

研究简报

甲基苯基苄基膦的拆分

宋玉民

(西北师范大学化学系, 兰州 730070)

本文报道了用 R- μ -二氯-(N, N-二甲基- α -萘乙胺) 合二钯() 为拆分试剂, 拆分标题化合物的过程和结果。S-甲基苯基苄基膦的 $[\alpha]_D^{25} = +110.3$ ($C = 2.82\%$, $C_6H_5CH_3$), 比文献报道值为高。并用 ^{31}P NMR 信号对拆分纯度进行了讨论。

关键词: 甲基苯基苄基膦 非对映异构体 拆分

在各种不对称有机合成中, 使用手性催化剂可使反应具有较高的选择性。用手性膦-铑配合物为催化剂进行的烯烃不对称氢化反应已经得到了广泛研究^[1]。而通过光学活性膦化合物作为手性配体可以方便地制备手性金属配合物催化剂。本文报道了作为手性配体之一的甲基苯基苄基膦化合物的拆分。

实 验 部 分

1 仪器和试剂

Perkin Elmer 241 旋光仪, Varian Gemini 300 MHz 核磁共振仪。所用试剂均为分析纯级, 所用溶剂均经严格的无水无氧处理。

2 甲基苯基苄基膦的拆分

在氮气气氛中, 将含有 2.71 克(0.012 mmol) 标题配合物的 200 毫升 CH_2Cl_2 溶液滴加到含有 4.3 克(0.0063 mmol) 的 R- μ -二氯-(N, N-二甲基- α -萘乙胺) 合二钯()^[2] 的 100 毫升 CH_2Cl_2 溶液中, 磁力搅拌 2 小时, 抽滤, 将滤液蒸发除去溶剂得黄色固体。用乙醚洗涤固体, 溶解度较大的非对映异构体溶解, 抽滤, 所得固体用 CH_2Cl_2 溶解并用乙醇重结晶得浅黄色针状晶体。熔点 225—227 °C, $[\alpha]_D^{25} = -132$ ($C = 0.53\%$, CH_2Cl_2)。将乙醚滤液蒸发除去溶剂, 得黄色粉状固体, $[\alpha]_D^{25} = -33$ ($C = 0.53\%$, CH_2Cl_2)。黄色针状晶体和粉状固体的结构式可能与文献^[3]中所报道的化合物类似。对上述化合物 $C_{28}H_{31}NClPPd$ 进行元素分析, 理论值: C, 60.7%; H, 5.6%; N, 2.5%; 实验值: C, 60.5%; H, 5.6%; N, 2.3%。

3 S-甲基苯基苄基膦的置换

在含有黄色针状晶体 4.0 克的 150 毫升 CH_2Cl_2 溶液中, 加入 4.7 克的 (R, S)-1, 2- C_6H_4 ($PCH_2C_6H_5$)₂, 在室温下搅拌 2 小时后, 蒸发浓缩至溶液体积为 50 毫升。在搅拌下将 400 毫

升的正己烷滴加到上述溶液中。待溶液分层后,分离出正己烷。在 CH_2Cl_2 溶液中加入无水 MgSO_4 干燥。蒸发除去溶剂,得无色油状的 S-甲基苯基苄基膦, (1.1 克, 产率为 71%), $[\alpha]_D^{25} = +110.3$ (C = 2.83%; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)。元素分析理论值: C, 78.5%; H, 7.0%。实验值: C, 78.8%; H, 7.3%。

结 果 和 讨 论

以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, 标题配合物和拆分试剂反应混合产物的 ^1H NMR 信号如下: $\delta(\text{ppm}) = 1.90$ (P-CH₃), 1.92(-CH₃), 2.65(N-CH₃), 2.91(N-CH₃), 2.96(P-CH₃), 3.51-3.99(m, 2×Ph-CH₂-), 4.29(C-H), 6.69-7.89(m, Ph-H)。由以上数据可知, 在混合产物中出现了 PCH₃ 的二重峰, 说明混合产物中存在二种非对映异构体。此结果与分离后的产物之一黄色粉状固体的 ^{31}P NMR 信号一致。黄色针状晶体的 ^1H NMR 信号如下: $\delta(\text{ppm}) = 1.90$ (P-CH₃), 1.92(-CH₃), 2.65(N-CH₃), 2.91(N-CH₃), 3.5-3.74(m, Ph-CH₂-), 4.29(C-H), 6.69-7.74(m, Ph-H), 只存在一种 P-CH₃ 的信号, 说明只存在一种非对映异构体, 这与此样品的 ^{31}P NMR 信号一致。E. P. Kyba^[4] 曾报道标题配合物的 $[\alpha]_D^{25} = +105$ (C = 3.00%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 用此方法拆分后, $[\alpha]_D^{25} = +110.3$ (C = 2.82%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 光谱纯度有所提高。图 1 和图 2 分别为黄色针状晶体和黄色粉状固体在 CDCl_3 中的 ^{31}P NMR 谱图。

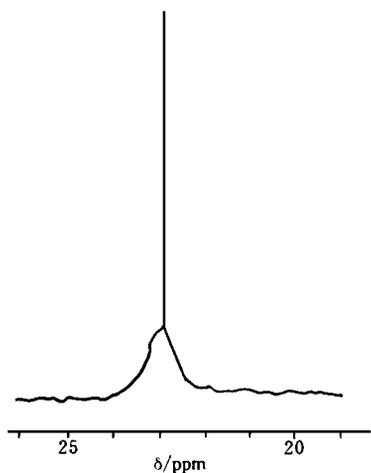


图 1 黄色针状晶体的 ^{31}P NMR 谱(内标: H_3PO_4 , 溶剂: CDCl_3)

Fig. 1 ^{31}P NMR of yellow needle crystal (internal stand: H_3PO_4 , solvent: CDCl_3)

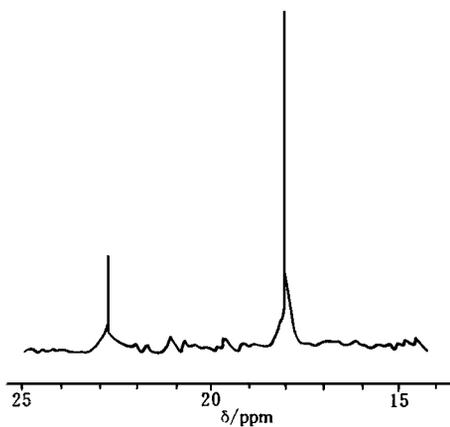


图 2 黄色粉状固体的 ^{31}P NMR 谱(内标: H_3PO_4 , 溶剂: CDCl_3)

Fig. 2 ^{31}P NMR of yellow powder (internal stand: H_3PO_4 , solvent: CDCl_3)

致谢:

本文的实验工作是在澳大利亚国立大学化学学院(Chemistry School of Australian National University)完成的,得到了 Dr. B. Bruce Wild 的指导和帮助,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Vineyard, B. D., Knowles, W. S. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5946(1977).
- [2] Allen, D. G. et al. *Inorg. Chem.*, **21**, 1007-1014(1982).
- [3] Gugger, P., Willis, A. C., Wild, S. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **17**, 1169(1990).
- [4] Kyba, E. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2554(1975).

RESOLUTION OF MePhBzP

Song Yumin

(Chemistry Department of Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

The title compound was resolved by using the resolving agent R-Di- μ -chloro-bis [dimethyl (1-ethyl- α -naphthyl) aminato] dipalladium (). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +110.3$ (C= 2.82%, C₆H₅CH₃). ³¹P NMR showed the s-MePhBzP was optically pure.

Keywords: MePhBzP diastereoisomer resolution

《无机化学学报》是中国科学引文数据库首批收录的 315 种期刊之一。

《中国科学引文索引》印刷版和光盘版已于近日出版。若想了解以上两种产品的详细情况及引文数据库的服务情况,可与中国科学引文数据库联系。

联系地址:北京中关村科学院南路 8 号

中科院文献情报中心中国科学引文数据库课题组

邮编: 100080 电话: 62564354 传真: 62566846