

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XLII¹

DARSTELLUNG EINES OPTISCH AKTIVEN TRIARYLPHOSPHINS

L.Horner, F.Schedlbauer und P.Beck

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 16 April 1964)

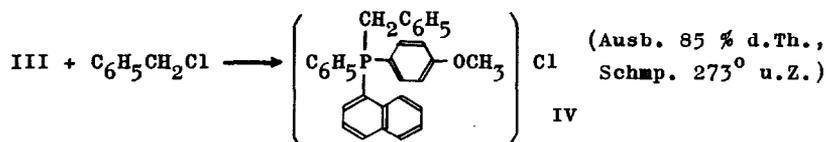
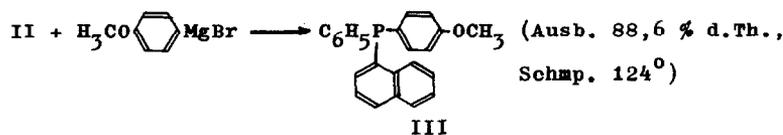
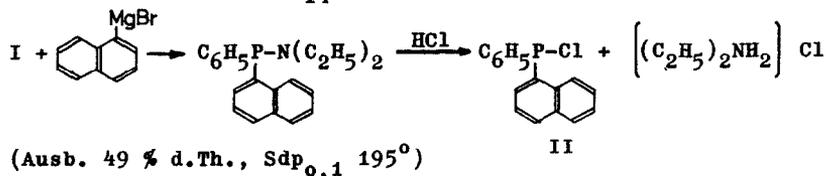
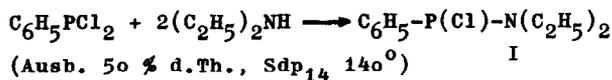
VOR drei Jahren haben wir erstmalig über die Synthese optisch aktiver, nicht cyclischer, tertiärer Phosphine berichtet². Heute wollen wir die Darstellung des ersten optisch aktiven Triarylphosphins bekanntgeben.

Der erste Syntheseweg verläuft über folgende Etappen:

Aus Phenyl-dichlorphosphin hergestelltes Diäthylamino-phenyl-chlor-phosphin I liefert mit α -Naphthylmagnesiumbromid bei anschließender Behandlung mit HCl Phenyl- α -naphthyl-chlor-phosphin II, welches, mit p-Anisyl-magnesiumbromid umgesetzt, Phenyl-p-anisyl- α -naphthylphosphin III ergibt. Das hieraus leicht zugängliche Benzyl-phenyl-p-anisyl- α -naphthylphosphoniumchlorid IV wird über das saure Dibenzoyltartrat V in die Antipoden gespalten. An der Quecksilberkathode wird unter Erhaltung der Konfiguration die Benzylgruppe in der üblichen Weise als Toluol abgelöst. Hierbei entsteht Phenyl-p-anisyl- α -naphthyl-phosphin III in optisch aktiver Form.

¹ XLI.Mitteil. Tetrahedron Letters Nr. 9, pp. 461-462 (1964)

² L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann und P.Beck, Tetrahedron Letters Nr. 5, pp. 161-166 (1961)



Trennung von IV über das Dibenzoyl-hydrogentartrat (V) (Ausb. 90 % d.Th., Schmp. 102°) durch Umkristallisieren aus tert. Butanol.

$[\alpha]_{\text{D}} -39,4^{\circ}$ (C=1,464 g/100 ml Methanol)

An einem Lewatitionenaustauscher wird das Anion von V gegen Cl^- ausgetauscht. Man erhält optisch aktives IV (Ausb. 82 % d.Th., Schmp. 253° u.Z.; $[\alpha]_{\text{D}} +15,7$ (C=1,4992 g/100 ml Methanol). Aus optisch aktivem IV entsteht an der Hg-Kathode optisch aktives III (Ausb. 87 % d.Th., Schmp. 120°; $[\alpha]_{\text{D}} +2,9^{\circ}$ (C=1,364 g/100 ml Benzol).

Das Phosphoniumsalz IV kann mit Vorteil auf einem zweiten Weg erhalten werden.

Phenyldichlorphosphin wird mit Benzylmagnesiumchlorid in Phenyl-dibenzylphosphin VI übergeführt. Dieses wird mit p-Bromanisol in Gegenwart von NiBr_2 quartärisiert zu VII³. Die kathodische

³ Vergl. G.Mummenthey, Diplomarbeit, Mainz 1962

Spaltung führt zu Benzyl-phenyl-p-anisyl-phosphin VIII, welches mit α -Bromnaphthalin / NiBr_2 zu IVa umgesetzt wird. Die Antipodentrennung gelingt auf gleiche Weise wie bei IV. Das optisch aktive Benzyl-phenyl-p-anisyl- α -naphthyl-phosphoniumbromid IVa schmilzt u.Zers. bei 259° ; $[\alpha]_{578} = +11,0^\circ$ (C=0,137 g pro 100 ml Nitrobenzol/Dimethylformamid 1:2). Hieraus wurde optisch aktives III erhalten; $[\alpha]_{578} = +5^\circ$ (C=0,09 g/100 ml Toluol). In weiteren Versuchen soll geprüft werden, ob III optisch rein ist. Weiter soll die Aktivierungsenergie der Racemisierung bestimmt werden.

