

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 60<sup>1)</sup>

ÜBER DEN STERISCHEN VERLAUF DER QUARTÄRISIERUNG TERTIÄRER PHOSPHINE NACH DER  
KOMPLEXSALZ-METHODE

L. Horner, R. Luckenbach<sup>2)</sup> und W.-D. Balzer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 27 March 1968; received in UK for publication 9 April 1968)

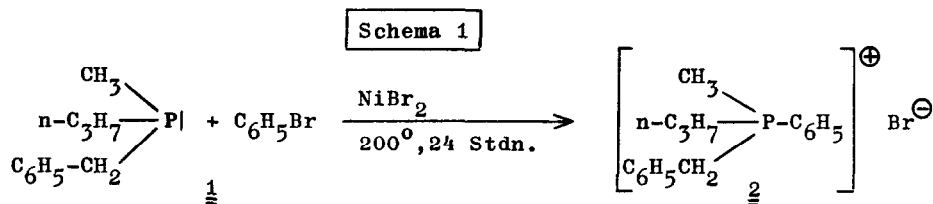
In unserem Arbeitskreis sind drei Methoden zur Arylierung tertiärer Phosphine aufgefunden worden:

1. die Diazoniumsalz-Methode<sup>3)</sup>
2. die Kobaltsalz-Methode<sup>4,5)</sup>
3. die Komplexsalz-Methode<sup>6)</sup>

Der stereochemische Verlauf dieser Umsetzungen war noch unbekannt. Da bei den beiden erstgenannten Reaktionen Komplikationen zu erwarten waren (z.B. Ligandenaustausch<sup>5)</sup>), haben wir (-)-Methyl-n-propyl-benzyl-phosphin 1 mit Brombenzol unter Mitwirkung von Nickelbromid bei 200<sup>0</sup> umgesetzt. Trotz dieser hohen Temperatur, bei der tertiäre Phosphine in Abwesenheit des Nickelsalzes rasch racemisieren<sup>7)</sup>, erhielten wir das in seiner absoluten Konfiguration<sup>8)</sup> bekannte Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid 2 in einer Ausbeute von 65-70 % (vgl. Schema 1). Offenbar nimmt die Konfigurationsstabilität von 1 durch Komplexbildung stark zu.

Mit Hilfe des im Schema 2 dargestellten Kreisprozesses wurde gefunden, daß die Arylierung nach der Komplexsalz-Methode unter hoher Erhaltung der Konfiguration verläuft. Aus (-)-Methyl-n-propyl-benzyl-phosphin (-)-1 erhält man über drei stereospezifisch verlaufende Reaktionsstufen das Phosphinoxyd (+)-S-5a. Aus (-)-1 entsteht durch Quartärisierung mit Brombenzol nach der Komplexsalz-Methode das (+)-S-Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid 2a. Das (+)-S-Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid 2b wird durch Phosphinoxydspaltung und anschließende katalytische Hydrierung des Phenylrestes in (+)-S-5b überführt.

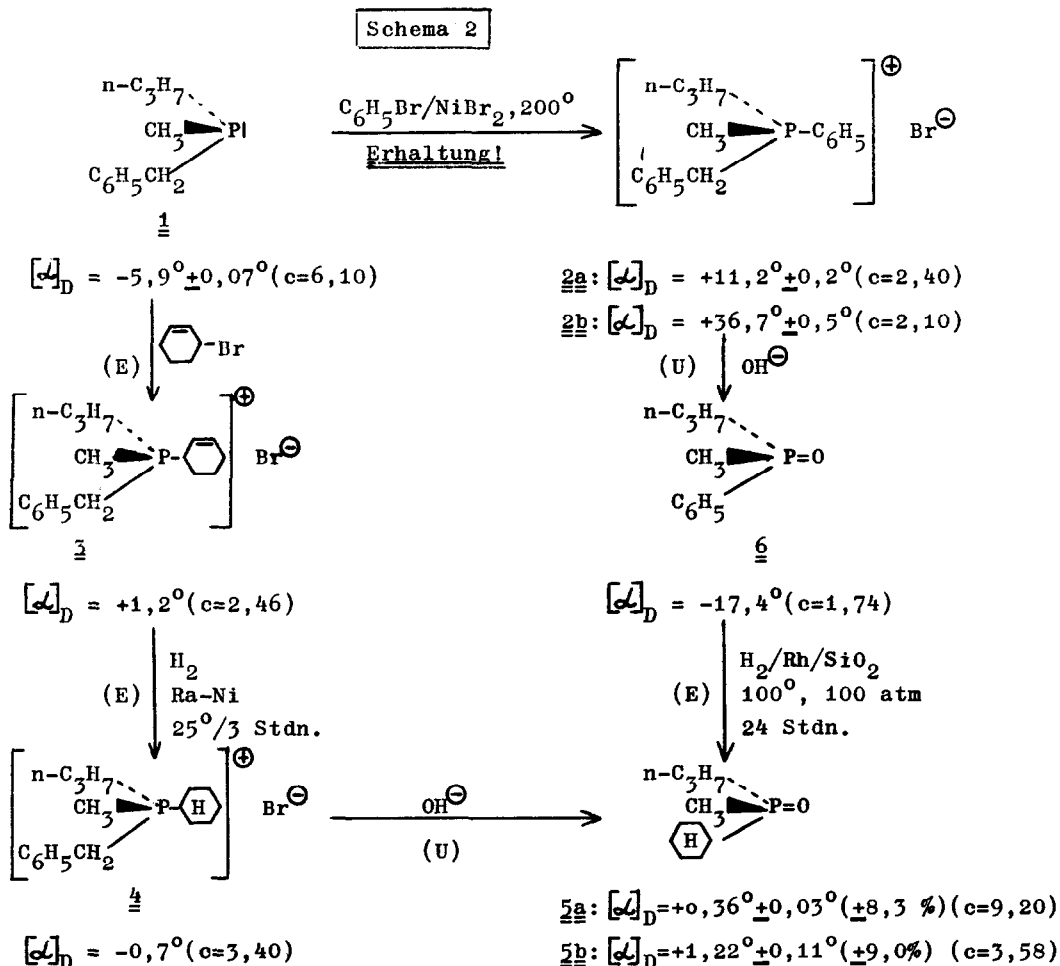
Zwei der im Schema 2 beschriebenen Reaktionsschritte verlaufen unter Konfigu-



a)  $[\alpha]_D = +7,3^\circ \pm 0,1^\circ (\pm 1,4 \%) (c=5,60)$      $[\alpha]_D = -13,7^\circ \pm 0,3^\circ (\pm 2,2 \%) (c=2,38)$

b)  $[\alpha]_D = -5,9^\circ \pm 0,07^\circ (\pm 1,2 \%) (c=6,10)$      $[\alpha]_D = +11,2^\circ \pm 0,2^\circ (\pm 1,8 \%) (c=2,40)$

Für optisch reines 2 ist  $[\alpha]_D = 36,7^\circ$



(E) = Erhaltung, (U) = Umkehrung der Konfiguration.

Alle Drehwerte wurden bei 22°C in Methanol bestimmt.

Die angegebenen Fehler sind Ablesefehler.

rationsumkehrung, die restlichen unter Erhaltung. Daraus ergibt sich, daß die Quartärisierung von  $(-)-\underline{1}$  zu  $(+)-\underline{2a}$  nach der Komplexsalz-Methode unter Erhaltung der Konfiguration verlaufen muß.

Der Vergleich der Drehwerte von  $\underline{2a}$  und  $\underline{2b}$  gibt Aufschluß über den Umfang der Konfigurationserhaltung dieser Arylierung, wenn man die optische Reinheit des Phosphins  $\underline{1}$  kennt. 100-proz. optische Reinheit von  $\underline{2b}$  und 100-proz. Stereospezifität der Reaktionsschritte von  $\underline{2b}$  nach  $\underline{5b}$  und von  $\underline{1}$  nach  $\underline{5a}$  vorausgesetzt, ist die optische Reinheit von  $\underline{1}$   $(0,36:1,22) \cdot 100 = 29,5 \%$ . Demnach kann auch die optische Reinheit des aus  $\underline{1}$  erhaltenen Salzes  $\underline{2a}$  höchstens 29,5% betragen. Der Vergleich des berechneten Wertes für  $[\alpha]_D$  von  $0,295 \cdot (+)36,7 = (+)10,9^\circ$  für  $\underline{2a}$  mit dem experimentell gefundenen Wert  $(+)11,2^\circ$  zeigt, daß die Quartärisierung nach der Komplexsalz-Methode in dem beschriebenen Beispiel unter hoher, allem Anschein nach 100-proz. Erhaltung der Konfiguration verläuft.

#### Literaturhinweise:

- 1) 59. Mitteil. L.Horner, P.Beck und R.Luckenbach, Chem.Ber. z.Zt. im Druck
- 2) Auszug aus der geplanten Dissertation
- 3) L.Horner und H.Hoffmann, Chem.Ber. 91, 45 (1958)
- 4) L.Horner und H.Hoffmann, Chem.Ber. 91, 50 (1958)
- 5) L.Horner und H.Moser, Chem.Ber. 99, 2789 (1966)
- 6) L.Horner, G.Mummenthey, H.Moser und P.Beck, Chem.Ber. 99, 2782 (1966)
- 7) L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters, No. 9, pp. 461 (1964)
- 8) A.F.Peerdeeman, J.P.C.Holst, L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters, No. 13, pp. 811 (1965)
- 9) L.Horner, H.Fuchs, H.Winkler und A.Rapp, Tetrahedron Letters, No. 15, pp. 965 (1963)