

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN IXL<sup>1</sup>

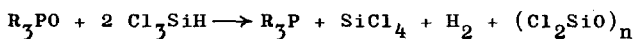
ZUM STERISCHEN VERLAUF DER DESOXYGENIERUNG VON TERTIÄREN PHOSPHINOXYDEN ZU TERTIÄREN PHOSPHINEN MIT TRICHLORSILAN

L.Horner und W.D.Balzer

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 5 March 1965)

H.FRITSCHKE, U.Hasserodt und F.Korte<sup>2</sup> machten vor kurzem die bemerkenswerte Beobachtung, daß tertiäre Phosphinoxyde mit Trichlorsilan und anderen Si-H-haltigen Verbindungen zu tertiären Phosphinen reduziert werden können:



R = Alkyl- oder Arylrest

Bei Anwesenheit tertiärer Amine gelingt die Reduktion mit einem Mol Trichlorsilan. Die Ausbeuten an tertiären Phosphinen liegen bei den bisher untersuchten Beispielen zwischen 60 und 90 %. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch unbekannt.

Um diese Lücke in unserem Wissen schließen zu helfen, haben wir den Desoxygenierungsverlauf an optisch aktiven Phosphinoxyden, z.B. (-)Methyl-phenyl-benzyl-phosphinoxyd (A) und (-)Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinoxyd (B) studiert. Wir haben gefunden, daß die Desoxygenierung mit Trichlorsilan allein, aber auch bei Mitwirkung von Pyridin bzw. Diäthylanilin unter Erhaltung verläuft. Bei Anwesenheit von Triäthylamin wird aber Konfigurationsumkehr beobachtet. Das aus dem Phosphinoxyd (A) entstehende Methyl-phenyl-benzyl-

<sup>1</sup> XLVIII. Mitteil. L.Horner, H.Winkler und E.Meyer  
Tetrahedron Letters, z.Z. im Druck

<sup>2</sup> Chem.Ber. 97, 1988 (1964); 98, 171 (1965)

phosphin wird entweder als Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid (C) oder als Methyl-phenyl-benzyl-phosphinoxid (D) identifiziert. Sowohl Alkylierung als auch Oxydation verlaufen unter Erhaltung der Konfiguration<sup>3</sup>. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß die zugesetzten tertiären Amine nicht nur die gebildete Salzsäure binden, sondern aktiv in den Reduktionsvorgang eingreifen können. Es ist unwahrscheinlich, daß tertiäre Amine, z.B. Triäthylamin, mit Phosphinoxiden direkt reagieren. Es ist dagegen bekannt, daß Siliziumhalogenide mit tertiären Aminen zu Additionsverbindungen 1:1 (z.B. Trimethylamin/Trichlorsilan<sup>4</sup>) oder 1:2 (z.B. Trichlorsilan/Pyridin<sup>5</sup>) zusammentreten. Mit Triäthylamin, welches wohl in Analogie zu Trimethylamin mit Trichlorsilan eine 1:1-Additionsverbindung<sup>4</sup> bildet, kommt es zur Konfigurationsumkehr, in Gegenwart von Pyridin bzw. Diäthylanilin bleibt die Konfiguration am Phosphor erhalten. Diäthylanilin bildet anscheinend wie Chinolin<sup>5</sup> mit Trichlorsilan keine stabile Additionsverbindung.

<sup>3</sup> Vergleiche hierzu den Beitrag von L.Horner: "Darstellung und Eigenschaften optisch aktiver, tertiärer Phosphine" in: Organophosphorus compounds, International Symposium, Heidelberg 1964, Butterworth, London 1964

<sup>4</sup> A.B.Burg, J.Amer.chem.Soc. 76, 2674 (1954)

<sup>5</sup> U.Wannagat, R.Schwarz, A.Voss und K.Knauff, Z.anorg.allg.Chem. 277, 73 (1954)

Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, physikalische Daten der Ausgangs- und Endprodukte sowie Konfigurationszuordnung der tertiären Phosphine. Lösungsmittel: Benzol; Aufarbeitung analog<sup>2</sup>

Phosphin- oxyd (mMol)	Phosphin- [α] <sub>D</sub>	Opt.Rein- heit %	Reak- tions- zeit (Stdn)	mMol HSiCl <sub>3</sub>	Mol % Amin bez.auf HSiCl <sub>3</sub>	Tert. Phosphin identif. als	Ausb. % d.Th.	Schmp. °C	[α] <sub>D</sub>	Umkehrung oder Erhaltung (%)
A(4)	-48.5	100	2	50	-	C	69	178-190	+27.9	Erh. (76)
A(4.3)	-47.1	98	2	50	-	C	49	180-185	+29.5	" (82)
A(2.2)	-40.2	83	1	50	-	C	60	175-182	+26.6	" (87)
A(2.2)	-14.9	31	1.5	30	-	D	60	140-143	-11.5	" (77)
B(2.2)	-14.2	90	1	60	-	C	54	179-182	-11.1	" (33)
A(4.3)	-47.1	98	2	50	44*	C	69	180-190	-33.5	Umk. (93)
A(2.2)	-14.9	31	1.5	30	63*	D	60	137-140	+10.5	" (70)
B(2.2)	-14.2	90	2	60	48*	C	50	194-196	+27.8	" (84)
B(2.2)	-14.2	90	1	60	180*	C	47	194-200	+29.3	" (89)
A(4)	-25.5	52	2	24	200**	C	37	178-180	+10.6	Erh. (55)
A(2.2)	-30.8	63	2	24	100**	C	47	178-180	+14	" (60)
A(2.2)	+35.4	73	2	24	100***	C	59	178-185	-22.4	" (83)

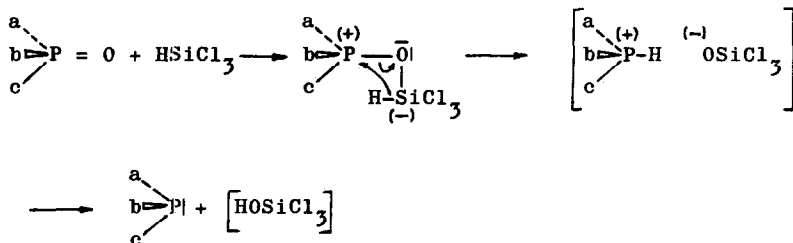
\* Triäthylamin

\*\* Pyridin

\*\*\* Diäthylamin

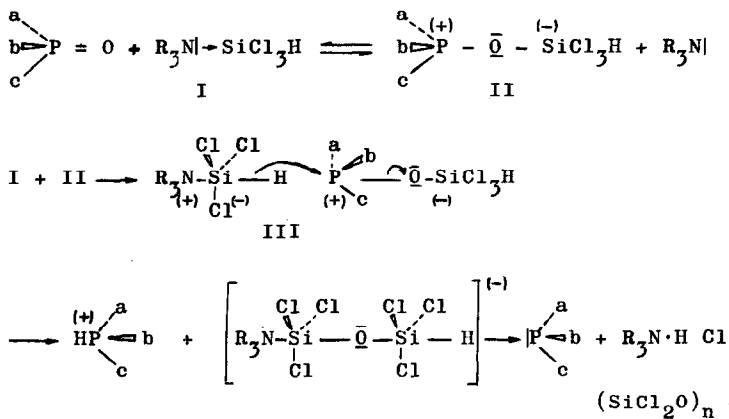
Auf Grund unserer bisherigen Ergebnisse, die noch durch kinetische Versuche zu ergänzen sind, stellen wir folgende Reaktionsverläufe zur Diskussion:

Desoxygenierung ohne Amin (Konfigurationserhaltung)



(HOSiCl<sub>3</sub> zersetzt sich in Polysiloxan, Wasserstoff und Siliziumtetrachlorid.) Es ist nicht ausgeschlossen, daß Chlorionen die Umsetzung begünstigen.

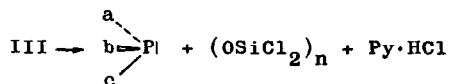
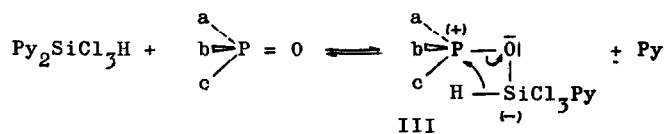
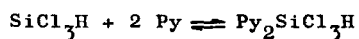
Desoxygenierung unter Mitwirkung von Triäthylamin (Konfigurationsumkehr)



Das Aminaddukt I vermag offenbar wesentlich leichter als das freie Trichlorsilan Wasserstoff als Hydridion in einer  $S_N2$ -Reaktion auf das Phosphoxydaddukt II zu übertragen.

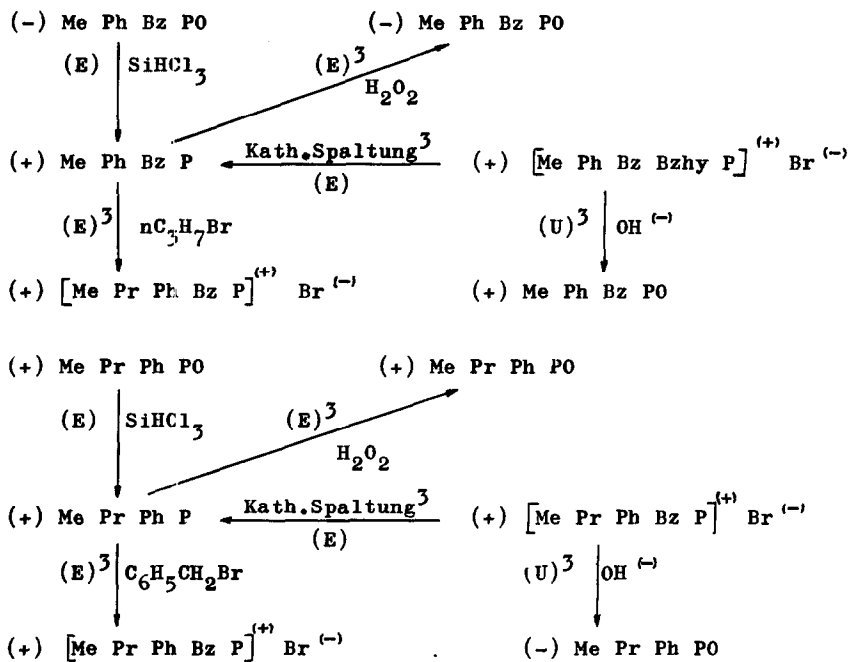
Im Gegensatz zum Triäthylamin fängt Diäthylanilin lediglich die gebildete Salzsäure ab und greift nicht in den sterischen Ablauf ein.

Die Konfigurationserhaltung der Desoxygenierung in Gegenwart von Pyridin kann durch nachstehendes Reaktionsschema beschrieben werden:



## Konfigurationszusammenhänge

Das Kriterium für Erhaltung bzw. Umkehr der Konfiguration liefern die in ihrer Stereochemie schon bekannten Umsetzungen des folgenden Reaktionsschemas:



Me = Methyl, Pr = n-Propyl, Ph = Phenyl, Bz = Benzyl, Bzhy = Benzhydryl, (E) = Konfigurationserhaltung, (U) = Konfigurationsumkehr.