

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 92¹

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 92', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 2, 225 — 234

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078194

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078194>

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 92¹

Zur Stereochemie und zum chemischen Verhalten optisch aktiver Amidophosphoniumsalze und optisch aktiver Phosphinigsäureamide

LEOPOLD HORNER† und MANFRED JORDAN²

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

(Received September 19, 1979)

Optisch aktive Phosphinigsäureamide $R^1R^2PNR_2$ **4** ($R^1 = Ph$, $R^2 = Me$ bzw. Et , $R = Et$) sind durch kathodische Spaltung bzw. Cyanolyse optisch aktiver Amidophosphoniumsalze $[R^1R^2R^3PNR_2]X$ ($R^1 = Ph$, $R^2 = Me$ bzw. Et , $R^3 = Bz$ bzw. $Allyl$, $R = Et$) unter Erhaltung der Konfiguration in hohen Ausbeuten zugänglich.

Optisch aktive Amidophosphoniumverbindungen, z.B. Ethyl-methyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumiodid **10** oder Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid **12** werden erhalten:

a) aus den optisch aktiven tertiären Phosphinen, z.B. $R-(+)$ -Benzyl-methyl-phenyl-phosphin **6** bzw. $S-(-)$ -Ethyl-methyl-phenyl-phosphin **13** durch Umsetzung mit Alkyl- oder Arylaziden über die Phosphinimine **7** mit anschließender Alkylierung.

b) durch Alkylierung der optisch aktiven Phosphinigsäureamide **4**. Die unter a) und b) genannten Umsetzungen verlaufen unter Erhaltung der Konfiguration.

c) Bei der Umsetzung optisch aktiver tertiärer Phosphine mit N-Halogenaminen entstehen nur racemische Amidophosphoniumsalze.

Optisch aktive Amidophosphoniumsalze, z.B. $S(+)$ -Benzyl-methyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid **8** oder $R-(-)$ -Ethyl-methyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumiodid **10** werden bei der Einwirkung wäßriger Alkalien unter Inversion zu den entsprechenden Phosphinoxiden **9** bzw. **11** abgebaut. Optisch aktive Amidophosphoniumsalze, z.B. $S(+)$ -Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid **12**, werden mit $LiAlH_4$ retentiv unter Abspaltung des Aminliganden in die zugrundeliegenden optisch aktiven tertiären Phosphine übergeführt. Die Olefinierung von Benzaldehyd mit $S(+)$ -Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid **5** ergibt unter Retention Stilben und optisch aktives Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **17**, das auch durch Oxidation von $R(-)-4$ mit H_2O_2 erhalten wird. Schwefelung von $R(-)-4$ liefert das optisch aktive Ethyl-phenyl-thiophosphinigsäure-diethylamid **18**.

Das optisch aktive Phosphinigsäure-diethylamid **4** racemisiert allein und in Kohlenwasserstoffen gelöst bei 130°C nach einer Reaktion nullter Ordnung. Die Racemisierung wird durch Austausch der sekundären Aminogruppe über cyclische Assoziate verursacht. Beweis: Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten am Phosphor- und Stickstoff tauschen beim dreistündigen Erhitzen auf 200°C die sekundären Aminogruppen aus. Es entstehen neue Phosphinigsäureamide in annähernd äquivalenten Mengen.

In Nitrobenzol bildet sich mit Phosphinigsäureamiden ein Charge-Transfer-Komplex, der im Falle des optisch aktiven Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamids **4** bereits bei Zimmertemperatur eine schnelle Racemisierung bewirkt.

Optisch aktives Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** liefert als Co-Katalysator bei der Homogenhydrierung von α -Ethylstyrol mit $(RhCl-Hexadien-1,5)_2$ 2-Phenylbutan mit einer optischen Ausbeute von 34%.

Optically active amides of phosphinous acids $R^1R^2PNR_2$ **4** ($R^1 = Ph$, $R^2 = Me$, Et , $R = Et$) may be obtained in high yield from the corresponding chiral amidophosphonium salts $[R^1R^2R^3PNR_2]X$ ($R^1 = Ph$, $R^2 = CH_3$, Et , $R^3 = Bz$ or allyl, $R = Et$) via cathodic fission or cyanolysis, both processes proceeding under retention of configuration at phosphorus. The optically active amidophosphonium salts (e.g. ethyl-methyl-phenyl-diethylamidophosphonium iodide **10** or benzyl-ethyl-phenyl-diethylamidophosphonium bromide **12**) were prepared:

a) from the optically active tertiary phosphines (e.g. $R-(+)$ -benzyl-methyl-phenyl-phosphine **6** or $S-(-)$ -ethyl-methyl-phenyl-phosphine **13**) on treatment with aryl or alkyl azides and subsequent alkylation of the ensuing phosphine imine **7**.

† Rolf Huisgen in freundschaftlicher Verbundenheit zum 60. Geburtstag gewidmet.

b) from the chiral phosphinous acid amide **4** on alkylation. Methods a) and b) proceed under retention of configuration at phosphorus.

c) treatment of chiral phosphines with N-haloamines results in racemic amidophosphonium salts.

Optically active amidophosphonium salts (eg. S-(+)-benzyl-methyl-phenyl-diethylamidophosphonium bromide **8** or R-(-) **10**) are converted to the corresponding phosphine oxides **9** or **11** under inversion of configuration on treatment with aqueous alkali. LiAlH_4 removes the amino ligand, converting amidophosphonium salts (eg. S-(+) **12**) to the optically active phosphine under retention of configuration.

Treatment of S-(+)-benzyl-ethyl-phenyl-diethylamidophosphonium bromide **5** with benzaldehyde gives stilbene and chiral ethyl-phenyl-phosphinic acid diethylamide **17** under retention of configuration; **7** is also obtained from R-(-) **4** on oxidation with H_2O_2 . R-(-) **4** gives optically active ethyl-phenyl-thiophosphinic acid diethylamide **18** on treatment with sulphur.

Optically active **4** undergoes spontaneous racemization at 130° either in the neat phase or dissolved in hydrocarbons, zero order kinetics being observed. The racemization is proposed to occur through a cyclic bimolecular association, since compounds with different groups at phosphorus and nitrogen exchange ligands (forming crossed the phosphinous acid amides in approximately equal quantities) after three hours at 200°C .

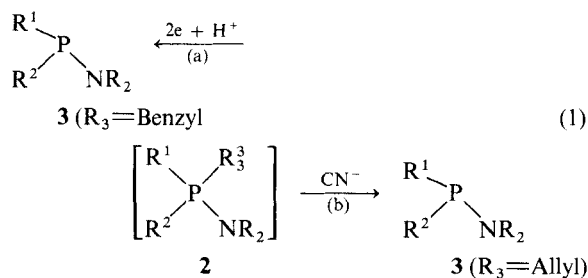
Phosphinous acid amides (eg. **4**) form chiral charge-transfer complexes with nitrobenzene, which undergo racemization quickly even at room temperature.

Optically active **4**, when used as co-catalyst with $(\text{RhCl}(\text{hexa-1,5-diene}))$, enables the homogeneous hydrogenation of α -ethylstyrene to 2-phenylbutane to be carried out with an optical yield of 34 %.

Optisch aktive tertiäre Phosphine $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ **1** ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3 = \text{Alkyl bzw. Aryl}$) wurden 1961 als erste Vertreter chiraler trigonalpyramidalen Phosphorverbindungen hergestellt.³ Die Synthese eines optisch aktiven Phosphonits⁴ **1a** ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{OEt}$, $\text{R}^3 = \text{OSiMe}_3$) und eines optisch aktiven Phosphinigsäureesters⁵ **1b** ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Et}$, $\text{R}^3 = \text{OMe}$) gelang erstmalig 1970 bzw. 1975. In einer Kurzmitteilung gaben wir kürzlich die Synthese, Eigenschaften und absolute Konfiguration einer Reihe optisch aktiver Phosphinigsäureamide⁶ **1c** ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{Me bzw. Et}$, $\text{R}^3 = \text{NEt}_2$) bekannt. Über die Chemie und Stereochemie optisch aktiver Phosphinigsäureamide und ihrer Vorstufen, der optisch aktiven Amidophosphoniumsalze, wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

Der Syntheseweg

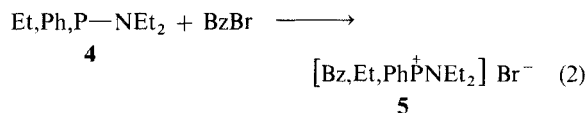
Erstes Ziel war der Aufbau optisch aktiver Amidophosphoniumsalze **2**, die unter Retention durch kathodische Spaltung (1a) oder P-C-Cyanolyse (1b) in die optisch aktiven Phosphinigsäureamide **3** überführt werden können. (1)



Über Anwendung und Grenzen der kathodischen Spaltung und der P-C-Cyanolyse haben wir in der 89. und 90. Mitteilung⁷ dieser Serie ausführlich berichtet.

Drei Wege zur Synthese von Amidophosphoniumsalzen

Amidophosphoniumsalze sind nach Sisler und Smith⁸ durch Umsetzung von Phosphinigsäureamiden mit Alkylhalogeniden nach (2) zugänglich: ($\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Bz} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{All} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)

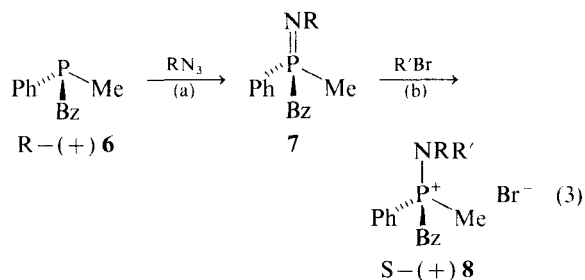


Durch Umsetzung von Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** mit Benzylbromid erhält man Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphoniumbromid **5**, das über das Dibenzoylhydrogentartrat in die optischen Antipoden aufgespalten werden kann.

Die Enantiomerentrennung des analogen Benzyl-methyl-phenyl-diethylamidophosphonium-dibenzoylhydrogentartrats gelang jedoch nicht. Aus diesem Grunde tragen die meisten Amidophosphoniumsalze und Phosphinigsäureamide an Stelle der sonst üblichen Methylgruppe die Ethylgruppe.

Ein zweiter variationsreicher Weg (3), der zu optisch aktiven Amidophosphoniumsalzen führt, geht von optisch aktiven tertiären Phosphinen, z.B. **6** aus, die unter Erhaltung der Konfiguration⁹ mit Aryl- und Alkylaziden die konfigurations-

stabilen Phosphinimine **7** liefern, die durch weitere Alkylierung in die optisch aktiven Amidophosphoniumsalze, z.B. **8**, überführt werden.

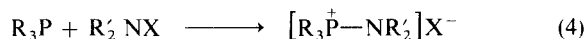


Durch Wechsel einerseits der Azide (3a) und andererseits der Alkylbromide (3b) können auch die Liganden am N-Atom der Amidophosphoniumsalze variiert werden.

Es wurden dargestellt: **8a** R = R' = Et; **8b** R = Et, R' = Me; **8c** R = t.Bu, R' = Me, **8d** R = Ph, R' = Alkyl.

Aus Verbindungen vom Type **8d** wird allerdings bei der kathodischen Spaltung der Aminrest abgelöst.¹⁴

Ein dritter Weg zu Amidophosphoniumsalzen wurde von Sisler und Mitarb.¹⁰ erschlossen, die nach (4) tertiäre Phosphine mit N-Halogenaminen umsetzen:

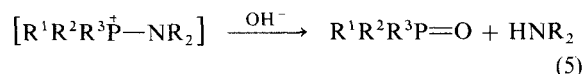


Die Umsetzung verläuft mit hoher Wahrscheinlichkeit in Analogie zu den Alkylhypochloriten über pentacovalente Zwischenprodukte.¹¹ Setzt man nämlich optisch aktives Benzyl-methyl-phenylphosphin **6** in Acetonitril bei -20°C mit N-Brom-diethylamin um, so entsteht die Verbindung **8**, die aber racemisch ist.

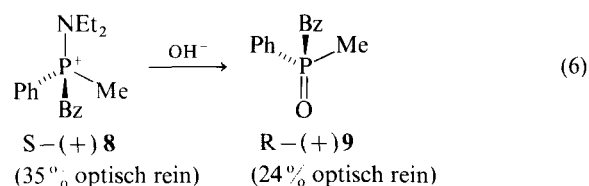
Die auf den beiden erstgenannten Wegen zugänglichen Amidophosphoniumsalze haben wir, wie bereits beschrieben,⁶ durch kathodische Spaltung bzw. P-C-Cyanolyse unter Erhaltung der Konfiguration erstmalig zu optisch aktiven Phosphinigsäureamiden abbauen können.

Die alkalische Hydrolyse optisch aktiver Amidophosphoniumsalze als Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration

Setzt man Amidophosphoniumsalze in wäßriger Lösung mit Natronlauge um, so wird die Amidogruppe unter Bildung des entsprechenden Phosphinoxides abgespalten⁸ (5):



Durch Einsatz optisch aktiver Amidophosphoniumsalze (z.B. **8**) sollte geprüft werden, ob die Phosphinoxidspaltung, wie meist üblich,¹² unter Inversion verläuft. Hydrolysiert man das konfigurationsbekannte optisch aktive Benzyl-methyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid **8** (dargestellt nach (3)), so erhält man das konfigurationsbekannte Benzyl-methyl-phenyl-phosphinoxid **9**. (6):



Die stereochemische Analyse der Reaktionsfolge (6) zeigt, daß die Umsetzung überwiegend unter Inversion verläuft, daß aber teilweise Racemisierung eintritt.

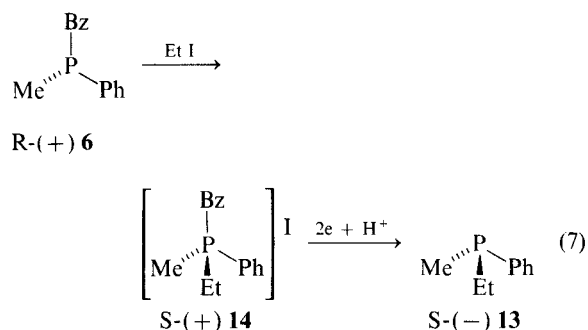
Analog wurde das optisch aktive, linksdrehende Ethyl-methyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumiodid **10** (zugänglich aus optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** und Methyljodid) mit Natronlauge zum optisch aktiven linksdrehenden Ethyl-methyl-phenyl-phosphinoxid **11** mit bewiesener S-Konfiguration¹³ abgebaut. Für die absolute Konfiguration von **10**, in welchem die Dimethylaminogruppe unter Inversion gegen Sauerstoff ausgetauscht worden ist, ergibt sich somit die R-Konfiguration. Da **10** aus dem linksdrehenden Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** durch Umsetzung mit Methyljodid unter Erhaltung der Konfiguration hervorgegangen ist, kommt dem linksdrehenden Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** die R-Konfiguration zu. Von dieser Kenntnis ausgehend kann man dem aus (–)-EtPhPNEt₂ **4** durch Umsetzung mit Benzylbromid erhaltenen (+)-[BzEtPhPNEt₂] Br **12** die S-Konfiguration zuordnen.

Die kathodische Spaltung (bzw. P-C-Cyanolyse) gefolgt von Alkylierung (bzw. Imidierung) als Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration einiger Amidophosphoniumsalze und Phosphinigsäureamide

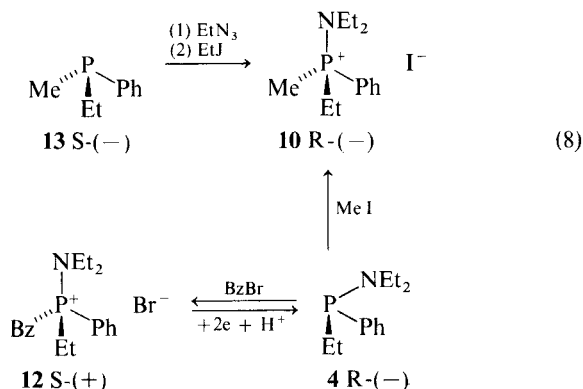
In zahlreichen Untersuchungen wurde die durch viele Beobachtungen erhärtete Annahme bestätigt,

daß die kathodische Spaltung und die P-C-Cyanolyse¹⁴ quartärer Phosphoniumsalze zu tertiären Phosphinen einerseits und deren Alkylierung, Oxidation, Schwefelung und Überführung in die Phosphinimine (Imidierung) andererseits unter Erhaltung der Konfiguration am Phosphor verlaufen. Von diesem Grundkonzept ausgehend konnte die absolute Konfiguration einer Reihe optisch aktiver Amidophosphoniumsalze und Phosphinigsäureamide ermittelt werden.

Eine Schlüsselposition nimmt hierbei das rechts- (bzw. links-) drehende Benzyl-methyl-phenyl-phosphin **6** ein, für welches die R- (bzw. S-) Konfiguration erschlossen worden war. Nachdem jedoch die Mehrzahl der hergestellten Amidophosphoniumsalze und Phosphinigsäureamide die Ethyl- (und nicht die Methyl-) Gruppe tragen, mußte zunächst der Konfigurationszusammenhang zwischen dem Benzyl-methyl-phenyl-phosphin **6** und dem Ethyl-methyl-phenyl-phosphin **13** hergestellt werden.³ Dies gelingt auch durch die Reaktionsfolge (7) über das literaturbekannte Phosphoniumsalz **14**.¹³

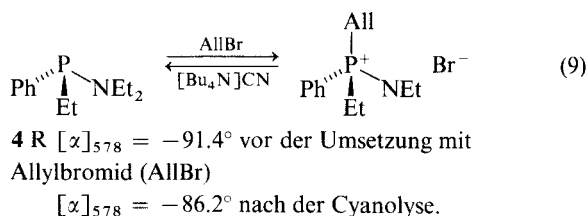


Ausgehend von dem nach (7) erhaltenen S-(-)-Ethyl-methyl-phenyl-phosphin **13** erhält man nach (8) durch Umsetzung von Ethylazid und Ethyliodid R-(-) Ethyl-methyl-phenyl-diethyl-amido-phosphoniumiodid **10**, eine Verbindung, die auch durch Einwirkung von Methyliodid auf das linksdrehende Ethyl-phenyl-phosphinigsäurediethylamid **4** entsteht, für das auf anderem Wege (siehe oben) die R-Konfiguration bewiesen worden ist. R-(-) **4** kann mit Benzylbromid in das Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid (S-(+)-**12** umgewandelt werden, das durch kathodische Spaltung wieder **4** mit annähernd gleicher spezifischer Drehung gibt. Aus dem Vergleich der Drehwerte kann man für R-(-) **4** die optische Reinheit (op) zu 91% bestimmen.



Die Reaktionsfolge (8) ist ein weiterer unabhängiger Weg zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des linksdrehenden Ethyl-phenyl-phosphinigsäurediethylamids **4**, für das sich unter Einbeziehung anderer Beobachtungen² für das R-Enantiomere eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -86.9^\circ$ errechnet.

In der 90. Mitteilung⁷ haben wir im Zusammenhang mit der methodischen Ausgestaltung der P-C-Cyanolyse berichtet, daß auch die Cyanolyse optisch aktiver Heterophosphoniumsalze mit Allylliganden unter Verwendung von Tetra-butylammoniumcyanid in aprotischen Solventien unter Erhaltung der Konfiguration (bei nur geringer Inversion) verläuft, wie das Reaktionsschema (9) zeigt:



Die Stereochemie des reduktiven Abbaus optisch aktiver Amidophosphoniumsalze mit Lithium-aluminiumhydrid

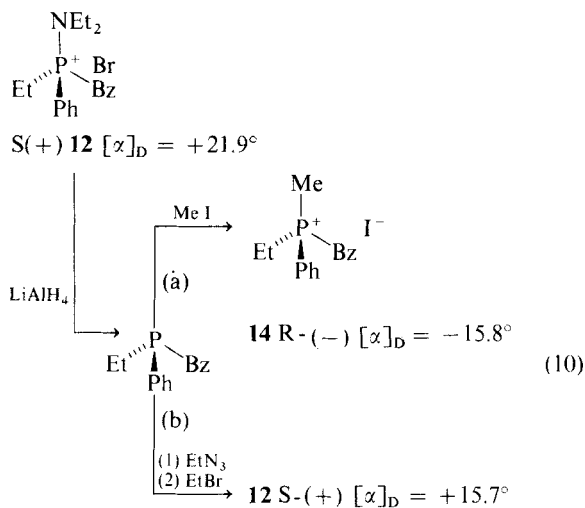
Wie bekannt spaltet LiAlH_4 aus quartären Phosphoniumsalzen mit Benzylgruppen eine Benzylgruppe als Toluol ab und bildet tertiäre Phosphine.¹⁵ Ausgehend von optisch aktiven Phosphoniumsalzen mit Benzylgruppen als Liganden erhält man nur racemische tertiäre Phosphine.¹⁶

Am Beispiel des racemischen Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromids **12** wird gezeigt, daß mit LiAlH_4 die Diethylamino-

gruppe abgespalten und Benzyl-ethyl-phenyl-phosphin gebildet wird, das mit Benzylbromid umgesetzt das bekannte¹⁷ Dibenzyl-ethyl-phenyl-phosphoniumbromid liefert.

Baut man in analoger Weise das optisch aktive S-(+)-Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumsalz **12** ($[\alpha]_D = +21.9^\circ$) mit LiAlH_4 ab, so entsteht optisch aktives Benzyl-ethyl-phenyl-phosphin, das mit Ethylazid und Ethylbromid nach (3) umgesetzt wieder das Amidophosphoniumsalz **12** mit einer spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +15.7^\circ$ ergibt.¹⁰

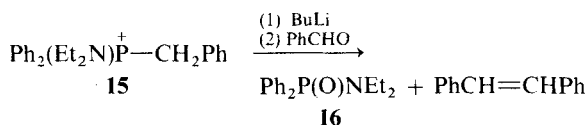
Nach Ablauf von drei Reaktionsschritten, die alle unter Retention verlaufen, ist es demnach zu einer Teilracemisierung gekommen.



Das Ergebnis des Reaktionsablaufs (10a) beweist für rechtsdrehendes **12** die S-Konfiguration.

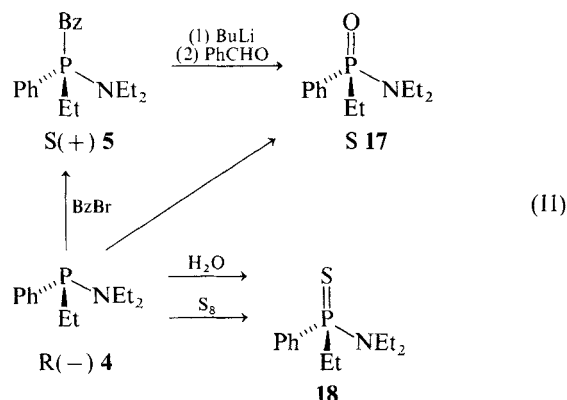
Olefinierung mit Benzyl-amido-phosphoniumsalzen

Eine Suspension von Benzyl-diphenyl-diethyl-amido-phosphoniumbromid **15** in Benzol geht bei Zugabe einer *n*-Butyllithiumlösung mit roter Farbe in Lösung und setzt sich mit Benzaldehyd in exothermer Reaktion zu Stilben und Diphenyl-phosphinsäure-diethylamid **16** um.



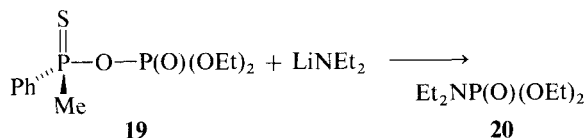
Erwartungsgemäß liefert S-(+)-Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumbromid **5** mit *n*-Butyllithium und Benzaldehyd nach (11) um-

gesetzt Stilben und optisch aktives Ethyl-phenyl-phosphinsäure-diethylamid **17** mit $[\alpha]_D = -11.0^\circ$. Die gleiche Verbindung mit gleicher spezifischer Drehung erhält man bei der Oxidation von R(-)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** mit H_2O_2 in Aceton. ($[\alpha]_D = -11.5^\circ$). Durch dieses Ergebnis wird erneut bestätigt, daß sowohl die Olefinierung mit optisch aktiven Phosphoniumsalzen als auch die Oxidation chiraler dreibindiger Phosphorverbindungen unter Erhaltung der Konfiguration abläuft.



Die Olefinierung von optisch aktiven Amidophosphoniumsalzen (z.B. **5**) mit Benzaldehyd eröffnet gleichzeitig einen einfachen Weg zu den nur in wenigen Beispielen bekannten optisch aktiven Phosphinsäureamiden **17**, die bisher nur umständlich und in nur mäßiger Ausbeute zugänglich waren.¹⁸ Der neue Weg ist allerdings auf Phosphinsäureamide mit sekundären Aminoresten beschränkt, da Amidophosphoniumsalze mit Protonen am Stickstoff durch Butyllithium in Phosphinimine umgewandelt werden.

Abschließend sei vermerkt, daß optisch aktive Thiophosphinsäureamide **18**, von denen erst ein Vertreter bekannt ist,¹⁹ aus optisch aktiven Phosphinigsäureamiden durch Schwefelung hergestellt werden können. Die Umsetzung optisch aktiver Amidobenzylphosphoniumsalze mit thiocarbonylgruppenhaltigen Verbindungen gelang nicht. Auch die Umsetzung von optisch aktivem Methyl-phenyl-thiophosphinsäure-mentylester²⁰ (Schmp. 89°C , $[\alpha]_D = -49.6^\circ$) mit Lithiumdiethylamid führt ebensowenig zum Ziele wie die Umsetzung des gemischten Anhydrids aus Methyl-phenyl-thiophosphinsäure und Phosphorsäure-diethylester **19** mit Lithium-diethylamid. Es entsteht zu 30% lediglich das nicht erwartete Phosphorsäure-diethylester-diethylamid **20**.



Thermisches Verhalten von optisch aktivem Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid

R-(−)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** kann ohne Verlust der optischen Aktivität bei 100°C im Vakuum destilliert werden. Erst ab 130°C tritt eine merkliche Racemisierung ein. Im Gegensatz zu den tertiären Phosphinen liegt bei den Phosphinigsäureamiden auf Grund einer $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung noch zusätzlich eine Rotationsbehinderung um die P-N-Bindung vor, deren Aktivierungsenergie 10–20 kcal/mol²¹ beträgt. Für die pyramidale Inversion²² gilt, daß Liganden, die mit dem dreibindigen Phosphor eine $p\pi$ - $p\pi$ eingehen, die Inversionsbarriere erniedrigen.²³

Zur Bestimmung der Racemisierungsgeschwindigkeit wurde R-(−)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure diethylamid **4** in frisch über Natrium und unter Stickstoff destilliertem Dekalin gelöst und in Ampullen abgeschmolzen auf $130 \pm 0.1^\circ\text{C}$ erhitzt. Die einzelnen Proben wurden in Zeitabständen von 15 Min. entnommen und polarimetriert.

Verfolgt man bei R-(−) **4** die Abnahme der spezifischen Drehung von der Zeit, so erhält man im Gegensatz zur Racemisierung optisch aktiver tertiärer Phosphine, die exponentiell abfällt und von erster Ordnung ist, für R-(−) **4** eine Gerade, die für eine Reaktion nullter Ordnung spricht. Das gleiche Verhalten wird für die benzolische Lösung bei 100°C und 130°C beobachtet. Abbildung 1.

Eine lineare Zeitabhängigkeit zeigt auch die Racemisierung von R-(−)-Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** ohne Lösungsmittel bei 130°C. Zur Kontrolle, ob sich **4** beim Erhitzen

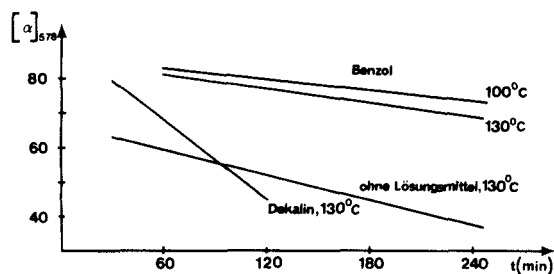
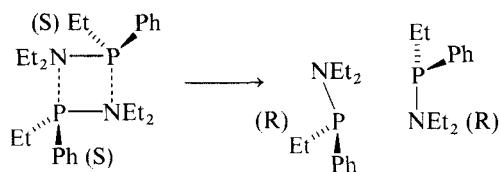


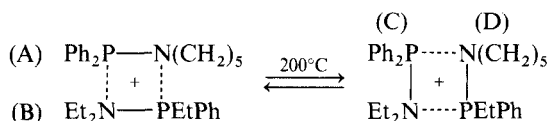
Abbildung 1

zersetzt, wurden die Lösungen gaschromatographisch (bei 190°C) untersucht und immer nur unverändertes Phosphinigsäureamid **4** gefunden. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man thermisch racemisiertes **4** mit Benzylbromid behandelt. In allen Fällen wurde Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamidophosphoniumbromid hoher Reinheit erhalten. Bei der thermischen Behandlung bleibt demnach die Struktur von **4** erhalten. Eine Homolyse, deren Fragmente zu Diphosphinen und Hydrazinen bzw. Folgeprodukten führen sollte, scheidet daher aus.

Ein Mechanismus, der die Beobachtungen zwanglos zu deuten gestattet, ist die Annahme eines Austausches von Liganden über cyclische Übergangszustände zweier (oder mehrerer) Moleküle. Das folgende Formelschema zeigt, daß bei einem derartigen Prozeß Racemisierung eintreten muß. Aus einer S-konfigurierten Molekel **4** wird nach der thermischen Behandlung ein R-Enantiomer.



Die Richtigkeit dieser Vorstellung kann in einfacher Weise bewiesen werden. Erhitzt man Phosphinigsäureamide mit unterschiedlicher Ligandenbesetzung am P und N, so sollte man ein Produktgemisch von vier stofflich unterschiedlichen Individuen erhalten.



Erhitzt man molare Mengen Diphenylphosphinigsäure-piperidid **A** und Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **B** 3 h unter Argon in einer Ampulle auf 200°C und nimmt den Inhalt der Ampulle dann in Benzol auf, so erhält man bei der gaschromatographischen Auftrennung an einer SE-30-Säule bei 250°C vier Signale von annähernd gleicher Intensität. Zur Zuordnung der Signale wurden die vier erwarteten Phosphinigsäureamide (A) bis (D) aus den entsprechenden Chlorphosphinen und sekundären Aminen synthetisiert und deren Retentionszeiten mit den Retentionszeiten der Komponenten im erhitzten Gemisch verglichen: Die Retentionszeit 53 sec (B), 94 sec (D),

168 sec (C) und 310 sec (A) entspricht den in Klammern angegebenen Komponenten.

Durch das Ergebnis dieses Versuches ist bewiesen, daß die Racemisierung optisch aktiver Phosphinigsäureamide und die der optisch aktiven tertiären Phosphine nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. Ob die pyramidale Inversion bei den Phosphinigsäureamiden einen zusätzlichen Beitrag zur Racemisierung liefert, kann z.Z. nicht festgestellt werden, da die beiden Prozesse nicht voneinander getrennt werden können.

Molekulargewichtsbestimmungen von Diphenylphosphinigsäurediethylamid (C)

Eine weitere Bestätigung für die intermolekulare Reaktion zweier Phosphinigsäureamidmoleküle über synchronen Vierring-Mechanismus konnte durch eine Molekulargewichtsbestimmung erbracht werden, da durch Assoziationsbildung die Zahl der Teilchen verringert wird. Die Molekulargewichte wurden durch Gefrierpunktniedrigung nach Beckmann in Benzol, Cyclohexan und Nitrobenzol bestimmt. Bei dem für $\text{Ph}_2\text{P-NEt}_2$ zu 256.9 berechneten Molegewicht wurden gefunden:

- in Benzol 254; 257; 255
- in Cyclohexan 259; 258; 260
- in Nitrobenzol 298; 303; 304.

Die in den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und Cyclohexan durchgeführten Messungen zeigen, daß bei Temperaturen um 0°C und der üblichen Verdünnung keine Assoziate nachgewiesen werden können. Die in Nitrobenzol gefundenen Werte, die mit ca. 20% deutlich außerhalb der Fehlergrenze liegen, sprechen für eine Assoziatbildung im Sinne einer Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel Nitrobenzol und Diphenylphosphinigsäure-diethylamid, die sich auch an einer deutlichen Farbvertiefung zu erkennen gibt.

Die Wechselwirkung zwischen diesen Partnern muß jedoch relativ schwach sein, da Diphenylphosphinigsäure-diethylamid in Nitrobenzol durch Benzylbromid quantitativ in Benzyl-diphenyldiethylamido-phosphoniumbromid überführt wird. Die von Nitrobenzol auf optisch aktives Ethylphenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** ausgeübte Wirkung ist aber immerhin noch so stark, daß bereits bei Zimmertemperatur Racemisierung ein-

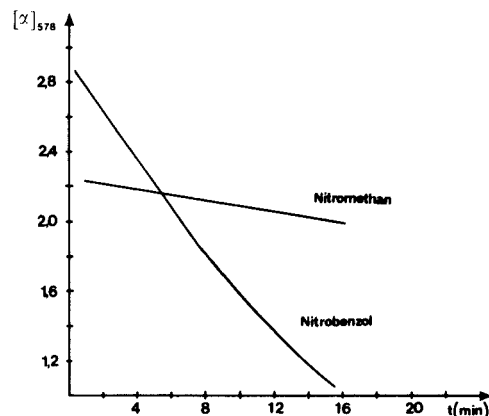


Abbildung 2

tritt. Löst man nämlich optisch aktives Ethylphenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** in Nitrobenzol, so nimmt die optische Aktivität mit einer Halbwertszeit von ca. 10 Min. zu Anfang linear und gegen Ende der Reaktion etwas langsamer ab.

Man darf annehmen, daß die Charge-Transfer-Kräfte im Assoziat die Elektronen am P-N-System von **4** in einer solchen Weise in Anspruch nehmen, daß der Übergang der Liganden am Phosphor in eine Ebene wesentlich erleichtert wird. Erwartungsgemäß ist die Racemisierungsgeschwindigkeit von **4** in Nitromethan als gegenüber Nitrobenzol schwächeren Elektronenacceptor geringer.

Optisch aktives Ethylphenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** als Co-Katalysator bei der Homogenhydrierung²⁴ von α -Ethylstyrol mit Rhodium-I-Komplexen

Schüttelt man eine Lösung von R(-)-Ethylphenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** ($\text{RhCl-Hexadien-1.5}_2$) (im Verhältnis 2.2:1) und α -Ethylstyrol in Benzol unter Wasserstoff, so wird bei Zimmertemperatur innerhalb 12 Min. die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das isolierte 2-Phenylbutan besitzt eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -5.6^\circ$, die einer optischen Reinheit von 34% entspricht. Die mit **4** erzielte optische Induktion ist um den Faktor fünf höher als der mit S(+)-Methylphenyl-n-propylphosphin als Co-Katalysator erreichte Asymmetriegrad.²⁵ Optisch aktives **4** hat als Co-Katalysator den Nachteil, daß es praktisch nur in Kohlenwasserstoffen und bei solchen Substraten eingesetzt werden kann, die nicht mit **4** reagieren. So scheiden z.B. alle Verbindungen mit alkoholischen

Funktionen aus, da diese bereits bei Zimmer-temperatur mit **4** unter Bildung von rac. Phosphinigsäureestern reagieren.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid 4: Zu 17.3 g (0.1 mol) Ethyl-phenyl-chlorphosphin (aus Phenylchlorphosphin und Bleitetraethyl nach L. Maier²⁶) in 200 ml Ether wurden unter Eiskühlung 14.6 g (0.2 mol) Diethylamin getropft. Nach beendeter Zugabe des Amins wurde 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Abfiltrieren des Diethylaminhydrochlorids wurde destilliert. Sdp._{0.05}: 84–87°C, n_D^{25} = 1.5373, ^{31}P -NMR: δ = –21.7 ppm. Ausb. 13.3 g (64%).

Weg 1 zur Herstellung optisch aktiver Aminophosphonium-salze⁸. Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromid 5: Zu einer Lösung von Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid in Methylenchlorid wurde die berechnete Menge Benzylbromid so zugegeben, daß die Lösung schwach unter Rückfluß siedete. Schmp. 148°C, Ausb. quantitativ. C₁₉H₂₇BrNP (380.3). Ber. C, 60.00; H, 7.16; N, 3.68. Gef. C, 59.28; H, 6.86; N, 3.72.

Racematspaltung von Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromid 5: (a) Mit äquimolaren Mengen Amidophosphoniumsalz und Kalium - dibenzoylhydrogentartrate 62 g (0.18 mol) Amidophosphoniumsalz **5** und 72 g Kalium - dibenzoylhydrogentartrat²⁷ wurden in 300 ml Methanol 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren von KBr wurde weitgehend eingeeengt und das Kristallisat aus Ethanol bis zur Drehwertkonstanz (5–8 mal) umkristallisiert. $[\alpha]_D = -51.9^\circ$, Schmp. 147–148°C. Ausb. 25 g Benzyl-ethyl-phenyl-diethylamido-phosphonium-dibenzoylhydrogentartrat.

Rückführung von Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - dibenzoylhydrogentartrat in das optisch aktive 5: Die Suspension von 25 g des Amidophosphonium-dibenzoylhydrogentartrats in 150 ml Acetonitril wird mit 15 ml Methylbromid versetzt und in einer Druckflasche 24 h bei 50°C gehalten. Die klare Lösung wird langsam in 500 ml Ether eingetragen; dabei fällt das optisch aktive Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromid **5** kristallin aus. Ausb. 10.8 g (95%) $\alpha_D = +23.55^\circ$.

(b) *Enantiomerentrennung von rac. 5 mit der halben Menge Silber - Dibenzoyl - hydrogentartrat*: 76 g (0.2 mol) Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromid **5** werden mit 55 g (0.12 mol) Silber - Dibenzoyl - hydrogentartrat²⁸ 1 h in 200 ml Methanol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Anfiltrieren des Silberbromids dampft man die methanolische Lösung am Rotationsverdampfer soweit ein, bis die ersten Kristalle ausfallen. Nach vollständiger Kristallisation wird die Mutterlauge erneut eingeeengt und weiteres Amidophosphonium-dibenzoylhydrogentartrat abgetrennt (Fraktion A). Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit Chloroform behandelt. Aus der filtrierten Chloroformlösung fällt bei Zugabe von Ether ein Öl aus, das beim Anreiben in der Kälte durch-kristallisiert (Fraktion B). Ausbeute nach Umkristallisieren aus Isopropanol/Ether 30% an R(–) - Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromid $[\alpha]_D = -23.65^\circ$.

Die aus der methanolischen Lösung abgeschiedene Kristall-

fraktion A wird aus Ethanol bis zur Drehwertkonstanz umkristallisiert und mit Methylbromid, wie oben beschrieben, in das S(+) - Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromid überführt. $[\alpha]_D = +25.05^\circ$ Ausb. 38%.

Elektroreduktive Spaltung des S(+) - Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromids 5: Die Durchführung der Elektrolyse an einer Quecksilberkathode, die für alle Amidophosphoniumsalze gleich war, wird am Beispiel des Benzyl-phenyl - diethylamido - phosphonium - bromids repräsentativ beschrieben.

Durch die Lösung des Amidophosphoniumsalzes in 100 ml Wasser (die Lösungsmittelmenge war durch die Geometrie der Elektrolysezelle bedingt und war in allen Fällen unabhängig von der Menge des Amidophosphoniumsalzes gleich), die mit 100 ml Ether überschichtet wird, leitet man die berechnete Strommenge durch. Die Etherphase wird abgetrennt, die wässrige Phase nochmals mit 50 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherextrakte über Natrium-sulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers wird das Phosphinigsäureamid je nach Menge durch eine Kugelrohrdestillation oder durch Destillation in einer Criegee-Destillationsapparatur gereinigt.

Die Ausbeute an destilliertem optisch aktiven Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid **4** liegt bei mehreren Ansätzen zwischen 55 und 70% bezogen auf das eingesetzte optisch aktive Amidophosphoniumsalz **5**.

Konfiguration und spezifische Drehung von: Ethyl - phenyl - phosphinigsäure-diethylamid:

4R(–) 4 $[\alpha]_D = -86.7^\circ$; **S(+) 4** $[\alpha]_D = 82.7^\circ$ und von Methyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid (dargestellt durch kathodische Spaltung von optisch aktivem Benzyl - methyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromid **8**): **R(–) 2b** $[\alpha]_D = -99.0^\circ$.

Weg 2 zur Herstellung optisch aktiver Amidophosphonium - salze: Umsetzung tertiärer Phosphine mit Aziden und nach - folgende Alkylierung.

Rac. Benzyl - methyl - phenyl - diethylamido - phosphonium - bromid 8a:

Zu einer Lösung von 21.4 g (0.1 mol) Benzyl - methyl - phenyl - phosphin **6**²⁹ in 150 ml Benzol, die sich in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter befindet, läßt man eine Lösung von 7.1 g (0.1 mol) Ethylazid in 30 ml Benzol so langsam zutropfen, daß die Stickstoffentwicklung nicht zu heftig wird. Nach beendeter Ethylazidzugabe kocht man 30 min unter Rückfluß, gibt Ethylbromid im doppelten Überschuß zu und kocht den Ansatz erneut 2 h unter Rückfluß. Die anfangs goldgelbe Lösung wird schwach zitronengelb, und es scheidet sich ein Öl ab, das beim Abkühlen im Eisbad kristallisiert. Schmp. 156°C Ausb. 25.2 g (69%).

C₁₈H₂₅BrNP (366.3). Ber. C, 59.02, H, 6.88; N, 3.82. Gef. 58.95; H, 6.63; N, 3.54. Nach dem gleichen Verfahren werden hergestellt: Rac. Benzyl - methyl - phenyl - N - methyl - N - tert. - butylamido - phosphonium - bromid **8c** aus Benzyl - methyl - phenyl - phosphin mit tert. - Butylazid und Methyl - bromid in 79% Ausbeute. Schmp. 239°C (Zers.).

C₁₉H₂₇BrNP (380.3). Ber. C, 60.00; H, 7.16; N, 3.68. Gef. C, 60.12; H, 7.01; N, 3.93.

Rac. Benzyl - methyl - phenyl - dimethylamido - phosphonium - bromid aus Benzyl - methyl - phenyl - phosphin, Methylazid und Methyl-bromid, Schmp. 183°C, Ausb. 73%.

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Umsetzung des Methyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamids mit Benzyl - bromid. Methyl - phenyl - phosphinigsäure - dimethyl - amid, Sdp._{0,01} 66–68°C, ist aus Methyl - phenyl - chlorphosphin²⁶ und Dimethylamin zugänglich.

C₁₆H₂₁BrNP (338.3). Ber. C, 56.82; H, 6.26; N, 4.14. Gef. C, 55.71; H, 6.59; N, 4.20.

Rac. Benzyl - methyl - phenyl - N - methyl - N - ethyl - amido - phosphonium - bromid 8b aus Benzyl - methyl - phenyl - phosphin, Ethylazid und Methylbromid in quantitativer Ausbeute. Schmp. 145°C.

C₁₇H₂₃BrNP (352.3). Ber. C, 57.96; H, 6.58; N, 3.98. Gef. C, 58.25; H, 6.86; N, 4.09. Von R(+)-Benzyl - methyl - phenyl - phosphin,²⁹ [α]_D = –41.4°, (81% optisch rein) ausgehend, erhält man analog die optisch aktiven Amidophosphoniumsalze **8** unter Erhaltung der Konfiguration.

Spezifische Drehungen [α]_D der aus R(+)-Benzyl - methyl - phenyl - phosphin **6**, Alkylaziden und Alkylhalogeniden hergestellten Amidophosphoniumsalze: [Bz, Me, Ph, NRR'P]Br **8.8** = +23.3°; **8b** = +20.0°; **8c** = +47.58°.

*Tert.-Butylazid*³⁰: Da in der zitierten Literaturstelle keine ausführlichen Reaktionsbedingungen angegeben sind, wird die eigene Arbeitsweise beschrieben: Ein Ansatz von 9.25 g (0.1 mol) tert.-Butylchlorid, 13 g (0.2 mol) Natriumazid und 0.05 mol Zinkchlorid in 50 ml Schwefelkohlenstoff wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die festen Bestandteile werden abgesaugt und das Filtrat über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Durch fraktionierte Destillation der Fraktion von 65–80° über eine Drehbandkolonne erhält man reines tert.-Butylazid. Sdp. 79°C.

Die Ausbeute von nur 39%, ist wahrscheinlich auf eine zu kurze Reaktionszeit (24 h) zurückzuführen. J. A. Miller³⁰ empfiehlt eine Reaktionsdauer von 10–100 h.

Experimentelle Angaben zum Reaktionsweg **8**:

Da ethyl-methyl-phenyl-diethylamido-phosphoniumiodid **10** nicht kristallin erhalten werden konnte, wurde der konfigurative Zusammenhang zwischen Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid R(–) **4** und Ethyl - methyl - phenylphosphin S(–) **13** auf folgendem Weg erschlossen: 100 mg R(–) **4** werden mit 200 mg Methyljodid in 2 ml Methylenchlorid alkyliert, dann die Reaktionslösung in einem 10 ml Meßkölbchen bis zur Marke aufgefüllt und die Drehung vermessen. [α]₅₇₈ = –2.67°. Auf einem zweiten Weg werden 100 mg S(–) **13** (erhalten durch kathodische Spaltung von S(+)-Benzyl - ethyl - methyl - phenyl - phosphoniumiodid **14**, [α]₅₇₈ = +20.0°, 80% o.p.³) mit 50 mg Ethylazid in 2 ml Methylenchlorid und nach beendeter Stickstoffentwicklung mit 200 mg Ethyljodid zu **10** umgesetzt. [α]₅₇₈ = –2.34°.

Die experimentelle Durchführung der P-C-Cyanolyse von optisch aktivem Allyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphoniumbromid ist in der 90. Mitteilung beschrieben.

*Alkalische Hydrolyse des optisch aktiven Benzyl - methyl - phenyl - diethylamido - phosphoniumbromids S-(+) **8***: R(+)-Benzyl-methyl-phenyl-phosphin **6** (35% optisch rein), wird nach Reaktionsfolge (3) mit Ethylazid und Ethylbromid zum S-(+)-Benzyl - methyl - phenyl - diethylamido - phosphoniumbromid **8** umgesetzt. Eine Lösung von 3.8 g (10 mmol) S-(+) **8** in 50 ml 1 N Natronlauge wird 1 h unter Rückfluß gekocht. Das gebildete Benzyl - methyl - phenyl - phosphinoxid **9** wird mit

Benzol der Reaktionslösung entzogen und aus Benzol/Petrol-ether umkristallisiert. Schmp. 145°C [α]_D = +12.4°.

*Alkalische Hydrolyse von optisch aktivem Ethyl - methyl - phenyl-diethylamido-phosphoniumiodid **10***: 1.0 g (4.8 mmol) Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid **4** [α]_D = –86.7°, wird in 5 ml CH₂Cl₂ mit 1 g Methyljodid methyliert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Phosphoniumiodid **10** in 20 ml 1 N NaOH 1 h unter Rückfluß gekocht. Man neutralisiert mit 1 N HCl, dampft zur Trockene ein und trennt das Ethyl - methyl - phenyl - phosphinoxid **11** durch Kugelrohrdestillation (130°C, 10^{–2} Torr) ab. Ausb. 350 mg, 41% [α]_D = –17.4° (Methanol), optische Reinheit: 76%.

Reduktiver Abbau von Amidophosphoniumsalzen mit Lithium-aluminiumhydrid.

a) *Racemisches Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamidophosphoniumbromid **12***: In die Suspension von 3.8 g (10 mmol) **12** in 50 ml absol. THF werden langsam 300 mg LiAlH₄ eingetragen; dabei nimmt die Lösung eine gold-gelbe Farbe an. Nach dreistündigem Rückflußkochen wird das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Ether übergossen und 40 ml einer 20% igen Natronlauge zugegeben. Die Etherphase wird abgetrennt, getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird in Methylenchlorid mit 2 g Benzylbromid umgesetzt. Durch Zugabe von Ether kristallisiert Dibenzyl - ethyl - phenyl - phosphoniumbromid aus. Schmp. 181¹⁷. Ausb. 1.7 g, 53% bezogen auf das eingesetzte Amidophosphoniumsalz **12**.

b) *Optisch aktives Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphoniumbromid S-(+)-**12***: Nach der Vorschrift a) werden 2.0 g (5.2 mmol) **12** [α]_D = +21.9° mit LiAlH₄ abgebaut und mit Methyljodid zu Benzyl - ethyl - methyl - phenyl - phosphoniumiodid **14** umgesetzt. Schmp. [α]_D = –15.8°. In einem zweiten Ansatz wird nach der Reduktion mit LiAlH₄ das entstandene optisch aktive Benzyl - ethyl - phenyl - phosphin mit Ethylazid und Ethylbromid wieder in die Ausgangsverbindung S-(+)-**12** zurückgeführt. [α]_D = +15.7°, [α]_D = der Ausgangsverbindung: +21.93°.

Olefinierung von Benzaldehyd mit Benzyl - amido - phosphoniumsalzen.

a) *Benzyl - diphenyl - diethylamido - phosphoniumbromid **15***: Eine Suspension von 4.3 g (10 mmol) des Amidophosphoniumsalzes in 50 ml trockenem Benzol wird mit 5 ml *n*-Butyllithiumlösung (*c* = 2.2 molar in Hexan) versetzt, wobei innerhalb von 20 min eine rote Reaktionslösung entsteht, die nach Zugabe von 1.1 g frisch destilliertem Benzaldehyd in exothermer Reaktion farblos wird. Lithiumbromid wird abzentrifugiert, die Lösung bis auf 5 ml eingengt, diese auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit Benzol das Stilben eluiert. Mit Aceton wird das Diphenylphosphinsäure - diethyl - amid **16** ausgewaschen (Schmp. und Misch.-Schmp. 141–143°.³¹)

b) *Umsetzung von optisch aktivem Benzyl - ethyl - phenyl - diethylamido - phosphoniumbromid **5** mit Benzaldehyd zu Ethyl - phenyl - phosphinsäure - diethylamid S-(–) **17***: Nach der Vorschrift a) wird das optisch aktive Phosphoniumbromid **5** [α]_D = +25.05° umgesetzt und aufgearbeitet. Der Rückstand der Acetonlösung wird im Kugelrohr destilliert (150°, 10^{–2} Torr) [α]_D = –11.0°. Das IR-Spektrum ist mit dem durch Oxidation von Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid

R(–)- **4** mit H_2O_2 in Aceton erhaltenen Ethyl - phenyl - phosphinsäure - diethylamid **17** identisch.

Umsetzung des gemischten Anhydrids 19 mit Lithiumdiethylamid zu Phosphorsäure - diethylester - diethylamid 20: Eine Suspension von 5.0 g (14 mmol) Methyl - phenylthiophosphinsäure - dicyclohexylammoniumsalz in 50 ml Benzol wird mit 2.5 g (14 mmol) Diethyl - phosphorsäure - chlorid 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Dicyclohexylaminhydrochlorid abgesaugt und die Benzollösung mit der stöchiometrischen Menge Lithiumdiethylamid - Lösung versetzt. Der Ansatz wird zunächst 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und das Benzol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Sdp.₁₄ des Rückstandes 112–114°C, Ausb. 0.9 g.

Phosphorsäure - diethylester - diethylamid hergestellt nach A. Michaelis³³ ist mit der erhaltenen Verbindung nach Auskunft des IR-Spektrums identisch.

Homogenhydrierung von α -Ethylstyrol mit Rhodium(I) - Komplexen und optisch aktivem Ethyl - phenyl - phosphinigsäure - diethylamid 4 als Co - Katalysator. Eine Hydrierapparatur, die 22 mg (10^{-4} mol) ($\text{RhCl} \cdot \text{Hexadien-1,5}$)₂ enthält, wird dreimal evakuiert und jeweils mit Wasserstoff gefüllt. Durch eine Silicongummimembran spritzt man nacheinander 20 ml Benzol und dann 46 mg ($2.2 \cdot 10^{-4}$ mol) R(–) Ethyl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid **4** ein. In die braun-rot gefärbte Lösung, die 10 min unter Wasserstoff gerührt wird, bringt man anschließend auf gleiche Weise 1 ml α -Ethylstyrol ein. Die berechnete Menge (180 ml) Wasserstoff wird innerhalb von 12 min aufgenommen. Die Reaktionslösung wird durch eine Säule Aluminiumoxid, neutral, geschickt und auf diese Weise der Komplex abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne werden Benzol und 2-Phenylbutan (letzteres im Wasserstrahlvakuum) getrennt $[\alpha]_{\text{D}} = -5.6^\circ$ Ethanol.³²

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 danken wir für Chemikalienspenden.

LITERATUR

91. Mitteilung, L. Horner und M. Jordan, vorstehend.
2. Auszug aus der Dissertation M. Jordan, Univ. Mainz, (1979).

3. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, und P. Beck, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 161.
4. H. P. Benshop und G. R. Van den Berg, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1970**, 1431.
5. M. Mikolajczyk, J. Drabowicz, J. Omelanczuk, und E. Fluck, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1975**, 382.
6. L. Horner und M. Jordan, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 491 (1979).
7. L. Horner und M. Jordan, vorstehend.
8. H. H. Sisler und N. L. Smith, *J. Org. Chem.*, **26**, 611 (1961).
9. L. Horner, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 225 (1964).
10. H. H. Sisler, H. Ahuje, und N. L. Smith, *J. Org. Chem.*, **26**, 1819 (1961).
11. D. B. Denney und W. H. Hanifin, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 2177.
12. K. F. Kumli, W. E. McEwen, und C. A. VanderWerf, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 248 (1959).
13. O. Korpium, R. A. Lewis, J. Chickos, und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4842 (1968).
14. L. Horner und M. Jordan, 89. Mitteilung, *Phosphorus and Sulfur*, z.Z. im Druck.
15. W. J. Bailey und S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3567 (1957).
16. L. Horner und M. Ernst, *Chem. Ber.*, **103**, 318 (1970).
17. L. Horner und A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, **646**, 65 (1961).
18. A. Nudelman und D. J. Cram, *J. Org. Chem.*, **36**, 335 (1971).
19. K. Ellis, D. J. H. Smith und S. Trippett, *J. C. S. Perkin I*, **1972**, 1184.
20. N. J. De'Ath, K. Ellis, D. J. H. Smith, und S. Trippett, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1971**, 714.
21. D. Imbery und H. Friebolin, *Z. Naturforsch. B*, **23b**, 760 (1968).
22. L. Horner und H. Winkler, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 461.
23. R. D. Baechler und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3090 (1970).
24. Vgl. z.B. L. Horner und B. Schlotthauer, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 155 (1978) und die dort angegebene Literatur.
25. L. Horner, H. Siegel, und H. Büthe, *Angew. Chem.*, **80**, 1034 (1968).
26. L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1073 (1962).
27. C. L. Butler und L. H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2605 (1933).
28. D. M. Coyne, W. E. McEwen, und C. A. Vander Werf, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3061 (1956).
29. L. Horner und A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, **646**, 65 (1961).
30. J. A. Miller, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2959.
31. V. Gutmann, G. Mörtel, und K. Utvary, *Monatsh. Chem.*, **93**, 1114 (1962).
32. J. Kenyon, H. Philipps, und V. Pittman, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1072.
33. A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, **326**, 171 (1903).