

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XLIV¹

ORIENTIERUNGSREAKTIONEN MIT OPTISCH AKTIVEN PHOSPHORVERBINDUNGEN

L. Horner und H. Winkler

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 9 September 1964)

K.F. Kumli, W.E. McEwen und C.A. Vander Werf² haben gezeigt, daß (-) Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid (I) bei der Behandlung mit Lauge in (+) Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxyd (II) umgewandelt wird. Aus dem entsprechenden rechts drehenden Phosphoniumjodid erhielten sie das um den gleichen Betrag nach links drehende Phosphinoxyd. Auf Grund des damaligen Kenntnisstandes konnte nicht entschieden werden, ob diese Reaktion unter Inversion oder Erhaltung verläuft. Darüber geben auch die Untersuchungen von Ingold und Mitarb.³, L. Horner und Mitarb.⁴, von Hoffmann⁵ sowie McEwen und Mitarb.⁶, die sich mit dem Mechanismus und der Kinetik dieser Reaktion befaßten, keinen Aufschluß.

¹ XLIII. Mitteil. L. Horner und W. Klink, Tetrahedron Letters, z.Z. im Druck

² J. Amer. chem. Soc. 81, 3805 (1959)

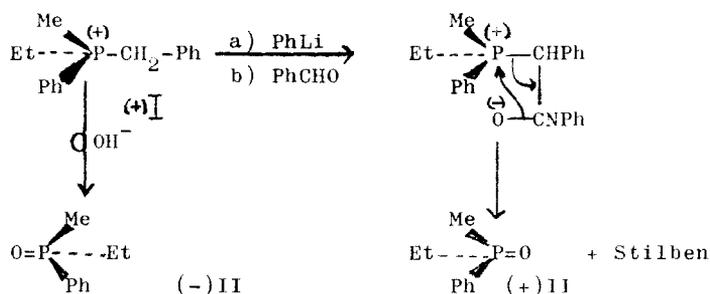
³ G.W. Fenton und C.K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1929, 2342
L. Hey und C.K. Ingold, ebenda 1932, 551

⁴ L. Horner, H. Hoffmann, H.G. Wippel und G. Hassel, Chem. Ber. 91, 52 (1958)

⁵ H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 634, 1 (1960)

⁶ M. Zanger, C.A. Vander Werf und W.E. McEwen, J. Amer. chem. Soc. 81, 3806 (1959)

Einen ersten Hinweis darauf, daß die alkalische Spaltung quartärer Phosphoniumsalze zu Phosphinoxyden unter Inversion verläuft, konnten McEwen und Mitarb.⁷ aus dem Ergebnis der Olefinierung von Benzaldehyd mit (+) Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-phosphoniumjodid ((+)I) nach Wittig ableiten. Sie erhielten Stilben und (+) Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxyd ((+)II). Bei der alkalischen Spaltung entsteht der Antipode (-)II. In diese konfigurative Zuordnung geht aber die noch nicht streng bewiesene Annahme ein, daß die Olefinierung nach Wittig im Sinne einer cis-Eliminierung verläuft.



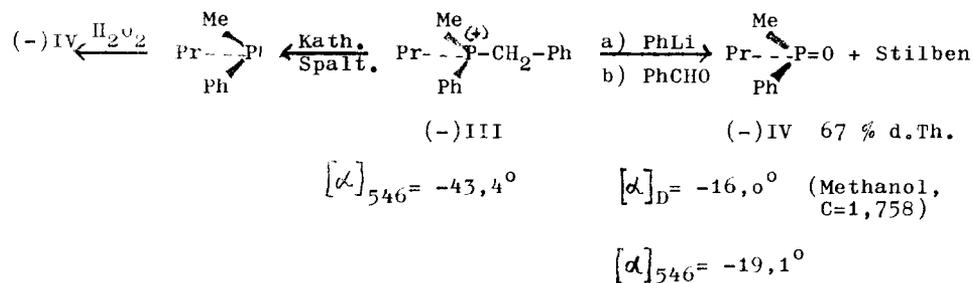
Wie wir früher gezeigt haben, bleibt sowohl bei der kathodischen Spaltung quartärer Phosphoniumsalze⁸ zu tertiären Phosphinen wie bei deren Oxydation mit Wasserstoffperoxyd zu den entsprechenden Phosphinoxyden mit hoher Wahrscheinlichkeit die Konfiguration erhalten⁹.

⁷ A. Bladé-Font, C. A. Vander Werf und W. E. McEwen, J. Amer. chem. Soc. 82, 2396 (1960)

⁸ L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler und A. Rapp, Tetrahedron Letters, Nr. 12, pp. 965 (1963)

⁹ L. Horner und H. Winkler, Tetrahedron Letters, Nr. 3, pp. 175 (1964)

Wir haben deshalb die Olefinierung des Benzaldehyds nach Wittig nochmals mit (-) Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid ((-)III) durchgeführt und hierbei das gleiche Phosphinoxyd ((-)IV) erhalten, welches auch aus ((-)III) durch kathodische Spaltung und Oxydation mit Wasserstoffperoxyd entsteht.



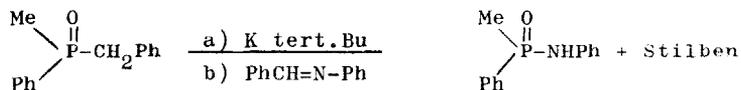
Hierdurch haben wir gezeigt, daß bei der Olefinierung nach Wittig mit einem hohen Grad an Wahrscheinlichkeit die Konfiguration am Phosphor erhalten bleibt und das Sauerstoffatom in (-)IV den Platz einnimmt, den die Benzylgruppe vorher in (-)III besetzt hatte. Dieses Ergebnis zeigt endgültig, daß die Olefinierung nach Wittig im Sinne einer cis-Eliminierung über einen Vierring im Übergangszustand verläuft.

Die PO-aktivierte Olefinierung¹⁰ mit optisch aktiven, tertiären Phosphinoxyden und Aldehyden bzw. Ketonen liefert Olefine und Phosphinsäuren, die naturgemäß ihre optische Aktivität verloren haben. Wir haben daher an Stelle von Benzaldehyd Benzalanilin¹¹ mit (+) Methyl-phenyl-benzyl-phosphinoxyd ((+)V) umgesetzt und 51 % d.Th. an (-) Methyl-phenyl-phosphinsäureanilid ((-)VI) neben 21 % Methyl-phenyl-phosphinsäure und 73 % d.Th. Stilben erhalten.

¹⁰ L.Horner, H.Hoffmann und H.G.Wippel, Chem.Ber. 91, 61 (1958)

L.Horner, W.Klink und H.Hoffmann, Chem.Ber. 96, 5133 (1963)

¹¹ Dissertat. V.G.Toscano, Univers. Mainz 1961



$$(+)\text{V} \quad [\alpha]_{\text{D}} = + 48,8^{\circ} \text{ Methanol,}$$

$$(-)\text{VI} \quad [\alpha]_{\text{D}} = -25,8^{\circ} \text{ Methanol,}$$

$$[\alpha]_{546} = + 61,5^{\circ} \quad c=0,806$$

$$[\alpha]_{546} = -29,2^{\circ} \quad c=0,755$$

Für die optische Reinheit des Phosphinsäureanilids (-)VI spricht der scharfe Schmelzpunkt von 164° .

Der Versuch der sterischen Zuordnung des optisch aktiven Phosphinsäureanilids (-)VI mit Hilfe der Quasiracemat-Methode von Fredga¹² führte sowohl mit (+)V wie mit (-)V zu keinem Ergebnis. Man erhielt in beiden Fällen Schmelzpunktsdiagramme mit einfachen Eutektika bei ca. 52 % (-)V bzw. 57 % (+)V. Dagegen ergibt der Vergleich der Rotationsdispersionskurven¹³ von (+)V und (-)VI, daß beide Komponenten der gleichen sterischen Reihe angehören. (Abb.1)

Die Erhaltung der Konfiguration bei der Umwandlung des Phosphinoxids (+)V in das Phosphinsäureanilid (-)VI beweist, daß die Benzylgruppe stellungsgleich durch die Anilino-Gruppe ersetzt wird. Die als Zwischenprodukte entstehenden β -Hydroxy-PO-Verbindungen¹⁴ zerfallen also im Sinne einer cis-Eliminierung in Olefin und ein PO-Säurederivat.

¹² A. Fredga, Tetrahedron 8, 126 (1960)

¹³ Herrn Dr. W. Schlenk, BASF, Ludwigshafen, danken wir für die Aufnahme der Rotationsdispersionskurven.

¹⁴ L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Klahre, Chem. Ber. 92, 2499 (1959)

Rotationsdispersionskurven von (+)V und (-)VI (Drehwerte
auf $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ bezogen)

