

Phosphororganische Verbindungen 53¹

Konfigurationsstabilität von optisch aktivem,
-metalliertem Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin

L.Horner und W.D.Balzer

Aus dem Institut für organische Chemie der Univer-
sität Mainz

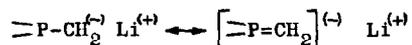
D.J.Peterson

The Procter & Gamble Company

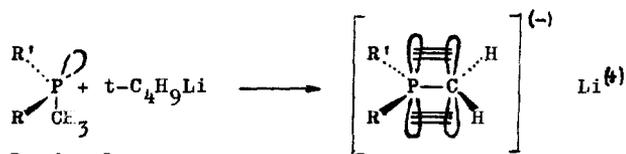
Miami Valley Laboratories, Cincinnati, Ohio

(Received 13 April 1966)

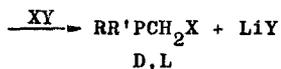
NACH Peterson und Hays² werden Dimethyl-phenyl-phosphin und Methyl-di-n-hexylphosphin durch t-Butyl-lithium in Pentan hauptsächlich an der Methylgruppe metalliert. Für diese Reaktion wurden elektronische Wechselwirkungen der folgenden Art zwischen dem Carbanion ($2 p\pi$) und nachbarständigem Phosphor ($3d$) verantwortlich gemacht^{2,3}.



Zur Prüfung dieser Vorstellung wurden optisch aktive, tertiäre Phosphine⁴ metalliert. Bei einer reinen $3p-2p\pi$ -Bindung im Phosphin-methyl-lithium sollte Racemisierung eintreten, da eine maximale Überlappung der Orbitale des Phosphoratoms und Carbanions die Einordnung aller am P-Atom und Carbanion stehenden Liganden in eine gemeinsame Ebene fordert:

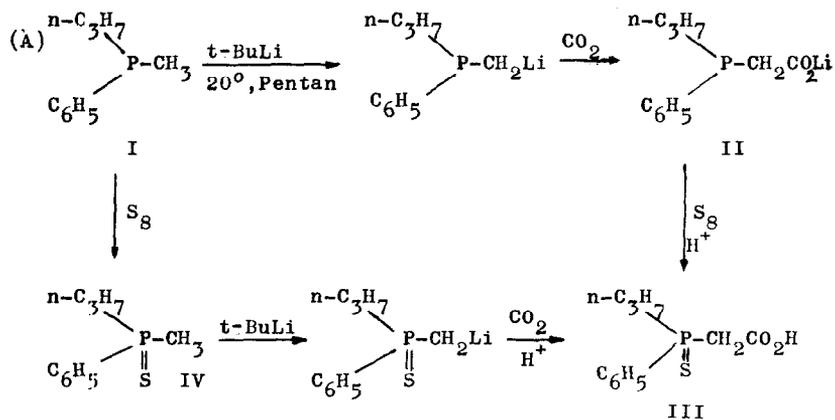


D oder L



Bei einer 3d-2p π -Wechselwirkung könnte dagegen die Konfiguration am P-Atom erhalten bleiben. Zur Entscheidung dieser Frage wurde optisch aktives Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin I mit t-Butyl-lithium an der Methylgruppe metalliert, anschliessend zur Carbonsäure II carboxyliert und diese mit Schwefel in das Phosphinsulfid III überführt. (Weg A)

Das gleiche Phosphinsulfid III wurde auf dem Weg B durch Vertauschung der Reihenfolge der Reaktionsschritte dargestellt: I wurde mit Schwefel in das Phosphinsulfid IV überführt (Konfigurationserhaltung⁵); Metallierung von IV und anschliessende Carboxylierung lieferte III.



Bei bekannter optischer Reinheit von I und IV kann man aus den Drehwerten der auf Weg A und Weg B erhaltenen Carbonsäuren III ersehen, ob und in welchem Umfange die Konfiguration am Phosphor erhalten geblieben ist. Die Ergebnisse von vier Versuchen (siehe Tabelle) zeigen, daß die Konfiguration des auf Weg A gewonnenen n-Propyl-phenyl-carboxy-methyl-phosphinsulfids III erhalten bleibt. Unter der Annahme, daß die C-Li-Bindung heteropolar ist, darf aus diesem Ergebnis der Schluß gezogen werden, daß im metallierten I zwischen dem Phosphoratom und dem benachbarten Carbanion wegen der Planaritätsforderung keine reine $3p-2p\pi$ -Beziehung besteht. Die im $\text{>P-CH}_2^{(-)}$ vermutete Mesomerie² kann mit Vorsicht auf eine $3d-2p\pi$ Wechselwirkung zurückgeführt werden oder auf einen Hybridisierungszustand, der zwischen $3p-2p\pi$ und $3d-2p\pi$ liegt.

Vergleich von auf Weg A und Weg B erhaltenem n-Propyl-phenyl-carboxymethyl-phosphinsulfid III

	Drehwerte und optische Reinheiten von Phosphin I		Phosphinsulfid IV		Ausb. an III rumpf %	Unreines Ausgangsmaterial als IV wiederzuges.	Gefundene Drehwerte und opt. Reinheit von III	Reinheitswert III	Gefundene Abweichung	Methodische Fehlergrenze
	$[\alpha]_{578}^{20^{\circ}}$ [Reinheit %]	$[\alpha]_{546}^{20^{\circ}}$ [Reinheit %]	$[\alpha]_{578}^{20^{\circ}}$ [Reinheit %]	$[\alpha]_{546}^{20^{\circ}}$ [Reinheit %]						
A	$-15,3 \pm 0,06^+$ ($\pm 0,4\%$)	100	$-19,7 \pm 0,24^+$ ($\pm 1,2\%$)	100	42,5	44	$+7,85 \pm 0,12^+$ ($\pm 1,5\%$)	100	-	-
A	$-17,3 \pm 0,06^{++}$ ($\pm 0,4\%$)		$-22,5 \pm 0,25^{++}$ ($\pm 1,1\%$)				$+9,02 \pm 0,12^{++}$ ($\pm 1,4\%$)			
A	$+10,1 \pm 0,15^+$ ($\pm 1,5\%$)	66			93	43	$-5,34 \pm 0,06^+$ ($\pm 1,1\%$)	68	$+3,1$	$\pm 4,5$
	$+11,4 \pm 0,15^{++}$ ($\pm 1,3\%$)	65,9					$-6,17 \pm 0,06^{++}$ ($\pm 1,1\%$)	68,4	$+3,9$	$\pm 4,2$
B			$-12,8 \pm 0,36^+$ ($\pm 2,8\%$)	65	17,5	52,5	$+5,05 \pm 0,07^+$ ($\pm 1,4\%$)	64,3	$+5,1^+$	$\pm 6,1$
			$-14,6 \pm 0,36^{++}$ ($\pm 2,5\%$)	64,9			$+5,77 \pm 0,07^{++}$ ($\pm 1,2\%$)	64	$+5,85^{++}$	$\pm 5,5$
B			$+16,85 \pm 0,22^+$ ($\pm 1,3\%$)	85,5	24	37	$-6,48 \pm 0,14^+$ ($\pm 2,2\%$)	82,6	$-6,72^+$	$\pm 5,4$
			$+19,3 \pm 0,21^{++}$ ($\pm 1,1\%$)	85,7			$-7,45 \pm 0,14^{++}$ ($\pm 1,9\%$)	82,6	$-7,73^{++}$	$\pm 4,8$

* Diese Werte werden willkürlich gleich 100 % gesetzt.

Literaturhinweise

- ¹ 52. Mitteil. L.Horner und H.Moser, Chem.Ber. z.Z. im Druck
- ² D.J.Peterson und H.R.Hays, J.org.Chemistry 30, 1939 (1965)
- ³ D.J.Peterson, ibid., 31, 950 (1966)
- ⁴ L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann und P.Beck, Tetrahedron Letters Nr.5, pp. 161-166 (1961)
- ⁵ L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters Nr.3, pp. 175-179 (1964)