

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 88.¹ OPTISCH AKTIVE PHOSPHINIGSÄUREAMIDE DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND ABSOLUTE KONFIGURATION

Leopold Horner^{a,b}, Manfred Jordan^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz ^b Prof. Dr. h.c. Werner Schultheis, dem erfolgreichen ehemaligen Forschungsleiter der Hoechst AG, in langjähriger freundschaftlicher Verbundenheit zum 75,

To cite this Article Horner, Leopold and Jordan, Manfred(1979) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 88.¹ OPTISCH AKTIVE PHOSPHINIGSÄUREAMIDE DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND ABSOLUTE KONFIGURATION', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 6: 3, 491 — 493

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908069911

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908069911>

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 88.¹ OPTISCH AKTIVE PHOSPHINIGSÄUREAMIDE DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND ABSOLUTE KONFIGURATION

LEOPOLD HORNER[†] und MANFRED JORDAN

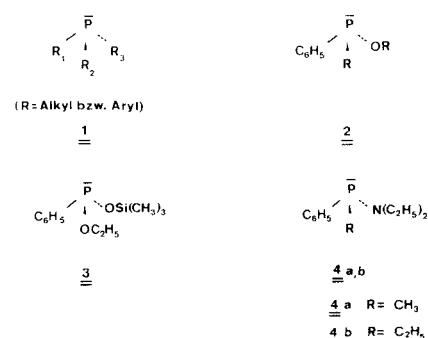
Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received November 2, 1978)

Optisch aktive Amidophosphoniumsalze, z.B. (7a) und (7b), werden elektroreduktiv unter Retention in die bisher unbekannten Phosphinigsäureamide (4a) und (4b) überführt. Die absolute Konfiguration von (4a) und (4b) wird durch chemische Korrelation mit Verbindungen bekannter absoluter Konfiguration ermittelt. Durch Umsetzung von optisch aktivem (4b) mit Trifluoressigsäure-*p*-kresylester erhält man unter Retention Ethyl-phenyl-phosphinigsäure *p*-kresylester (13).

Optically active amidophosphonium salts (e.g. 7a, 7b) may be electrochemically reduced with retention of configuration at phosphorus to the corresponding phosphinous acid amides (4a, 4b), previously unreported compounds. The absolute configuration were deduced through further chemical reaction under known stereochemical control to products of defined absolute configuration. Reaction of optically active (4b) with para-cresyl trifluoroacetate gives the ethyl-phenyl phosphinous acid para-cresyl ester (13) under retention of configuration.

Optisch aktive, trigonal-pyramidal Phosphorverbindungen gewinnen als Co-Katalysatoren bei Homogenkatalysen eine stets wachsende Bedeutung.² Die ersten Vertreter dieser Stoffklasse mit drei nicht zum Ring miteinander verknüpften Kohlenstoffliganden (z.B. 1) wurden 1961 in unserem Arbeitskreis synthetisiert³ und deren chemisches Verhalten 1964 zusammenfassend dargestellt.⁴



[†] Prof. Dr. h.c. Werner Schultheis, dem erfolgreichen ehemaligen Forschungsleiter der Hoechst AG, in langjähriger freundschaftlicher Verbundenheit zum 75. Geburtstag gewidmet.

Mikolajczyk u. Mitarb.⁵ gelang 1975 erstmalig die Synthese eines partiell optisch aktiven Phosphinigsäureesters (2) durch Umsetzung der Chlorphosphine $C_6H_5R\text{PCl}$ ($R = CH_3, C_2H_5$) mit Alkoholen in Gegenwart von optisch aktivem *N,N*-Dimethyl-(1-phenylethyl)-amin. (2) leitet sich formal von (1) durch Austausch eines Kohlenstoffrestes durch eine OR-Gruppe ab.

Über Vertreter, die sich durch formal zweimaligen Austausch von Kohlenstoffliganden durch zwei unterschiedliche OR-Gruppen von (1) ableiten, den optisch aktiven Phosphoniten (3), berichten 1971 Benschop u. Mitarb.⁶

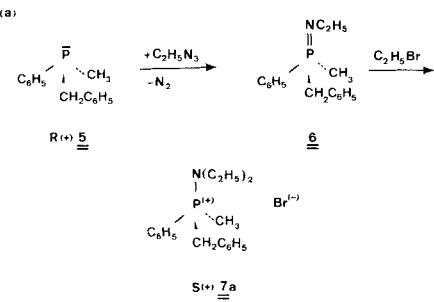
In der vorliegenden Veröffentlichung teilen wir die erstmalige Synthese optisch reiner, optisch aktiver Phosphinigsäureamide (4a) und (4b) mit.

ZUORDNUNG DER ABSOLUTEN KONFIGURATION

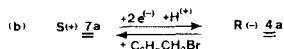
Bei der Ermittlung der absoluten Konfiguration hat sich die elektroreduktive Abspaltung eines Benzylrestes (z.B. aus 7a) erneut als stereoselektive Schlüsselreaktion bewährt, die ausgehend von einem optisch aktiven Phosphoniumsalz unter Erhaltung der Konfiguration abläuft.³

Die als Ausgangskomponenten notwendigen op-

tisch aktiven Amidophosphoniumsalze (**7**) konnten durch Umsetzung von optisch aktivem R(+)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin (**5**) mit Ethylazid zum Methyl-phenyl-benzyl-phosphin-N-ethyliimin (**6**) und anschließende *N*-Alkylierung mit Ethylbromid unter zweimaliger Retention (**5** → **6** → **7**) erhalten werden.

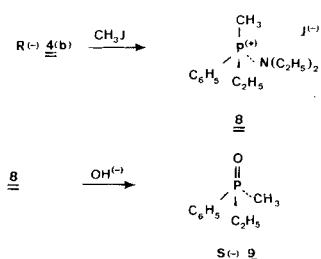


Bei der kathodischen Spaltung von (**7a**) wird erwartungsgemäß die Benzylgruppe unter Erhaltung der Konfiguration als Toluol abgespalten, wobei sich optisch aktives R(–)-Methyl-phenyl-*N,N*-diethylamino-phosphin (Methyl-phenyl-phosphinigsäure-*N,N*-diethylamid) (**4a**) bildet. R(–) (**4a**) kann in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen durch Einwirkung von Benzylbromid unter Retention wieder in S(+) (**7a**) überführt werden.



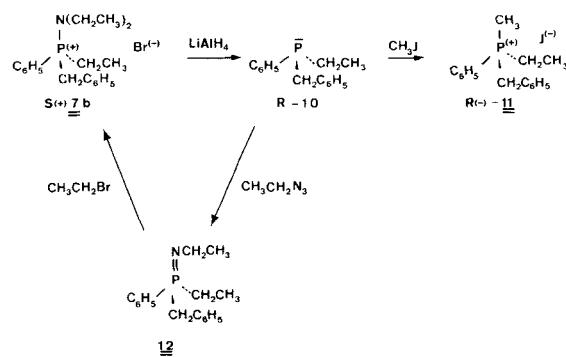
Da die absolute Konfiguration von (**5**) bekannt ist⁷ und alle Reaktionsschritte am Asymmetriezentrum unter Erhaltung der Konfiguration verlaufen, muß dem von uns dargestellten Methyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid (**4a**) die R-Konfiguration zugeteilt werden.

In Übereinstimmung mit dieser Konfigurationszuordnung steht auch das Ergebnis der Alkylierung von R(–) (**4b**) mit Methyliodid zu Methyl-ethyl-phenyl-*N,N*-diethylamino-phosphoniumiodid (**8**) und der anschließenden Phosphinoxidspaltung, die unter Inversion zum konfigurationsbekannten S(–)-Methyl-ethyl-phenyl-phosphinoxid (**9**) führt.



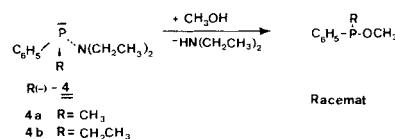
Auf einem zweiten unabhängigem Weg konnte die absolute Konfiguration von Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid (**4b**) (dargestellt aus Ethyl-phenyl-benzyl-diethylamino-phosphoniumbromid durch Elektrolyse nach Racematspaltung) ermittelt werden. (**4b**) wird mit Benzylbromid unter Retention in Ethyl-phenyl-benzyl-*N,N*-diethylamino-phosphoniumbromid (**7b**) umgewandelt. Dieses spaltet überraschenderweise mit Lithiumaluminiumhydrid unter weitgehender Konfigurationserhaltung die Diethylaminogruppe ab, wobei ein optisch aktives Ethyl-phenyl-benzylphosphin (**10**) entsteht, das nach Einwirkung von Methyliodid das konfigurationsbekannte¹⁰ R(–)-Methyl-ethyl-phenyl-benzyl-phosphonium-iodid (**11**) liefert. Das als Zwischenprodukt erhaltene Ethyl-phenyl-benzyl-phosphin R(–) (**10**) wird analog der Reaktionsfolge (a) über die Stufe des Phosphinimins (**12**) unter weitgehender Erhaltung der Konfiguration in Ethyl-phenyl-benzyl-*N,N*-diethylaminophosphoniumbromid (**7b**) überführt.

Aus der Umwandlung von Ethyl-phenyl-benzylphosphin (**10**) in das konfigurationsbekannte Methyl-ethyl-phenyl-benzyl-phosphoniumiodid (**11**)¹⁰ ergibt sich für (**10**) die R-Konfiguration und hiervon ausgehend für (**7b**) die S-Konfiguration.



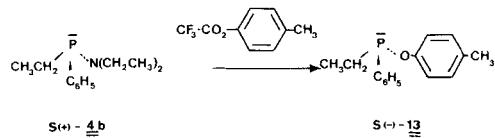
EIGENSCHAFTEN DER PHOSPHINIGSÄUREAMIDE

Die optisch aktiven Phosphinigsäureamide (**4a**) und (**4b**) können ohne Verlust an optischer Aktivität im Vakuum destilliert werden. In alkoholischer Lösung tritt bereits bei Zimmertemperatur Racemisierung ein, bedingt durch eine schnelle Alkoholyse, die zum Phosphinigsäureester führt.



Dagegen erhält man durch Einwirkung von Trifluoressigsäure-*p*-kresylester auf (**4b**) unter Erhal-

tung der Konfiguration den Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-*p*-kresylester (13).



Über weitere Einzelheiten und Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus der beschriebenen Reaktionen werden wir später im Zusammenhang berichten.

Spezifische Drehungen und Schmelzpunkte der dargestellten Verbindungen:

R(–) (4a) $[\alpha]_D = -99,0^\circ$
 R(–) (4b) $[\alpha]_D = -86,7^\circ$
 S(+) (4b) $[\alpha]_D = +82,7^\circ$
 S(+) (7a) $[\alpha]_D = +23,3^\circ$ Schmp. 156°C
 S(+) (7b) $[\alpha]_D = +25,05^\circ$ Schmp. 148°C
 R(–) (7b) $[\alpha]_D = -23,65^\circ$
 S(–) (13) $[\alpha]_D = -45,26^\circ$

LITERATUR

87. Mitteilung, L. Horner, P. Walach und H. Kunz, *Phosphorus and Sulfur* **5**, 171 (1978).
 - Vergl. z.B. L. Horner und B. Schlotthauer, *Phosphorus and Sulfur* **4**, 155 (1978) und die dort angegebene weitere Literatur.
 - L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, *Tetrahedron Letters* **1961**, 161.
 - L. Horner, *Pure Appl. Chem.* **9**, 225 (1964).
 - M. Mikolajczyk, J. Drabowicz, J. Omelanczuk und E. Fluck, *J.C.S. Chem. Comm.* **1975**, 382.
 - G. R. Van den Berg, D. H. J. M. Platenburg und H. P. Benschop, *J.C.S. Chem. Comm.* **1971**, 606.
 - K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7012 (1969).
 - O. Korpium, R. A. Lewis, J. Chickos und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4842 (1968).
 - Vgl. z.B. L. Horner und M. Ernst, *Chem. Ber.* **103**, 318 (1970), wo bei der Umsetzung von optisch aktiven quartären Phosphoniumsalzen mit LiAlH_4 weitgehende Racemisierung beobachtet wird.
 - K. F. Kumli, W. E. McEwen und C. A. Van der Werf, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 248 (1959).