

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XLV¹

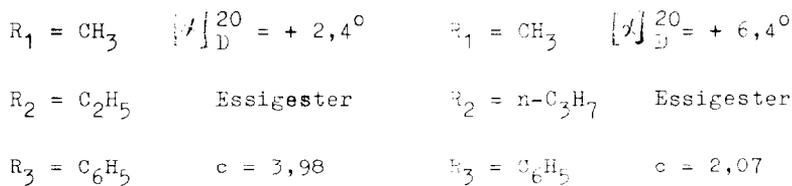
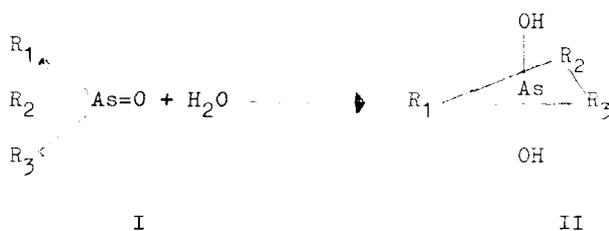
RACEMISIERUNGSSTUDIEN AN OPTISCH AKTIVEN TERTIÄREN PHOSPHINOXYDEN

L. Horner und H. Winkler

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 9 September 1964)

OPTISCH aktive tertiäre Arsinoxyde I racemisieren spontan in Gegenwart von Spuren Wasser². Verantwortlich hierfür ist die starke Hydratisierungstendenz der As=O-Bindung, die zu symmetrisch gebauten Arsinoxyhydraten II führt.

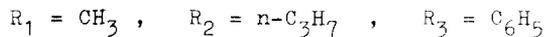
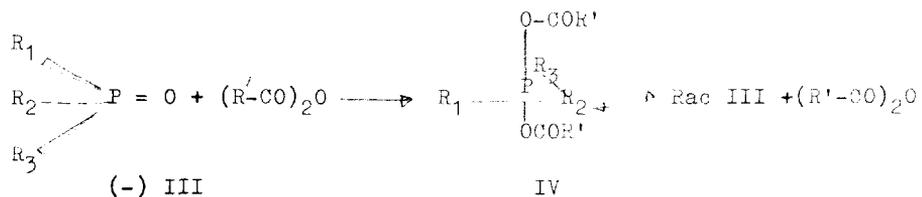


¹ XLIV.Mitteil. Tetrahedron Letters, z.Z.im Druck

² L.Horner und H.Fuchs, unveröffentlicht.
 Vergl.Dissert.H.Fuchs Univ.Mainz 1962

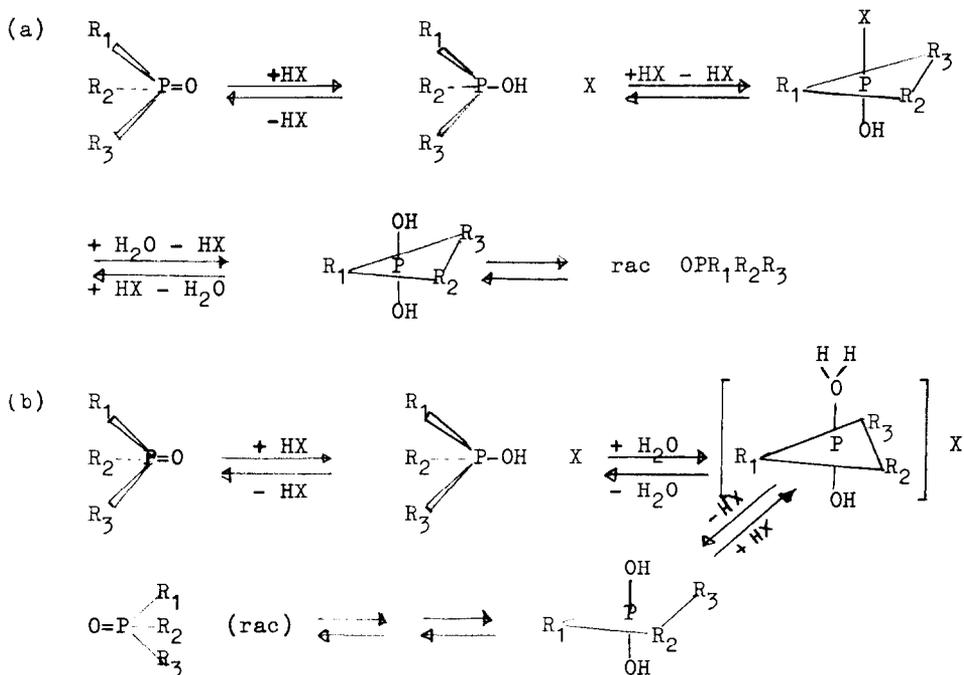
Optisch aktive Sulfoxyde racemisieren in Dioxan in Gegenwart von Chl^w wasserstoffsäure aus den gleichen Gründen, wie K.Mislow und Mitarb.³ kürzlich gefunden haben.

Im Gegensatz zu diesen beiden Systemen sind optisch aktive, tertiäre Phosphinoxyde, z.B. (-) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinoxyd (-) III, gegenüber Wasser, 2 n Natronlauge, 50 % Essigsäure oder Eisessig auch in der Siedehitze völlig stabil. Überraschenderweise racemisiert (-) III sehr schnell in heißer konz. Salzsäure, etwas langsamer in heißer 48 % iger Bromwasserstoffsäure und noch langsamer in heißer 50 % iger Perchlorsäure. Noch schneller verläuft die Racemisierung in Acetanhydrid, langsamer in schmelzendem Benzoesäureanhydrid bei 150⁰ und wieder deutlich rascher als in letzterem in 4,4'-Dinitrobenzoesäureanhydrid. Die Racemisierung wird verständlich, wenn man die Bildung eines symmetrisch gebauten Diacyloxy-phosphorans IV annimmt, welches durch Anlagerung des Säureanhydrids an die P=O-Gruppe kurzfristig entsteht.



³ K.Mislow, T.Simmons, J.T.Melillo und A.L.Ternay, Jr. J.Amer.chem.Soc. 86, 1 (1964)

Schwieriger ist der Racemisierungsverlauf von (-) III durch konz. Chlor -, Brom - und Überchlorsäure zu formulieren. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß in der schon genannten Reihenfolge die Racemisierungsfähigkeit deutlich abnimmt, wie die Beispiele 5 - 9 der Tabelle zeigen. Wir stellen zwei Reaktionsmechanismen zur Diskussion, die kinetisch noch abgesichert werden sollen:



Der Reaktionsmechanismus (a) bringt die stärkere Nukleophilie des Chlorions gegenüber dem Brom - und Überchlorsäureanion zum Ausdruck. Es ist jedoch damit zu rechnen, daß auch in konz. Salzsäure der Reaktionsverlauf nach (b) Bedeutung hat. Ein qualitatives Bild über die Racemisierungsfähigkeit der verschiedenen Reaktionsmedien vermittelt die nachstehende Tabelle.

Racemisierung von (-) Methyl-(n)-propyl-phenylphosphinoxid ($[\alpha]_D^{20} = -18,0^\circ$, Methanol, $\lambda = 546 \text{ m}\mu$) in verschiedenen Reaktionsmedien.

Nr.	Reagenz	Temp. °Cel	Rückfluß	Zeit Stdh.	Enddrehung o	Racemisierung %
1	Wasser			8	(-) 18,1	0
2	2 n NaOH(H ₂ O)		"	6	- 17,5	0
3	50 % Essigsäure		"	1	- 18,5	0
4	Eisessig		"	1	- 17,8	0
5	Konz. HCl		"	1	- 4,7	74
6	"		"	2	0	100
7	48 % HBr		100	1,5	- 8,7	57
8	50 % HClO ₄		"	1	- 16,2	10
9	"		"	4	- 7,0*	57
10	Acetanhydrid**)		140	2	0	100
11	Benzoesäure- anhydrid		100	2	- 18,5	0
12	"		150	5	0	100
13	"		110 (Toluol)	6	17,5	0
14	p-Nitrobenzoe- säureanhydrid		"	6	0	100

*) Die Ausgangsdrehung betrug (-) 16,2°

**) Methyl-phenyl-benzyl-phosphinoxid $[\alpha]_D^{20} = + 34,8^\circ$ racemisiert in Acetanhydrid bei 100° innerhalb 1 Stde. völlig