

MECHANISMEN BEI REAKTIONEN VON CHIRALEN PHOSPHANEN MIT ELEKTRONEGATIV-
 SUBSTITUIERTEN STICKSTOFFVERBINDUNGEN

A. Heesing* und H. Steinkamp

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

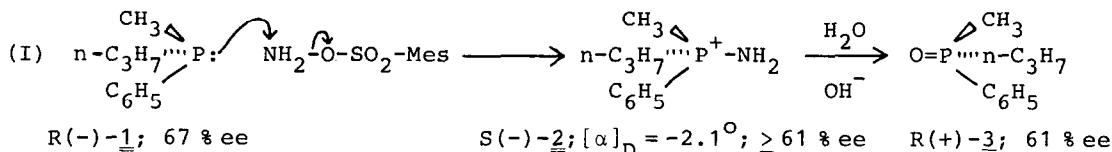
In the reaction of the chiral phosphane 1 with electronegative substituted nitrogen compounds both a S_N2(N) mechanism and nucleophilic attack on the nitrogen substituent occur depending on the nature of the nucleofuge.

Die Reaktion von Nucleophilen mit aktivierten Stickstoffverbindungen sind vielfach untersucht worden. Meist wurden kinetische Methoden angewandt¹⁾.

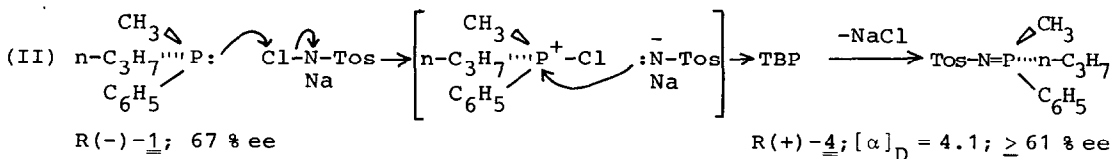
Wir haben als Nucleophil das chirale, hochreaktive Phosphan 1²⁾ eingesetzt. Der stereochemische Ablauf am Phosphor diente als Sonde, um den Mechanismus der Substitution am Stickstoffderivat zu klären.

Der Ablauf wird durch die Art der aktivierenden Gruppe am N bestimmt.

1. Eine S_N2(N)-Reaktion tritt ein beim Umsatz von O-Mesitylsulfonyl-hydroxylamin³⁾. Die Konfiguration am Phosphor bleibt erhalten, wie durch Hydrolyse von 2 zum chiralen Oxid 3 gezeigt wurde⁴⁾, die unter Inversion abläuft²⁾:

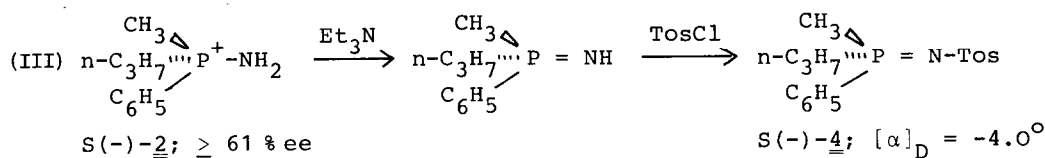


2. Ein zweistufiger Mechanismus führt bei der Umsetzung mit Chloramin-T zur Inversion am Phosphor. Das Phosphan greift am Chlor an unter Bildung eines Ionenpaares (vgl.⁵⁾). Dies reagiert - über eine trigonale Bipyramide (TBP) am Phosphor, aber ohne deren Pseudorotation^{5b,6)} - zum chiralen Phosphazen 4:

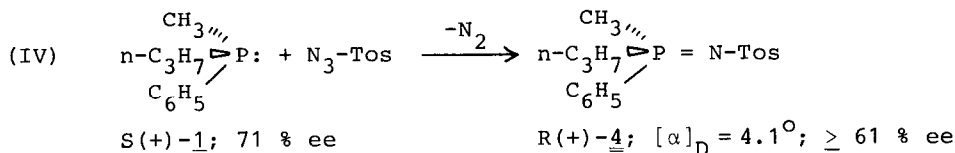


Da die Hydrolyse der P=N-Bindung sterisch uneinheitlich abläuft (vgl.²⁾), wurden absolute Konfiguration und optische Reinheit von 4 durch chemische Korrela-

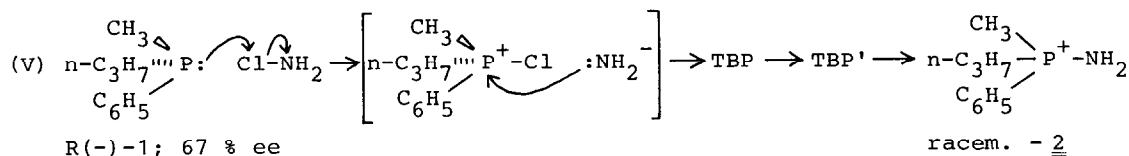
tion festgelegt: aus S(-)-2 (siehe I) wurde durch Deprotonierung und Tosylierung S(-)-4 dargestellt:



3. Die Reaktion mit Tosylazid verläuft - wie beim 4-Nitrophenylazid²⁾ - unter Retention am Phosphor. Dies bestätigt indirekt die obigen Befunde.



4. Schließlich führt die Umsetzung mit NH₂Cl zur Racemisierung am Phosphor. Wir nehmen einen Ablauf analog zu II an, wobei jedoch aufgrund der geringeren Apicophilie der NH₂-Gruppe in der intermediär gebildeten TBP Pseudorotation⁶⁾ zu stereoisomeren TBP' eintritt:



Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Literaturverzeichnis und Fußnoten:

1. J.H. Krueger, B.A. Sudbury und P.F. Blanchet, J. Am. Chem. Soc. 96, 5733 (1974).
2. L. Horner, Pure Appl. Chem. 9, 225 (1964).
3. Y. Tamura, J. Minamikawa und M. Ikeda, Synthesis 1977, 1.
4. Die Versuche wurden unter striktem Luftausschluß durchgeführt. - $[\alpha]_{\text{D}}$ -Werte: c = 1-2 (Methanol), 22°C. - ee: Enantiomerenreinheit. - $[\alpha]_{\text{D}}$ -Werte für enantiomerenreines 1 sowie 3: Lit. ²⁾.
5. a) A. Heesing und G. Imsieke, Chem. Ber. 107, 1536 (1974);
b) L.L. Chang und D.B. Denney, J. Org. Chem. 42, 782 (1977).
6. S. Trippett, Pure Appl. Chem. 40, 595 (1974).