

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 91¹

Leopold Horner^a; Manfred Jordan^{ab}

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz, Deutschland ^b Auszug aus der Dissertation, M. Jordan, Univ. Mainz,

To cite this Article Horner, Leopold and Jordan, Manfred(1980) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 91¹', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 2, 221 — 223

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078193

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078193>

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 91¹

Entschwefelungsstudien an optisch aktiven Thiophosphinsäurederivaten mit dem Ziele der Darstellung optisch aktiver Phosphinigsäurederivate

LEOPOLD HORNER† und MANFRED JORDAN²

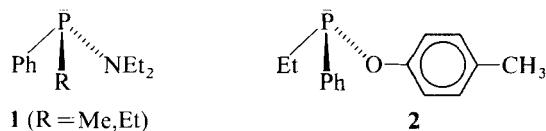
*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz, Deutschland*

(Received September 19, 1979)

Optisch aktive Phosphinigsäurederivate **4** MePhPX (X = OR, SR) werden nicht erhalten durch Desulfurierung optisch aktiver Thiophosphinsäurederivate **3** (X = OR, SR) mit Natrium in flüssigem Ammoniak, Naphthalin-Natrium in THF, mit Kalium, mit Trimethylphosphin und Tributylphosphin und durch kathodische Spaltung. Die Inversionsbarriere der Phosphinigsäurederivate liegt offenbar sehr niedrig.

Chiral phosphinous acid derivatives **4** MePhPX (X = OR, SR) were not obtained following desulphurization of optically active thiophosphinic acid esters **3** (X = OR, SR), where sodium/liquid NH₃, sodium-naphthalide (THF), potassium, trimethylphosphine, tributylphosphine, or cathodic fission were employed as agents. The barrier to inversion in phosphinous acid derivatives is obviously small.

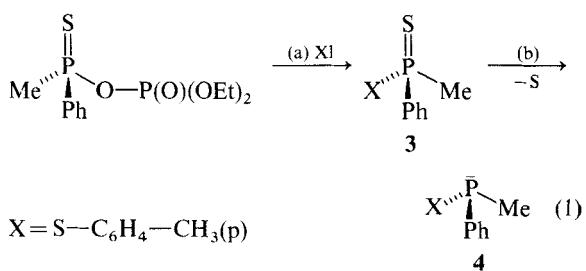
In der 88. Mitteilung unserer Veröffentlichungsreihe "Phosphororganische Verbindungen" haben wir erstmalig die Synthese und Daten optisch aktiver Methyl- (bzw. Ethyl)-phenyl-phosphinigsäurediethylamide **1** und von Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-*p*-kresylester **2** bekannt gegeben.



Unsere weiteren Versuche zielten darauf ab, durch ein universell anwendbares Verfahren den Zugang in die Reihe optisch aktiver Phosphinigsäurederivate **4** zu erschließen.

Eine Möglichkeit bot die Desulfurierung optisch aktiver Thiophosphinsäurederivate **3** (nach 1b), die nach (1a) analog Mikolajczyk und Mitarbeiter³ durch Umsetzung des Anhydrids aus Thio-

phosphinsäure und Phosphorsäurediethylester mit Nucleophilen unter Inversion zu erhalten sind:



Racemisches Methyl-phenyl-thiophosphinsäure-diethylamid **3** (X = NEt₂), wird aus dem entsprechenden Methyl-phenyl-thiophosphinsäurechlorid mit Diethylamin hergestellt.

Bei der experimentellen Durchführung der Umsetzung nach (1b) muß die reduktive Entfernung des Thionoschwefels so gelenkt werden, daß die Zielverbindungen R₂POR' bzw. R₂P-SR' **4** nicht zu den sekundären Phosphinen weiter reduziert werden. Aus diesem Grunde scheidet bei den Thiophosphinsäurederivaten **3** die Entschwefelung mit z.B. Lithiumaluminiumhydrid⁴ aus.

† Herrn Dr. Dr. h.c. Professor Bernhard Timm, dem Ehrendoktor unserer alten Fakultät, zum 70. Geburstag gewidmet.

Versuche zur Desulfurierung von Thiophosphinsäurederivaten mit Alkalimetallen

Desulfurierung von Diphenyl-thiophosphinsäure-O-methylester mit Natrium

Anknüpfend an frühere Versuche⁵ haben wir eine Suspension von Diphenylthiophosphinsäure-O-methylester $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OMe}$ mit zwei Äquivalenten Natrium in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Es konnten 20% Diphenylphosphinigsäure-O-methylester neben 50% an Ausgangsmaterial isoliert werden. Auch Reduktionsversuche mit Naphthalin-Natrium in Tetrahydrofuran führten zur Bildung von nur ca. 20% an Diphenylphosphinigsäure-O-methylester.

Desulfurierung von Methyl-phenyl-thiophosphinsäure-diethylamid 3 (X = NET_2) mit Kalium

Läßt man eine Suspension von feinverteiltem Kalium in siedendem Benzol auf die Titelverbindung 3 einwirken, so kann man 41% an Methyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid 4 (X = NET_2) neben 30% an nicht umgesetztem 3 isolieren.

Das Ergebnis dieses Versuches zeigt, daß die PN-Bindung in Phosphinigsäureamiden stabiler als die PS-Bindung in Thiophosphinsäureamiden ist.

Desulfurierung von Methyl-phenyl-dithiophosphinsäure-p-thiokresylester 3 (X = $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$)⁶ mit aliphatischen tertiären Phosphinen

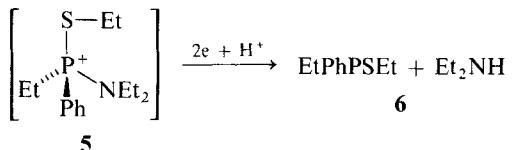
Über die erfolgreiche Entschwefelung von Thiophosphinsäurederivaten mit tertiären Phosphinen —allerdings bei 200°C—wurde bereits früher berichtet.^{7,8} Da bei dieser Temperatur mit Racemisierung durch pyramidale Inversion zu rechnen ist, haben wir die Desulfurierung von rac 3 (X = $\text{S-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$) mit Tributylphosphin bei niedrigeren Temperaturen versucht. Bei 170°C war die Entschwefelung nach 1 h, bei 90°C nach 12 h quantitative beendet.

In der Absicht, die Temperatur noch weiter abzusenken und die Reaktionszeit zu verkürzen, haben wir das im Vergleich zum Tributylphosphin reaktionsfähigere Trimethylphosphin eingesetzt. Wir haben gefunden, daß die Entschwefelung sowohl vom Diphenyl-dithiophosphinsäure-methylester ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SMe}$) als auch vom Methyl-

phenyl-dithiophosphinsäure-p-kresylester 3 (X = $\text{S-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$) bereits bei 50°C wenn auch erst nach 48 h quantitativ gelingt.

Entschwefelt man aber unter den oben genannten Bedingungen optisch aktiven Methyl-phenyl-dithiophosphinsäure-p-kresylester ($[\alpha]_D = -41.1^\circ$) mit Trimethylphosphin, so zeigt der isolierte Methyl-phenyl-thiophosphinigsäure-p-kresylester 4 (X = $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$) keine optische Aktivität mehr.

Die stereochemische Instabilität der Thiophosphinigsäureester wird auch durch das Ergebnis der elektrochemischen Spaltung von optisch aktivem Ethyl-phenyl-diethylamido-ethylmercapto-phosphonium-tetrafluoroborat 5 in Acetonitril bei 20°C belegt, bei der die Diethylaminogruppe die Austrittsgruppe ist. Der isolierte Ethyl-phenyl-thiophosphinigsäure-ester 6 ist inaktiv.



5

Diese zwei Versuche und ein Versuch, über den später berichtet werden soll (Umsetzung von optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid mit Trifluoressigsäure-p-thiokresylester), lehren, daß Thiophosphinigsäureester offenbar eine recht niedrige pyramidale Inversionsbarriere haben, da bereits bei 20°C Racemisierung emtrifft.

EXPERIMENTELLER TEIL

Versuch zur Desulfurierung von Diphenyl-thiophosphinsäure-O-methylester mit Natrium in Ammoniak: Zu einer Suspension von 2.48 g (10 mmol) feingepulvertem $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OMe}$ in 70 ml Ammoniak werden in kleinen Anteilen 0.4 g Natrium zugegeben. Vor der jeweiligen weiteren Zugabe wird das Verschwinden der Blaufärbung abgewartet. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand mit Benzol behandelt. Durch Kugelrohrdestillation erhält man 200 mg Diphenylphosphinigsäure-methylester, Ph_2POMe , der durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wird. Der Destillationsrückstand enthält 1.2 g Ausgangsmaterial (ca. 50%).

Versuch zur Reduktion mit Natrium-Naphthalin: Eine Lösung von Naphthalin-Natrium (hergestellt aus 720 mg Natrium und 4.0 g Naphthalin in 50 ml trockenem THF) wird zu einer Lösung von 3.7 g (15 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OMe}$ in 50 ml THF getropft. Gaschromatographisch können 20% an Desulfurierungsprodukt nachgewiesen werden. Die destillative Trennung des Diphenylphosphinigsäure-methylesters und Naphthalins gelang nicht.

Versuch zur Desulfurierung von Methyl-phenyl-thiophosphinsäure-diethylamid 3 (X = NET_2) mit Kalium: 0.8 g Kalium

werden unter 100 ml Benzol geschmolzen und anschließend mit Hilfe eines "Ultra Turrax" suspendiert. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von 2.27 g (10 mmol) **3** in 10 ml Benzol gegeben und 1/2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom Niederschlag abzentrifugiert und das Benzol abgedampft. Durch Kugelrohrdestillation bei 95°C und 0.1 Torr erhält man 0.8 g (41%) Methyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4**. ($X = NEt_2$). Zur Identifizierung wurde **3** mit Schwefel in die Ausgangsverbindung **3** überführt.

*Versuch zur Desulfurierung von Methyl - phenyl - dithiophosphinsäure - p - thiokresylester **3** ($X = S-C_6H_4-CH_3(p)$)⁶ mit aliphatischen tertiären Phosphinen:*

(a) Mit Tri - n - butylphosphin: 2.78 g (10 mmol) **3** ($X = SC_6H_4CH_3(p)$) und 4.04 g (20 mmol) Tri-n-butylphosphin werden durch einstdg. Erhitzen auf 170°C quantitativ zu **4** ($X = SC_6H_4CH_3(p)$) desulfuriert. Die desulfurierte Verbindung destilliert in Kugelrohr bei 130°C/0.1 Torr. zur Identifizierung wird dieses mit Schwefel in die Ausgangsverbindung rücküberführt.

Bei einem zweiten Ansatz wird nach 12 h bei 90°C ebenfalls die quantitative Entschwefelung des Dithiophosphinsäureesters **3** beobachtet.

(b) Mit Trimethylphosphin 2.78 g (10 mmol) **3** ($X = SC_6H_4CH_3(p)$) und 2.28 g (30 mmol) Trimethylphosphin werden in einem abgeschmolzenen Reagenzglas 48 h auf 50°C erwärmt. Der Umsatz war quantitativ. Das Reaktionsprodukt wird durch Umsetzen mit Schwefel identifiziert. Unter den gleichen Bedingungen gelingt auch die quantitative Entschwefelung von Diphenyl - dithiophosphinsäure - methylester, $Ph_2P(S)SMe$.

*Versuch zur Desulfurierung des optisch aktiven **3** ($X = S-C_6H_4-CH_3(p)$) mit Trimethylphosphin:* Die quantitative

Desulfurierung des optisch aktiven **3** ($X = SC_6H_4-CH_3(p)$) gelingt bei Einhaltung der oben beschriebenen Bedingungen nach 48 h. Dünnschichtchromatographisch war keine Ausgangsverbindung mehr nachzuweisen. Der so erhaltene Methylphenyl - thiophosphinigsäure - p - kresylester **4** ($X = SC_6H_4-CH_3(p)$) ist optisch inaktiv.

DANK

Für die finanzielle Unterstützung sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, Verband der Chemischen Industrie, gedankt.

LITERATUR

1. 90. Mitteilung, L. Horner und M. Jordan, vorstehend.
2. Auszug aus der Dissertation, M. Jordan, Univ. Mainz, 1979.
3. M. Mikolajczyk, M. Para, J. Omelanczuk, M. Kajtar, und G. Snatzke, *Tetrahedron*, **28**, 4357 (1972).
4. Optisch aktive tertiäre Phosphinsulfide werden nach R. Luckenbach (*Tetrahedron Letters*, **1971**, 2177) mit Lithiumaluminiumhydrid unter Erhaltung der Konfiguration in optisch aktive tertiäre Phosphine übergeführt.
5. L. Horner, P. Beck, und H. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **92**, 2088 (1959).
6. G. Schrader, W. Lorenz, R. Coelln, und H. Schloer, U.S. 3232830 (*Farbenfabriken Bayer*); C.A. 64 P: 15923 h.
7. G. W. Parshall, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 291 (1960).
8. H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe, und L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 82 (1961).