

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN¹

OPTISCH AKTIVE TERTIÄRE PHOSPHINE AUS OPTISCH AKTIVEN QUARTÄREN
PHOSPHONIUMSALZEN

L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup,

H. Hoffmann und P. Beck

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 22 February 1961)

QUARTÄRE Phosphoniumsalze mit geeigneten Substituenten können kathodisch schnell und in hohen Ausbeuten zu tertiären Phosphinen abgebaut werden. Struktur, Siedepunkte und Ausbeuten einiger unsymmetrisch substituierter tertiärer Phosphine

$P R_1 R_2 R_3$ sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Durch Einbau eines 4. von den 3 übrigen strukturell verschiedenen Liganden sind asymmetrisch substituierte quartäre Phosphoniumsalze leicht zugänglich. Es wurden bisher folgende quartäre Phosphoniumsalze $P(CH_3)(C_6H_5)(CH_2C_6H_5)R$ Br dargestellt:

R: Äthyl (145°)*; n-Propyl (185°); Allyl (142°); tert. Butyl (149°); Benzhydryl (100-120° u.Z.); p-Nitrobenzyl (174°); CH_2-CO_2H (163°); $CH_2-CO_2C_2H_5$ (153°); $CH_2-COC_6H_5$ (171°); CH_2-CO_2 bornyl (180°); CH_2-CO_2 menthyl (177°); 4-Phenoxybutyl (112°); $P(C_2H_5)(C_6H_5)(CH_2C_6H_5)(CH_2-CH=CH_2)$ Br (154°).

¹ XXIX.Mitteil.: Chem.Ber. z.Zt. im Druck

* bedeutet jeweils Schmelzpunkt

Tabelle 1:

| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | Sdp. (°C) | Ausbeute (%) |
|-----|----------------|----------------|---|---------------------|-----------------|
| 1. | Methyl | Äthyl | Phenyl | 96-97 15 Torr | 77 |
| 2. | Äthyl | Allyl | Phenyl | 113-115 15 Torr | 71 |
| 3. | Äthyl | n-Butyl | Benzyl | 137-139 16 Torr | 86 |
| 4. | Äthyl | n-Butyl | Dodecyl | 188-191 13 Torr | 83 |
| 5. | Methyl | Phenyl | Benzyl | 156-158 12 Torr | 86 |
| 6. | Äthyl | Phenyl | Benzyl | 168 12 Torr | 91 |
| 7. | n-Propyl | Phenyl | Benzyl | 173-174 12 Torr | 82 |
| 8.* | Methyl | Phenyl | p-Methoxy- phenyl | 153-156 0,8 Torr | 65 |
| 9. | Methyl | Phenyl | Methyl- dimethylen- phenyl- phosphin | - | 82 |
| 10. | Methyl | Phenyl | Methyl- tetramethy- len-phenyl- phosphin | 178-180 1 Torr | 80 |

* Aus dem Phosphinoxyd mit LiAlH₄.

Vander Werf und Mitarbeiter² konnten 1959 Methyl-äthylbenzyl-phenylphosphoniumsalz als ersten Vertreter eines nicht cyclischen quartären Phosphoniumsalzes³ über das saure (D-) Dibenzoyltartrat in optische Antipoden spalten. Sie überführen das Jodid (Schmp. 160°, $[\alpha]_D^{25} = +24^{\circ}$) mit Alkali unter Inversion in das optisch aktive Methyl-äthylbenzylphenylphosphinoxid ($[\alpha]_D^{25} = -22,8^{\circ}$)⁴; den Antipoden ($[\alpha]_D^{25} = +22,4^{\circ}$) erhielten sie als Ergebnis einer Wittigolefinierung⁵. Die Konfiguration bleibt bei dieser Umsetzung erhalten.

Wir haben mit verbesserter Methodik Methyl-n-propylphenylbenzylphosphoniumbromid (I), Methylallylphenylbenzylphosphoniumbromid (II) sowie Methyläthylbenzylphenylphosphoniumbromid dargestellt, mit saurem Silber(D-) Dibenzoyltartrat in die Antipoden gespalten und anschließend kathodisch reduziert. Unter Abspaltung der Benzylgruppe als Toluol erhält man die optisch aktiven tertiären Phosphine IV, V, VI. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die bisher gefundenen Daten.

Die Verbindung IV racemisiert in siedendem Toluol auch nach 3 Stunden nur unwesentlich. Sie kann bei 86-88°, 2,5-3 Torr mit nur geringem Drehungsverlust ($[\alpha]_D = +36,8 \rightarrow +29,1^{\circ}$)

² K.F. Kumli, W.E. McEwen, C.A. Vander Werf, J.Amer.chem.Soc. 81, 248 (1959)

³ F.A. Hart u. F.G. Mann, J.chem.Soc. 4107 (1955)

⁴ K.F. Kumli, W.E. McEwen, C.A. Vander Werf, J.Amer.chem.Soc. 81, 3805 (1959)

⁵ A. Bladé-Font, C.A. Vander Werf, W. McEwen, J.Amer.chem.Soc. 82, 2396 (1960)

destilliert werden, wird jedoch bei der Destillation unter Normaldruck (ca. 230°) inaktiv. Die Verbindung V racemisiert leichter. Es spielt sich vielleicht im Sinne einer Allylumlagerung; ein innermolekularer Platzwechsel ab.

Bei der Alkylierung, Oxydation und Behandlung mit Schwefel bleibt die Konfiguration erhalten. Damit ergibt sich ein neuer und präparativ leistungsfähiger Weg zur Darstellung neuer, optisch aktiver quartärer Phosponiumsalze, Phosphinoxyde und Phosphinsulfide. Die beiden enantiomorphen Formen des Methyl-n-propyl-phenylphosphinoxyds lassen sich z.B. gewinnen:

- a) durch Spaltung von I mit Alkalien (Inversion) und
- b) durch Oxydation von IV mit Wasserstoffperoxyd.

IV gibt mit Äthyljodid aktives Methyl-äthyl-n-propyl-phenylphosphonium-jodid (Schmp. 62°; $[\alpha]_D = 4,6^\circ$, $C = 1,732$ in Methanol); mit Methylbromid erhält man erwartungsgemäß das optisch inaktive Dimethyl-n-propyl-phenyl-phosphoniumbromid (Schmp. und Mischschmp. 118°). Die vorliegende Untersuchung beweist endgültig, daß der Phosphor in den tertiären Phosphinen an der Spitze einer trigonalen Pyramide steht und im Gegensatz zum Stickstoff nicht durch die Ligandenebene hindurchschwingt. Dieser Befund erklärt eine Reihe auffälliger Unterschiede zwischen tertiären Aminen und tertiären Phosphinen, z.B. das hohe Dipolmoment und das ausgeprägte nukleophile Verhalten der tertiären Phosphine⁶.

⁶ L. Horner und K. Klüpfel, Liebigs Ann.Chem. 591, 69 (1955); H. Hoffmann, Chem.Ber. z.Zt. im Druck

Tabelle 2:

| Optisch aktives Phosphoniumsalz | $n_{\text{D}}^{\text{mp.}}$ ($^{\circ}\text{C}$) | $[\alpha]_{\text{D}}$ |
|------------------------------------|---|---|
| I | 201 | + 36,8 \pm 1 C = 1,507 (Methanol) |
| II | 126-127 | + 15,7 \pm 1 C = 1,908 (Methanol) |
| III | 144 | + 21 \pm 2 C = 0,82 (Methanol) |

Tabelle 3:

| Optisch aktives tert. Phosphin | $[\alpha]_{\text{D}}$ | Sdp. ($^{\circ}\text{C}$) | n_{D} | $[\alpha]_{\text{D}}$ nach Rückbenzy- lierung |
|-----------------------------------|--|--------------------------------|----------------|---|
| IV | + 16,8 C = 5,170 (Toluol) | 86-88 3 Torr | 1,5451 | + 34,9 C = 1,952 (Methanol) |
| | + 14,9 C = 1,823 (Methanol) | | | |
| V | ca. -10 $^{\circ}$ \pm 1 $^{\circ}$ C = 4,5 \pm 0,5 (Toluol) | - | - | ca. + 9 $^{\circ}$ C = 1,81 (Methanol) |
| VI | + 1,5 \pm 0,5 C = 6 \pm 2 (Toluol) | - | - | + 19,5 \pm 2 C = 0,82 (Methanol) |

C = g/100 ccm Lösungsmittel

Die Versuche werden in den verschiedensten Richtungen fortgesetzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und den Farbwerken Hoechst für die gewährte Unterstützung.