

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 54¹

OPTISCH AKTIVE 1,2-ÄTHYLEN-BIS-PHOSPHONIUMSALZE UND 1,2-ÄTHYLEN-BIS-PHOSPHINE

L.Horner und J.P.Bercz

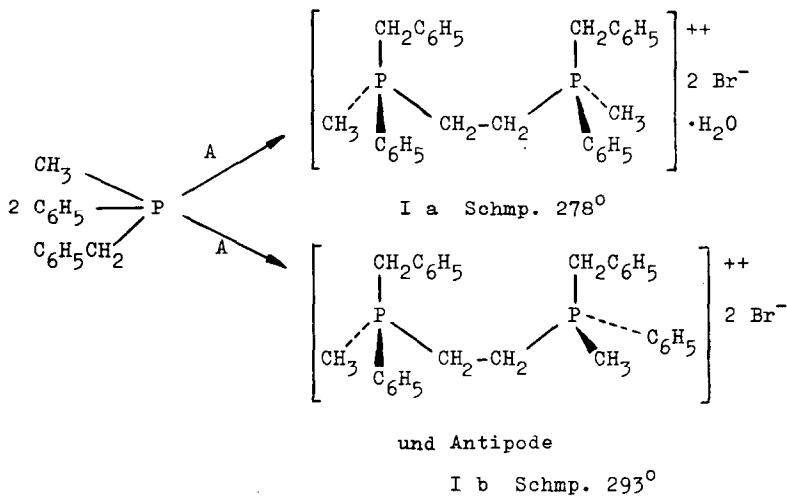
unter Mitarbeit von C.V.Bercz

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received 5 September 1966)

1961 haben wir die Darstellung von 1,2-Äthylen-bis-methyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (I) und von 1,2-Äthylen-bis-methyl-phenyl-phosphin (II) beschrieben².

Bei der Quartärisierung von Methyl-phenyl-benzyl-phosphin mit 1,2-Dibromäthan (A) entsteht ein Gemisch der meso-(I a) und der racemischen Verbindung (I b).



Die Perchlorate von I a und I b können durch die unterschiedliche Löslichkeit in Methanol leicht getrennt werden. Im NMR-Spektrum unterscheiden sich I a und I b dagegen nicht. Die Spaltung in die Antipoden gelingt über die D(-) Dibenzoylhydrogentartrate.

(++) I b 2 D(-) Tart : Schmp. 133°; $[\alpha]_D = -40,85^\circ$; $[M]_D = -478^\circ$

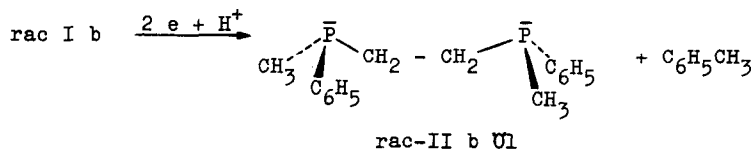
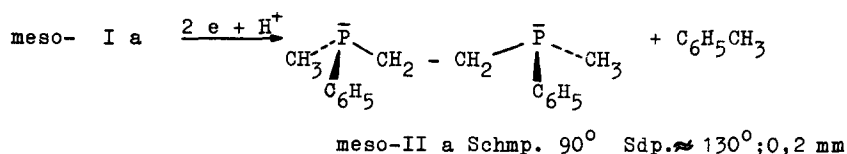
(--) I b 2 D(-) Tart : Schmp. 139°; $[\alpha]_D = -114,3^\circ$; $[M]_D = -1392^\circ$

jeweils in Methanol

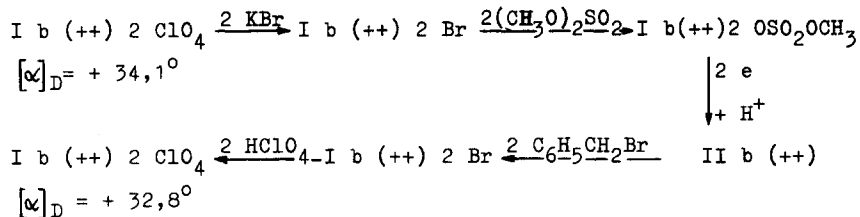
(++) I b 2 OSO₂OCH₃ : Schmp. 139°; $[\alpha]_D = +64,05^\circ$; $[M]_D = +435^\circ$

(--) I b 2 OSO₂OCH₃ : Schmp. 175°; $[\alpha]_{578} = -65,4^\circ$; $[M]_{578} = -444^\circ$

Die Benzylreste werden an der Quecksilberkathode aus I a und I b unter Erhaltung der Konfiguration entfernt.

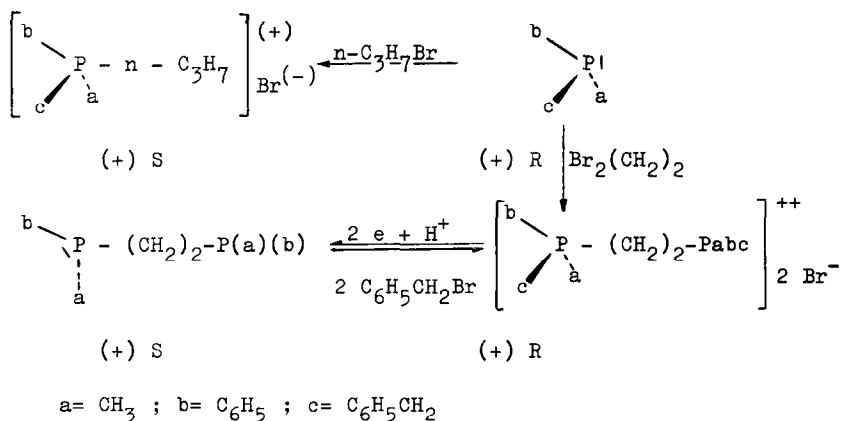


rac-II b und (++)-II b konnten bisher nur in öligem Zustand erhalten werden. Die Ausbeuten bei der Elektrolyse liegen um 60 %. Die Rückquartärisierung von (++) II b mit Benzylbromid liefert (++) I b mit annähernd gleichem spez. Drehwert. Dies bedeutet, daß bei keinem der im folgenden Reaktionsschema formulierten Schritte eine wesentliche Racemisierung eingetreten ist.



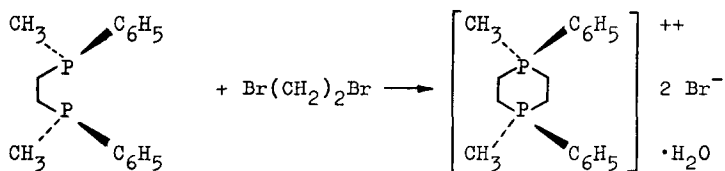
Bei der Destillation lagern sich racemisches und optisch aktives (++) II b (Sdp. 134-136°, 0,3 mm) in die Mesoverbindung II a um. In Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen³ tritt also in der Hitze an einem Asymmetriezentrum Inversion ein.

Die absolute Konfiguration der tertiären Äthylen-bis-phosphine läßt sich leicht erschließen, wenn man sich auf die Festlegung der absoluten Konfiguration von (+) Methyl-n-propyl-phenyl-benzylphosphoniumbromid bezieht⁴ und Konfigurationserhaltung bei der Quartärisierung und kathodischen Spaltung annimmt.



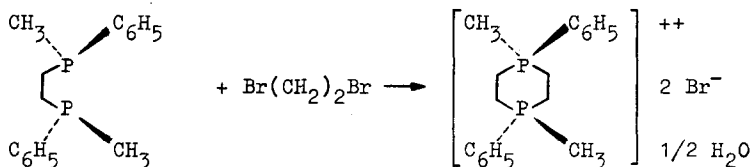
Der konfigurativen Zuordnung liegen folgende Prioritäten zugrunde: $C_6H_5 > CH_2-CH_2-P > CH_2C_6H_5$.

Ausgehend von den meso- und racemischen 1,2-Äthylen-bis-phosphinen (II a bzw. II b) erhält man mit 1,2-Dibromäthan und Methylendibromid Derivate des 1,4-Diphosphacyclohexans und 1,3-Diphosphacyclopentans.



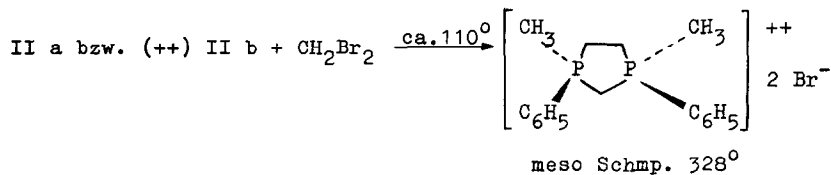
II a meso

cis Schmp. 332°



II b rac

trans rac. Schmp. 350°



Bei der Quärtärisierung mit Methylendibromid bei 110° tritt bei II b an einem Asymmetriezentrum Umkehrung ein.

Die 1,2-Äthylen-bisphosphine sind wertvolle Chelatbildner. Mit ihrer Hilfe konnte erstmalig eine neue geometrische Isomerie bei trans-oktaedrischen Metallkomplexen beobachtet werden⁵.

Literaturhinweise:

- ¹ 53. Mitt. L.Horner, W.D.Balzer und D.J.Peterson, Tetrahedron Letters Nr. 28, p.3315 (1966)
- ² L.Horner und A.Mentrup, Liebigs Ann.Chem. 646, 65 (1961)
- ³ L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters Nr. 9, p.461 (1964)
- ⁴ A.F.Peerdeman, J.P.C.Holst, L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters Nr. 13, p.811 (1965)
- ⁵ J.P.Bercz und L.Horner, z.Z. im Druck