

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XL¹

REAKTIONEN MIT PHOSPHINDIHALOGENIDEN AUS OPTISCH

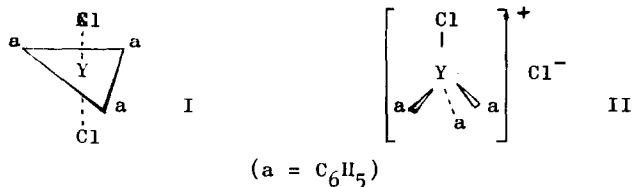
AKTIVEM METHYL-n-PROPYL-PHENYL-PHOSPHIN

L.Horner und H.Winkler

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 10 January 1964)

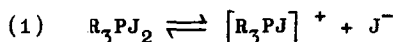
K.A.Jensen² fand für Verbindungen vom Typ $(C_6H_5)_3YCl_2$ ($Y = As, Sb, Bi$) das Dipolmoment Null. (Triphenylphosphin-dichlorid ($Y=P$) wurde wegen seiner Unbeständigkeit nicht untersucht). Aus diesem Ergebnis forderte Jensen für Verbindungen mit $Y = As, Sb$ und Bi einen trigonalen, bipyramidalen Bau I (Kurzschreibweise: $ClY(aaa)Cl$). Die Bindungen zwischen Zentralatom und Chlor sollen stark polarisiert, aber gleich sein. Ein ionischer Aufbau nach II (Kurzschreibweise: $[YaaaCl]^+Cl^-$) scheidet demnach aus.



¹ XXXIX.Mitteil. L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters, Nr. 3, pp 175-179, 1964

² K.A.Jensen, Z.anorg.Chem. 250, 257 (1943)

K.Issleib und W.Seidel³ versuchten mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen einen Einblick in den Aufbau von Phosphindihalogeniden zu erhalten. Die frisch bereiteten Lösungen von Tricyclohexylphosphindibromid und Triäthylphosphindibromid (sowie die entsprechenden Chloride) zeigten in Nitrobenzol und Acetonitril eine deutliche, aber nicht konstante Leitfähigkeit, die rasch mit zunehmender Verdünnung abfiel. Bei den Phosphindijodiden, R_3PJ_2 , ($R = C_5H_5, \text{cyclo-}C_6H_{11}, C_4H_9, C_3H_7$) war die Leitfähigkeit konstant. Die Autoren nehmen daher für die gelösten Phosphindijodide ein Gleichgewicht nach (1) an:



Die Dibromide und Dichloride der tertiären Phosphine sollen in Lösung als Neutramolekeln, im Kristallgitter eher ionisiert vorliegen.

Einen neuen Weg zur Aufklärung der Struktur von Phosphindihalogeniden eröffnet die Umsetzung von Halogen bzw. Pseudohalogen mit optisch aktiven, tertiären Phosphinen. Racemisierung bzw. Erhaltung der optischen Aktivität sollten eine Entscheidung zwischen den Strukturformeln I bzw. II zulassen, da I symmetrisch, II aber asymmetrisch ist.

³ K.Issleib und W.Seidel, Z.anorg.Chem. 288, 201 (1956)

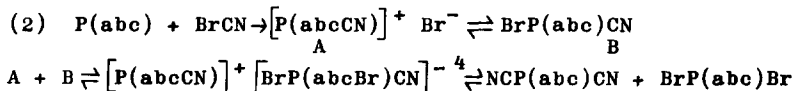
Ergebnisse

Alle Versuche wurden mit (-)Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin (III), $[\alpha]_D^{20} = -15,8^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -18,9^\circ$ (Methanol), durchgeführt.

Bei der Umsetzung des Phosphins III mit Jod in wasserfreiem Acetonitril bei $0-5^\circ$ trat völlige Racemisierung ein. Auch das aus dem Dijodid von III durch Hydrolyse gewonnene Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinoxyd war optisch inaktiv. Dieses Ergebnis steht mit der Annahme eines Gleichgewichtes nach (1) und der Beteiligung eines Adduktes der Struktur I mit einer Spiegelebene in Einklang.

Die ausschließliche Bildung von Additionsverbindungen der Struktur I bzw. II vorausgesetzt, sollte bei der Umsetzung des Phosphins III mit Bromcyan die optische Aktivität erhalten bleiben. Aber sowohl in wasserfreiem Acetonitril als auch in trockenem Benzol verschwand die optische Aktivität. Auch das hydrolytisch gewonnene Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinoxyd war optisch inaktiv.

Eine mögliche Deutung vermitteln die Gleichgewichtsbeziehungen (2):



⁴Bedeutet ein verzerrtes Oktaeder mit den Liganden a, b, c, Br in der "Ebene" und Br bzw. CN ober- bzw. unterhalb dieser Ebene.

Die Umsetzung von III mit Brom, Jod oder Bromcyan nahm jedoch einen völlig anderen Verlauf, als man bei 0-5° in Acetonitril arbeitete, welches 10 % Wasser enthielt. In allen drei Versuchen entstand optisch reines (+) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinoxyd in Ausbeuten zwischen 66 und 89 % d.Th.

Phosphinoxyd mit Brom: $[\alpha]_D = +15,0^\circ$; $[\alpha]_{546} = +18,2^\circ$;

Phosphinoxyd mit Jod: $[\alpha]_D = +15,6^\circ$; $[\alpha]_{546} = +18,8^\circ$;

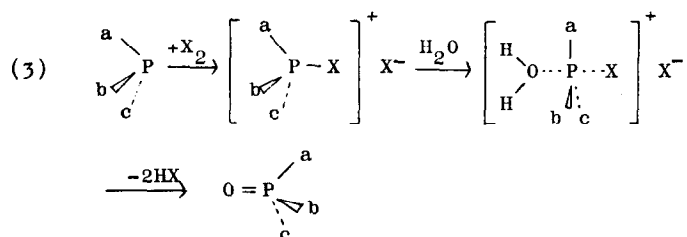
Phosphinoxyd mit Brom-
cyan: $[\alpha]_D = +15,4^\circ$; $[\alpha]_{546} = +18,6^\circ$.

Die Antipoden des Phosphinoxyds von III drehen:

$[\alpha]_D = \pm 15,7^\circ$; $[\alpha]_{546} = \pm 18,8^\circ$ (Methanol)

Bei der direkten Oxydation von III mit H_2O_2 erhält man optisch reines (-)Phosphinoxyd⁵.

Die Umsetzung von III mit $X_2 =$ Brom, Jod oder Bromcyan in Gegenwart von Wasser läßt sich zwanglos durch eine Reaktionsfolge nach (3) erklären.



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

Die Aussage, daß die direkte Oxydation von III mit H_2O_2 unter Konfigurationserhaltung⁵, die alkalische Spaltung eines quartären Phosphoniumsalzes mit Lauge⁶ sowie die Reaktionsfolge nach (3) unter Inversion verläuft, hat einen hohen Grad an Wahrscheinlichkeit. Der strenge Beweis für Konfigurationserhaltung bzw. Konfigurationsumkehr läßt sich jedoch z.Z. chemisch nicht erbringen.

Diese Einschränkung gilt auch für die früher von uns erhobene Behauptung, daß die Quartärisierung tertiärer Phosphine⁷ und Arsine⁸ sowie die kathodische Spaltung quartärer Phosphoniumsalze⁷ und Arsoniumsalze⁸ unter Erhaltung verläuft. Diese Zuordnung hat fast den Charakter der Sicherheit; der strenge Beweis, ob Erhaltung oder Inversion, kann jedoch nicht mit Hilfe sterischer Kreisprozesse^{7,8,9} allein geliefert werden.

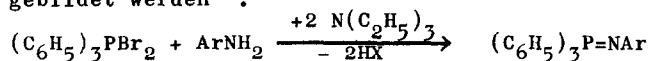
⁶ K.F.Kumli, W.E.McEwen und C.A.Vander Werf, J.Amer.chem.Soc. 81, 3805 (1959)

⁷ L.Horner, H.Fuchs, H.Winkler und A.Rapp, Tetrahedron Letters, Nr. 15, pp 965-967, 1963

⁸ L.Horner und H.Fuchs, Tetrahedron Letters, Nr. 23 pp 1573-1575, 1963

⁹ Herrn K.Mislow, New York University, danken wir für diesen privaten Hinweis.

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt, daß aus Phosphindihalogeniden und einem primären aromatischen Amin unter Mitwirkung von Triäthylamin in hohen Ausbeuten Phosphinimine gebildet werden¹⁰.



Tropft man in eine Lösung von III in wasserfreiem Acetonitril, welche gleichzeitig Triäthylamin und p-Nitranilin enthält, Brom bei Zimmertemperatur¹¹ ein, so erhält man 18 % des optisch inaktiven Phosphinimins.

$[\alpha]_{546}^{\text{Benzol}}$ des p-Nitrophenyl-phosphinimins von III = +189,2°¹.

Wir vermuten, daß III schneller mit Brom das symmetrische Phosphindibromid I aufbaut als das schwach basische p-Nitranilin mit dem Primäraddukt II reagiert.

¹⁰ L.Horner und H.Oediger, Liebigs Ann.Chem. 627, 142 (1959)

¹¹ Normalerweise wird die benzolische Lösung 15 Min. unter Rückfluß erhitzt.