

## OPTISCH AKTIVE PHOSPHINE DURCH ASYMMETRISCHE SUBSTITUTION PROCHIRALER, HOMOCHIRAL SUBSTITUIERTER PHOSPHONITE

J. NEUFFER und W.J. RICHTER\*

*MPI für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 6. September 1985)

### Summary

Phenylphosphonous acid dimethylester and its dibornylester react with bulky nucleophiles to give diastereomeric phosphinous acid esters. The asymmetric induction is as high as 95% d.e. If reaction conditions favouring inversion at phosphorus are used then the (*R*)-menthoxy group of the prochiral starting material is substituted. The phosphinous acid esters can be converted, with partial racemization, into optically active Horner-phosphines.

### Zusammenfassung

Phenyldimethyl- bzw. Phenyldibornylphosphonit wird durch geeignete Nucleophile in diastereomere Phosphinite mit einer Diastereomerenreinheit bis zu 95% überführt. Die Reaktion verläuft unter Inversionsbedingungen, dabei wird die (*R*)-Menthoxygruppe der prochiralen Ausgangsverbindungen substituiert. Die entstandenen Phosphinite lassen sich weiter zu Horner-Phosphinen umsetzen, wobei partielle Racemisierung beobachtet wird.

---

### Einleitung

Von allen phosphororganischen Verbindungen gilt den tertiären Phosphinen besonderes Interesse – bedingt durch deren Fähigkeit, mit zahlreichen Metallen Komplexe zu bilden und als Liganden bei verschiedenen metall-katalysierten Prozessen steuernd eingreifen zu können [1,2]. Durch den Zugang zu optisch aktiven Phosphinen mit drei verschiedenen organischen Resten am Phosphoratom – ihrem Entdecker zu Ehren auch Horner-Phosphine genannt [3] – ergaben sich neue Möglichkeiten sowohl zu stereochemischen Untersuchungen als auch zu ligand-gesteuerten, asymmetrischen Katalysen [4]. An erster Stelle sind hier die modifizierten, löslichen Rhodium-Katalysatoren zu erwähnen, die bei der Hydrierung von

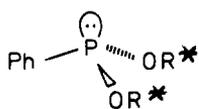
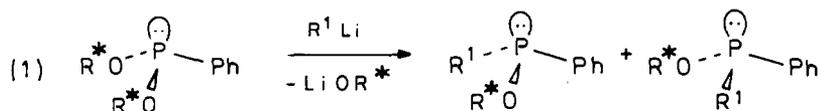
*N*-Acylamidozimtsäure-Derivaten zu optisch aktiven Aminosäure-Derivaten zu spektakulären Ergebnissen geführt und industrielle Nutzung gefunden haben [5].

Zur Darstellung optisch aktiver Phosphine steht eine Reihe von Methoden zur Verfügung: Die Hornerische Synthese, die auf der Racematspaltung von Benzylphosphonium-Salzen beruht [3]; die Methode von Mislow, die auf der fraktionierten Kristallisation von diastereomeren Menthylphosphinatestern basiert [6]; die Trennung diastereomerer phosphinhaltiger Ni<sup>0</sup>- oder Pd<sup>II</sup>-Komplexe nach Wilke und Behrens [7] bzw. Otsuka und Mitarbeitern [8], wobei die gewünschten Phosphine aus den Metallkomplexen verdrängt werden, sowie die Synthese von chiralen Phosphinen über diastereomere Phosphinite nach Chodkiewicz [9]; eine aktuelle Zusammenfassung findet sich bei Morrison [10].

Den meisten der hier zitierten Synthesen ist eigen, dass sie zwar prochirale Vorstufen durchlaufen, die angestrebten chiralen Phosphine aber nicht durch asymmetrische Induktion generiert sondern durch Racemattrennung gewonnen werden. Solche Methoden könnte man nach Fischli [11] als "chiral unökonomisch" bezeichnen. In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese optisch aktiver Phosphinite (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>POR<sup>\*</sup>) aus prochiralen Phosphoniten (R<sup>1</sup>P(OR<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>) berichtet, die mit hoher asymmetrischer Induktion verläuft; diese Phosphinite wiederum lassen sich leicht zu Horner-Phosphinen umsetzen.

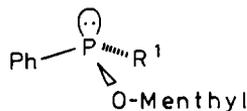
### Experimentelle Ergebnisse

Aus der Literatur ist zu entnehmen, dass sich die Alkoxygruppen in Phosphoniten R<sup>1</sup>P(OR<sub>2</sub>) nicht selektiv substituieren lassen, sondern in der Regel zu achiralen Phosphinen des Typs PR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> führen [12]. Mit geeigneten Alkoxygruppen und bestimmten Nucleophilen aber lässt sich die Reaktion bei tiefen Temperaturen so lenken, dass tatsächlich nur eine Alkoxygruppe ersetzt wird. Bei Verwendung von chiralen Alkoxygruppen, z.B. Terpen-Alkohol-Derivaten, entstehen dabei diastereomere Phosphinite und dieses – wie gezeigt wird – mit hohem Diastereomerenüberschuss. Die Umsetzung entspricht folgendem Reaktionsschema, das auch der asymmetrischen Umsetzung von prochiralen Siloxanen [13] und 1,3-Dioxolanen [14] zugrunde liegt,



1 R<sup>\*</sup> = Menthyl

2 R<sup>\*</sup> = Bornyl



5 R<sup>1</sup> = tert. Butyl

6 R<sup>1</sup> = iso-Propyl

7 R<sup>1</sup> = Cyclohexyl

Als geeignete Ausgangsverbindung erwiesen sich Phenylphosphonigsäure-dimethyl- (1) bzw. dibornylester (2); beide Verbindungen lassen sich leicht in grossen

TABELLE 1

UMSETZUNG VON PHENYLPHOSPHONIGSÄUREDIMENTHYLESTER (1) MIT LITHIUM-ORGANYLEN ZU DIASTEREOMEREN PHOSPHINITEN BZW. ACHIRALEN PHOSPHINEN BEI  $-70^{\circ}\text{C}$

Ausgangsverb.	Reagens	R   Phenyl-P-O-Menthyl	Phenyl-P-R <sub>2</sub>
1	Ethyl-Lithium	-	3 (75%)
1	Allyl-Lithium	-	4 (82%)
1	t-Butyl-Lithium	5 (82%, 90.5% d.e.)	-
1	iso-Propyl-Lithium	6 (77%, 94% d.e.)	-
1	Cyclohexyl-Lithium	7 (75%, 96% e.d.)	-
1	Ethyl-Grignard	-	-
2 (Bornyl)	iso-Propyl-Lithium	8 (69%, 69% d.e.)	12 (-1%)

Mengen herstellen und stellen somit den "chiral pool" dieser Reaktion dar. Als Nucleophile wurden Grignard- bzw. Organo-lithium-Verbindungen unterschiedlichen sterischen Anspruchs mit Molverhältnis 1/1 eingesetzt (s. Tabelle 1). Dabei zeigt sich, dass sich die Reaktion nur mit Lithium-Reagentien, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom verzweigt sind, in gewünschter Weise zu chiralen Phosphiniten lenken lässt; mit Ethyl-Lithium und Allyl-Lithium erhält man die Disubstitutionsprodukte Phenyl-diethyl- bzw. Phenyl-diallylphosphin (3) und (4); neopentyl-Lithium erweist sich unter diesen Versuchsbedingungen als wenig reaktiv; neben der Ausgangsverbindung wird lediglich Phenyl-bis-neopentylphosphin gefunden. Mit t-Butyl-, iso-Propyl- und Cyclohexyl-Lithium gelangt man jedoch in guter Ausbeute zu den gewünschten t-Butyl-, iso-Propyl- und Cyclohexylphenyl-O-menthylphosphiniten (5–7), wobei die auf diese Weise erzielte Induktion nach GC und NMR-Messungen mehr als 90% d.e. beträgt (s. Tab. 1).

Aus dem Bornyl-Phosphonit 2 und iso-Propyl-Lithium lässt sich Phenyl-isopropyl-O-bornylphosphinit (8) in guter Ausbeute gewinnen, die Induktion fällt aber mit 70% d.e. deutlich niedriger aus als bei der Verwendung des Menthyl-Phosphonits 1. Bei der Umsetzung von 1 mit verschiedenen Grignard-Verbindungen wird entweder keine Reaktion wie beim Allylgrignard oder aber bei Verwendung von Ethylgrignard Disubstitution zu 3 beobachtet. Offensichtlich lässt sich die Reaktion nur mit harten Nucleophilen, die durch Verzweigung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom hinreichend sperrig sind, in Richtung auf mono-Substitution lenken. Der erfolgreiche Verlauf dieser Reaktionen ist zudem an das Vorliegen des Phenylrestes am Phosphoratom gebunden; orientierende Versuche mit Cyclohexylphosphonigsäuredimenthylester (11) oder auch anderen Phosphonigsäureestern zeigten nur deren Inertheit unter vergleichbaren Versuchsbedingungen.

Die Umsetzung der diastereomeren Phosphonite zu Horner-Phosphinen erfolgt durch Umsetzung mit Organo-Lithiumverbindungen bei niedrigen Temperaturen, so erhält man aus 6 mit t-Butyl-Lithium (*S*)-(–)-Phenyl-t-butylisopropylphosphin (9) und mit Methyl-Lithium entsprechend (*R*)-(+)–Phenyl-isopropylmethylphosphin (10); die Bestimmung von absoluter Konfiguration und optischer Reinheit erfolgte durch Korrelation mit den von Behrens [7] beschriebene Verbindungen. Dabei zeigt sich, dass bei der Umsetzung trotz der niedrigen Reaktionstemperaturen ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) eine partielle Racemisierung eintritt; so beträgt die optische Reinheit von 9 bzw. 10

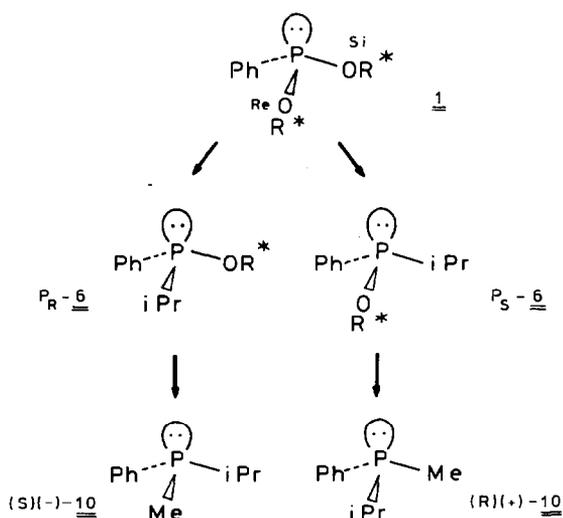
78 bzw. 73% e.e., das Ausmass der Racemisierung 16 bzw. 21% bezogen auf die Diastereomerenreinheit des Ausgangsmaterials **6**. Bemerkenswert ist, dass die auf diesem Wege hergestellten Horner-Phosphine die Antipoden derjenigen Phosphine sind, die mit  $\pi$ -Pinenylnickelbromid kristalline Addukte liefern [7].

### Zur Stereochemie der diastereoselektiven Substitution

Zum Verständnis der diastereoselektiven Substitution ist die Kenntnis der Stereochemie erforderlich, mit welcher der Elementarschritte abläuft. Nach Untersuchungen von Mikolajczyk [15] erfolgt die nucleophile Substitution von Methoxygruppen am dreibindigen Phosphor-Atom durch Li-Alkyle unter Inversion; für andere Alkoxy-Gruppen wird bei sonst gleichen Bedingungen die gleiche Stereochemie angenommen. Somit deuten wir die experimentellen Befunde bei der Umsetzung von Phenyldimethoxyphosphoniten an Hand des folgenden Reaktionsschemas (s. Schema 1).

Der Angriff von iso-Propyl-Lithium könnte von der *R*- oder der *S*-Seite des Phosphonits erfolgen, wobei unter Inversion jeweils die *R*- oder die *S*-Methoxygruppe substituiert wird. Die dadurch gebildeten diastereomeren Phosphinite wären entsprechend  $P_R$  bzw.  $P_S$  konfiguriert. Experimentell lässt sich die Entscheidung über den Reaktionsweg erst auf der Stufe der Horner-Phosphine **9** bzw. **10** treffen, die durch erneute Umsetzung des diastereomeren Phosphinites **5** bzw. **6** mit einem zweiten Lithium-Reagens entstehen. Auch hier wird wieder vorausgesetzt, dass die Substitution der verbleibenden Menthylgruppe unter Inversion verläuft. Bei dieser Reaktionssequenz wird die Bildung von (*R*)-(+)-Phenylisopropylmethylphosphin (**10**) beobachtet, damit lässt sich auf den Ablauf des ersten Substitutionsschrittes am Phosphonit **1** schliessen:

Aus der Bildung von (*R*)-(+)-**10** folgt die (*S*)-Konfiguration des P-Atoms in **6**;



SCHEMA 1. Umsetzung von **1** mit Lithium-Organylen unter Inversionsbedingungen zu Phosphinit **6** und Horner-Phosphin **10**.

daraus folgt wiederum, dass der nucleophile Angriff von der Re-Seite des prochiralen **1** erfolgt und die Re-Menthoxy-Gruppe substituiert wird, d.h. die Reaktion folgt dem rechten Weg über P<sub>S</sub>-**6** in Schema 1 und nicht über das P<sub>R</sub>-konfigurierte Phosphinit.

Bei der formal gleichen Umsetzung prochiraler, chiral substituierter Siloxane erfolgt die Substitution unter Retention und führt zu niedrigerer Induktion [13]. Auch die Art des Nucleophils führt bei Silicium- und Phosphor-Verbindungen zu komplementären Ergebnissen: Am  $\alpha$ -C-Atom verzweigte Lithium-Verbindungen ergeben bei Phosphoniten eine hohe Induktion, bei Siloxanen eine niedrige oder führen zu keiner Reaktion. Sterisch wenig anspruchsvolle Nucleophile führen bei Siloxanen zu einer relativ hohen Induktion, bei Phosphoniten aber zur Disubstitution.

Wenn die diastereomeren Phosphonite **1** oder **2** – wie beobachtet – so selektiv mit Nucleophilen reagieren, erscheint die Frage berechtigt, ob strukturelle Besonderheiten in dieser Verbindungsklasse vorliegen und sich damit ein Modell für die selektive Substituierbarkeit entwickeln lässt.

### Zur Stereochemie von Phenylphosphinigsäuredimethylester

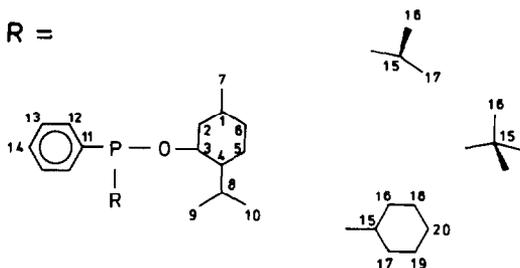
Phosphinigsäuredimethyl- bzw. dibornylester gehören zu einer Klasse von Verbindungen, die zwei gleiche, homochirale Reste an einem achiral tetraedrischen Zentrum mit insgesamt drei verschiedenen Liganden tragen. Das Zentrum ist somit prochiral, das Molekül selbst chiral. Solche Zentren werden nach einem neuen Vorschlag von Mislow [16] als chirotop, aber nicht-stereogen bezeichnet – wie das chirale Isomer der Trihydroxyglutarsäure. In solche Molekülen sind die chiralen Liganden diastereotop und liefern in der Regel einen doppelten Satz von <sup>13</sup>C-NMR-Signalen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** zeigt die erwartete Signaldoppelung aller C-Atome der (*R*)- bzw. der (*S*)-Menthylgruppen (s. Tabelle 2). Für einige Kerne wird auch eine unterschiedliche *J*(PC)-Kopplung gemessen, so an C(2), C(3) und C(10). Besonders markant ist der Unterschied der <sup>2</sup>*J*(POC)-Kopplung, der 18.0 bzw. 9.3 Hz beträgt – bedingt durch die unterschiedliche Orientierung der O–C-Bindung des Menthoxyrestes relativ zum freien Elektronenpaar am Phosphoratom. In Anlehnung an Untersuchungen von Haemers [17] an 1,3,2-Dioxaphosphorinanen weist eine grosse <sup>2</sup>*J*(POC)-Kopplung auf eine Konformation hin, in der die O–C-Bindung dem freien Elektronenpaar zugewandt ist (“*cis*”) – im Gegensatz zur “*trans*”-Konformation, die eine kleine Kopplung hervorruft. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ist der Unterschied der <sup>3</sup>*J*(PH)-Kopplung weniger stark ausgeprägt (7.8 und 8.9 Hz) und lässt keine eindeutige konformative Zuordnung zu.

Als Erklärung für die unterschiedliche Substituierbarkeit der *R*- bzw. der *S*-Menthoxygruppen durch Nucleophile in **1** bietet sich somit die unterschiedliche sterische Abschirmung des Phosphoratoms durch die konformative verschiedenen diastereotopen Gruppen an. Bemerkenswert ist schliesslich, dass für die Menthoxygruppe in den entstehenden Phosphiniten **5** bis **7** stets eine grosse <sup>2</sup>*J*(PC)-Kopplung (16 Hz) beobachtet wird, was mit einer “*cis*”-Konformation gedeutet werden kann; offensichtlich ist diese Konformation energetisch begünstigt, wenn nur eine Menthoxygruppe am Phosphoratom gebunden ist.

TABELLE 2

$^{13}\text{C}$ -NMR CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ( $\delta(\text{C})$  (ppm)) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN ( $J(\text{PC})$  (Hz) in Klammern) DER VERBINDUNGEN 1, 5, 6, UND 7 (Spektrometerfrequenz bzgl.  $^{13}\text{C}$ : 75.5 MHz, Gerätetemperatur; Lsgm.:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; TMS als interner Standard. Die Zuordnung der Signale in 1 ist durch Vergleichsmaterial gesichert)

R =



C-Atom	Multiplizität bzgl. H	R = PhP(O-Menthyl) <sub>2</sub> (1)		R = t-Butyl (5)		R = Isopropyl (6)		R = Cyclohexyl (7)	
1	d	32.1	31.9	31.94	31.90	n.b.			
2	t	45.1 (5.4)	45.0 (3.3)	43.67 (7.8)	43.68 (6.2)	43.79 (6.1) <sup>a</sup>			
3	d	79.7 (18.0)	77.7 (9.3)	80.07 (15.9)	80.12 (16.6)	79.95 (16.8)			
4	d	49.8 (4.4)	49.6 (3.3)	50.21 (4.2)	49.77 (4.8)	49.82 (4.8)			
5	t	23.3	23.3	23.03	22.99	n.b.			
6	t	34.6	34.6	34.71	34.70	34.78			
7	q	22.4	22.3	22.46	22.37	22.50			
8	d	25.7	25.4	25.59	25.45	25.60			
9	q	21.6	21.3	15.81 (1.0)	15.52 (1.2)	15.66			
10	q	16.5	16.0 (3.7)	21.49	21.29	21.42			
11	s	144.0 (15.3)	-	141.34 (30.2)	142.55 (26.9)	142.75 (25.7)			
12	d	130.4 (23.8)	-	130.5 (22.6)	130.95 (22.5)	131.20 (22.7)			
13	d	128.3 (6.6)	-	127.67 (7.3)	127.96 (6.8)	128.14 (7.3)			
14	d	130.1	-	129.15	129.28	129.49			
15	-	-	-	32.67 (12.6)	32.77 (11.3)	43.86 (2.7) <sup>a</sup>			
16	-	-	-	25.49 (15.9)	17.92 (15.6)	43.50 (8.1) <sup>a</sup>			
17	-	-	-	-	16.59 (18.1)	43.57 (11.5) <sup>a</sup>			
18-20	-	-	-	-	-	-			nicht bestimmt

<sup>a</sup> Zuordnung nicht gesichert.

## Experimenteller Teil

Instrumentelles:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Varian XL 100; Massenspektren: Varian MAT CH 5; Drehungen: Zeiss OLD 5; IR-Spektren: Nicolet 7000 FT; Elementaranalysen: Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr.

### Phenylphosphonigsäuredimenthylester (1)

Zu 208 ml Phenyldichlorphosphin (2 mol) in 1 l abs. Toluol werden 624 g (-)-Menthol und 320 ml abs. Pyridin unter Eiskühlung innerhalb von 7 h zugetropft. Man lässt über Nacht nachreagieren und filtriert den farblosen Hydrochlorid-Niederschlag über eine D-3 Fritte ab. Nach gründlichen Waschen des Nieder-

schlages wird das Lösungsmittel abgezogen und der farblose Rückstand aus heissem Aceton umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 238 g (57% d.Th.); Schmp.: 54°C;  $[\alpha]_D -96^\circ$  (1.1, Benzol);  $^1\text{H-NMR}$ : (Toluol- $d_8$ ) 2.46, 2.23, 1.46, 1.24, 0.81 m (36H, Menthyl), 3.83, 3.97 m (2H,  $J(\text{P})$  8.9 und 7.8 Hz, P–O–CH), 7.91, 7.23, 7.12 m (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  s. Tabelle 2; IR:  $\nu(\text{PO})$ ,  $\nu(\text{CO})$  973, 1020  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH}_3)$  1365, 1372  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): +159.0 ppm; MS ( $m/z$ ): 418, 281, 159, 143 (100%). Gef.: C, 45.83; H, 10.30; P, 7.45.  $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{P}$  (418.63) ber.: C, 45.90; H, 10.35; P, 7.40%.

#### *Phenylphosphonigsäuredibornylester (2)*

Aus 17.9 g Phenylchlorphosphin (0.1 mol) und 30.6 g (–)-Borneol (0.2 mol) in 16 ml Pyridin werden entsprechend 30.9 g **2** (75% d.Th.) erhalten; Sdp.<sub>0.001</sub> 160–165°C,  $^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ): 0.73, 0.79, 0.85, 1.64 m (32H, Bornyl), 4.21, m (2H, P–O–CH), 7.37, 7.67 m (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). IR:  $\nu(\text{PO})$  1030, 1050  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): +156.5 ppm; MS ( $m/z$ ): 414, 278, 143, 137 (100%), 95, 81. Gef.: C, 75.03; H, 9.80; P, 7.61.  $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{PO}_2$  (414.57) ber.: C, 75.33; H, 9.48; P, 7.47%.

#### *Phenyldiethylphosphin (3)*

Aus 8.2 g (0.02 mol) **1** und 0.02 mol Ethyl-Lithium erhält man nach Umsetzung bei –70°C und Aufarbeitung 2.5 g **3** (75% bezogen auf eingesetztes EtLi);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) +15.5 ppm, die physikalischen Daten entsprechen den Literaturangaben [18].

#### *Phenyldiallylphosphin (4)*

Aus 6.3 g (15 mmol) **1** und 15 mmol Allyl-Lithium erhält man entsprechend 2.3 g **4** (82% bezogen auf Allyl-Lithium);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) +27.5 ppm; die physikalischen Daten entsprechen den Literaturangaben [18].

#### *Phenyl-t-butyl-O-menthylphosphinit (5)*

Eine Lösung von 19.2 g (46 mmol) **1** in 140 ml trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  und 25 ml Benzol wird bei –70°C mit 46 mmol einer t-Butyl-Lithium Lösung versetzt. Man lässt 16 h bei –40°C nachreagieren und entfernt dann das Lösungsmittelgemisch. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert; Sdp.<sub>0.001</sub> 110–113°C, 12.0 g **5** (82% d.Th.);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) +121.4 und +120.4 ppm, Verh. 120/6, d.h. 90.5% d.e.;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1.52, s (9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $J(\text{P})$  12 Hz), 1.16, 1.40, 2.10, 3.00 (17H,  $\text{CH}_3$  und aliph.  $\text{CH}_2$ , CH-Gruppen), 4.03, m (1H, P–O–CH,  $J(\text{P})$  7 Hz), 7.78, 8.11 m (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  s. Tabelle 2; MS ( $m/z$ ): 320, 183, 126 (100%), 79, 57. Gef.: C, 75.03; H, 10.61; P, 10.00.  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{PO}$  (320.48) ber. C, 74.95; H, 10.37; P, 10.11%.

#### *Phenyl-isopropyl-O-menthylphosphinit (6)*

Zu einer Lösung von 13.5 g (30 mmol) **1** in 100 ml trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  und 25 ml Benzol werden bei –75°C 30 mmol einer Isopropyl-Lithium-Lösung getropft. Die Reaktionslösung wurde noch 16 h bei –40°C gerührt, danach der Ether abgezogen und der feste Rückstand im Hochvakuum destilliert. Sdp.<sub>0.001</sub> 111–112°C, 7.0 g **6** (77% d.Th.);  $[\alpha]_D -211^\circ$  (14.1, Benzol);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): +120.9 und +120.4 ppm, Verh. 130/4, d.h. 94% d.e.;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.86, 1.27, 1.64, 2.28 m (25H,  $\text{CH}_3$ - und aliph.  $\text{CH}_2$ -, CH-Gruppen), 3.45 m (1H, P–O–CH,  $J(\text{P})$  8 Hz), 7.48, 7.6

m (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR s. Tabelle 2; MS (*m/z*): 306, 185, 169 (100%), 168, 125, 109, 79. Gef.: C, 74.15; H, 10.02; P, 9.85. C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>OP (306.45) ber.: C, 74.49; H, 10.19; P, 10.11%.

*Phenyl-cyclohexyl-O-menthylphosphinit (7)*

Aus 39.5 g **1** (94 mmol) und 94 mmol Cyclohexyl-Lithium-Lösung in 350 ml Et<sub>2</sub>O werden entsprechend 24.4 g **7** (75% d.Th.) erhalten; Sdp.<sub>0.001</sub> 115–119°C, erstarrt beim Abkühlen. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): +119.5 und +118.0 ppm, Verh. 125/3, d.h. 96% d.e.; <sup>1</sup>H-NMR (δ, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.8, 1.2, 1.5 (29H, aliph. CH<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>- und CH-Gruppen), 3.4 m (1H, POCH, *J*(P) 8 Hz), 7.4, 7.5 m (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR s. Tabelle 2; MS (*m/z*): 346, 209 (100%), 208. Gef.: C, 76.63; H, 10.20; P, 9.15. C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>OP (346.52) ber.: C, 76.25; H, 10.19; P, 8.94%.

*Phenyl-isopropyl-O-bornylphosphinit (8)*

Zu 50 g (0.12 mmol) **2** in 370 ml Pentan werden bei –78°C 56 ml 2.2 molare Isopropyl-Lithium-Lösung gegeben; danach wird die Reaktionsmischung noch 2.5 h bei –78°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert, man erhält bei Sdp.<sub>0.001</sub>: 111–115°C 25.3 g **8** (69% d.Th.); [α]<sub>D</sub>: +2.4° (5.4, Benzol); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): +125.77 und +125.11 ppm, Verh. 15.4/84.5, d.h. 69% d.e.; die Verbindung enthält Spuren (~1%) Phenyl-diisopropylphosphin (**12**) (δ(P) +9.95 ppm); <sup>1</sup>H-NMR (δ, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.8, 1.06, 1.68 m (22H, aliph.), 4.02 m (1H, P–O–CH), 7.26, 7.52 m, (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); MS (*m/z*): 304, 185, 168 (100%), 137, 125, 81. Die Verbindung lässt sich wie die meisten Phosphorverbindungen dieser Klasse nur unter Zersetzungserscheinungen gaschromatographisch analysieren (3m SF 96 und 2 m UCW 98). Gef.: C, 75.01; H, 9.78; P, 10.39. C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>OP (304.41) ber.: C, 74.97; H, 9.60; P, 10.17%.

*(S)-(–)-Phenyl-t-butyl-isopropylphosphin (9)*

Zu 91.8 g (0.3 mol) **6** in 700 ml abs. Pentan werden bei –40°C 870 ml einer 0.35 molaren t-Butyl-Lithium-Lösung gegeben, wobei sich die Lösung gelblich färbte. Nach Beendigung der Zugabe (ca. 5 h) wird noch 14 h gerührt, wobei die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i.V. destilliert. Sdp.<sub>0.001</sub> 38–40°C; 40 g **9** d.h. 64% d.Th.; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): +23.4 ppm, daneben Spuren von Phenyl-diisopropylphosphin (**12**) (δ(P) +10.0 ppm); [α]<sub>D</sub> –24.9° (2.0, Benzol); die übrigen physikalischen Daten entsprechen den Literaturwerten [7]. Für optisch reines **9** wird [α]<sub>D</sub> –31.6° (Benzol) angegeben, woraus 78.8% e.e. folgt.

*(R)-(+)–Phenyl-isopropylmethylphosphin (10)*

Die Verbindung **10** wird entsprechend aus 113 g (0.37 mol) **6** in 600 ml Ether und 415 ml einer 0.89 molaren Methyl-Lithium-Lösung hergestellt; man erhält bei Sdp.<sub>0.002</sub> 40–41°C 50 g **10**, d.h. 82% d.Th.; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): –19.9 ppm; [α]<sub>D</sub> +11.9° (3.7, Benzol); die physikalischen Daten entsprechen der Literatur [7]. Aus der Drehung für optisch reines **10** mit [α]<sub>D</sub> –16.2° (Benzol) folgt eine Induktion von 73% e.e.

*Cyclohexylphosphonigsäuredimethylester (11)*

53.6 g Chloro-bis-O-menthoxyphosphin (0.14 mol) werden in 300 ml Ether bei –78°C während 2 h mit 75 ml 1.8 molarer Cyclohexylgrignard-Lösung versetzt;

man lässt 12 h nachreagieren, kondensiert das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand i.V. Man erhält bei Sdp.<sub>0.001</sub> 126–128°C 51 g **11** (85.5% d.Th.); IR:  $\nu(\text{POC})$  1030  $\text{cm}^{-1}$ , breit,  $\nu(\text{CH}_3)$  1365  $\text{cm}^{-1}$ ; das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde nicht analysiert;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): +178.9 ppm; MS ( $m/z$ ): 424, 287, 205, 149 (100%), 95, 81. Gef.: C, 73.28; H, 11.51; P, 7.51.  $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{P}$  (424.67) ber. C, 73.54; H, 11.63; P, 7.29%.

## Literatur

- 1 C.A. McAuliffe und W. Levason, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- 2 L.H. Pignolet (Hrsg.), Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes, Plenum Press, New York and London, 1983.
- 3 P. Beck, L. Hoffmann, L. Horner, A. Mentrup, A. Rapi und H. Winkler, Tetrahedron Lett., (1961) 161.
- 4 H.B. Kagan und J.C. Fiaud, New Approaches in Asymmetric Synthesis, in E.L. Eliel und N.L. Allinger (Hrsg.), Topics in Stereochemistry, Vol. 10, 1978, p. 175 ff.
- 5 V. Caplar, G. Comissio und V. Sunjic, Synthesis, (1981) 85.
- 6 J. Chickos, R. Lewis, O. Korpian und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 4842.
- 7 O. Behrens, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1973).
- 8 K. Tani, L.D. Brown, J. Ahmed, J.A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura und S. Otsuka, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 7876.
- 9 W. Chodkiewicz, D. Jore und W. Wodzki, Tetrahedron Lett., (1979) 1069; W. Chodkiewicz und D. Guillerm, Tetrahedron Lett., (1979) 3573; W. Chodkiewicz, J. Organomet. Chem., 273 (1983) C55.
- 10 D. Valentine, Jr., Preparation of the Enantiomers of Compounds Containing Chiral Phosphorus Centers, in J.D. Morrison und J.W. Scott (Hrsg.), Asymmetric Synthesis, Vol. 4, Academic Press, Inc., New York, 1984.
- 11 A. Fischli, Nachr. Chem. Tech., 25 (1977) 390.
- 12 G. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, 1972, S. 300 ff.
- 13 W.J. Richter, J. Organomet. Chem., 169 (1979) 9; 286 (1985) 1.
- 14 W.J. Richter, J. Org. Chem., 46 (1981) 5119.
- 15 J. Omelanczuk und M. Mikolajczyk, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976) 1025.
- 16 K. Mislow und J. Siegel, J. Amer. Chem. Soc., 106 (1984) 3319.
- 17 M. Haemers, R. Ottinger, D. Zimmermann und J. Reisse, Tetrahedron Lett., (1973) 2241; Tetrahedron, 29 (1973) 3539.
- 18 G. Kosolapoff und L. Meier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1972, S. 105 ff.