

OPTISCH AKTIVE (E)-β-(AMINO)VINYLDIPHENYLPHOSPHANOXIDE
 UND (E)-β-(AMINO)VINYLDIPHENYLPHOSPHANE

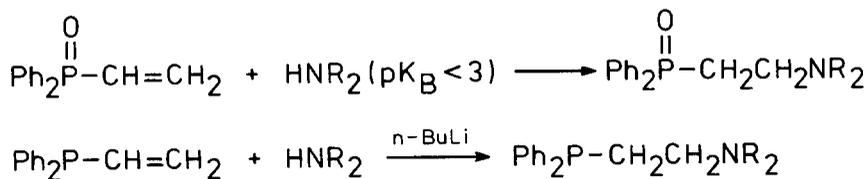
G. Märkl* und B. Merkl

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstr. 31, 8400 Regensburg, BRD

Summary: Ethinyldiphenylphosphineoxide reacts with primary and secondary amines - also optically active amines - to give the title compounds.

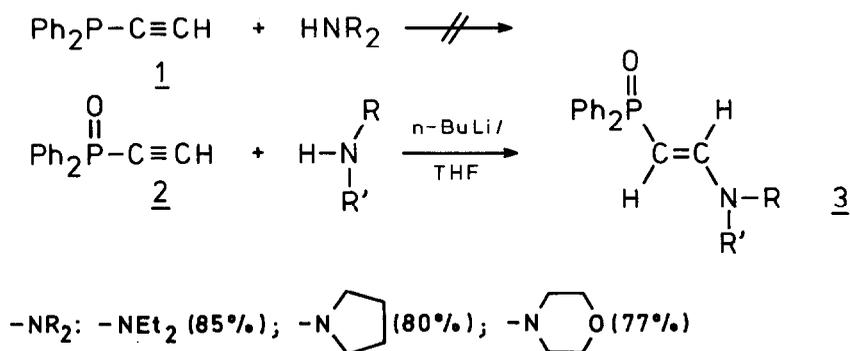
Die thermisch initiierte nucleophile Addition von sekundären Aminen an Diphenylvinylphosphanoxid zu β-(Amino)ethyl-diphenylphosphanoxiden - die auf stark basische Amine ($pK_B < 3$) beschränkt ist [1] - erlaubt beim Einsatz optischer aktiver Amine auch die Synthese optischer aktiver Phosphanoxide [1]. Die für die Wittig-Synthese von Allylaminen eingesetzten β-(Amino)ethyl-diphenylphosphanoxide [2] wurden u.a. auf diesem Wege dargestellt.

Während die Addition schwächer basischer Amine ($pK_B > 3$) an Diphenylvinylphosphanoxid auch basenkatalysiert (n-BuLi) nicht gelingt, erwies sich die Addition von sekundären Aminen an Diphenylvinylphosphan unabhängig vom pK_B -Wert unter gleichen Bedingungen als allgemeine Methode u.a. auch zur Darstellung optisch aktiver β-(Amino)ethyl-diphenylphosphane [1]:



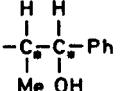
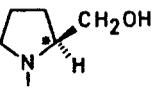
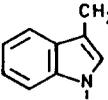
Die Untersuchung der nucleophilen Addition von sekundären Aminen an Ethinylphosphane bzw. Ethinylphosphanoxide führt überraschend zu umgekehrten Ergebnissen. Bei der Umsetzung von Ethinyl-diphenylphosphan 1 mit sekundären Aminen in Gegenwart von kat. Mengen starker Basen (n-BuLi) lassen sich keine Addukte isolieren, hingegen werden bei der entsprechenden Umsetzung mit Ethinyl-diphenylphosphanoxid 2 nach der Umkristallisation ($\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$) bzw. Chromatographie (SiO_2/THF) die (E)-β-(Amino)-

vinyl-diphenylphosphanoxide 3 in 45-85-proz. Ausb. erhalten:



Mit optisch aktiven Aminen werden die optisch aktiven Phosphanoxide 3 zugänglich (Tab. 1).

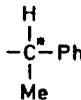
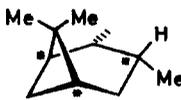
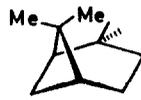
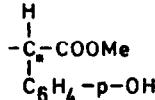
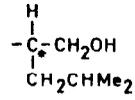
Tab.1

Verb.	R	R'	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$[\alpha]_D^{25}$ c[g/100ml]	$^1\text{H-NMR}$; $J^3(\text{H,H})$, trans; $J^2(\text{P/H}^1)$; $J^3(\text{P/H}^2)$ [Hz]
<u>3a</u> a)	Me		65	136.0- 136.5	-69.6° 0.66g (CHCl ₃)	14.5; 15.0; 14.0
<u>3b</u> b)	Me		74	99.0- 100.0	-73.8° 0.92g (CHCl ₃)	14.4; 17.4; 14.4
<u>3c</u> c)	CHMe ₂		61	viskoses Öl	-21.8° 0.96g (CHCl ₃)	14.5; 16.0; 15.0
<u>3d</u> d)			53	viskoses Öl	+44.5° 1.30g (MeOH)	15.0; 17.0; 15.0
<u>3e</u>			45	186- 187	-	14.5; 17.0; 15.0

Aminkomponente: a) (-)Ephedrin ($[\alpha]_D^{25} = -41.0^\circ$; c = 5.0 g, 1 N HCl);
 b) (-)N-Methyl-N(α -phenylethyl)amin ($[\alpha]_D^{25} = -74.7^\circ$, in Substanz);
 c) (-)N-Isopropyl-N(α -phenylethyl)amin ($[\alpha]_D^{25} = -59.5^\circ$, in Substanz);
 d) L(+)-Prolinol ($[\alpha]_D^{25} = -82^\circ$, c = 0.4g/10 ml Wasser).

Mit optisch aktiven Aminen werden auch hier die optisch aktiven E-8-(Amino)vinyl-phosphanoxide 5 zugänglich (Tab. 2).

Tab. 2

Verb.	R	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$[\alpha]_D^{25}$ c[g/100ml]	$^1\text{H-NMR}$ $^3\text{J(H/H)}$ trans $^2\text{J(P/H}^1)$; $^3\text{J(P/H}^2)$ [Hz]
<u>5a</u>		74	113-	-55.3°	15.0
a)			113.5	0.58g (CHCl ₃)	17.0; 14.5
<u>5b</u>		73	101.-	-36.2°	14.7
b)			101.5	0.36g (CHCl ₃)	16.8; 14.7
<u>5c</u>		64	102.5-	-35.1°	15.0
c)			103.5	0.54g (CHCl ₃)	17.0; 15.0
<u>5d</u>		68	visko- ses Öl	-20.4°	15.0
d)				0.1g (EtOH)	~ 17.0
<u>5e</u>		72	visko- ses Öl	-7.3°	15.0
e)				0.23g (EtOH)	~ 17.0

Aminkomponente: a) (-)- α -Phenylethylamin ($[\alpha]_D^{25} = -36.9^\circ$ in Substanz); b) (-)-3-Pinanmethylamin ($[\alpha]_D^{25} = -51.2^\circ$, c = 0.13g (CHCl₃)); c) (-)-Nopinylamin ($[\alpha]_D^{25} = -19^\circ$, c = 1.3 g (MeOH)); d) Tyrosinmethylester ($[\alpha]_D^{25} = +25.7^\circ$, c = 2.4 g (Methanol)); e) Leucinol ($[\alpha]_D^{25} = +4.2^\circ$, c = 8.0 g (EtOH)).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl u. B. Merkl, *Tetrahedron Lett.* 1981, 4459.
- [2] D. Cavalla u. St. Warren, *ibid.* 1982, 4505 (siehe auch 1983, 295); R.J. Linderman u. A.I. Meyers, *ibid.* 1983, 3043.
- [3] W.E. Truce u. R.F. Heine, *J.Am.Chem.Soc.* 79, 5311 (1957), daselbst weitere Lit.; siehe auch J.B. Hendrickson, R. Rees u. J.F. Temleton, *J.Am.Chem.Soc.* 86, 107 (1964).
- [4] R. Huisgen, B. Giese u. H. Huber, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1883 (daselbst weitere Lit.); siehe auch E. Winterfeld u. H. Preuss, *Chem. Ber.* 99, 450 (1966).
- [5] R.B. King u. P.M. Kapoor, *J.Am.Chem.Soc.* 91, 5191 (1969).
- [6] A.M. Aguiar u. Th.G. Archibald, *Tetrahedron Lett.* 1966, 5471; siehe auch K. Issleib, *J.Prakt.Chem.* 312, 571 (1970).
- [7] H. Hoffmann u. H.J. Diehr, *Chem. Ber.* 98, 363 (1965).
- [8] I.A. Chekulaeva u. L.V. Kondrat'eva, *Russ. Chem. Rev.* 34, 669 (1965).

(Received in Germany 11 October 1983)