D. de la Paix
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom FNRS unterstützt. J.-N. D. dankt der Roussel Uclaf (Frankreich) für ein Stipendium.

gegenüber organischen Verbindungen sind diese Reagentien vor allem hervorragende Desoxygengierungsmittel^[1]. Wir fanden jetzt, daß PI_3 und P_2I_4 sich auch zur Umwandlung von Acetalen und Ketalen in Aldehyde bzw. Ketone eignen^[2]. Bisher waren für diese Schutzgruppenabspaltung nur wenige Beispiele nichtwäßriger Verfahren bekannt^[3].

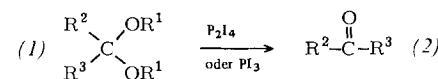


Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit P_2I_4 (Variante A) oder PI_3 (Variante B).

| R^1 | R^2 | R^3 | Ausb. [%] [a] | Variante | T [$^\circ\text{C}$] | t [h] |
|------------------------|---|---------------|---------------|----------|--------------------------|----------|
| CH_3 | C_6H_{19} | CH_3 | 91 | A | 20 | 0.2 |
| | | | 85 | | 20 | 0.2 |
| CH_3 | C_8H_{17} | H | 63 | A | 20 | 0.2 |
| | | | 60 | | 20 | 0.2 |
| CH_3 | C_8H_{17} | H | 64 | A | 20 | 0.2 [b] |
| | | | 57 | | 20 | 0.2 [b] |
| CH_3 | $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(t\text{Bu})(\text{CH}_2)_2-$ | | 78 | A | 20 | 0.25 |
| | | | 81 | | 20 | 0.25 |
| CH_3 | C_6H_5 | CH_3 | 67 | A | 20 | 0.25 [c] |
| | | | 75 | | 20 | 0.25 [c] |
| C_2H_5 | C_6H_{19} | CH_3 | 65 | A | 20 | 0.3 [d] |
| | | | 79 | | 60 | 4 |
| C_2H_5 | C_6H_{19} | CH_3 | 85 | A | 60 | 4 |
| | $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(t\text{Bu})(\text{CH}_2)_2-$ | | 65 | | 60 | 6 |
| | | | 58 | B | 60 | 4 |

[a] Ausbeuten an gereinigten Produkten. [b] In Gegenwart von Propen stieg die Ausbeute um 10%. [c] Das Keton ist mit 5% eines nicht identifizierten Produkts verunreinigt; es tritt nicht auf, wenn man die Reaktion mit einem Überschuß an P_2I_4 (0.55 mol) oder PI_3 (1.1 mol) pro mol Ketal durchführt. Das Keton wird dann in 79 bzw. 77% Ausbeute erhalten (20°C , 25 min). [d] Pro mol werden 0.92 mol Ethyliodid gebildet.

Besonders schonend verläuft die Umsetzung mit den Dimethoxyalkanen (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, aus denen die Carboxylverbindungen (2) schon bei Raumtemperatur nach ≈ 15 min Röhren in Dichlormethan mit 0.275 Äquivalenten P_2I_4 (Variante A) oder 0.370 Äquivalenten PI_3 (Variante B) entstehen (siehe Tabelle 1). Die Diethoxyalkane (1), $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, sind weniger reaktiv; um ähnliche Ausbeuten an Carboxylverbindungen (2) zu erzielen, muß das Reaktionsgemisch erhitzt werden (60°C , 2–4 h), da bei Raumtemperatur selbst bei Ketonen beträchtliche Mengen an Zwischenprodukten entstehen, die erst beim Erhitzen zerfallen.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsmischung gewöhnlich Wasser zugesetzt, um die phosphorhaltigen Nebenprodukte aufzulösen; die abgetrennte organische Phase wird noch zusätzlich mit Wasser gewaschen.

Ketale verhalten sich bei der Reaktion mit PI_3 oder P_2I_4 anders als Acetale: Während sich die Ketone schon vor der Hydrolyse der Reaktionsmischung gebildet haben, sind die Aldehyde im entsprechenden Reaktionsstadium der Acetal-spaltung noch als phosphorhaltige Zwischenprodukte vorhanden.

Je nach Edukt beobachteten wir auch die gleichzeitige Bildung von Methyl- bzw. Ethyliodid (0.8 mol pro mol geschützte Carboxylverbindung).

Eingegangen am 4. Juli 1980 [Z 624]

- [1] J.-N. Denis, A. Krief, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 544; Tetrahedron Lett. 1979, 3995; A. Krief, Aldrichimica Acta, im Druck.
- [2] H. Meerwein in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Bd. VI/3. Thieme, Stuttgart 1965, S. 199.
- [3] M. E. Jung, W. A. Andrus, P. L. Orstein, Tetrahedron Lett. 1977, 4175; A. Bowers, L. C. Ibanez, H. J. Ringold, Tetrahedron 7, 138 (1959).