

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 93¹

Leopold Horner^a; Manfred Jordan^{ab}

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

To cite this Article Horner, Leopold and Jordan, Manfred(1980) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 93', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 2, 235 — 241

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078195

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078195>

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 93¹

Zur Chemie optisch aktiver Phosphinigsäureamide

LEOPOLD HORNER[†] und MANFRED JORDAN²

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

(Received September 19, 1979)

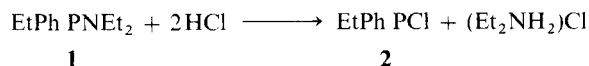
Optisch aktives Ethyl-phenyl-phosphinigsäurediethylamid **1** wird in racemische literaturbekannte Verbindungen übergeführt bei der Einwirkung von HCl, HBF₄, Alkoholen, Thioalkoholen, Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden, Carbonsäurehalogeniden, Verbindungen mit >P-Cl und sekundären Phosphinen. *p*-Kresol, Trifluoressigsäure-*p*-kresylester sowie Trifluoressigsäure- β,β,β -trifluorethylester setzen sich mit optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** unter Erhaltung der Konfiguration zu den entsprechenden optisch aktiven Ethyl-phenyl-phosphinigsäureestern um.

Optically active ethyl-phenyl-phosphinous acid diethylamide **1** was treated with HCl, HBF₄, alcohols, thiols, carboxylic acids, esters, anhydrides, acid chloride, compounds with the structure element >P-Cl and secondary phosphines to give in each case a racemic mixture of the corresponding, previously described, reaction products. Reaction of optically active **1** with para-cresol, para-cresyltrifluoro-acetate or 2,2,2-trifluoro-ethyl-trifluoro-acetate gives the corresponding optically active ester of ethyl phenyl phosphinous acid under retention of configuration.

Phosphinigsäureamide, die jetzt auch in optisch aktiver Form zugänglich sind,³ zeichnen sich durch eine hohe chemische Reaktivität aus, die mit Vorteil gelegentlich auch in der präparativen Organischen Chemie ausgenutzt wird. In der vorliegenden Untersuchung sollte die Frage geklärt werden, ob durch Einsatz optisch aktiver Phosphinigsäureamide die Asymmetrie am P-Atom des Umsetzungsproduktes erhalten bleibt und ob mit Hilfe optisch aktiver Phosphinigsäureamide asymmetrische Synthesen durchgeführt werden können.

Reaktion von optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** mit Chlorwasserstoff

Leitet man 1 Moläquivalent trockenen Chlorwasserstoff in eine Lösung von optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäurediethylamid **1** in trockenen Ether ein, so entsteht quantitativ *inaktives* Ethyl-phenyl-chlorphosphin **2** und Diethylaminhydrochlorid.

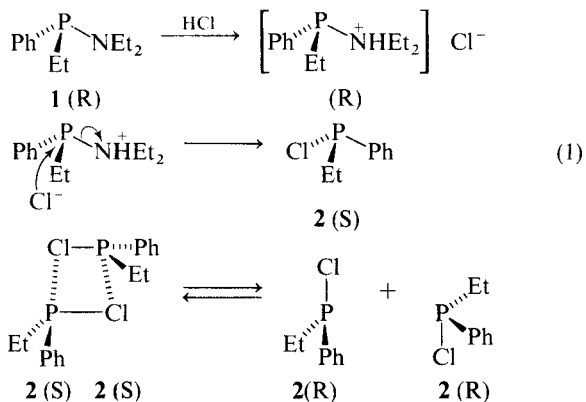


[†] Herrn Professor Dr. Rolf Sammet, dem Bewahrer und Erneuerer einer großen Firmentradition, zum 60. Geburtstag gewidmet.

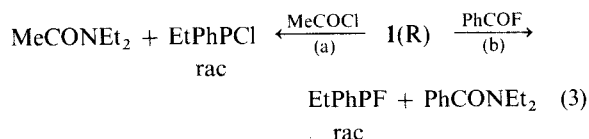
Die Racemisierung von Ethyl-phenyl-chlorphosphin könnte verursacht werden:

a) durch Bildung eines symmetrisch gebauten trigonalpyramidalen Zwischenproduktes

b) durch die Konfigurationsinstabilität des primär in einer stereoselektiven Reaktion gebildeten optisch aktiven Ethyl-phenyl-chlorphosphins bedingt durch intermolekularen Halogenaustausch. Wir geben der zweiten Möglichkeit den Vorzug. Unter Einbeziehung des literaturbekannten intermolekularen Chloraustausches^{4,5} in >P-Cl -Verbindungen bietet sich folgender Reaktionsmechanismus an (1):

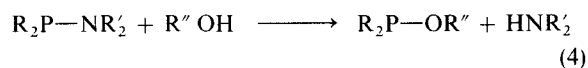


Bei Annahme der Richtigkeit des im Schema (1) formulierten Reaktionsablaufes treffen während der Reaktion Verbindungen mit einer >P-Cl und >P-NHEt -Bindung aufeinander. Zur Klärung der Frage, ob es auch bei diesen Verbindungen zu einem Ligandenaustausch nach (2a) kommen kann, der zur Racemisierung führt, haben wir optisch aktives Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** mit Phosphortrichlorid umgesetzt.⁷ Der Erwartung entsprechend wird auch unter diesen Bedingungen nach (2b) nur racemisches **2** erhalten.



Trotz der größeren Stabilität der P-F-Bindung, die den Halogenaustausch erschweren könnte, wird auch nach (3b) immer nur racemisches Ethylphenyl-fluorphosphin gefunden.

Nach L. Maier erhält man nach (4) aus Phosphinigsäureamiden und Alkoholen bei höheren Temperaturen Phosphinigsäureester.⁹



Durch Umsetzung von optisch aktivem Ethylphenyl-phosphinigsäurediethylamid **1** mit Alkoholen sollte geklärt werden, ob auf diese Weise optisch aktive Phosphinigsäureester gewonnen werden können, die nach Mikolajczyk und Mitarb.⁸ konfigurationsstabil sind.

Löst man das optisch aktive Phosphinigsäureamid **1** in Methanol, so fällt überraschenderweise⁹ bereits bei Raumtemperatur die optische Drehung rasch ab (in 3 Minuten um zwei Halbwertszeiten). Trägt man den Logarithmus der spezifischen Drehung gegen die Zeit auf (Abbildung 1), so erhält man eine Gerade, die für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung spricht.

Auch in Ethanol nimmt die spezifische Drehung – wenn auch langsamer – nach einer Reaktion erster Ordnung ab. In *n*-Propanol und iso-Propanol tritt eine weitere Verlangsamung ein;

Wie R. F. Hudson und C. Brown⁸ festgestellt haben, liefern Carbonsäurehalogenide mit Phosphinigsäureamiden nach (3) die entsprechenden Chlorphosphine und Carbonsäureamide. Setzt man Ethyl-phenyl-phosphinigsäurediethylamid um (a) mit Acetylchlorid und (b) mit Benzoylfluorid, so erhält man immer nur racemische Halogenphosphine und die entsprechenden Carbonsäureamide.

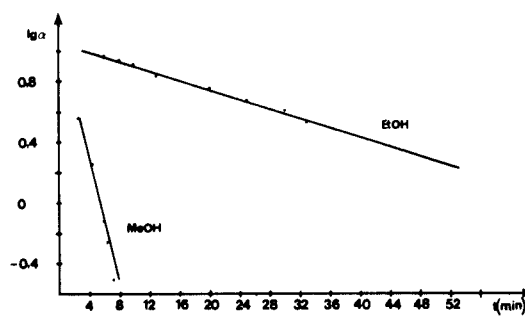
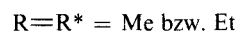


ABBILDUNG 1



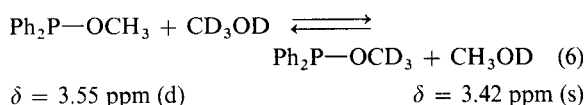
Die einfachste Erklärung für dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten bietet die Annahme, daß das optisch aktive Phosphinigsäureamid **1** mit Methanol bzw. Ethanol nach (5a) unter Inversion die Diethylaminogruppe verdrängt, daß aber der primär gebildete optisch aktive Phosphinigsäureester **3** in Gegenwart des basischen **1** bzw. des freigesetzten Diethylamins mit überschüssigem Alkohol rasch nach (5b) unter Inversion umgeestert wird.



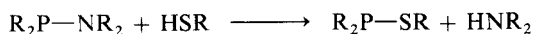
felsäure spricht für den quantitativen Umsatz nach (5a).

Die schnelle Umsetzung nach (5a) kann auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in d_4 -Methanol (CD_3OD) bewiesen und verfolgt werden. In Deuteriochloroform findet man für **1** folgende Signale: δ (ppm) = 1.03 $t(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$; 1.9 $d(\text{P}-\text{CH}_3)$; 2.9 $m(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$. In d_4 -Methanol behalten die Signale für die CH_3 -Gruppe ihre Lage bei. Deutlich verschoben ist das Signal der Methylenprotonen: sie erscheinen jetzt als Quartett bei $\delta = 2.53$ ppm (gegenüber 2.9 ppm in Deuteriochloroform). Das Quartett bei 2.53 ppm geht auf die Freisetzung von Diethylamin zurück, dessen Methylengruppen in Diethylamin als Vergleichsverbindung die gleiche Signallage zeigen.¹⁰ Auch die Reaktion (5b) kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bewiesen werden:

Diphenylphosphinigsäuremethylester¹¹ in Deuterochloroform gelöst zeigt für die P-OCH₃-Gruppe ein Dublett bei $\delta = 3.55$ ppm. Löst man Diphenyl-phosphinigsäure-methylester in CD₃OD, so verschwindet das Dublett bei $\delta = 3.55$ ppm und wird durch ein Singulett bei $\delta = 3.42$ ersetzt, das der CH₃-Gruppe im Methanol zugeordnet werden muß. Da CD₃OD im Überschuß eingesetzt ist, wird das Gleichgewicht (6) weitgehend zugunsten des Phosphinigsäureesters mit der OCD₃-Gruppe verschoben.



Thiole reagieren mit Phosphinigsäureamiden analog den Alkoholen unter Bildung von Thiophosphinigsäureestern:

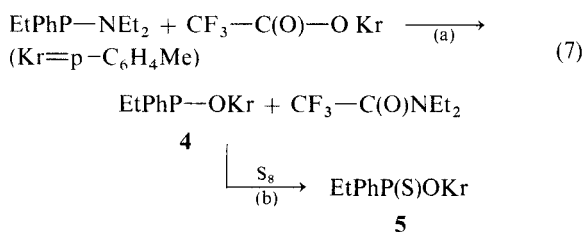


Die Analogie zu der Reaktionsweise der Alkohole besteht auch darin, daß bei der Einwirkung von Thiolen auf optisch aktives Ethylphenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** nur racemischer Ethylphenyl-thiophosphinigsäureester gebildet wird. Durch Umsetzung von Diphenylthiophosphinigsäure-*m*-kresylester $\text{Ph}_2\text{P}-\text{SKr}(m)$ mit der funffachen Menge Thiophenol bei 80°C stellt sich nach 12 Stunden ein Gleichgewicht mit Diphenylthiophosphinigsäurephenylester $\text{Ph}_2\text{P}-\text{SPh}$ und *m*-Kresol ein. Im Destillat kann *m*-Kresol $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch leicht nachgewiesen werden. Auch dieses Verhalten spricht unter

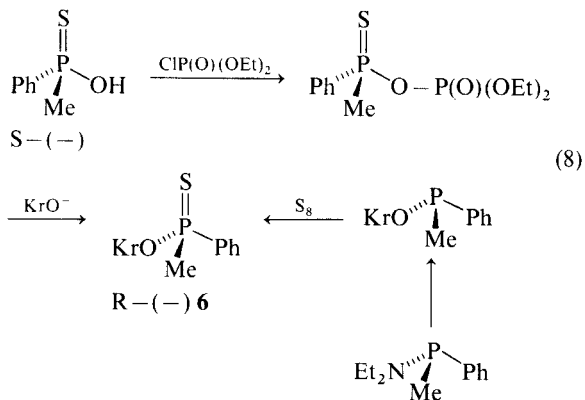
Einbeziehung der in der 91. Mitteilung niedergelegten Ergebnisse für eine niedrigere Inversionsbarriere der Thiophosphinigsäureester, deren Höhe auch nicht aus den Angaben von Mikolajczyk⁶ abgeschätzt werden kann.

Reaktion von optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäurediethylamid 1 mit p-Kresol bzw. Trifluoressigsäure-p-kresylester

Erhitzt man äquimolare Mengen S(+)-1 und p-Kresol, so bildet sich der Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester 4 mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D = -6.2^\circ$. Da man diese Verbindung aber nach (7) aus S(+)-1 und Trifluoressigsäure-p-kresylester in höherer Ausbeute und höherer Stereoselektivität ($[\alpha]_D = -45.3^\circ$) erhält, wurde zunächst die Reaktion (7) genauer analysiert.

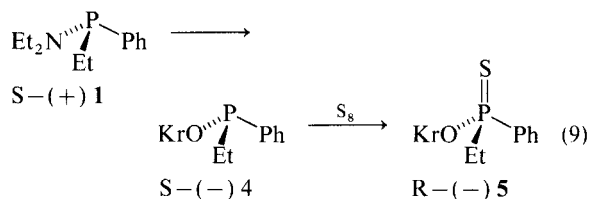


Zur Bestimmung der Konfiguration wurde der optisch aktive Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester 4 mit Schwefel nach (7b) in den Ethyl-phenyl-thiophosphinsäure-p-kresylester 5 ($[\alpha]_D = -15.8^\circ$) unter Retention überführt und zirkular polarimetrisch mit dem konfigurationsbekannten Methyl-phenyl-thiophosphinsäure-p-kresylester 6 verglichen. Die Verbindung 6 wird nach (8) aus S(-)-Methyl-phenyl-thiophosphinsäure über das gemischte Anhydrid mit Phosphorsäurediethylesterchlorid mit Natrium-p-kresolat erhalten:

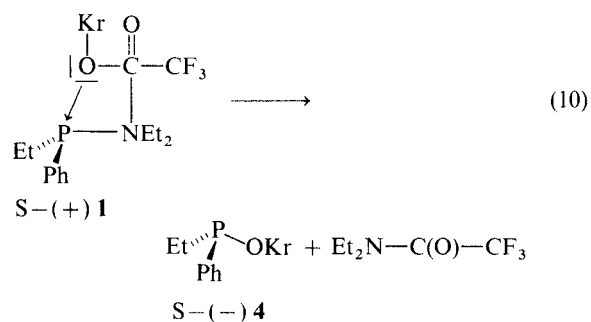


Optisch aktives 6 erhält man auch durch Umsetzung von R(+) Methyl-phenyl-phosphinigsäurediethylamid¹² mit Trifluoressigsäure-p-kresylester und anschließende Behandlung mit Schwefel.

Die Übereinstimmung der CD-Spektren des linksdrehenden konfigurationsbekannten R(-) 6 mit dem linksdrehenden Ethyl-phenyl-thiophosphinsäure-p-kresylester 5 spricht für gleiche absolute Konfiguration. Dieses Ergebnis zeigt, daß S-(+)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid 1 ($[\alpha]_D = +82.7^\circ$) sowohl mit p-Kresol als auch mit Trifluoressigsäure-p-kresylester den S(-)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester 4 gleicher Konfiguration, aber unterschiedlicher optischer Reinheit ($[\alpha]_D = -6.2^\circ$ gegen $[\alpha]_D = -45.3^\circ$) liefert. Die Diethylaminogruppe in 1 muß demnach durch beide Reaktionspartner nach (9) unter Erhaltung der Konfiguration durch den p-Kresylrest ausgetauscht worden sein.



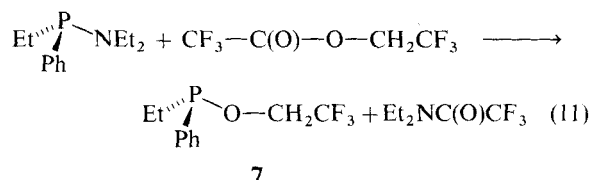
Für die Umsetzung (7) kann daher folgender über einen Vierring verlaufende Übergangszustand formuliert werden (10).



Auch p-Kresol reagiert überwiegend nach (10) (an Stelle von $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})$ steht hier das Proton); die erhebliche Racemisierung geht jedoch wahrscheinlich auf eine analog (5b) unter Inversion verlaufende Austauschreaktion zurück.

Nachdem mit Trifluoressigsäure-p-kresylester und optisch aktiven Phosphinigsäureamiden nach (7) bzw. (10) optisch aktive Phosphinigsäureester zugänglich geworden waren³—schon früher wurden Trifluoressigsäure-methylester erfolgreich mit verschiedenen P-N-Verbindungen des dreiwertigen

Phosphors umgesetzt¹²—ließen wir auf optisch aktives Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** Trifluoressigsäureester unterschiedlicher Carboxylaktivität einwirken. Mit dem Methyl-, Cyclohexyl- und Benzylester tritt bei Zimmertemperatur keine Umsetzung ein. Erst bei 100°C wird eine langsame Reaktion beobachtet, die allerdings nur zu inaktiven Phosphinigsäureestern führt. Der Trifluoressigsäure- β,β,β -trifluoroethylester $\text{CF}_3\text{-C(O)OCH}_2\text{-CF}_3$ verhält sich dagegen wie der Trifluoressigsäure-*p*-kresylester, d.h. beim Zusammengeben der Komponenten: S(+)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** ($[\alpha]_D = +82.7^\circ$) und $\text{CF}_3\text{C(O)O-CH}_2\text{CF}_3$ bildet sich nach (11) unter Erwärmung der optisch aktive Ethyl-phenyl-phosphinigsäure: β,β,β -trifluorethylester **7** ($[\alpha]_D = -21.6^\circ$).

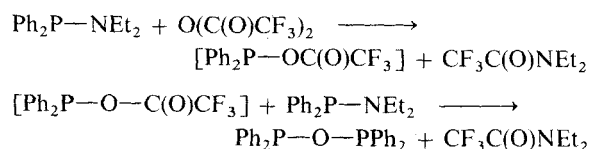


Umsetzung des optisch aktiven Phosphinigsäureamids **1** mit Carbonsäureanhydriden und Carbonsäuren

Phosphinigsäureamide reagieren mit Carbonsäureanhydriden spontan unter Bildung der gemischten Anhydride aus Phosphinigsäure und Carbonsäure und dem entsprechenden Carbonsäureamid.¹⁴ Setzt man optisch aktives Ethyl-phenyl-phosphinigsäureamid **1** in benzolischer Lösung und unter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid um, dann geht die Drehung innerhalb von 15 Minuten auf Null zurück. Auch Bernsteinsäureanhydrid reagiert mit **1** nur unter Racemisierung.

Diphenyl - phosphinigsäure - diethylamid Ph_2PNEt_2 wird von Trifluoressigsäureanhydrid in hohen Ausbeuten in Diphenylphosphinigsäureanhydrid $\text{Ph}_2\text{P-O-PPh}_2$ umgewandelt, das in Benzol gelöst durch Luftsauerstoff zu Diphenylphosphinsäureanhydrid oxidiert wird.

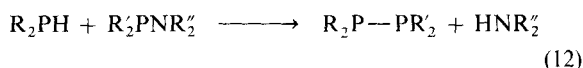
Folgender Reaktionsmechanismus bietet sich an:



Mit Carbonsäuren liefern Phosphinigsäureamide Phosphinigsäuren (sek. Phosphinoxide) und Carbonsäureamide.¹⁵ Optisch aktives **1** führt mit Essigsäure, Benzoesäure und Trifluoressigsäure nur zu racemischen Verbindungen. Gleiches gilt auch für die Tetrafluoroborsäure, wobei angenommen wird, daß durch die Protonierung am Stickstoff die Inversionsbarriere drastisch abgesenkt wird.

Reaktion von Phosphinigsäureamiden mit sekundären Phosphinen zu Diphosphinen

Phosphinigsäureamide treten mit sekundären Phosphinen nach (12) zu Diphosphinen zusammen:



So entstehen aus rac. Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid und Ethyl-phenylphosphin bei 100°C zu 73% das P,P'-Diphenyl-P,P'-diethyl-diphosphin, EtPhP-PPhEt. Läßt man analog optisch aktives Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** mit Diphenylphosphin reagieren, so tritt wieder völlige Racemisierung ein. Racemisierung wird auch beobachtet, wenn man optisch aktives **1** mit Diphenyl-phosphonium-tetrafluorborat ($[\text{Ph}_2\text{PH}_2]\text{BF}_4$) umsetzt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben

Die IR-Spektren wurden als KBr-Presslinge oder als Film auf NaCl-Platten mit einem IR-Gerät Acculab 4 der Firma Beckman aufgenommen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem 60 MHz-Gerät von Jeol, die ³¹P-NMR-Spektren mit einem 36,43 MHz-Gerät der Fa. Bruker angefertigt. δ in ppm. Die optischen Drehungen wurden mit dem Polarimeter 241 von Perkin-Elmer bestimmt.

Alle Reaktionen mit dreiwertigen Phosphorverbindungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Umsetzung von optisch aktivem Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid **1** mit Chlorwasserstoff Eine Lösung von 2.09 g (10 mmol) **1** ($[\alpha]_D = 8.6^\circ$ (10% o.p.)) in 30 ml trockenem Diethylether wird bei 0°C langsam mit der Lösung von 0.730 g (20 mmol) HCl in trockenem Diethylether versetzt, wobei sich sofort ein Niederschlag von Diethylaminhydrochlorid bildet. Das Hydrochlorid wird abgesaugt und die Lösung bei 0° mit 1.5 g Diethylamin versetzt. Nach erneutem Abfiltrieren des Diethylaminhydrochlorids wird der nach dem Abdampfen des Ethers verbleibende Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausb. 1.15 g (55%) **1**. Zur Prüfung auf optische Aktivität wird **1** mit Benzylbromid in das bekannte Benzyl - ethyl - phenyl - diethyl - amidophosphoniumbromid überführt, das aber inaktiv ist.

Umsetzung von 1 mit Phosphortrichlorid. Analog einer Vorschrift von L. Maier⁷ werden 2.09 g (10 mmol) **1**, $[\alpha]_D = 8.6^\circ$ (10% o.p.) mit PCl_3 umgesetzt. Das Phosphorigsäure - diethyl - amid - dichlorid destilliert im Wasserstrahlvakuum bei 80° Badtemperatur, das Ethyl - phenyl - chlorphosphin bei der gleichen Temperatur, aber bei 10^{-2} Torr ab. Zur Überprüfung des Ethyl-phenyl-chlorphosphins auf optische Aktivität wird dieses, wie oben beschrieben, in einer Zweistufenreaktion über **1** in das aber ebenfalls inaktive Benzyl - ethyl - phenyl - diethyl - amido - phosphoniumbromid umgewandelt.

Umsetzung von optisch aktivem Ethyl - phenyl - phosphinig - säurediethylamid 1 mit Carbonsäurehalogeniden. Analog einer Vorschrift von R. F. Hudson und C. Brown⁸ werden jeweils 209 mg (1 mmol) **1**, $[\alpha]_D = -86.9^\circ$, mit 79 mg (1 mmol) Acetylchlorid bzw. 124 mg (1 mmol) Benzoylfluorid zusammengegeben. Bei der Umsetzung mit Acetylchlorid ist unmittelbar nach dem Zusammengeben der Reaktanden keine optische Aktivität mehr festzustellen; mit Benzoylfluorid geht die Drehung innerhalb von 20 min auf Null zurück.

Umsetzung von 1 mit Alkoholen. Beim Auflösen von optisch aktivem **1** (50 mg) in 10 Methanol bei Raumtemperatur geht die spezifische Drehung innerhalb von 8 min auf Null zurück. (Abb. 1). Zum Nachweis der Umsetzung nach (4) werden 2.09 g (10 mmol) rac. **1** in 10 ml Methanol 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend destilliert man unter vermindertem Druck das freigesetzte Diethylamin zusammen mit Methanol in eine Vorlage ab, in der sich 20 ml 1n Schwefelsäure befinden. Die Rücktitration der überschüssigen Schwefelsäure mit 1n Natronlauge ergibt bei drei Ansätzen Umsätze zwischen 85 und 90%.

Umsetzung von 1 mit Thilen. Gibt man zu einer Lösung von 2.56 g (10 mmol) Diphenylphosphinigsäure-diethylamid und 1.1 g (10 mmol) Thiophenol in 20 ml Benzol eine Spur Natriumhydrid, so tritt spontan eine exotherme Reaktion ein. Der Rückstand der Benzollösung kristallisiert beim Anreiben mit Petrolether ($40-70^\circ$). Ausb. 2.1 g (72%) Diphenylthiophosphinigsäurephenylester, Schmp. $51-53^\circ\text{C}$ (Lit. $50-52^\circ\text{C}$)¹⁷. Setzt man analog optisch aktives **1** (209 mg, 1 mmol) mit 110 mg (1 mmol) Thiophenol um, so zeigt die Benzollösung keine optische Aktivität mehr.

Umsetzung von R(-)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid 1 mit p-Kresol zu R(+)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester 4 ($[\alpha]_D = +6.2^\circ$). 418 mg (2 mmol) R(-)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid, $[\alpha]_D = -86.7^\circ$ und 216 mg (2 mmol) p-Kresol wurden ohne Lösungsmittel 1 h auf 100°C erhitzt und der gebildete Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester durch Kugelrohrdestillation bei 10^{-2} Torr gereinigt. Ausb. 340 mg (69%) $[\alpha]_D = +6.2^\circ$. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3): $\delta = 1.0$ m ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.8 m (CH_2CH_3); 2.2 s (Methylgruppe des p-Kresylrestes) 7.0 s (aromatische Protonen des Kresylrestes), 7.4 (m, aromatische Protonen der p-Methylgruppe).

Umsetzung von S(+)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid 1 mit Trifluoressigsäure-p-kresylester zu S(-)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester 4. Eine Mischung aus 1.2 g (5.74 mmol) S(+)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäurediethylamid **1**, $[\alpha]_D = +82.7^\circ$ und 1.17 g (5.74 mmol) Trifluoressigsäure-p-kresylester läßt man 20 min bei Raumtemperatur

stehen. Bei der Kugelrohrdestillation geht im Wasserstrahl vakuum zunächst das Trifluoressigsäurediethylamid, danach bei 10^{-2} Torr der Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester **4** über. Ausb. 1.2 g (86%), $[\alpha]_D = -45.26^\circ$. Der so gewonnene Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester **4** wird in Benzol in der Hitze mit der berechneten Menge Schwefel umgesetzt und anschließend im Kugelrohr destilliert. $[\alpha]_D = -15.8^\circ$.

Trifluoressigsäure-p-kresylester. Beim Zusammengeben von 21.0 g (0.1 mol) Trifluoressigsäureanhydrid und 10.8 g (0.1 mol) p-Kresol tritt Erwärmung ein, wobei die Mischung homogen wird. Anschließend wird unter Normaldruck die Trifluoressigsäure, dann im Wasserstrahlvakuum der Trifluoressigsäure-p-kresylester abdestilliert. Sdp.₁₂ $105-110^\circ\text{C}$. IR: Carbonylbande bei 1780 cm^{-1} .

R(+)-Methyl-phenyl-phosphinigsäure-p-kresylester 4 und dessen Umsetzung zum S(+)-Methyl-phenyl-thiophosphinigsäure-p-kresylester 6. 394 mg (2 mmol) R(-)-Methyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1**, $[\alpha]_D = -99.0^\circ$, werden mit 400 mg Trifluoressigsäure-p-kresylester umgesetzt. Die Verbindung **6** erhält man durch Destillation im Kugelrohr (10^{-2} Torr, 130°C Ofentemp.) Ausb. 230 mg (50%) $[\alpha]_D = +36.5^\circ$.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3): $\delta = 1.6$ d, (P- CH_3); 2.2 s, (Methylgruppe des p-Kresylrestes); 6.9 s, (Protonen des p-Kresylrestes) 7.3 und 7.6 m, (P-Phenylgruppe).

Die Umsetzung mit Schwefel in Benzol ergibt den S(+)-Methyl-phenyl-thiophosphinigsäure-p-kresylester **6**, $[\alpha]_D = +12.3^\circ$. ¹H-NMR-Spektrum: $\delta = 2.2$ d, (P- CH_3); 2.3 s, (Methylgruppe des p-Kresylrestes); 6.9 s, (Protonen des Kresylrestes); 7.5 und 8.0 m, (P-Phenylgruppe).

R(-)-Methyl-phenyl-thiophosphinigsäure-p-kresylester 6. Analog einer Vorschrift von Mikolajczyk und Mitarb.¹⁹ wird eine Suspension von 5.0 g (14.2 mmol) Methyl-phenyl-thiophosphinigsäure-dicyclohexylammoniumsalz ($[\alpha]_{578} = -6.78$ (73% o.p.) in 50 ml Benzol mit 2.5 g (14.2 mmol) Diethylphosphorsäurechlorid 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dicyclohexylamin-hydrochlorid wird abgesaugt und das Filtrat mit einer Lösung von Natrium-p-kresolat (hergestellt aus 1.6 g (15 mmol) p-Kresol und 0.7 g NaH-Suspension (50% ig) in 30 ml absol. THF) versetzt. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird eingedampft, der Rückstand in 50 ml Benzol aufgenommen, mit Wasser (3×30 ml) gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Benzollösung wird über eine Aluminiumoxid(neutral)-Säule geschickt und der Rückstand des Eluats im Kugelrohr destilliert (10^{-2} Torr, 140°C) Ausb. 1.5 g (41%), $[\alpha]_D = -20.0^\circ$.

Das ¹H-NMR-Spektrum ist mit der aus p-Kresol und Methyl-phenyl-thiophosphinichlorid erhaltenen Verbindung identisch.

Trifluoressigsäure- β,β,β -trifluorethylester. Zu 10.5 g (50 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in einem 100 ml Zweihalskolben mit Intensivkühler und Tropftrichter läßt man langsam 5.0 g (50 mmol) β,β,β -Trifluorethanol so zutropfen, daß der Ansatz leicht siedet. An einer Drehbandkolonne destilliert der Trifluoressigsäure- β,β,β -trifluorethylester bei 54°C . Zur Entfernung eventuell noch vorhandenen Trifluoressigsäureanhydrids wird diese Fraktion nach Zugabe von 1 ml Trifluorethanol erneut über die Drehbandkolonne destilliert. Sdp. $54-54.3^\circ\text{C}$, Ausb. 5.3 g (65%) IR 1790 cm^{-1} (C=O).

Umsetzung von R(–)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** mit Trifluoressigsäure- β,β,β -trifluorethylester. Vereinigt man 61.7 mg (0.3 mmol) S(+)-**1** mit 48.6 mg (0.3 mmol) Trifluoressigsäure- β,β,β -trifluorethylester so gibt sich in einem unmittelbar nach dem Zusammengeben der Reaktanden aufgenommenen IR-Spektrum die vollständige Umsetzung zu erkennen ($\text{IR}_{\text{C=O im Ester}}$ 1790 cm^{-1} , $\text{IR}_{\text{C=O Amid}}$ 1670 cm^{-1}) $[\alpha]_{\text{D}} = -21.6^\circ$ (in 10 ml Methylenchlorid).

Wie ein Kontrollversuch mit racemischen Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid zeigt, zersetzt sich der gebildete Ethyl-phenyl-phosphinigsäure- β,β,β -trifluorethylester bei der Destillation.

Umsetzung von Phosphinigsäureamiden mit sekundären Phosphinen. Äquimolare Mengen Diphenylphosphin (1.86 g, 10 mmol) und Diphenyl-phosphinigsäure-diethylamid (2.57 g, 10 mmol) werden 1 h zusammen auf 100°C erhitzt und i. Vak. das gebildete Diethylamin entfernt. Beim Abkühlen kristallisiert das Tetraphenyl-bisphosphin in quantitativer Ausbeute aus. Schmp. 120°C (in abgeschmolzener Ampulle unter Stickstoff) (Lit.¹⁸ Schmp. 120.5°C).

In gleicher Weise, jedoch ohne Anlegen von Wasserstrahlvakuum (wegen der leichten Flüchtigkeit des Ethylphenylphosphins) erhält man aus rac. Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid und Ethyl-phenyl-phosphin in 73% iger Ausb. das P,P'-Diphenyl-P,P'-diethylphosphin. Sdp._{0.1} 125°C (Lit.²⁰ Sdp.₄ 160–162°C). Schmp. 48–50°C.

Aus optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid entstehen unter den gleichen Bedingungen nur racemische Umsetzungsprodukte.

Umsetzung des optisch aktiven Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamids **1** mit Carbonsäureanhydriden. Eine Lösung von 105 mg (0.5 mmol) R(–)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** in 1 ml Benzol wird mit 51 mg (0.5 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach 15 min zeigt die auf 10 ml aufgefüllte Lösung keine optische Drehung mehr. Im Molverhältnis 2:1 reagiert das Diphenylphosphinigsäure-diethylamid **1** mit Trifluoressigsäureanhydrid unter Bildung von Diphenyl-phosphinigsäureanhydrid.

Diphenyl-phosphinigsäure-anhydrid. In einer Lösung von 5.14 g (20 mmol) Diphenyl-phosphinigsäure-diethylamid, $\text{Ph}_2\text{P-NEt}_2$, in 20 ml Benzol läßt man unter Eiskühlung 2.1 g (10 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid eintropfen. Dann wird zum Sieden erhitzt und solange n-Hexan zugegeben, bis sich die Lösung trübt. Beim Abkühlen kristallisiert das Diphenylphosphinigsäure-anhydrid aus. (Benzol/n-Hexan) Ausb. 3.1 g (80%), Schmp. 170–175°C. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{OP}_2$ (386.3). Ber. C, 74.61; H, 5.21. Gef. C, 74.36; H, 4.81. In benzolischer Lösung oxidiert das Diphenylphosphinigsäure-anhydrid beim Stehen an der Luft zum Diphenylphosphinsäure-anhydrid, Schmp. 145°C¹⁶.

Umsetzung des Optisch aktiven Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamids **1** mit Carbonsäuren. Lösungen von jeweils 105 mg (0.5 mmol) R(–)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** in 1 ml Benzol werden mit jeweils 0.5 mmol Essigsäure, Trifluoressigsäure bzw. Benzoesäure versetzt. In allen Fällen zeigen die Lösungen nach 30 min Stehen bei Raumtemperatur keine optische Aktivität mehr.

Umsetzung von Diphenyl-phosphinigsäure-diethylamid mit wasserfreier HBF_4 . Die optische Drehung einer Lösung von

R(–)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **1** in Methylenchlorid geht bei der Zugabe von wasserfreier HBF_4 augenblicklich auf Null.

Um zu zeigen, daß unter diesen Bedingungen das Phosphinigsäureamid **1** außer einer Protonierung chemisch nicht verändert wird, wurde folgender Versuch durchgeführt: Eine Lösung von 2.57 g (10 mmol) Diphenyl-phosphinigsäure-diethylamid in 20 ml Ether wird mit 1.63 g einer Lösung von HBF_4 in Ether (54% ig) versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und in 20 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit 3.0 g Triethylamin versetzt. Zur Abtrennung des Triethylammoniumchlorids wird mit 100 ml Ether versetzt, filtriert, das Filtrat im Vak. eingedampft, und der Rückstand wird im Kugelfrohr destilliert. 1.6 g (63%) des eingesetzten Diphenylphosphinigsäure-diethylamids werden zurückgewonnen. Das IR-Spektrum ist mit dem des Ausgangsmaterials identisch.

DANK

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie, Verband der Chemischen Industrie unterstützt. Der Hoechst AG, BASF-AG, Bayer AG und der Degussa AG haben wir für Chemikalienspenden zu danken.

LITERATUR

92. Mitteilung, L. Horner und M. Jordan, vorstehend.
- Auszug aus der Dissertation M. Jordan, Univ. Mainz, 1979.
- L. Horner und M. Jordan, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 491 (1979).
- S. Brownstein und J. Bornais, *Canad. J. Chem.*, **46**, 225 (1968).
- T. L. Charlton und R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **7**, 2195 (1968).
- M. Mikolajczyk, J. Drabowicz, J. Omelanczuk, und E. Fluck, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1975**, 382.
- L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 2135 (1964).
- C. Brown und R. F. Hudson, *Phosphorus*, **2**, 287 (1973).
- L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 2135 (1964).
- Die Spektren befinden sich in der Dissertation M. Jordan.
- Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band XII/1, S.209, Georg Thieme, Stuttgart 1963.
- Hergestellt aus optisch aktivem Benzyl-methyl-phenylphosphin und Ethylazid zum Phosphinimin, das mit Ethyl-bromid zum optisch aktiven Benzyl-methyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid umgesetzt und anschließend elektroreduktiv gespalten wird.
- R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1971**, 136.
- M. J. Kabachnik, T. A. Mastryukova, und A. E. Shipov, *Zh. Obshch. Khim.*, **33**, 320 (1963); *C.A.* **59**:658d (1963).
- S. Goldschmidt und H. L. Krauss, *Angew. Chem.*, **67**, 471 (1955).
- K. Moedritzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4381 (1961).
- B. E. Job, R. A. N. McLean, und D. T. Thompson, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1966**, 895.
- W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2871 (1958).
- M. Mikolajczyk, M. Para, J. Omelanczuk, M. Kajtar, und G. Snatzke, *Tetrahedron*, **28**, 4357 (1972).
- K. Issleib und K. Krech, *Chem. Ber.*, **99**, 1310 (1966).