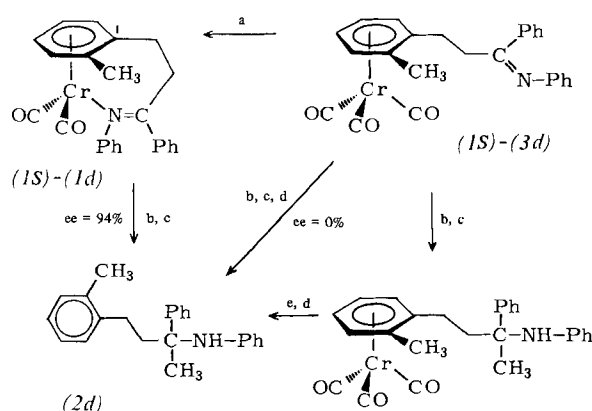


Tabelle 2. Einige physikalische und spektroskopische Daten der chiralen Amine (2a-d). IR in CHCl₃, ¹H-NMR in CDCl₃/TMS.

| | |
|--------|--|
| (2a): | F _p = 89 °C; IR: 3420 (NH), 3050–3000 (CH arom.), 2930–2850 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 1.65 (s, CH ₃), 1.80–2.80 (m, (CH ₂) ₂), 3.95 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15H, arom.) |
| (2a'): | IR: 3420 (NH), 3060–3010 (CH arom.), 2930–2860 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 0.5–2.70 (m, (CH ₂) ₂ und C ₄ H ₉), 3.93 (s, NH), 6.10–7.70 (m, 15H, arom.) |
| (2b): | IR: 3420 (NH), 3060–3020 (CH arom.), 2930, 2860 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 1.57 (s, CH ₃), 1.4–3.0 (m, (CH ₂) ₃), 3.97 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15H, arom.) |
| (2c): | IR: 3400 (NH), 3060–3040 (CH arom.), 2960–2900 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 1.35 (d, CH ₃), 2.12 (s, NH), 2.70 (br. (CH ₂) ₂), 3.70 (q, CH–N), 6.90–7.30 (m, 10H, arom.) |
| (2d): | IR: 3415 (NH), 3050–3000 (CH arom.), 2935–2870 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 1.66 (s, CH ₃), 1.98 (s, CH ₃), 1.90–2.80 (m, (CH ₂) ₂), 3.95 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15H, 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) hv/Benzol; b) RLi, –20 °C; c) H₂O/NH₄Cl; d) hv/O₂; 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 (PI₃) und Diphosphortetraiodid (P₂I₄)

[*] 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 Desoxygenierungsmittel^[1]. Wir fanden jetzt, daß PI₃ und P₂I₄ 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].

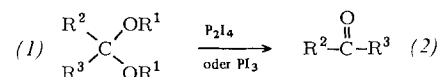


Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit P₂I₄ (Variante A) oder PI₃ (Variante B).

| R ¹ | R ² | R ³ | Ausb. [%] [a] | Variante | T [°C] | t [h] |
|-------------------------------|---|-----------------|---------------|----------|--------|----------|
| CH ₃ | C ₉ H ₁₉ | CH ₃ | 91 | A | 20 | 0.2 |
| | | | 85 | B | 20 | 0.2 |
| CH ₃ | C ₈ H ₁₇ | H | 63 | A | 20 | 0.2 |
| | | | 60 | B | 20 | 0.2 |
| CH ₃ | C ₈ H ₁₇ | H | 64 | A | 20 | 0.2 [b] |
| | | | 57 | B | 20 | 0.2 [b] |
| CH ₃ | —(CH ₂) ₂ CH(tBu)(CH ₂) ₂ — | | 78 | A | 20 | 0.25 |
| | | | 81 | B | 20 | 0.25 |
| CH ₃ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 67 | A | 20 | 0.25 [c] |
| | | | 75 | B | 20 | 0.25 [c] |
| C ₂ H ₅ | C ₉ H ₁₉ | CH ₃ | 65 | A | 20 | 0.3 [d] |
| C ₂ H ₅ | C ₆ H ₁₉ | CH ₃ | 85 | A | 60 | 4 |
| | | | 79 | B | 60 | 4 |
| C ₂ H ₅ | —(CH ₂) ₂ CH(tBu)(CH ₂) ₂ — | | 65 | A | 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 P₂I₄ (0.55 mol) oder PI₃ (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), R¹ = CH₃, aus denen die Carbonylverbindungen (2) schon bei Raumtemperatur nach ≈ 15 min Rühren in Dichlormethan mit 0.275 Äquivalenten P₂I₄ (Variante A) oder 0.370 Äquivalenten PI₃ (Variante B) entstehen (siehe Tabelle 1). Die Diethoxyalkane (1), R¹ = C₂H₅, sind weniger reaktiv; um ähnliche Ausbeuten an Carbonylverbindungen (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 PI₃ oder P₂I₄ 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 Carbonylverbindung).

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).