

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 99¹ VERSUCHE ZUR AUFKLÄRUNG DER O-SELEKTIVITÄT VON VERBINDUNGEN MIT DER P(O)F-GRUPPE

L. Horner^a; R. Gehring^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, Mainz

To cite this Article Horner, L. and Gehring, R.(1982) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 99¹ VERSUCHE ZUR AUFKLÄRUNG DER O-SELEKTIVITÄT VON VERBINDUNGEN MIT DER P(O)F-GRUPPE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 12: 3, 295 — 304

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208078962

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208078962>

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 99¹

VERSUCHE ZUR AUFKLÄRUNG DER

O-SELEKTIVITÄT VON VERBINDUNGEN MIT DER

>P(O)F-GRUPPE

L. HORNER* und R. GEHRING

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz Johann-Joachim-Becher-Weg
18-20, D-6500 Mainz*

(Received September 9, 1981)

The mechanism of the reaction of phosphoryl fluoride ($>\text{P}(\text{O})\text{F}$) with alcohols in the presence of an amine is fundamentally different from the reaction of phosphoryl chlorides ($>\text{P}(\text{O})\text{Cl}$) with primary or secondary amines.

The following observations strongly support this proposal:

1. $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - and $^{19}\text{F-NMR}$ -spectroscopic investigations show that methyl-phenyl-phosphinic-acid-fluoride and *n*-butylamine form a thermolabile adduct, which yields the methyl-phenyl-phosphinic-acid-amide only very slowly.
2. The rate of the reaction of methyl-phenyl-phosphinic-acid-fluoride with ethanol is independent of the basicity of the amine but very sensitive to steric factors. Imidazole (which is only a weak base) is surprisingly active.
3. The application of optically active amines as bases in the reaction of racemic methyl-phenyl-phosphinic-acid-fluoride with methanol leads to partially optically active methyl-phenyl-phosphinic-acid-methylester. This observation proves that the amines are incorporated in the intermediate and have a directing influence on the esterification process.
4. The reaction mechanism (7) involving a hexacovalent intermediate agrees best with all the known observations.

Die Umsetzung von Phosphorylfluoriden ($>\text{P}(\text{O})\text{F}$) mit Alkoholen in Gegenwart eines Amins ist mechanistisch fundamental verschieden von der Umsetzung der Phosphorylchloride ($>\text{P}(\text{O})\text{Cl}$) mit primären und sekundären Aminen. Hierfür sprechen:

1. Die am Beispiel des Methyl-phenylphosphinsäurefluorids mit *n*-Butylamin durchgeföhrten $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ und $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen weisen auf eine temperaturabhängige Adduktbildung zwischen der Phosphorylfluoridgruppe und dem Amin hin. Wesentliche Mengen an Phosphinsäureamid werden hierbei nicht gebildet.
2. Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Methyl-phenylphosphinsäurefluorid mit Ethanol in Gegenwart eines Amins wird nicht durch dessen Basizität sondern entscheidend durch sterische Faktoren bestimmt. Das nur mäßig basische Imidazol ist überraschend wirksam.
3. Die Anwendung optisch aktiver Amine als Basen bei der Umsetzung von rac. Methyl-phenylphosphinsäurefluorid mit Methanol führt zumm partiell optisch aktiven Methyl-phenylphosphinsäuremethylester. Diese Beobachtung beweist, daß die Amine in Reaktionszwischenprodukte eingebaut werden und eine lenkende Rolle im Veresterungsprozeß übernehmen.
4. Der im Reaktionsschema (7) formulierte Mechanismus über ein hexacovalentes Zwischenprodukt steht mit den z.Z. bekannten Fakten in guter Übereinstimmung.

* Herrn Professor Dr. Karl Hamann, Stuttgart, einem der Pioniere auf dem Gebiet der chemischen Modifizierung fester Grenzflächen, zum 75. Geburtstag gewidmet.

Phosphin-, Phosphon- und Phosphorsäurederivate vom Typ $R^1R^2P(O)X$ können in Abhängigkeit von der austretenden Gruppe X (X = Cl, F, CN, N₃, OC₆H₄NO₂(p)) unter Mitwirkung einer tertiären Base in einem aprotischen Lösungsmittel gruppenselektiv mit Nucleophilen RYH (R = n-C₄H₉; Y = O, NR, S) nach (1) abreagieren.²

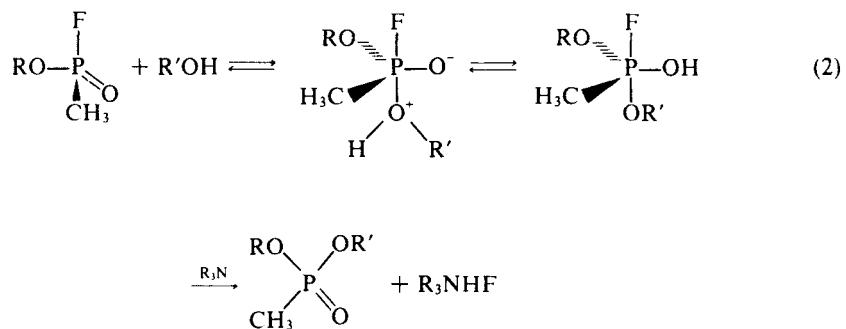


In Konkurrenzversuchen mit Alkoholen, Aminen (prim., sek.) und Mercaptanen bilden $R^1R^2P(O)X$ mit X = F, CN und OC₆H₄NO₂(p) praktisch ausschließlich die O-Ester ($R^1R^2P(O)OR$). Mit X = Cl entstehen unter analogen Konkurrenzbedingungen (ROH + RNH₂) (1:1) nur die Amide ($R^1R^2P(O)NHR$).

In der vorliegenden Publikation zeigen wir, daß Phosphorylfluoride mit Alkoholen nach einem anderen Mechanismus als Phosphorylchloride mit primären oder sekundären Aminen abreagieren. Die Kenntnis dieses unterschiedlichen Verhaltens vermittelt eine weitere Grundlage für ein tieferes Verständnis des Vergiftungsvorgangs im aktiven Zentrum von Esterasen durch Phosphorylfluoride $R^1R^2P(O)F$.

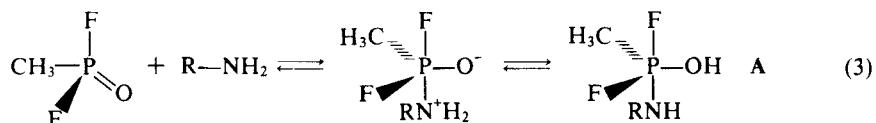
ZUR VORGESCHICHTE

Nach Dostrovsky und Halman³ sowie Hudson und Keay⁴ reagieren Phosphorylchloride $R^1R^2P(O)Cl$ mit Wasser, Alkoholen und Aminen nach einem S_N2-Mechanismus ab. Über entsprechende Versuche mit Phosphorylfluoriden $R^1R^2P(O)F$ liegt nur wenig Material vor. 1970 untersuchten Weinberger und Mitarb.⁵ ¹H-NMR-spektroskopisch die Kinetik der Methanolysen von Sarin in Pyridin bzw. tert. Butanol als Lösungsmittel in Gegenwart verschiedener Amine. Die Reaktionen gehorchen der 3. Ordnung (jeweils erste Ordnung für jede der drei Komponenten). Der entscheidende Schritt soll die Deprotonierung des als Zwischenprodukt entstehenden Phosphorans sein (Schema (2)). Eine Aussage über den sterischen Verlauf dieser Umsetzung wird nicht gemacht.

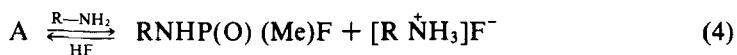


Einen ähnlichen Mechanismus haben bereits ein Jahr früher R. F. Hudson und R. Greenhalgh⁶ für die basenkatalysierte Hydrolyse von Diisopropylfluorphosphat durch n-Butylamin vorgeschlagen. Eine Reihe neuerer Ergebnisse, die anschließend vorgestellt werden, stehen jedoch im Widerspruch zu diesen Vorstellungen. Bereits 1972 machten Wintermeyer, Szafranies und Bradford⁷ die wichtige Beobachtung, daß im ¹H-NMR-Spektrum des Methylphosphonsäuredifluorids (CH₃P(O)F₂) das Doppeltriplett der Methylprotonen ($J_{\text{F}-\text{H}}^{1,2} = 19.3$ Hz; $J_{\text{F}-\text{H}}^{1,3} = 6.1$ Hz) bei Zugabe eines Amins (Et₃N, BuNH₂ oder PhNH₂) in ein Dublett übergeht. Granoth und Mitarb.⁸ machen für dieses Verhalten die Bildung eines Hydroxyphosphoran-

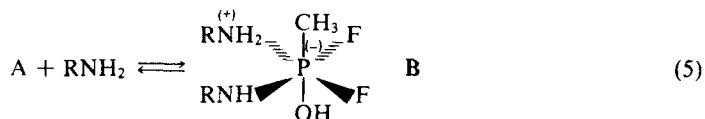
Zwischenprodukt A verantwortlich, das mit den Ausgangskomponenten in einem so raschen Gleichgewicht (3) steht, daß die Fluor-Wasserstoff-Kopplung ($J_{\text{F}-\text{H}}$) verschwindet.



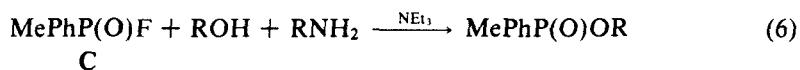
Die Amidbildung nach (4) verläuft nur sehr langsam.



Aus den ^{19}F -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen aus Methylphosphonsäuredifluorid und Anilin glauben Granoth und Mitarb. den Schluß ziehen zu können, daß das Phosphoran A eine zweite Molekel Anilin addiert, wobei nach (5) das hexacoordinierte Zwischenprodukt B entsteht:



Zur experimentellen Absicherung der von uns am Beispiel des Diphenylphosphinsäurefluorids, des Phenylphosphonsäure-O-phenylesterfluorids und des Diphenylphosphorsäurefluorids beobachteten O-Selektivität der $>\text{P}(\text{O})\text{F}$ -Gruppe² haben wir das chirale Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid C eingesetzt. Auch diese Verbindung liefert im Konkurrenzversuch: *n*-Butanol/*n*-Butylamin/Triethylamin (1:1:1) in Chloroform nach (6) ausschließlich den Ester in 69% Ausbeute.



NMR—Untersuchungen

Methyl-phenylphosphinsäurefluorid zeigt für die Methylprotonen ein Quartett mit $\delta = 1.89$ ppm ($J_{\text{P}-\text{H}}^{1,2} = 14.8$ Hz und $J_{\text{P}-\text{H}}^{1,3} = 8.1$ Hz in CDCl_3). Abbildung 1.

Setzt man der in Abbildung 1 vermessenen Lösung die zu C äquivalente Menge an *n*-Butylamin zu, dann erscheint ein Dublett. Die F-H-Kopplung verschwindet, die chemische Verschiebung ($\delta = 1.87$ ppm) und die P-H-Kopplung ($J_{\text{P}-\text{H}}^{1,2} = 14.7$) bleiben aber praktisch unverändert erhalten. Abbildung 2 und Abbildung 4.

Dieses Spektrum kennzeichnet das im Schema (3) von Granoth und Mitarb. angegebene Gleichgewicht. Hierfür sprechen folgende Beobachtungen:

1. Beim Zusammengießen von Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid mit *n*-Butylamin bilden sich während des Meßvorgangs keine wesentlichen Mengen an Methyl-phenylphosphinsäure-*n*-butylamid, wie der Vergleich mit einer authentischen Probe zeigt. (Abbildung 3)
2. Für die Abwesenheit von Methyl-phenylphosphinsäure-*n*-butylamid spricht auch die Beobachtung, daß beim Abkühlen der Lösung Methyl-phenylphosphinsäure-

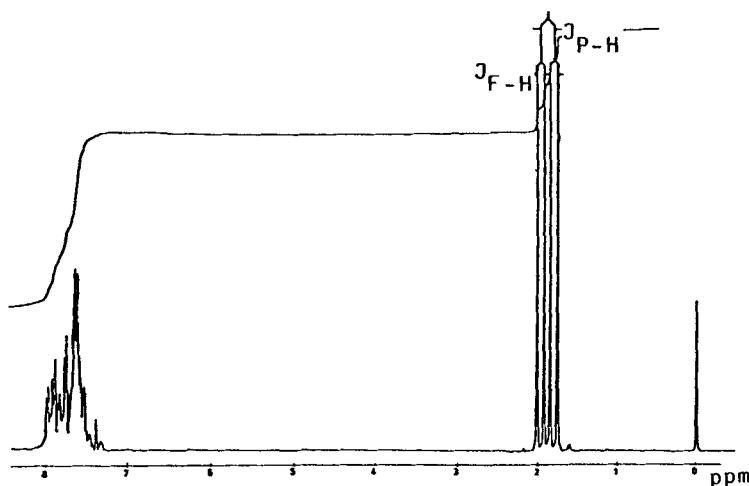


ABBILDUNG 1 ^1H -NMR-Spektrum von Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

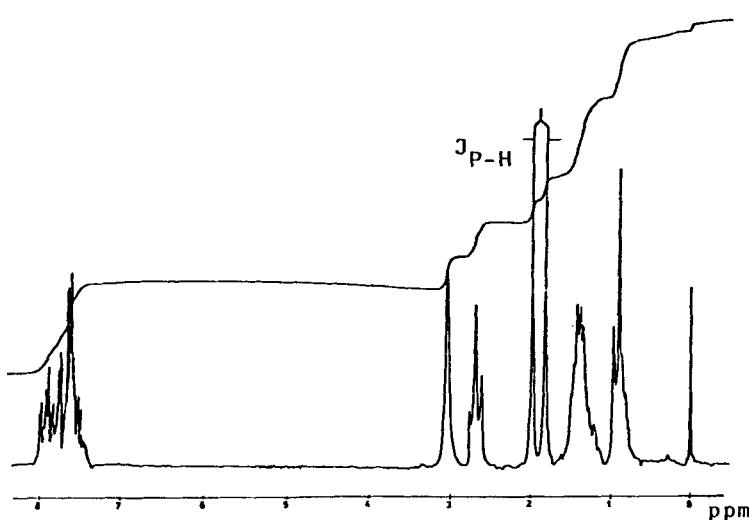


ABBILDUNG 2 ^1H -NMR-Spektrum von Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid und *n*-Butylamin (1:1) in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

fluorid/*n*-Butylamin auf -40°C wiederum das für Methyl-phenylphosphinsäurefluorid charakteristische Quartett für die am Phosphor gebundene Methylgruppe erscheint. (Abbildung 4d). Der Koaleszenzpunkt liegt bei ca. -20°C . (Abbildung 4c)

3. Triethylamin und Diethylamin reagieren analog wie *n*-Butylamin. Auch die ^{19}F -NMR-Spektren sprechen für einen Platzwechsel von Fluor im Phosphoryl-Amin-Addukt analog (3), (5) bzw. (7), wie Abbildung 4 zeigt.

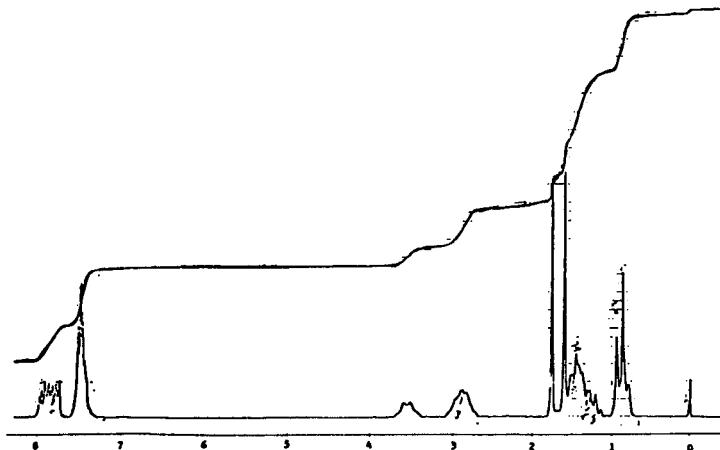


ABBILDUNG 3 ^1H -NMR-Spektrum von Methyl-phenyl-phosphinsäure-n-butylamid in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von Methyl-phenylphosphinsäurefluorid erscheint ein Doppelquartett mit $\delta = -7.8$ ppm ($J_{\text{P}-\text{H}} = 1003$ Hz; $J_{\text{F}-\text{H}} = 8.1$ Hz) (Abbildung 4(a)), das bei Zugabe der äquivalenten Menge an *n*-Butylamin in CDCl_3 zu einem breiten Dublett (Halbwertsbreite ca. 60 Hz) kolabiert (Abbildung 4(b)), dessen chemische Verschiebung der des reinen Methyl-phenylphosphinsäurefluorids ent-

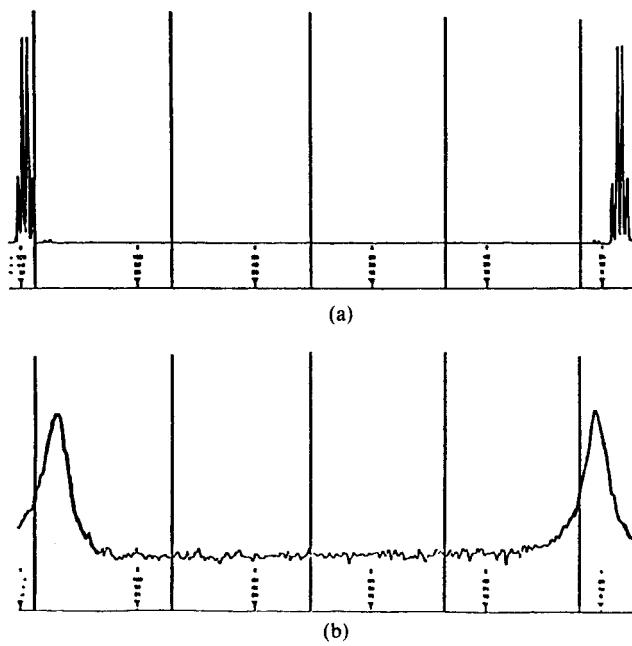


ABBILDUNG 4 (a) ^{19}F -NMR-Spektrum von Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid in CDCl_3 , (b) ^{19}F -NMR-Spektrum von Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid und *n*-Butylamin (1:1) in CDCl_3 .

TABELLE I

Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der Reaktion von Methyl-phenylphosphinsäurefluorid mit Ethanol in Abhängigkeit von der Struktur der eingesetzten Amine.
(30°C in CHCl_3 , Konz.: jeweils 0.2 mol/l)

Amin	$\tau_{1/2}$ min	$\text{pK}_{\text{a(aq)}}$
Triethylamin	550	10.8
Chinuclidin	17	10.7
1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octan	360	8.7
n-Butylamin	58	10.8
Diethylamin	35	10.5
Piperidin	25	11.2
Imidazol	25	6.95
N-Methylpiperidin	350	10.1
Ethylendiamin	46	10.7 (7.6)
N,N-Dimethylethylendiamin	86	

Halbwertszeiten: 15 min bei doppelt molarer Menge Diethylamin; 13 min bei doppelt molarer Menge Ethanol und äquimolarer Menge Diethylamin.

spricht. Beim Abkühlen der Lösung erscheint im ^{19}F -NMR-Spektrum wieder das Doppelquartett analog 4(a).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Methyl-phenylphosphinsäurefluorids in Chloroform zeigt ein Doppelquartett mit $\delta = 53.5$ ppm ($J_{\text{P-F}} = 1006$ Hz; $J_{\text{P-H}}^{1,2} = 13.2$ Hz), das nach Zugabe der äquivalenten Menge an n-Butylamin zu einem breiten Dublett (Halbwertsbreite ca. 50 Hz) mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 53$ ppm degeneriert.

DER EINFLUß DER AMINE AUF DIE ESTERBILDUNG

Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Methyl-phenylphosphinsäurefluorid mit Ethanol in Chloroform bei 30°C zum entsprechenden Ethylester zeigt eine überraschend große Abhängigkeit von der Struktur des als Base verwendeten Amins. Hierüber orientiert Tabelle I.

Tabelle I zeigt:

1. Sterische Faktoren und nicht die Basizität bestimmen den Reaktionsablauf. (Vgl. die $\tau_{1/2}$ -Werte von Triethylamin, Diethylamin und Chinuclidin; von Piperidin und N-Methylpiperidin und von Ethylendiamin und N,N-Dimethyl-ethylendiamin.)
2. Überraschend wirksam ist das koordinationsfreudige Imidazol, das sich durch eine recht geringe Basizität auszeichnet.
3. Erwartungsgemäß führten die Verdoppelungen sowohl von Base als auch von Ethanol zu einer deutlichen Verkürzung der Halbwertszeit.
4. Diese Befunde stehen im Widerspruch zu dem im Reaktionsschema (2) postulierten basenkatalysierten Reaktionsmechanismus.

Auswählend wird in Abbildung 5 der strukturabhängige Einfluß folgender Amine demonstriert: (a) Triethylamin, (b) Chinuclidin, (c) Ethylendiamin, (d) N,N-Dimethylethylendiamin und (e) Imidazol.

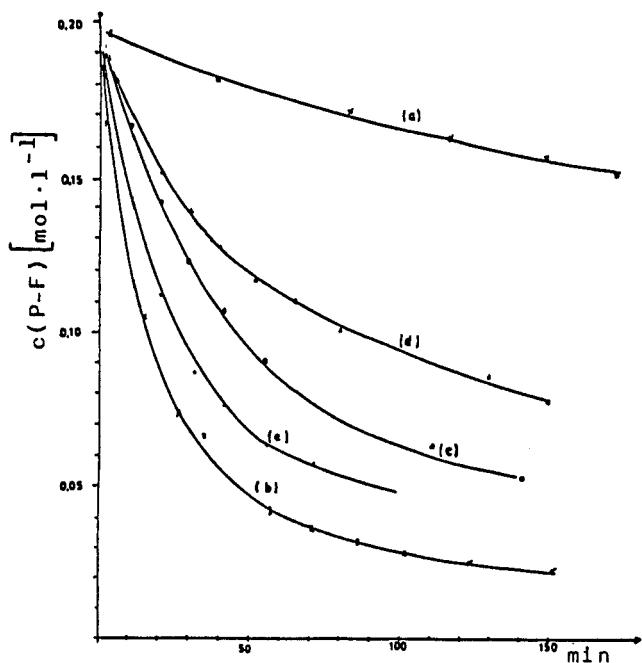


ABBILDUNG 5 Zeit-Umsatz-Kurven der Umsetzung von Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid mit Ethanol in Gegenwart von (a) Triethylamin, (b) Chinuclidin, (c) Ethylenediamin, (d) N,N-Dimethylethylenediamin und (e) Imidazol.

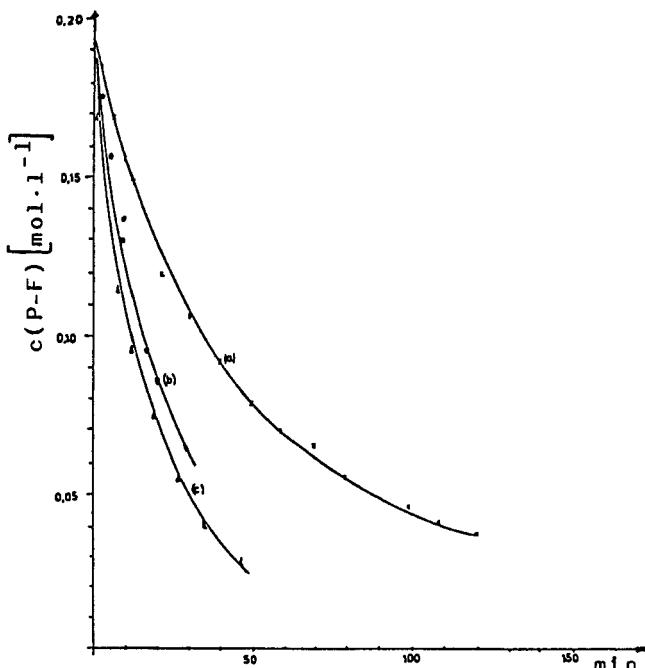
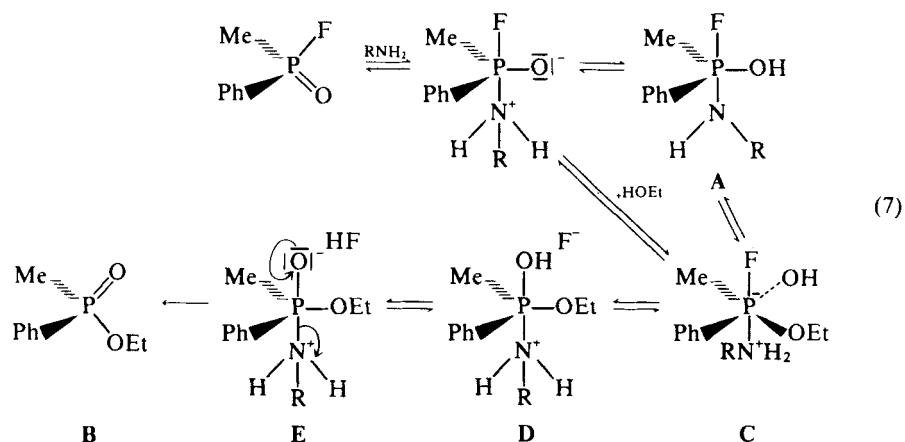


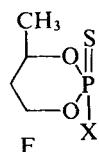
ABBILDUNG 6 Zeit-Umsatz-Kurven der Umsetzung von Methyl-phenyl-phosphinsäurefluorid mit Ethanol und Diethylamin (1:1) als Base (a), doppelt molarer Menge Diethylamin (2:1) (b) und bei äquimolarer Menge Diethylamin doppelt molarer Menge an Ethanol.

Abbildung 6 zeigt an zwei ausgewählten Beispielen die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration an Amin und Ethanol. Unter Berücksichtigung der NMR-spektroskopischen Befunde und Einbeziehung der Strukturabhängigkeit der Basen schlagen wir für die Umsetzung von Phosphorylfluoriden $>P(O)F$ mit Alkoholen ROH folgenden Reaktionsmechanismus vor: (Schema 7)



In Analogie zu Wintermeyer und Mitarb.⁷ sowie Granoth und Mitarb.⁸ nehmen wir analog zum Reaktionsschema (3) eine Adduktbildung zum Phosphoran A an, in welchem das Fluoridatom aber noch so fest gebunden ist, daß sich das Amid nach (4) nur sehr langsam bildet. Alkohole lagern sich an das Phosphoran A zum hexacovalenten Zwischenprodukt C an, in welchem das Fluoridatom offenbar wesentlich schwächer als in A gebunden ist. Nach Austritt des Fluoridanions und Durchlaufen der Phosphoranzwischenstufen D und E bildet sich schließlich der Methyl-phenylphosphinsäureethylester. Es sei ausdrücklich betont, daß bei dieser Formulierung die Anordnung der Liganden am fünf- und sechsbindigen Phosphoratom willkürlich ist.

Daß aber die Natur der austretenden Gruppe einen entscheidenden Einfluß auf die Stereochemie des Substitutionsprozesses ausübt, wurde 1975 von Mikolajczyk und Mitarb. am Beispiel der trans-2-halogeno(X = Cl, Br, F)-4-methyl-1,3,2-dioxa-phosphorinan-2-thione (F) überzeugend gezeigt⁹.



Die Chloride und Bromide reagieren mit Wasser und Alkoholen unter Inversion, das Fluorid dagegen überwiegend unter Retention (NaOH/H₂O/Dioxan bzw. CH₃ONa/CH₃OH/Benzol).

Zur Erklärung nehmen die Autoren die Bildung einer trigonalen Bipyramide an mit dem Sechsring in äquatorialer und der eintretenden und austretenden Gruppe in apicaler Position.

Aus dieser Anordnung treten die nur schwach gebundenen Chlor- und Bromatome als Ionen unter Konfigurationsumkehr am P-Atom rasch aus. Das entsprechende pentacoordinierte Fluorid mit seiner geringeren Austrittstendenz soll nach Meinung

der Autoren nach drei aufeinander folgenden Pseudorotationen unter Retention schließlich das Endprodukt liefern. Diese Erklärung erscheint uns nicht frei von Willkür. Wir nehmen an, daß auch bei diesem Reaktionsablauf ein hexacovalenter Zwischenzustand durchschritten wird, in welchem die P-F-Bindung soweit geschwächt ist, daß sie unter Abgabe des Fluoridions und "Reorganisation" der Restmoleköl sich stabilisiert. Die hierbei für die Stereochemie gültigen Regeln sind uns freilich bisher noch unbekannt.

OPTISCHE INDUKTION BEI DER METHANOLYSE VON METHYL-PHENYLPHOSPHINSÄUREFLUORID IN GEGENWART EINES OPTISCH AKTIVEN AMINS

Ein weiteres starkes Argument für eine vorgelagerte Anlagerung des Amins an das Phosphinsäurefluorid nach (3) bzw. (7) ist die optische Induktion bei der Methanolyse des rac. Methyl-phenylphosphinsäurefluorids in Gegenwart eines optisch aktiven Amins. Bei dieser Reaktion entsteht ein Antipode des Methyl-phenylphosphinsäuremethylesters im Überschuß. Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle II.

TABELLE II
Optische Induktion bei der Bildung des Methylesters der Methyl-phenylphosphinsäure aus dem Methyl-phenylphosphinsäurefluorid und Methanol in Gegenwart eines optisch aktiven Amins.
(*S*-(*—*)-Methyl-phenylphosphinsäuremethylester $[\alpha]_D = -58^\circ$ ¹⁰⁾)

Amin	Überschüßenantioneres des Methyl-phenylphosphinsäuremethylesters	$[\alpha]_D$	optische Reinheit %
<i>L</i> -(<i>—</i>)- α -Phenylethylamin	<i>R</i> -(<i>+</i>)-Methylphenylphosphinsäuremethylester	1.96	3.4
<i>R</i> -(<i>+</i>)- α -Phenylethylamin	<i>S</i> -(<i>—</i>)-Methylphenylphosphinsäuremethylester	-2.09	3.6
<i>L</i> -(<i>—</i>)-N,N-Dimethyl-phenylethylamin	<i>R</i> -(<i>+</i>)-Methylphenylphosphinsäuremethylester	1.57	2.7
<i>R</i> -(<i>+</i>)-N,N-Dimethyl-phenylethylamin	<i>S</i> -(<i>—</i>)-Methylphenylphosphinsäuremethylester	-1.51	2.6

Die optische Reinheit des Methylphenylphosphinsäuremethylesters bezieht sich auf die spezifische Drehung von reinem *S*-(*—*)-Methylphenylphosphinsäuremethylester $[\alpha]_D = -58^\circ$.

Durch die durch Koordination bedingte Wechselwirkung des optisch aktiven Amins mit Methyl-phenylphosphinsäurefluorid sind die im Reaktionsschema (7) postulierten Zwischenverbindungen A, C, D und E chiral, wobei der Eintritt von Methanol in A (wahrscheinlich äquatorial) oder der Austritt des Fluoridatoms sterisch gelenkt wird. Die in den Zwischenprodukten D und E lokalisierte Asymmetrie bleibt in den Eliminierungsschritten erhalten.

Dank: Der Fraunhofer-Gesellschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen. Herrn Kollegen Schmutzler, Braunschweig, danken wir für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WH-90-Gerät in Deuterochloroform aufgenommen. (Signale in δ (ppm) gegen Tetramethylsilan). Die ^{31}P -NMR-Aufnahmen wurden an einem Bruker WH-90-Gerät bei 36.43 MHz durchgeführt und gegen 85 %ige H_3PO_4 standardisiert. Resonanzsignale bei höherem (tieferem) Feld als H_3PO_4 erhalten negative (positive) δ -Werte. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Bruker WH-90-Kernresonanzspektrometer bei 84.67 MHz aufgenommen. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman Acculab-4-Gerät aufgezeichnet. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Gaschromatograph der Firma Shimadzu, Japan, GC-3 BT, Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Trägergas H_2 , Säule SE 30 durchgeführt. Für dünnenschichtchromatographische Untersuchungen wurden Kieselgelfertigplatten der Firma Macherey und Nagel (Polygram^RSil G/UV₂₅₄) und Kieselgelfertigplatten der Firma Merck F₂₅₄ verwendet.

Umsetzung von Methylphenylphosphinsäurefluorid mit Methanol in Gegenwart optisch aktiver Amine

L(-)- α -Phenylethylamin Zu einer Lösung aus 0.32 g (10 mmol) Methanol und 1.21 g (10 mmol) *L*(-)- α -Phenylethylamin in 10 ml absol. Chloroform wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eine Lösung von 1.58 g (10 mmol) Methyl-phenylphosphinsäurefluorid in 10 ml absol. Chloroform zugetropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird die Chloroformlösung je zweimal mit 0.1 n HCl, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Chloroform abgezogen, der Rückdestilliert. Der Methylphenylphosphinsäuremethylester wird durch Brechungsindex, Dünnschichtchromatographie und gaschromatographisch auf Reinheit überprüft.

$[\alpha]_D^{20}$ 1.96° (c: 5.35, Benzol)

mit *R*(+)- α -Phenylethylamin ist $[\alpha]_D^{20}$ -2.09° (c: 5.20, Benzol)

L(-)-N,N-Dimethyl- α -phenylethylamin

Umsetzung und Aufarbeitung wie oben nach einer Rührzeit von 48 h. $[\alpha]_D^{20}$ +1.57° (c: 5.6, Benzol)

mit *R*(+)-N,N-Dimethyl- α -phenylethylamin ist $[\alpha]_D^{20}$ -1.51° (c: 5.2, Benzol)

Literatur

1. 98. Mitteilung L. Horner und R. Gehring Phosphorus and Sulfur, z.Z. im Druck.
2. 96. Mitteilung L. Horner und R. Gehring Phosphorus and Sulfur, z.Z. im Druck.
3. I. Dostrovsky und M. Halman, *J. Chem. Soc.*, **511** (1953).
4. R. F. Hudson und L. Keay, *J. Chem. Soc.*, **508** (1953).
5. M. A. Weinberger, R. Greenhalgh und P. M. Lutley, *Can. J. Chem.*, **48**, 1358 (1970).
6. R. F. Hudson und R. Greenhalgh, *J. Chem. Soc. B.*, 325 (1969).
7. R. L. Wintermeyer, L. L. Szafranek und H. R. Bradford, *J. Org. Chem.*, **37**, 2355 (1972).
8. I. Granoth, Y. Segal, D. Waysbort, E. Shirin und H. Leader, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4523 (1980).
9. M. Mikolajczyk, K. Krzywanski und B. Ziernika, *Tetrahedron Lett.*, 1607 (1975).
10. M. P. J. Harger, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2927.