

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XLIII<sup>1</sup>

UNTERSUCHUNGEN ZUM STERISCHEN VERLAUF DER PO-AKTIVIERTEN  
OLEFINIERUNG

L. Horner und W. Klink

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 12 July 1964)

IN der XXXVI. Mitteilung dieser Reihe<sup>2</sup> haben wir gezeigt, daß zwischen der "PO-aktivierten Olefinierung"<sup>3</sup> und der "Olefinierung über Ylene nach Wittig" charakteristische Unterschiede bestehen.

Einer dieser Unterschiede besteht darin, daß die bei der Wittig-Olefinierung als Zwischenprodukte auftretenden  $\beta$ -Oxy-phosphoniumbetaine nur selten als  $\beta$ -Hydroxyphosphoniumsalze isoliert werden können; die analogen Zwischenprodukte,  $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindungen, sind dagegen bei der PO-aktivierten Olefinierung zugänglich, z.B. bei der Umsetzung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit Lithiumphenyl und Benzaldehyd in Äther<sup>4</sup>. Die Isolierung des threo- und erythro-Racemates der  $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindungen hat die Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der Stereochemie der Umsetzung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit Benzaldehyd wesentlich erleichtert.

---

<sup>1</sup> XLII. Mitteil. Tetrahedron Letters Nr. 22, pp. 1421-1423 (1964)

<sup>2</sup> L.Horner, W.Klink und H.Hoffmann, Chem.Ber. 96, 3133 (1963)

<sup>3</sup> L.Horner, H.Hoffmann und H.G.Wippel, Chem.Ber. 91, 61 (1958)

<sup>4</sup> L.Horner, H.Hoffmann, H.G.Wippel und G.Klahre,  
Chem.Ber. 92, 2499 (1959)

Über den stereochemischen Verlauf der Wittig-Olefinierung liegt bereits ein umfangreiches Material vor<sup>5,6</sup>; über die Stereochemie der PO-aktivierten Olefinierung ist dagegen - wenn man von einigen Andeutungen absieht<sup>6</sup> - noch nichts bekannt. Diese Lücke soll durch die vorliegende Mitteilung geschlossen werden.

cis-Eliminierung der  $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindungen und  $\beta$ -Hydroxy-phosphoniumsalze

Durch die Umsetzung von optisch aktivem Methyl-phenyl-benzyl-phosphinoxyd (I) mit Benzalanilin<sup>7</sup> zu trans-Stilben und optisch aktivem Methyl-phenyl-phosphinsäureanilid (II) konnte gezeigt werden, daß die Konfiguration der am Phosphor stehenden Liganden bei der Olefinierung erhalten bleibt<sup>8</sup>.

I und II gehören der gleichen stereochemischen Reihe an, wie der Vergleich der Rotationsdispersionskurven zeigt. Wenn der Schluß von der  $\beta$ -Amino-PO-Verbindung auf die  $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindung erlaubt ist, verläuft die innermolekulare Disproportionierung der  $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindung im Sinne einer cis-Eliminierung. Der entsprechende, auf die Kenntnis der relativen Konfiguration der Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinoxyde gegründete Beweis für eine cis-Eliminierung konnte von uns

<sup>5</sup> S. Trippett, Quarterly Reviews XVII, 406 (1963)

<sup>6</sup> L.D. Bergelson und M.M. Schemjakin, Angew. Chem. 76, 113 (1964)

<sup>7</sup> L. Horner, H. Hoffmann, G. Klahre, V.G. Toscano und H. Ertel, Chem. Ber. 94, 1987 (1961)

<sup>8</sup> Plenarvortrag auf dem IUPAC-Symposium, Organo-Phosphorous Compounds, Heidelberg, 20-22. May 1964

auch für die Wittig-Olefinierung erbracht werden<sup>8,9</sup>.

Die Konfiguration der beiden  $\beta$ -Hydroxy-phosphinoxyde III und IV.

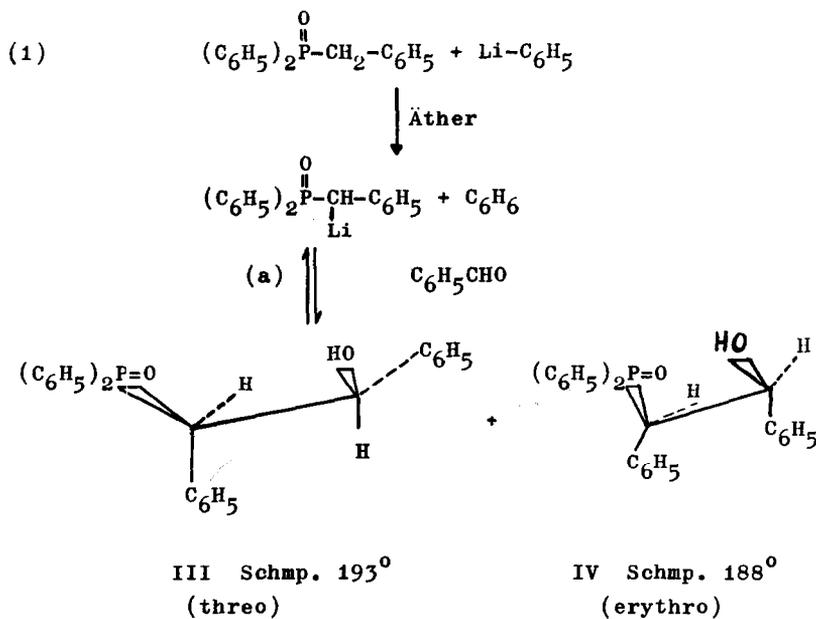
Erfahrungsgemäß entstehen bei der PO-aktivierten Olefinierung überwiegend trans-Olefine. Hieraus darf geschlossen werden, daß die Bildung der threo- $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindung (III) gegenüber der erythro- $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindung (IV) bevorzugt ist. Ausgehend von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd, Lithiumphenyl und Benzaldehyd in Äther konnten die beiden Racemate III und IV mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie in präparativen Mengen isoliert und untersucht werden.

Das threo-Racemat III bildete sich nach (1) in einer Ausbeute von 90 % d.Th., das erythro-Racemat IV in einer Ausbeute von 5 % d.Th.

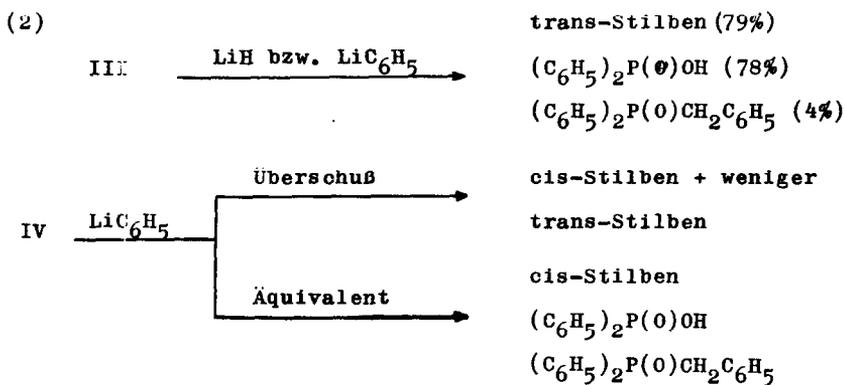
Die Konfigurationszuordnung von III und IV gründet sich auf die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Lithiumhydrid und Lithiumphenyl auf III ausschließlich trans-Stilben entsteht.

---

<sup>9</sup> In die konfigurative Zuordnung der Phosphinoxyde durch A. Bladé-Font, C.A. Vander Werf und W.E. McEwen, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2396 (1960) ging die cis-Eliminierung bei der Wittig-Olefinierung als Annahme ein.



Behandelt man IV in Äther mit Lithiumphenyl im Überschuß, so bildet sich bevorzugt cis-Stilben neben trans-Stilben. Läßt man IV aber mit der äquivalenten Menge an Lithiumphenyl reagieren, so entstehen nur cis-Stilben und Diphenylphosphinsäure. (Vergl. 2)

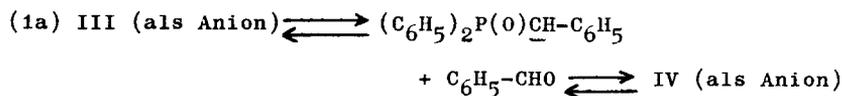


Die Konfigurationszuordnung: III = threo und IV = erythro kann als streng bewiesen gelten, nachdem die Spaltung der  $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindung in Olefin und Phosphinsäure als eine cis-Eliminierung erkannt worden war.

Die Verbindungen III und IV geben im Gemisch eine Schmelzpunktsdepression von  $25^{\circ}$ - $30^{\circ}$ . Auch im IR-Spektrum sind III und IV als Stereoisomere zu erkennen.

Nachweis des reversiblen Zerfalls der  $\beta$ -Hydroxy-phosphinoxyde III und IV

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen geht aber auch aus dem Stereoisomeren IV mit Kalium-tert.-butylat trans-Stilben hervor. Für das Verständnis dieses Sachverhaltes ist wichtig, daß bei den unter (2) beschriebenen Umsetzungen neben den erwarteten Reaktionsprodukten (Olefin und Diphenylphosphinsäure) immer Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Benzaldehyd (mit Wasserdampf abgetrennt und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert) isoliert bzw. nachgewiesen werden konnten. Hieraus darf der Schluß gezogen werden, daß die metallierten  $\beta$ -Hydroxy-PO-Verbindungen III und IV als Anionen im Sinne des Formelschemas (1a) mit dem metallierten Phosphinoxyd und Benzaldehyd in einem reversiblen Gleichgewicht stehen. Über dieses Gleichgewicht wird das Stereoisomere IV z.B. mit Kalium-tert.-butylat vollständig in trans-Stilben überführt, da offenbar die Bildung von III energetisch begünstigt ist.

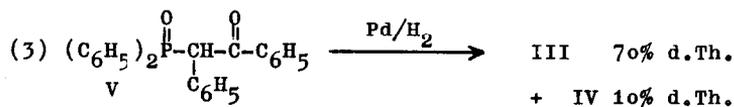


Eine Analogie zur Rückspaltung der Anionen von III und IV in die Ausgangskomponenten im Sinne der Beziehung (1a) ist die von Gram und Mitarb.<sup>10</sup> studierte lösungsmittelabhängige Spaltung des optisch aktiven 2,3-Dimethyl-3-phenyl-pentanol-2 durch Kaliumanilid in optisch aktives 2-Phenylbutan und Aceton.

Darstellung der  $\beta$ -Hydroxy-phosphinoxyde III und IV nach zwei unabhängigen Verfahren

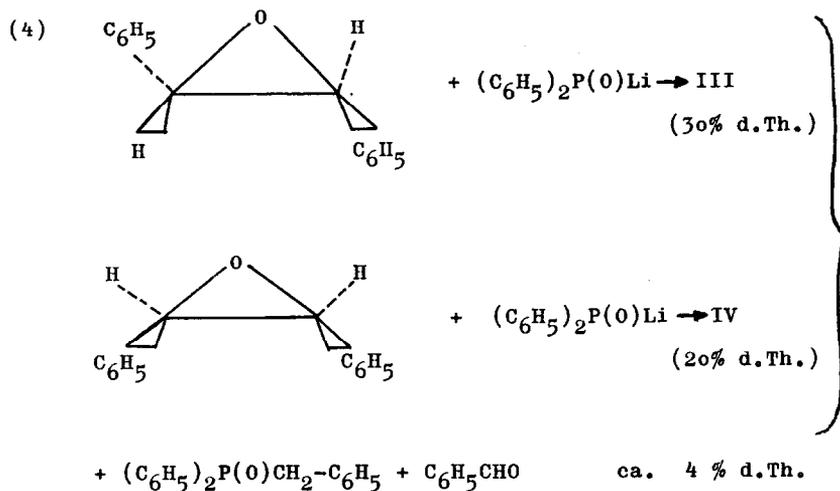
Da die Verbindungen III und IV für das Verständnis des stereochemischen Verlaufes der PO-aktivierten Olefinierung eine Schlüsselstellung einnehmen, haben wir III und IV auf zwei weiteren unabhängigen Wegen dargestellt.

a) Bei der Hydrierung von Diphenyl-desyl-phosphinoxyd V mit Palladium bilden sich nach (3) III in 70%iger und IV in 10%iger Ausbeute. Die beiden Isomeren werden dünnschichtchromatographisch getrennt.



b) III und IV konnten sterisch einheitlich auch durch Addition von Diphenylphosphinoxydlithium an trans- bzw. cis-Stilbenoxyd nach (4) erhalten werden:

<sup>10</sup> D.J.Cram, J.L.Mateos, F.Hauck, A.Langemann, K.R.Kopecky, W.D.Nielsen und J.Allinger, J.Amer.chem.Soc. 81, 5774 (1959)



Ein weiterer Beweis für das in Formelschema (1) bzw. (1a) formulierte Gleichgewicht beruht auf der Isolierung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Benzaldehyd, die in einer Ausbeute von ca. 4 % gleichzeitig gebildet worden waren. Aus der Kenntnis der Konfiguration von III und IV geht weiter hervor, daß sich Diphenyl-phosphinoxyd-lithium im Sinne einer cis-Addition an den Äthylenoxydring anlagert.