

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XXXVII¹

ZUR FRAGE DER KONFIGURATIONSERHALTUNG BEI DER KATHODISCHEN
SPALTUNG QUARTÄREER PHOSPHONIUMSALZE ZU TERTIÄREN PHOSPHINEN
UND BEI DER QUARTÄRISIERUNG TERTIÄRER PHOSPHINE

L.Horner, H.Fuchs, H.Winkler und A.Rapp

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 30 March 1963)

DAS Studium der Umsetzungen mit optisch aktiven, tertiären Phosphinen^{2,3} und optisch aktiven, quartären Phosponiumsalzen³ eröffnet einen vertieften Einblick in die Wirkungsweise von Reaktanden, die am P-Atom angreifen. Die Kenntnis, ob eine Reaktion unter Inversion, Erhaltung oder Racemisierung abläuft, macht wichtige Aussagen über deren Chirismus möglich.

Die kathodische Spaltung quartärer Phosponiumsalze in tertiäre Phosphine⁴ ist für die Darstellung optisch aktiver, tertiärer Phosphine wichtig geworden.

Es sollte daher die Frage geklärt werden, ob die Hydrogenolyse unter Umkehrung oder Erhaltung der Konfiguration

¹ XXXVI.Mittteil.: Chem.Ber. z.Zt. im Druck

² L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann, P.Beck, Tetrahedron Letters No.5, pp. 161-166, 1961

³ Dissertat. H.Winkler, Univ. Mainz 1963

⁴ L.Horner, A.Mentrup, Liebigs Ann.Chem. 646, 65 (1961)

verläuft. Die gleiche Frage müßte auch für die Quartärisierung tertiärer Phosphine beantwortet werden.

Die Annahme, daß bei beiden Reaktionstypen die Konfiguration erhalten bleibt⁵, wird durch die bereits früher² berichtete Umwandlung von I \rightarrow II und II \rightarrow I nahegelegt⁶. Die angegebene Reaktionsfolge beweist die Richtigkeit unserer früheren Annahme.

Die Verbindungen VI und I, die im Mengenverhältnis von ca. 4:1 vorliegen, werden durch Löslichkeitsunterschiede ihrer Salze (Bromide und Jodide) getrennt.

Der Drehwertsunterschied zwischen II und VII bzw. I und VIII (bei entgegengesetztem Drehungssinn!) beruht wohl auf der nicht vollständigen Abtrennung von I aus VI. Geringe Anteile der + drehenden IV und I schwächen die - Drehung von VII bzw. VIII.

Diskussion

Die Phosphoniumsalze I und III haben die gleiche Konfiguration, da bei der katalytischen Hydrierung das Asymmetriezentrum nicht berührt wird. Die Verknüpfung einerseits von III mit II (1 Operation am Asymmetriezentrum) und andererseits von III über IV und VI mit VII (3 Operationen am Asymmetriezentrum) zeigt, daß die kathodische Spaltung und die Quartärisierung unter Konfigurationserhaltung verlaufen. Im anderen Falle müßten die Verbindungen II und VII gleiche Drehrichtung zeigen.

⁵ Als Alternative müßte man für beide Reaktionstypen jeweils vollständige Inversion annehmen.

⁶ Hier wie bei den folgenden Formeln ist die Anordnung der Liganden am P willkürlich.

