

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XXXIX¹
KONFIGURATIONSBEZIEHUNGEN ZWISCHEN OPTISCH AKTIVEN,
PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN

L.Horner und H.Winkler

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 26 November 1963)

OPTISCH aktive, quartäre Phosphoniumsalze können an der Quecksilberkathode zu optisch aktiven, tertiären Phosphinen abgebaut werden^{2,3}. Hierbei und bei der Quartärisierung bleibt die Konfiguration erhalten¹. Die früher schon beobachtete Konfigurationsumkehr bei der Umwandlung eines quartären Phosphoniumsalzes durch Lauge in das entsprechende Phosphinoxyd⁴ haben wir am Beispiel des (+) Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromids (I) bestätigt³. Bei der Oxydation von (+) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin (II) mit Wasserstoffsperoxyd entsteht unter Konfigurationserhaltung das Phosphinoxyd III³. Behandelt man (+) II mit elementarem Schwefel oder mit p-Nitrophenylazid,

¹ XXXVIII.(nicht XXXVII.)Mittel.: L.Horner, H.Fuchs, H.Winkler und A.Rapp, Tetrahedron Letters 12, pp.965-967 (1963)

² L.Horner und A.Mentrup, Liebigs Ann.Chem. 646, 65 (1961)
L.Horner, F.Röttger und H.Fuchs, Chem.Ber. 96, (1963)
z.Zt. im Druck

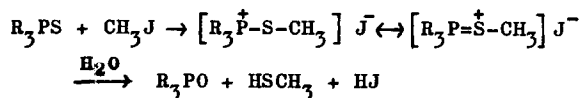
³ L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann und P.Beck, Tetrahedron Letters 5, pp.161-166 (1961)

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

so erhält man (+) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinsulfid (IV) bzw. (-) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin-p-nitrophenylimin (V)⁵. Wie anschließend gezeigt wird, verlaufen die Umsetzungen unter Konfigurationserhaltung.

Konfigurative Zuordnung von (+) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinsulfid (IV).

a) Phosphinsulfide liefern mit Alkylhalogeniden S-alkylmercapto-phosphoniumhalogenide, die bei der alkalischen Hydrolyse in Phosphinoxyd und Mercaptan zerfallen⁶.



Aus dem Jodmethylat sollte als Phosphoniumsalz unter Inversion das Phosphinoxyd (-) III $[\alpha]_D = -15.7^\circ$ bzw. $[\alpha]_{546} = -18.8^\circ$ (Methanol) hervorgehen. Das in 68 % Ausbeute isolierte Phosphinoxyd mit $[\alpha]_D = -6.4^\circ$ bzw. $[\alpha]_{546} = -7.6^\circ$ (Methanol) lehrt, daß OH^- nicht nur von der Rückseite (Inversion), sondern auch von der Vorderseite (über das Sulfoniumhydroxyd?) am Phosphor angreift.

b) Nach einer Analogvorschrift⁷ wurde (+) Phosphinsulfid (IV) mit Kaliumpermanganat in Pyridin-Wasser zum Phosphinoxyd oxidiert. Erwartungsgemäß entstand das Phosphinoxyd (+) III $[\alpha]_D = +15.6^\circ$; $[\alpha]_{546} = +18.8^\circ$ (Methanol) (Ausb. 74 %). Die Umwand-

⁵ Dissertation H.Winkler, Univers. Mainz 1963

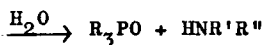
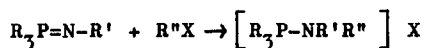
⁶ A.Hantzsch und H.Hibbert, Ber.dtsch.chem.Ges. 40,1508(1907)

⁷ P.W.Morgan und B.C.Herr, J.Amer.chem.Soc. 74,4526 (1952)

lung von IV in III zeigt also, daß das tertiäre Phosphin II unter Konfigurationserhaltung das Phosphinsulfid bildet. Konfigurative Zuordnung von (+) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin-p-nitrophenylimin (V).

a) Phosphinimine spalten mit 2n Salzsäure in Phosphinoxyd und Aminhydrochlorid auf⁸. Die saure Hydrolyse von (+) V: $[\alpha]_D = +139.5^\circ$; $[\alpha]_{546} = +189.2^\circ$ (Benzol) ergab ein Phosphinoxyd mit $[\alpha]_D = -5.2^\circ$; $[\alpha]_{546} = -6.3^\circ$ (Methanol). Die Umsetzung verläuft also nicht stereospezifisch. Der Sauerstoff tritt demnach in untergeordnetem Maße auch von der Stickstoff-Seite ein.

b) Phosphinimine werden mit Alkylhalogeniden am N-Atom alkyliert⁹.



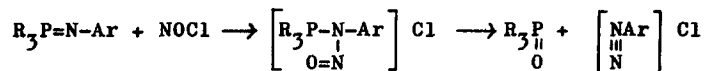
Die entstehenden Phosphoniumsalze zerfallen in verdünntem Alkali in Phosphinoxyd und sekundäre Amine. Nach dieser Reaktionsfolge wurde aus (+) V ein Phosphinoxyd mit $[\alpha]_D = -16.2^\circ$; $[\alpha]_{546} = -19.0^\circ$ (Methanol) erhalten. (Ausb. 39 % d.Th.). Die Hydrolyse verlief also wie erwartet unter Inversion. Damit ist gezeigt, daß die Umsetzung von II zu V unter Erhaltung der Konfiguration abläuft.

⁸ H. Staudinger und J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 635 (1919)

⁹ Dissertation D. Schlüter, Univers. Mainz 1957 (unveröffentlicht)

Spaltung des Phosphinimins V mit NOCl in Phosphinoxyd und Diazoniumsalz.

Phosphin-arylimine werden bei -70° in Äthylenglykoldimethyl-äther durch NOCl in das entsprechende Phosphinoxyd und Aryldiazoniumsalz aufgespalten¹⁰.



Die Übertragung dieser Reaktion auf (+) V führte in 77 % Ausbeute zum p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (mit β -Naphthol gekuppelt) und einem Phosphinoxyd mit $[\alpha]_D = +4.4^{\circ}$; $[\alpha]_{546} = +5.5^{\circ}$ (Methanol) (Ausb. 69 % d.Th.). Wider Erwarten ist die Racemisierung hoch. Die theoretischen Konsequenzen aus diesen Versuchen sollen an anderer Stelle gezogen werden.

¹⁰ H.Zimmer und G.Singh, Angew.Chem. 75, 574 (1963)

Übersicht über die ausgeführten Reaktionen:

