



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 427

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 03 82
(21) PV 1978 - 82

(51) Int. Cl.³ C 07 F 9/28
C 07 D 317/32

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 01 10 84

(75)

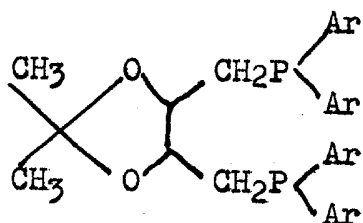
Autor vynálezu

BOROVÍČKA MILOŠ RNDr. CSc., PRAHA,
ČERVINKA OTAKAR doc.dr.ing. DrSc., TOUŠEŇ,
NOVÁK PAVEL ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob přípravy 1,4-bis/diarylfosfino/-2,3-0-isopropyliden-2,3-
-dihydroxybutanu

Vynález se týká způsobu přípravy 1,4-bis/diarylfosfino/-2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxybutanu obecného vzorce



/I/

v němž Ar je fenyl nebo tolyl.

Komplexy fosfinů tohoto typu konfigurace threo s přechodnými kovy 8.skupiny, zejména rhodia, patří mezi velmi efektivní katalysátory asymetrické hydrogenace substituovaných α -acyl-aminoakrylových kyselin, poskytující opticky čisté α -amino-kyseliny /Valentine D., Jr., Scott John W.: Synthesis 1978, 329/.

Dosud popsané způsoby přípravy látky I jsou založeny na substituční reakci p-toluensulfonátu odpovídajícího derivátu tetritolu s příslušným alkalickým diarylfosfidem, připraveným "in situ", a liší se způsobem přípravy tohoto fosfidu a prostředím, v němž se tato reakce provádí. Postupem podle Kagana a Danga /Kagan H., Dang T.: J.Amer.Chem.Soc. 94, 6429 /1972// se připraví /2R, 3R/-2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis-/difenylfosfino/butan tak, že reakcí difenylchlorfosfinu s jemně rozptýleným sodíkem ve vroucím dioxanu se připraví suspence difenylfosfidu sodného, který se po přidání tetrahydrofuranu na zvýšení jeho rozpustnosti nechá reagovat s 1,4-di-O-p-toluen-sulfonyl-2,3-O-isopropyliden-L-threitolem, rozpuštěným v tetrahydrofuranu. Analogicky připravují opačný antipod čeští autoři /Červinka O., Fábryová A., Gajewski K., Lukáč J.: Čsl. aut. osv. 201352/. Jinak postupuje při synthese této látky konfigu-

race 2R, 3R Murrer a spol. /Murrer B.A. a spol.: Synthesis 1979, 350/. Difenylfosfid draselný připravují reakcí trifenylfosfinu se slitinou sodíku a draslíku v dioxanu a k jeho suspenzi potom přidávají roztok 1,4-di-O-p-toluensulfonyl-2,3-O-isopropyliden-L-threitolu v toluenu.

Nevýhodou výše uvedených postupů je použití relativně drahých rozpouštědel, která snadno tvoří ve styku se vzdušným kyslíkem peroxidy a vyžadují náročné čištění včetně sušení.

Výše uvedené nevýhody odstraní způsob podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že reakce příslušného diarylfosfinu s přebytkem alkalického kovu za vzniku příslušného diarylfosfidu, a jeho následná reakce s 1,4-di-O-arylsulfonyl-2,3-O-isopropylidenthreitem se provádí v prostředí benzenu, toluenu nebo xylenu, přičemž příprava diarylfosfidu se provádí při teplotě varu rozpouštědla a jeho další reakce se sulfonátem při teplotě 0 až 40°C.

Při postupu podle vynálezu se k suspensi alkalického diarylfosfidu, připraveného "in situ" např. reakcí diarylchlorfosfinu se suspensí alkalického kovu v aromatickém rozpouštědle, jehož bod varu je vyšší než bod tání tohoto alkalického kovu, přidá při teplotě 0° až 40°C za intensivního míchání roztok 1,4-di-O-arylsulfonyl-2,3-O-isopropylidentetritolu. Vzniklý arylsulfonát alkalického kovu, přebytný alkal. kov a jeho diarylfosfid se odstraní např. filtrací nebo odstředěním, získaný roztok 1,4-bis(diarylfosfino)-2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxybutanu se zahustí a produkt se překrystaluje.

Výhodou postupu podle vynálezu je použití levných, snadno dostupných a stálých rozpouštědel, která lze snadno připravit bezvodá.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladu provedení, aniž se tím jakkoliv omezuje.

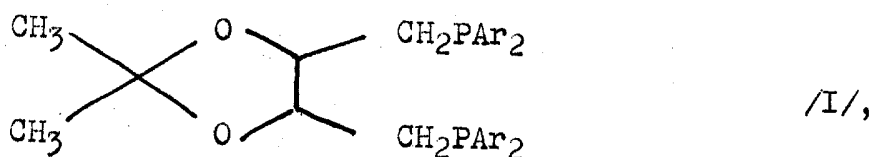
Příklad

Reakce byla prováděna pod dusíkem. Ke směsi 300 ml suchého

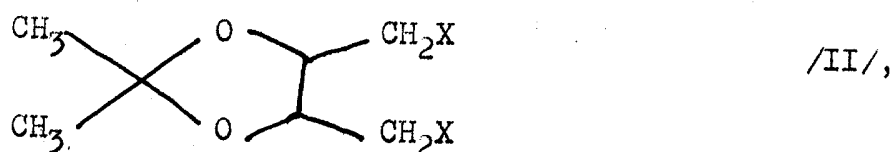
toluenu a 23 g sodíku, zahřáté k varu, byl za intensivního míchání přikapán roztok 52,8 g difenylchlorfosfinu v 40 ml suchého toluenu. Potom byla reakční směs za míchání vařena pod zpětným chladičem 8 hodin. Po ochlazení byl ke směsi za míchání přikapán roztok 42,2 g 1,4-di-O-tosyl-2,3-O-isopropyliden-D-threitolu v 300 ml toluenu tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 40°C a směs byla míchána ještě 5 hodin. Po filtraci a odpaření rozpouštědla byl zbytek krystalován z ethanolu. Bylo získáno 31,4 g /70 %/ 1,4-bis/difenylfosfino/-2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxybutanu o t.t. 86 až 88°C. Lit. udává pro jeho antipod t.t. 88 až 89°C /Kagan H., Dang. T.: J.Amer.Chem.Soc. 94, 6429 /1972//.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy 1,4-bis/diarylfosfino/-2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxybutanu obecného vzorce I



v němž Ar znamená fenyl nebo tolyl, reakcí příslušného diarylfosfinu s přebytkem alkalického kovu za vzniku příslušného diarylfosfidu obecného vzorce Y_2PMe , kde Y znamená fenyl nebo tolyl a Me je atom sodíku nebo draslíku, který po reakci se sulfonátem obecného vzorce II



kde X je skupina $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ nebo $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$

poskytne látku obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se celý postup přípravy provádí v prostředí benzenu, toluenu nebo xylenu, přičemž příprava diarylfosfidu se provádí při teplotě varu rozpouštědla a jeho další reakce se sulfonátem obecného vzorce II při teplotě 0 až 40°C.