

Die Stereochemie der Spaltung chiraler acyclischer quartärer Phosphoniumsalze zu tertiären Phosphinoxiden mit Alkalialkoholat

Reiner Luckenbach

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz,
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18—20

Eingegangen am 13. September 1974

Die beobachtete Brutto-Stereochemie der Spaltung chiraler acyclischer quartärer Phosphoniumsalze **1—5** zu tertiären Phosphinoxiden **6—10** mittels Natriumäthylat ist — mit einer Ausnahme — prinzipiell die gleiche wie bei der Spaltung der betreffenden Salze mit Natriumhydroxid. Die Stereoselektivität ist dagegen bei der Spaltung mit Alkoholat meist deutlich geringer als bei der Reaktion mit Natriumhydroxid.

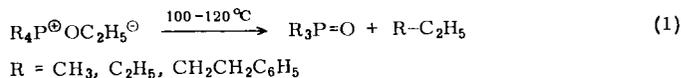
Stereochemistry of the Alkali Alcoholate-induced Fission of Chiral Acyclic Quaternary Phosphonium Salts to Tertiary Phosphine Oxides

The stereochemical course of the sodium ethanolate-induced fission of chiral acyclic quaternary phosphonium salts **1—5** to tertiary phosphine oxides **6—10** is (with one exception) the same as that of the cleavage of these salts by sodium hydroxide. However, in most cases the stereoselectivity is remarkably lower in the alcoholate-induced fission than in the reaction with sodium hydroxide.

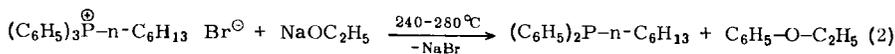
Während die Spaltung cyclischer und nicht cyclischer Phosphoniumsalze zu tertiären Phosphinoxiden mit Alkalihydroxid („Phosphinoxidspaltung“) bereits verhältnismäßig eingehend studiert wurde^{1–11)}, sind erst vereinzelt Untersuchungen der entsprechenden Reaktion mit Alkalialkoholaten angestellt worden^{1c, 12–16)}.

- 1) 1a) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926). — 1b) G. W. Fenton und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1929**, 2342. — 1c) L. Hey und C. K. Ingold, ebenda **1933**, 531. — 1d) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Hassel, Chem. Ber. **91**, 52 (1958).
- 2) 2a) G. Zon und K. Mislow, Fortschr. Chem. Forsch. **19**, 61 (1971). — 2b) K. Mislow, Accounts Chem. Res. **3**, 321 (1970).
- 3) M. J. Gallagher und I. D. Jenkins, Top. Stereochem. **3**, 1 (1968).
- 4) R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentaco-ordinated Phosphorus and Related Elements, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 5) W. E. McEwen, K. F. Kumli, A. Bladé-Font, M. Zanger und C. A. Vander Werf, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2378 (1964).
- 6) N. J. De'Ath und S. Trippett, Chem. Commun. **1969**, 172.
- 7) R. Luckenbach, Phosphorus **1**, 223 (1972).
- 8) R. Luckenbach, Phosphorus **1**, 229 (1972).
- 9) R. Luckenbach, Phosphorus **1**, 293 (1972).
- 10) R. Luckenbach, Phosphorus **3**, 117 (1973).
- 11) R. Luckenbach, Z. Naturforsch. **B**, im Druck.
- 12) G. Aksnes und L. J. Brudvik, Acta Chem. Scand. **17**, 1616 (1963).
- 13) D. W. Allen, B. G. Hutley und M. T. J. Mellor, J. C. S. Perkin II **1972**, 63.
- 14) M. Grayson und P. T. Keough, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3919 (1960).
- 15) C. B. Parisek, W. E. McEwen und C. A. Vander Werf, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5503 (1960).
- 16) 16a) C. T. Eyles und S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1966**, 67. — 16b) A. M. Hamid und S. Trippett, ebenda C **1967**, 2625.

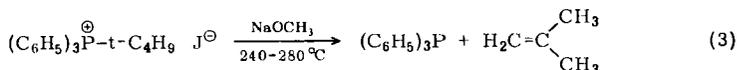
Hey und Ingold¹⁴⁾ erhielten bei der thermischen Zersetzung von Tetraalkylphosphoniumalkoxiden gemäß Gl. (1) tertiäre Phosphinoxide und gemischte Kohlenwasserstoffe, indem sie alkoholische Lösungen der betreffenden Salze zur Trockne dampften.



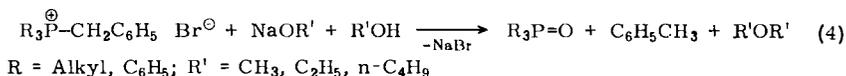
Trippett und Mitarbb.¹⁶⁾ zeigten später, daß beim trockenen Erhitzen von n-Alkyltriphenylphosphonium-halogeniden mit trockenem Natriummethylat oder -äthylat als Hauptprodukte Phosphine und Alkylphenyläther gebildet werden, z. B.



Bei Anwesenheit eines *sec*- oder *tert*-Alkylrestes tritt Olefinbildung in den Vordergrund¹⁶⁾:



Einen wiederum anderen Verlauf nimmt die Reaktion benzylgruppenhaltiger Phosphoniumsalze mit Natriumalkoholaten in einer siedenden Lösung des betreffenden absoluten Alkohols, also *ohne* thermische Zersetzung^{14, 15)}; es entstehen — neben dem Phosphinoxid — Toluol und der sich vom eingesetzten Alkohol bzw. Alkoholat ableitende symmetrische Äther:



Durch Einsatz von deuterierten Alkoholen (z. B. CD₃OH und CH₃OD) konnte gezeigt werden, daß die Bildung des Kohlenwasserstoffs durch Abstraktion des Protons der alkoholischen Hydroxylgruppe erfolgt¹⁴⁾. Tetraalkyl- und Alkyltriphenylphosphoniumsalze werden unter diesen Reaktionsbedingungen nicht angegriffen^{14, 16)}.

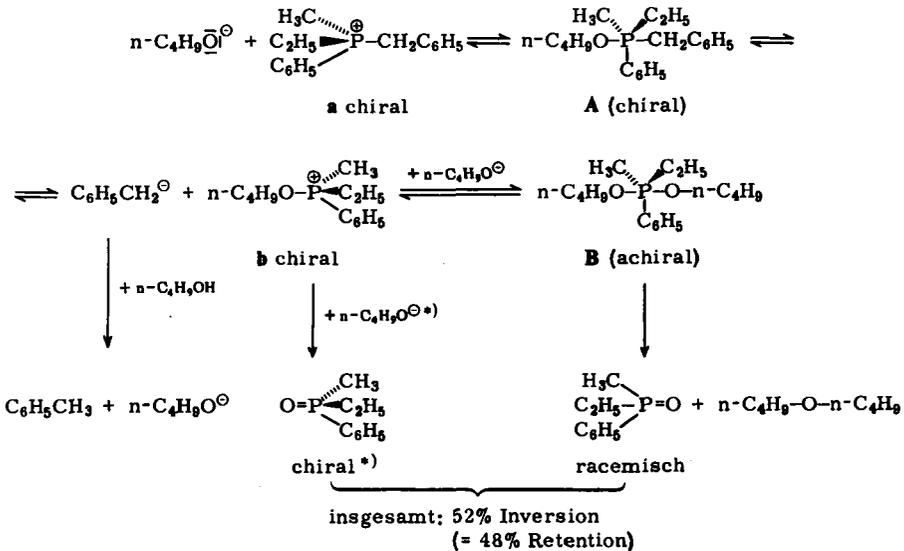
Die Stereochemie dieser Spaltungsreaktion mit Alkoholaten gemäß (4) wurde bislang offenbar erst an einem einzigen publizierten Beispiel untersucht¹⁵⁾. *Vander Werf* und Mitarbb. berichteten, daß die Reaktion von optisch aktivem Äthylbenzylmethylphenylphosphonium-jodid mit NaO-n-C₄H₉ in absol. n-Butanol unter mehr als 95proz. *Racemisierung* verläuft; ein gering überwiegender Anteil an Inversion (52% Inversion, d. h. daneben 48% Retention) wurde für die Brutto-Stereochemie dieser Reaktion beobachtet¹⁵⁾. (Im Gegensatz hierzu verläuft die Phosphinoxidspaltung des gleichen Salzes mit NaOH unter 100proz. Inversion der Konfiguration⁵⁾.)

Ein weiterer wichtiger Befund dieser Untersuchungen war die Feststellung, daß das gemäß (4) entstehende Toluol wesentlich rascher gebildet wird als der Di-n-butyläther: Bei Raumtemperatur lagen nach 48 h bereits 98% des Toluols, jedoch erst 8% des Äthers vor (gaschromatographisch bestimmt)¹⁵⁾.

Aufgrund dieses Befundes und der beobachteten Stereochemie (weitgehende Racemisierung; gering überwiegender Inversion) haben die Autoren einen Mechanismus nach Schema 1 für die Alkoholat-Spaltung angegeben¹⁵⁾.

Mit diesem Mechanismus wird die beobachtete weitgehende Racemisierung durch die Beteiligung einer achiralen pentakoordinierten Phosphoran-Zwischenstufe **B** erklärt.

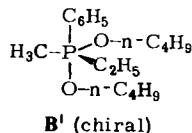
Schema 1



^{*)} Dieser Teilweg ist von den Autoren¹⁵⁾ nicht ausdrücklich mit angegeben worden.

Der — gering überwiegende — Anteil an Inversion wäre mit dem Mechanismus nach Schema 1 nur unter der Annahme erklärbar, daß die Gesamtreaktion zu einem — recht geringen — Anteil unter Umgehung der achiralen Phosphoran-Zwischenstufe B direkt vom chiralen Kation b zum chiralen Phosphinoxid erfolgt. Da geringfügige *Inversion* beobachtet wird und da das postulierte Kation b bereits die zum Ausgangskation a heterochirale¹⁷⁾ Konfiguration am Phosphoratom aufweist, dürfte der Angriff des zweiten $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ -Ions auf das Kation b dessen Chiralität nicht mehr verändern (s. Schema 1), d. h. also, der Angriff erfolgt dann in diesem Falle nicht am zentralen Phosphoratom, sondern an dem dem Sauerstoff der $\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9$ -Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom.

Ob dieser Zweitangriff von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ alternativ evtl. über ein chirales Phosphoran der Art B' mit nachfolgendem Zerfall in Phosphinoxid und Di-n-butyläther erfolgen kann, erscheint



wegen der Verletzung der Polaritätsregel^{2b,4)}, wonach in den fünfbindigen trigonal-bipyramidal konfigurierten Phosphoranen die elektronegativeren Liganden die axialen, die elektropositiveren hingegen die äquatorialen Positionen bevorzugen, fraglich.

¹⁷⁾ I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **82**, 741 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 703 (1970).

Was das Auftreten der in Schema 1 postulierten Phosphorane **A** und **B** angeht, so haben neuere Untersuchungen von *Allen*¹³⁾ und *Schmidbaur* und Mitarbb.¹⁸⁾ die Existenzfähigkeit von Phosphoranen der Art **A** sichergestellt; Phosphorane der Art **B** sind von *Denney* und Mitarbb. ³¹P-NMR-spektroskopisch als stabile pentakovalente Verbindungen charakterisiert worden (Beispiel: $(C_6H_5)_3P(OC_2H_5)_2$ ¹⁹⁾). Eindeutige Beweise für den in Schema 1 formulierten Mechanismus stehen jedoch noch aus.

Im Hinblick auf die in den eingangs zitierten Publikationen^{4,7-11)} erwähnten unterschiedlichen stereochemischen Ergebnisse der Spaltung chiraler acyclischer Phosphoniumsalze mit Alkalihydroxid wurden daher zum orientierenden Vergleich einige der dort^{4,7-11)} beschriebenen Phosphoniumsalze auch mit Natriumäthylat in absol. Äthanol gespalten. Über die erhaltenen Ergebnisse unterrichtet Tab. 1.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen eine teilweise sehr geringe Stereoselektivität; die beobachtete Brutto-Stereochemie ist — mit Ausnahme des Salzes **4** — prinzipiell die gleiche wie bei der Spaltung des betreffenden Salzes mit Alkalihydroxid^{7,9)}: Während die Benzylphosphoniumsalze **1**, **2** und **3** (ohne phosphorständige *tert*-Butylgruppe) unter geringfügig überwiegender *Inversion* der Konfiguration umgesetzt werden, wird das Phosphoniumsalz **5** mit einer phosphorständigen *tert*-Butylgruppe auch durch Natriumäthylat unter vorwiegender *Retention* der Konfiguration gespalten.

Durch Kontrollversuche wurde in allen Fällen sichergestellt, daß die bei den Spaltungen erhaltenen chiralen Phosphinoxide unter den Reaktionsbedingungen nicht racemisieren. Die bei der Spaltung von racemischem Salz **1** vorgenommene gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches nach 60 (90)stündigem Rückflußkochen in absol. Äthanol ergab die Anwesenheit von 20 (28)% Diäthyläther und 33 (50)% Toluol.

Was die Erklärung der überwiegenden Retention bei der Spaltung des *tert*-butylgruppenhaltigen Phosphoniumsalzes **5** mit Natriumäthylat angeht, so könnte in Analogie zur Phosphinoxidspaltung von *tert*-butylgruppenhaltigen Phosphoniumsalzen mit NaOH⁹⁾ auch hier ein bevorzugter Eintritt des Nucleophils $C_2H_5O^-$ gegenüber der *tert*-Butylgruppe gefordert werden („kinetic preference“²⁰⁾) und nicht gegenüber dem Benzylrest, wie in Schema 1 für ein Phosphoniumsalz ohne *tert*-Butylrest angegeben.

Der stereochemische Ablauf (überwiegend Retention) bei der Alkoholat-Spaltung eines Phosphoniumsalzes mit einer *tert*-Butylgruppe könnte dann also gemäß Schema 2 verdeutlicht werden.

Die Bildung des Phosphorans **D** widerspricht zwar der Polaritätsregel (s. oben) erlaubt aber der sperrigen *tert*-Butylgruppe (wie schon bei der Bildung des Phosphorans **C**) wiederum eine aufgrund der „kinetic preference“²⁰⁾ begünstigte axiale Position einzunehmen.

18) *H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner*, Chem. Ber. **106**, 1238 (1973).

19) *D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang und K. L. Marsi*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5243 (1969).

20) *A. P. Stewart und S. Trippett*, Chem. Commun. **1970**, 1279.

Tab. 1. Stereochemie der Spaltung chiraler acyclischer Phosphoniumsalze mit Natriumäthylat in absol. Äthanol

eingesetztes chirales Phosphonium-bromid (R ⁴ = PhCH ₂ *)				erhaltenes Phosphinoxid (R ¹ R ² R ³)P=O		Stereoselektivität der Spaltung***)		wiedergewonnenes Phosphonium-bromid [α] _D ²⁰ opt. (MeOH) Reinheit (%)					
Versuch Nr.	R ¹	R ²	R ³	Nr.	abs. Konf.	[α] _D ²⁰ (MeOH)	opt. Reinh. (%)	Nr.	abs. Konf.	[α] _D ²⁰ (MeOH)	opt. Reinh. (%)	Stereoselektivität der Spaltung***)	wiedergewonnenes Phosphonium-bromid [α] _D ²⁰ opt. (MeOH) Reinheit (%)
1)	Me	Pr	Ph	1	S	+32.0° (c = 7.4)	87	6	S	-1.29° (c = 4.0)	7.4	54% Inv.	+33.1° (c = 13.9)
2)	Me	Ph	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	S	-11.8° (c = 6.3)	83	7	R	+1.72° (c = 6.0)	25	65% Inv.	kein Rückstand
3)	Me	Ph	p-tBu-C ₆ H ₄	3	S	-8.6° (c = 5.4)	83	8	R	+2.1° (c = 6.7)	23	64% Inv.	-2.6° (c = 6.5)
4a)	Me	Ph	1-C ₁₀ H ₇	4	S	-46.7° (c = 3.8)	55	9	racem.	±0° (c = 3.4)	0	100% Rac.	±0° (c = 14.5)
4b)	Me	Ph	1-C ₁₀ H ₇	4	R	+43.1° (c = 2.9)	51	9	racem.	±0° (c = 3.8)	0	100% Rac.	±0° (c = 12.1)
5a)	Me	tBu	Ph	5	R	+37.7° (c = 5.4)	25	10	R	+2.13° (c = 4.4)	10.2	70% Ret.	+37.2° (c = 7.3)
5b)	Me	tBu	Ph	5	R	+81.5° (c = 2.6)	54	10	R	+4.7° (c = 4.5)	22.5	71% Ret.	+83° (c = 10.5)

*) = abgespaltener Rest.

**) „x% Retention“ beispielsweise bedeutet gleichzeitig „(100 - x) % Inversion“. Die angegebenen Prozentzahlen x% berechnen sich nach $l.c.27)$: $x = 50 \frac{R_E + R_A}{R_A}$ (%); hierin ist: R_E = optische Reinheit des Endprodukts (hier: des Phosphinoxids), R_A = optische Reinheit der Ausgangsverbindung (hier: des Phosphoniumsalzes).

keinerlei optische Aktivität mehr. Insbesondere das Auftreten des vollständig racemisierten Ausgangssalzes **4** ist im Hinblick auf das stereochemische Verhalten der bei dieser Spaltungsreaktion intermediär auftretenden Phosphoran-Zwischenstufen von Bedeutung. Ein besonderes Kennzeichen derartiger fünfbindiger Phosphorane ist nämlich ihre „non-rigidity“, d. h. ihr stereochemisch-dynamisches Verhalten^{2,4)}.

Diese Möglichkeit einer intramolekularen Isomerisierung durch Platzwechsel axialer und äquatorialer Ligandenpositionen innerhalb der trigonal-bipyramidalen Struktur der Phosphorane kann hier unter bestimmten Voraussetzungen²¹⁾ zu einer (mehr oder minder vollständigen) Racemisierung des Reaktanden (hier also der eingesetzten optisch aktiven Phosphoniumsalze) führen^{4,21)}.

Derartige Isomerisierungsprozesse pentakoordinierter Phosphoran-Derivate (nach dem *Berry*-²²⁾ oder dem *Turnstile*-²³⁾ Mechanismus) können also immer dann als relativ wahrscheinlich gelten, wenn die aus den unterbrochenen Reaktionsansätzen zurückgewonnenen Ausgangs-Phosphoniumsalze ein Absinken (oder völligen Verlust) ihrer optischen Reinheit zeigen, was bei den hier besprochenen Spaltungen mit Natriumäthylat der Fall war (vgl. Tab. 1).

Es bieten sich daher unter der Voraussetzung der Richtigkeit des in Schema 1 angegebenen Mechanismus der Spaltung mit Alkoholaten rein formal zwei Möglichkeiten der Erklärung der Racemisierung des Ausgangssalzes **4** an:

1) Isomerisierungsprozesse von chiralen Phosphoran-Intermediaten der Art **A** in Schema 1, die zu in bezug auf **A** heterochiralen¹⁷⁾ Phosphoranen führen; die Rückreaktion der letzteren liefert dann den Antipoden des ursprünglich eingesetzten Salzes, während die Rückreaktion der homochiralen¹⁷⁾ zum eingesetzten Enantiomeren zurückführt. Hieraus resultiert dann letztlich die beobachtete Racemisierung.

2) Die Rückreaktion achiraler Phosphoran-Zwischenstufen der Art **B** in Schema 1 zum eingesetzten Phosphoniumsalz. Diese führt zwangsläufig zu einer vollständigen Racemisierung des Reaktanden wie auch zur Bildung eines 100proz. racemischen Produktes; beides wird im Falle des Phosphoniumsalzes **4** beobachtet.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit erscheint jedoch problematisch im Hinblick auf die für die Rückreaktion vom Phosphoran **B** (Schema 1) zum Ausgangskation **a** zu fordernde Rückbildung des Benzyl-Carbanions und dessen Wiedereintritt in die beiden nun nach Durchlaufen der achiralen Stufe **B** vorliegenden Kation-Enantiomeren **b** und $\bar{\mathbf{b}}$. Außerdem bleibt noch die Frage offen, warum die Alkoholat-Spaltung ausgerechnet bei der Verbindung **4** zu einem völligen Verlust der optischen Aktivität führt, während dies bei den übrigen ähnlich aufgebauten Phosphoniumsalzen weder in bezug auf das Reaktionsprodukt noch in Hinsicht auf das Ausgangssalz der Fall ist.

Eine Beantwortung dieser Frage sowie eine genauere Deutung der hier vorgestellten Ergebnisse soll erst nach weiteren klärenden Experimenten versucht werden.

²¹⁾ R. Luckenbach, Habilitationsschrift, Univ. Mainz 1973.

²²⁾ R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).

²³⁾ I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie und F. Ramirez, Accounts Chem. Res. **4**, 288 (1971).

Experimenteller Teil

Alle Drehwerte wurden mit dem lichtelektrischen Polarimeter LEP A 1 der Firma Carl Zeiss bei 22°C gemessen. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Herstellung der zu den Spaltungen mit Natriumäthylat eingesetzten chiralen Phosphoniumsalze sowie die Ermittlung ihrer absoluten Konfiguration und optischen Reinheit wurde in den jeweils angegebenen Literaturzitaten beschrieben:

S-(+)-Benzylmethylphenylpropylphosphonium-bromid **1**^{24, 25)}

S-(-)-Benzylmethylphenyl-*p*-tolylphosphonium-bromid **2**⁷⁾

S-(-)-Benzyl(*p*-tert-butylphenyl)methylphenylphosphonium-bromid **3**⁷⁾

S-(-)- und *R*-(+)-Benzylmethyl(1-naphthyl)phenylphosphonium-bromid **4**^{7,26)}

R-(+)-Benzyl-tert-butylmethylphenylphosphonium-bromid **5**^{9, 27)}

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Spaltungen chiraler Phosphoniumsalze mit Natriumäthylat in absol. Äthanol

Jeweils 4–7 g (ca. 10–20 mmol) der staubfein zerriebenen und über P₂O₅ getrockneten chiralen Phosphoniumsalze **1–5** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 24 (bzw. 64 oder 94) h zusammen mit 60–100 ml einer 0.5 M Lösung von Natriumäthylat (= ca. 30–50 mmol Natriumäthylat) in absol. Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Der abgekühlte Reaktionsansatz wurde rasch in überschüssige ca. 20proz. wäßrige HBr eingegossen. Das Äthanol wurde weitgehend abdestilliert und der Rückstand nach Zufügen von 100 ml Wasser zunächst mit Benzol, danach mit Chloroform ausgeschüttelt. Jede der beiden organischen Phasen wurde nach Trocknen über Na₂SO₄ eingedampft.

a) Benzolphase: Die hinterbleibenden Phosphinoxide wurden destillativ (Spaltung von **1** und **5**) oder durch Umkristallisieren aus hochsiedendem (110–140°C) Petroläther (Spaltung von **2–4**) gereinigt und durch Misch-Schmp. oder IR-spektroskopischen und dünnschichtchromatographischen Vergleich (Träger: Silicagel G nach Stahl; Laufmittel: Methanol/Aceton = 1:1, 1:2; Petroläther (40–70°C)/Aceton = 1:1 bis 1:2) mit authent. Proben charakterisiert.

b) Chloroformphase: Der Rückstand erwies sich jeweils gemäß Schmp. und Misch-Schmp. mit dem eingesetzten Salz (im Falle von **4** mit einer authent. Probe des racem. Salzes) als nicht umgesetztes Ausgangs-Phosphoniumsalz.

Ergebnisse der Spaltungsversuche s. Tab. 1 und 2.

Gaschromatographische Untersuchung der Reaktionslösung der Spaltung von racem. Benzylmethylphenylpropylphosphonium-bromid 1 mit Natriumäthylat in absol. Äthanol

In einem 500-ml-Kolben mit Rückflußkühler (Quecksilberschluß !) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß jeweils 33.7 g (0.1 mol) racem. **1** zusammen mit a) 300 ml einer 0.5 M (= 0.15 mol) Lösung von Natriumäthylat in absol. Äthanol 90 h, b) 600 ml einer 0.5 M (= 0.30 mol) Lösung von Natriumäthylat in absol. Äthanol 60 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösungen wurden jeweils nach dem Abkühlen gaschromatographisch untersucht (Suche nach

²⁴⁾ L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161.

²⁵⁾ R. Luckenbach, Dissertation, Univ. Mainz 1968.

²⁶⁾ R. Luckenbach, *Phosphorus* **1**, 77 (1971).

²⁷⁾ R. Luckenbach, *Phosphorus* **3**, 77 (1973).

Tab. 2. Spaltung chiraler Phosphoniumsalze mit Natriumäthylat in absol. Äthanol

Versuch Nr.	Eingesetztes Salz [Daten s. Tab. 1]	Reakt.-Zeit (h)	-phosphinoxid aus Benzolphase [Daten s. Tab. 1] (Ausb.)	Salz aus CHCl ₃ -Phase [Daten s. Tab. 1] (Ausb.)
1)	<i>S</i> -(+)-1 ^{24, 25)}	24	<i>S</i> -(-)-Methylphenylpropyl- 6 ^{8, 25)} (31%)	<i>S</i> -(+)-1 (50%)
2)	<i>S</i> -(-)-2 ⁷⁾	24	<i>R</i> -(+)-Methylphenyl- <i>p</i> -tolyl- 7 ⁷⁾ (68%)	kein Rückstand
3)	<i>S</i> -(-)-3 ⁷⁾	24	<i>R</i> -(+)-(<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylphenyl)methylphenyl- 8 ⁷⁾ (59%)	<i>S</i> -(+)-3 (36%)
4a)	<i>S</i> -(-)-4 ^{7, 25, 26)}	64	racem. Methyl(1-naphthyl)phenyl- 9 ²¹⁾ (38%)	racem. 4 (50%)
4b)	<i>R</i> -(+)-4 ^{7, 25, 26)}	24	racem. Methyl(1-naphthyl)phenyl- 9 ²¹⁾ (25%)	racem. 4 (58%)
5a)	<i>R</i> -(+)-5 ^{9, 27)}	94	<i>R</i> -(+)- <i>tert</i> -Butylmethylphenyl- 10 ⁹⁾ (26%)	<i>R</i> -(+)-5 (58%)
5b)	<i>R</i> -(+)-5 ^{9, 27)}	94	<i>R</i> -(+)- <i>tert</i> -Butylmethylphenyl- 10 ⁹⁾ (20%)	<i>R</i> -(+)-5 (60%)

Tab. 3. Prüfung der optischen Stabilität chiraler Phosphinoxide gegenüber Natriumäthylat/absol. Äthanol

eingesetztes chirales Phosphinoxid 6-10			zurückisoliertes chirales Phosphinoxid 6-10	
Verb.	[α] _D (MeOH)	opt. Reinheit (%)	[α] _D (MeOH)	opt. Reinheit (%)
<i>R</i> -(+)-6	+4.37°	25	+4.45°	26
<i>R</i> -(+)-7	+5.3°	77	+5.5°	80
<i>R</i> -(+)-8	+6.8°	74	+6.3°	69
<i>S</i> -(+)-9	+5.25°	27	+5.10°	26
<i>R</i> -(+)-10	+10.18°	48	+10.0°	48

Toluol und Diäthyläther; Perkin-Elmer-Fraktometer 116; Säule: 2 m Polyäthylenglycol 20000 auf Kieselgur 0.15–0.20 mm silanisiert; Säulentemp.: 90°C; Säulendruck: 0.6 atü = 50 ml H₂/min). Ergebnis:

a) Diäthyläther: 28%, Toluol: 50%.

b) Diäthyläther: 20%, Toluol: 33%.

Die Reaktionslösungen beider Ansätze wurden sodann gemäß der allgemeinen Vorschrift S. 810 aufgearbeitet. Ergebnis:

a) *Benzolphase*: 30% racem. Methylphenylpropylphosphinoxid 6.

Chloroformphase: 43% des eingesetzten racem. 1.

b) *Benzolphase*: 35% racem. 6.

Chloroformphase: 25% des eingesetzten racem. 1.

Prüfung der optischen Stabilität der bei den Spaltungen mit Natriumäthylat erhaltenen Phosphinoxide gegenüber Natriumäthylat/absol. Äthanol

Je ca. 1 g (ca. 3–5 mmol) der chiralen Phosphinoxide **6–10** (s. Tab. 3) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 48 h zusammen mit je 50 ml einer 0.5 M (= 0.025 mol) Lösung von Natriumäthylat in absol. Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern mit verd. Bromwasserstoffsäure wurde das Äthanol weitgehend abdestilliert und dem Rückstand mit Chloroform das Phosphinoxid entzogen; Charakterisierung der Phosphinoxide wie weiter oben erwähnt; jeweils ca. 80–90% der eingesetzten Phosphinoxide wurden zurückisoliert (s. Tab. 3).

[362/74]
