

Experimentelle Prüfung von approximativen Chiralitätsfunktionen am Beispiel der optischen Aktivität von Phosphanen und Phosphinoxiden im Transparenzgebiet

Wolf Jürgen Richter

MPI für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Pl. 1, 4330 Mülheim/R., Bundesrepublik Deutschland

Experimental Tests of Approximative Chirality Functions Using the Optical Activity of Phosphanes and Phosphinoxides in the Region of Transparency as an Example

Seven optically active phosphanes and sixteen phosphin-oxides are used to test approximative chirality functions experimentally. Based on C_{3v} -symmetry of the molecular skeleton two-ligand-functions yield a good approximation for the experimental data. Ligand-specific parameters can only be gained from a few compounds.

Die molaren Drehungen von 7 Horner-Phosphanen und 16 Phosphinoxiden werden als experimentelle Basis für einen Test approximativer Chiralitätsfunktionen verwendet. Unter Zugrundelegung der Gerüstsymmetrie C_{3v} für diese Verbindungsklasse stellen Zweiligandenfunktionen eine gute Näherung dar; eine Approximation unter Verwendung ligandenspezifischer Zahlen führt nur bei einigen Beispielen zum Erfolg.

Key words. Optical activity – Chirality functions – Phosphanes and phosphinoxides.

1. Einleitung

Aus der Theorie der Chiralitätsfunktionen von Ruch und Schönhofer [1, 2] resultieren u.a. approximative Chiralitätsfunktionen, mit deren Hilfe sich Chiralitätsbeobachtungen an beliebigen Molekülklassen beschreiben lassen. Das für Moleküle verwendete Modell hat Ruch detailliert in [3] beschrieben; für einen Test ist die Annahme erforderlich, dass die untersuchten Derivate Standard-

derivate sind. Zur Frage der Standardderivate und -klassen sei auf [3] verwiesen. Die dem Test zugrunde liegenden Näherungsansätze entnehmen wir [1]; Symmetriefragen werden an idealisiert gedachten Molekülgerüsten sowie deren Liganden diskutiert. Die Frage nach der Anwendbarkeit von approximativen Chiralitätsfunktionen auf konkrete Molekülklassen bzw. Chiralitätsbeobachtungen ist nicht aus der algebraischen Theorie der Chiralitätsfunktionen zu beantworten, sondern kann unter Hinzuziehung quantenmechanischer Störungsrechnung gefolgert werden [4, 5] oder wird nach einem speziell entworfenen experimentellen Test entschieden.

Einschränkungen bei einem experimentellen Test ergeben sich erfahrungsgemäss aus der Wahl der zu untersuchenden Molekülklasse sowie aus denjenigen Ligandeneigenschaften, die zu spezifischen Wechselwirkungen der Liganden untereinander Anlass geben können, wie z.B. sterische Hinderung oder intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung [6–12].

Nachdem für einige Gerustsymmetrien entsprechende Untersuchungen vorliegen, bietet sich auch die Substanzklasse der optisch aktiven Phosphane und Phosphinoxide zu einem experimentellen Test an.

Dabei erfolgt die Festlegung der Gerüstsymmetrie für diese Substanzklasse nicht willkürfrei: Rechnen wir nämlich das freie Elektronenpaar des Phosphans bzw. das Sauerstoffatom des Phosphinoxids zum Gerüst, so enthält dieses lediglich drei Gerüstplätze, das Standardderivat hat die Symmetrie C_{3v} . Betrachten wir dagegen Elektronenpaar bzw. Sauerstoffatom als Liganden, so resultiert ein tetraedrisches Gerüst der Symmetrie T_d .

Wir wollen im Folgenden die Phosphane und Phosphinoxide als dreibindig im Sinne des Modells ansprechen; die drei Bindungsrichtungen zeigen, wie beim PH_3 , in die Ecken einer regulären dreiseitigen Pyramide, deren Symmetrieelemente die Symmetrie der Liganden bestimmen. In Analogie zu den Methan-Derivaten (T_d -Derivate) [6] wollen wir solche Phosphan-Derivate C_{3v} -Derivate nennen. Die Festlegung auf C_{3v} -Derivate ermöglicht einen selbstkonsistenten Test von approximativen Chiralitätsfunktionen, der, wie bei den Methan-Derivaten, Additionstheorem genannt werden soll. Beziffern wir das Molekülgerüst folgendermassen, so lauten die beiden Näherungsansätze für Chiralitätsfunktionen [1]:



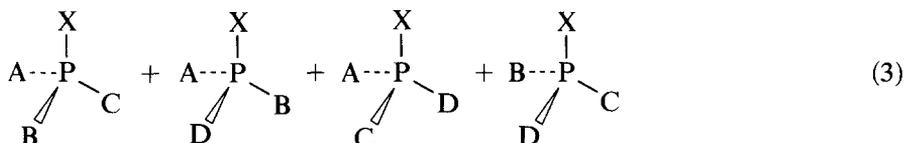
$$\chi^{(3)} = \varepsilon [\mu(l_1) - \mu(l_2)][\mu(l_1) - \mu(l_3)][\mu(l_2) - \mu(l_3)] \quad (1)$$

$$\tilde{\chi}^{(3)} = \varphi(l_1, l_2) - \varphi(l_1, l_3) + \varphi(l_2, l_3). \quad (2)$$

Hierbei sind die $\mu(l_i)$ Parameter, die den Liganden l_i am Gerustplatz i repräsentieren, ε ist ein Zahlenfaktor, der willkürlich mit $\varepsilon = -1$ festgelegt wird. In Ansatz

(2) sind die $\varphi(l_i, l_j)$ Funktionen von jeweils 2 Liganden, wobei gilt: $\varphi(l_i, l_j) = -\varphi(l_j, l_i)$. Beide Ansätze sind im Sinne der Theorie qualitativ vollständig [2, 28].

Durch Verteilung von 4 verschiedenen Liganden auf die 3 Gerüstplätze des Phosphans entsteht ein Gemisch von 4 nichtisomeren Verbindungen definierter absoluter Konfiguration, das kurz Quadrupel genannt werden soll. Unter Verwendung der Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D* für die Liganden erhält man für ein Quadrupel:



$l_i = A$ charakterisiert demnach den Liganden *A* am Gerüstplatz *i*. Man verifiziert leicht, dass die beiden Näherungsansätze (1) und (2) für ein solches Quadrupel jeweils zu einer Nullidentität für den Wert der Chiralitätsfunktion führen, bedingt durch die Art der verwendeten Näherungsfunktionen. Es lassen sich wohl auch Näherungsfunktionen entwickeln, die für ein solches Gemisch nicht den Funktionswert Null unabhängig von der Art der Liganden ergeben. Diese Funktionen sind notwendigerweise komplizierter und experimentelle Tests entsprechend schwieriger [25, 26, 28].

Gerade die Nullidentität unter Verwendung der Ansätze (1) bzw. (2) macht diese für einen ersten experimentellen Test geeignet: Aus der Abweichung des gemessenen Drehwinkels für ein Quadrupel von Verbindungen (3) von der Nullidentität der Chiralitätsfunktionen sollte sich ein Mass für die Güte dieser Näherung ableiten lassen.

Die Bestimmung von ligandenspezifischen Parametern nach Ansatz (1), einer speziellen Version des Ansatzes (2), kann erst im Anschluss daran sinnvoll erfolgen.

2. Problemstellung

Um auf experimenteller Basis eine Aussage über die Kompetenz der Näherungsansätze für Chiralitätsfunktionen von C_{3v} -Derivaten zu erhalten, ist eine möglichst grosse Zahl von optisch aktiven Phosphanen und Phosphinoxiden, die sich in Quadrupel zusammenfassen lassen, zu untersuchen. Hierfür müssen optische Reinheit und absolute Konfiguration bekannt oder bestimmbar sein.

Der zweite Teil des Tests – Ermittlung von ligandenspezifischen Zahlen – ist in Hinblick auf die Bestimmung bzw. Abschätzung von optischer Reinheit und absoluter Konfiguration unbekannter Phosphane und Phosphinoxide relevant, da solche Daten in der Regel nur unter relativ grossem Aufwand, z.B. durch chemische Korrelation oder durch Röntgenstrukturanalyse, zu erhalten sind.

Fluck hat ein System von Ligandenparametern zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von ^{31}P -NMR-Signalen entwickelt, das sich auch auf chirale

Tabelle 1. ^{31}P -NMR chem. Verschiebung der Verbindungen **1** bis **7** (in ppm)

Nr.	Verbindung	δ_{P} (gem.) ^a	δ_{P} (ber.) ^b	$\Delta\delta$
1	t. Butyl-i. propylmethylphosphan	+1.5	+7.0	5.5
2	Phenyl-i. propylmethylphosphan	-20.7	-17.0	3.7
3	Phenyl-t. butylmethylphosphan	-11.2	-2.0	9.2
4	Phenyl-t. butyl-i. propylphosphan	+23.1	+25.0	1.9
5	cycl. Hexyl-i. propylmethylphosphan	-15.6	-11.0	4.6
6	cycl. Hexyl-t. butylmethylphosphan	-3.3	+4.0	7.3
7	cycl. Hexyl-t. butyl-i. propylphosphan	+30.2	+31.0	0.8

^a ca. 30–40% ige Lösung in C_6D_6 , H_3PO_4 als externer Standard, WP-80. ^b Unter Verwendung der Parameter von Fluck [23].

Phosphane anwenden lässt [23]. Die Werte für die Verbindungen **1** bis **7** sind in Tabelle 1 aufgeführt; typische Abweichungen von den Parameterwerten finden wir in Phosphanen mit tert. Butyl- und Methyl-Resten, so in **3** und **6**. Von daher scheint die Suche nach einem Parametersystem zur Beschreibung chiroptischer Daten von Phosphanen lohnend, zumal entsprechende Beziehungen für die Substanzklasse der Allene gefunden wurden [13]: Unter Zugrundelegung von approximativen Chiralitätsfunktionen erhält Runge eine gute Korrelation zwischen Drehwerten und der chemischen Verschiebung des C-Atoms 2 des Allengerüsts der ^{13}C -NMR Spektren.

3. Bemerkungen zum experimentellen Test

Optisch aktive Phosphane und Phosphinnoxide sind auf verschiedenen Wegen zugänglich [14–21], doch ist der Aufwand für die Synthese und die Bestimmung von optischer Reinheit und absoluter Konfiguration zum Teil erheblich. Für diesen experimentellen Test verwenden wir vorwiegend Daten aus der Arbeit von Behrens [14], so für die Verbindungen **1** bis **7** sowie für **9** bis **14**. Die optische Reinheit der Verbindungen **4** und **8** beträgt nach neueren Untersuchungen nur 93.1% [22]; sie ist entsprechend korrigiert. Verbindung **8** wurde analog aus **1** durch Oxidation hergestellt.

Die übrigen Phosphinnoxide finden sich mit Ausnahme von **18**, **21**, **22** und **23** in der Literatur (s. experimenteller Teil); letztere wurden nach der Methode von Mislow [19] synthetisiert. Ihre absolute Konfiguration wurde in Analogie zur beschriebenen Konfigurationsumkehr bei der Reaktion von $\text{R}_1\text{R}_2\text{PO}(\text{OMethyl})$ mit Grignard-Verbindungen zu chiralen Phosphinnoxiden angenommen. Die angegebenen spezifischen bzw. molaren Drehungen beziehen sich auf Benzol als

Lösungsmittel; Literaturwerte in Methanol wurden durch eine Lorentz-Korrektur umgerechnet:

$$[\alpha]_{\text{Benzol}} = [\alpha]_{\text{MeOH}} \frac{n_{\text{Benzol}}^2 + 1}{n_{\text{MeOH}}^2 + 1}$$

4. Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Werte finden sich nach Quadrupeln geordnet für die Phosphane in Tabelle 2, für die Phosphinoxide in Tabelle 3. In der ersten Zeile sind jeweils die molaren Drehwinkel entsprechend (3) aufgeführt, darunter die "optimalen Drehwinkel", die durch Subtraktion von ϕ von den Molrotationen erhalten werden; dabei ist

$$\phi = M_1 + M_2 + M_3 + M_4 \quad (4)$$

also die Abweichung von Null bei Superponierung der experimentellen Chiralitätsbeobachtungen.

Um ein Kriterium für die Güte des Näherungsansatzes zu erhalten, ist zu zeigen, dass ϕ kleiner ist als aufgrund der Unabhängigkeit der M_i zu erwarten wäre.

Obwohl wir kein physikalisches Kriterium für die tatsächliche Verteilung der Messwerte kennen, soll hier eine Gauss-Verteilung zugrunde gelegt werden, da diese ein eindeutiges Fehlermass liefert. Der Test ist ein F -Test mit der Prüfgrösse τ [27]:

$$\tau = \frac{1}{3} \left[\frac{4(M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 + M_4^2)}{(M_1 + M_2 + M_3 + M_4)^2} - 1 \right]. \quad (5)$$

τ ist F -verteilt mit drei Freiheitsgraden im Zähler und einem Freiheitsgrad im Nenner. Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0.1 beträgt die Schranke 53.6.

Tabelle 2. Gemessene und berechnete (optimale) molare Drehungen von Phosphanen

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
	l_1	Phenyl	Phenyl	Phenyl	t. Butyl	
	l_2	t. Butyl	t. Butyl	i-Propyl	i-Propyl	$\phi/4$ τ
	l_3	i-Propyl	Methyl	Methyl	Methyl	
(1)	M_i	-69.4°	+92.1°	-25.5°	+14.5°	2.925 137.5
	M_i^{opt}	-72.325°	+89.175°	-28.425°	+11.575°	
		<u>1</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	
	l_1	cycl. Hexyl	cycl. Hexyl	cycl. Hexyl	t. Butyl	
	l_2	t. Butyl	t. Butyl	i-Propyl	i-Propyl	$\phi/4$ τ
	l_3	i-Propyl	Methyl	Methyl	Methyl	
(2)	M_i	+38.2°	-64.5°	+24.7°	+14.5°	3.225 51.2
	M_i^{opt}	+34.975°	-67.725°	+21.475°	+11.275°	

Tabelle 3. Gemessene und berechnete (optimale) molare Drehungen von Phosphinoxiden

		<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>		
	l_1	Phenyl	Phenyl	Phenyl	t. Butyl		
	l_2	t. Butyl	t. Butyl	i-Propyl	i-Propyl	$\phi/4$	τ
	l_3	i-Propyl	Methyl	Methyl	Methyl		
(3)	M_i	-29.8°	-42.5°	+62.5°	+2.8°	-1.75	179.5
	M_i^{opt}	-28.05°	-40.75°	+64.25°	+4.55°		
		<u>8</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>		
	l_1	cycl. Hexyl	cycl. Hexyl	cycl. Hexyl	t. Butyl		
	l_2	t. Butyl	t. Butyl	i-Propyl	i-Propyl	$\phi/4$	τ
	l_3	i-Propyl	Methyl	Methyl	Methyl		
(4)	M_i	+9.8°	-31.0°	+19.8°	+2.8°	0.35	990.6
	M_i^{opt}	+9.45°	-31.35°	+19.45°	+2.45°		
		<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>		
	l_1	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Propyl		
	l_2	Propyl	Propyl	Äthyl	Äthyl	$\phi/4$	τ
	l_3	Äthyl	Methyl	Methyl	Methyl		
(5)	M_i	-8.4°	-37.1°	+47.3°	-0.48°	0.33	2819.3
	M_i^{opt}	-8.73°	-37.43°	+46.97°	-0.81°		
		<u>19</u>	<u>17</u>	<u>20</u>	<u>21</u>		
	l_1	Phenyl	Phenyl	Phenyl	cycl. Hexyl		
	l_2	cycl. Hexyl	cycl. Hexyl	Propyl	Propyl	$\phi/4$	τ
	l_3	Propyl	Methyl	Methyl	Methyl		
(6)	M_i	+9.4°	-49.5°	+37.1°	+2.69°	-0.08	54418.7
	M_i^{opt}	+9.48°	-49.42°	+37.18°	+2.77°		
		<u>15</u>	<u>22</u>	<u>19</u>	<u>23</u>		
	l_1	cycl. Hexyl	cycl. Hexyl	cycl. Hexyl	Propyl		
	l_2	Propyl	Propyl	Äthyl	Äthyl	$\phi/4$	τ
	l_3	Äthyl	Methyl	Methyl	Methyl		
(7)	M_i	-3.2°	+2.7°	+5.2°	-0.48°	1.055	3.02
	M_i^{opt}	-4.255°	+1.645°	+4.145°	-1.535°		

Für alle Quadrupel, für die $\tau \geq 53.6$ gefunden wird, sollte man die Null-Hypothese verwerfen, die besagt, dass die M_i unabhängig und zufällig sind; d.h. die M_i sind voneinander abhängig und erzeugen ein signifikant kleines ϕ .

Eine Prüfung der untersuchten Verbindungen in den Tabellen 2 und 3 zeigt, dass, bis auf die Quadrupel 2 und 7, das Modell mit hinreichender Genauigkeit erfüllt ist.

Näherungsansätze aus Zweiligandenfunktionen reichen zur Beschreibung der Experimente aus. Somit lassen sich chiroptische Daten eines Phosphans oder Phosphinoxids abschätzen, wenn diese Daten der übrigen drei, sich zu einem Quadrupel ergänzenden Verbindungen bekannt sind.

Tabelle 4. Vorzeichen der vier Funktionswerte χ_1 bis χ_4 der vier Polynome nach Ansatz (1); die vier Zahlen sind jeweils repräsentative Werte für die $\mu(l_i)$

+	-	+	-	1	2	3	4	2	3	4	1	3	4	1	2	4	1	2	3
-	+	-	+	1	4	3	2	2	1	4	3	3	2	1	4	4	3	2	1
+	-	-	+	1	2	4	3	2	3	1	4	3	4	2	1	4	1	3	2
+	+	-	-	1	4	2	3	2	1	3	4	3	2	4	1	4	3	1	2
-	-	+	+	1	3	2	4	2	4	3	1	3	1	4	2	4	2	1	3
-	+	+	-	1	3	4	2	2	4	1	3	3	1	2	4	4	2	3	1

Nachdem der experimentelle Test von approximativen Chiralitätsfunktionen nach Ansatz (2) für mehrere Quadrupel befriedigend ausgefallen ist, soll auch Ansatz (1) auf seine Anwendbarkeit hin untersucht werden. Dazu wird folgender Weg eingeschlagen: Die Vorzeichen der "optimalen Drehwinkel" eines Quadrupels werden mit den aus Polynomansätzen erhältlichen Vorzeichenkombinationen verglichen, die in Tabelle 4 im Anhang aufgeführt sind; übereinstimmende Vorzeichen der Drehwerte mit einer der Kombinationen sind eine notwendige Voraussetzung zur Berechnung ligandenspezifischer Zahlen. Der Vergleich zeigt, dass für die Quadrupel 1, 3 und 7 diese Voraussetzung erfüllt ist, für die Quadrupel 2, 4, 5 und 6 nicht. Die Aussage des Modells für Quadrupel 7 war nicht signifikant, da τ nach dem F -Test nicht signifikant klein war, so dass nur noch 1 und 3 zur Berechnung verblieben.

Die Berechnung von ligandenspezifischen Zahlen unter Verwendung des Polynomansatzes (1) führt dann jeweils zu 2 gleich guten Lösungen, zwischen denen ohne zusätzliche physikalische Annahmen nicht unterschieden werden kann.

So erhält man für die Phosphane aus Quadrupel 1 die beiden Parametersequenzen:

$$\left[\begin{array}{l} \mu_{\text{Methyl}} < \mu_{\text{i-Propyl}} < \mu_{\text{t-Butyl}} < \mu_{\text{Phenyl}} \\ \mu_{\text{t-Butyl}} < \mu_{\text{i-Propyl}} < \mu_{\text{Methyl}} < \mu_{\text{Phenyl}} \end{array} \right. \quad (6)$$

Keine der beiden Reihen lässt sich etwa mit den Parametern aus der $^{31}\text{P-NMR}$ Spektroskopie korrelieren^[23].

Für das Quadrupel 3, die gleich konfigurierten Phosphinoxide, erhält man die Reihen:

$$\left[\begin{array}{l} \mu_{\text{Phenyl}} < \mu_{\text{i-Propyl}} < \mu_{\text{t-Butyl}} < \mu_{\text{Methyl}} \\ \mu_{\text{i-Propyl}} < \mu_{\text{t-Butyl}} < \mu_{\text{Methyl}} < \mu_{\text{Phenyl}} \end{array} \right. \quad (7)$$

Auch hier lässt sich ohne weitere Annahmen keine Entscheidung zugunsten einer der beiden Lösungen treffen. Da offensichtlich die Parameter für die Quadrupel 1 und 3 auch voneinander verschieden sind, wird auf numerische Angaben verzichtet. Dass das Elektronensystem eines Phosphans bei Oxidation drastisch geändert wird, lässt sich auch an der Umkehr des Drehsinns der Phosphinoxide 9 und 10 im Vergleich zu den Phosphanen 2 und 3 vermuten. Übertragbarkeit von Parametern setzt stereochemisch und elektronisch vergleichbare Situationen voraus.

Das Versagen des Polynomansatzes bei allen Quadrupeln, die einen Cyclohexyl-Liganden enthalten (Verbindungen 5 bis 7, 12 bis 14, 19 bis 23), lässt sich mit der stereochemisch plausiblen Annahme erklären, dass die einzelnen Verbindungen in einem unterschiedlichen Verhältnis axialer und äquatorialer Konformationen vorliegen. Zur Beschreibung eines Liganden im unterschiedlichen Konformerengemisch ist *ein* Parameter sicher unzureichend.

Anhang

Bei der Bestimmung von ligandenspezifischen Parametern aus einem Ensemble von 4 Molekülen der Gerüstsymmetrie C_{3v} , die durch Verteilung der 4 Liganden auf die 3 Gerüstplätze entstehen, ergeben sich folgende Einschränkungen: Eine gegebene Kleiner-Grösser-Folge von 4 ligandenspezifischen Zahlen $\mu(l_i) < \mu(l_j)$ führt mit den zugehörigen 4 Polynomen nach Ansatz (1) zu einer charakteristischen Kombination der 4 Vorzeichen der Funktionswerte χ_i der Chiralitätsfunktionen. Alle 4! Permutationen der $\mu(l_i)$ führen zu den 24 Vorzeichenkombinationen der Tabelle 4. Diejenigen Permutationen der $\mu(l_i)$, die zu den gleichen Vorzeichen der χ_i führen, bilden die Gruppe C_4 ; die 6 verschiedenen Vorzeichenkombinationen ergeben sich als Nebenklassen der C_4 zur vollen Permutationsgruppe S_4 : $|S_4|/|C_4| = \frac{24}{4} = 6$. Alle übrigen Vorzeichenkombinationen, nämlich $(2^4 - 6) = 10$, lassen sich nicht durch Permutationen von $\mu(l_i)$ in Verbindung mit Ansatz (1) erhalten und sind deshalb für einen Test nicht geeignet.

Experimenteller Teil

Die Drehungen wurden mit einem Zeiss-Polarimeter OLD 5 in einer 0.5 dm Küvette gemessen. Die Bestimmung der chemischen Umsetzung bzw. der Reinheit wurde gaschromatographisch (45m Carbowachs 20M, 140°/150°–230°/170°) sowie durch ^{31}P -NMR-Spektren (Bruker WP 80) vorgenommen. Aus den Massenspektren sind nur die grössten Fragment-Peaks sowie der Base-Peak (unterstrichen) angegeben.

Die Verbindungen 18, 21 und 23 wurden analog zu Literaturvorschriften aus (–)(*R*)_P-Propylphenylphosphinsäurementhylester (24) hergestellt; eingesetzt wurde die optisch reine Verbindung mit $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -14.0^\circ$ (c: 2.8, Benzol), Lit.: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -14.0^\circ$ (c: 3.3, Benzol) [19].

(–)(*R*)-Phenyl-*n*-propylethylphosphinoxid (18) wird entsprechend durch Umsetzung von 24 mit Ethylgrignard in Äther erhalten. Sdp. = 70°C/HV, GC: 92% ig, ^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = +38.1$ ppm (50%, C₆D₆), MS: 196, 167, 154, 140, C₁₁H₁₇OP = 196.22. Lit.: Sdp. = 184–85°C/15 mm Hg [24], $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4.3^\circ$ (c: 2.5, Benzol).

(–)(*S*)-Phenylcyclohexyl-*n*-propylphosphinoxid (21): Zu 50 ml 2.48 molarer ätherischer Cyclohexylmagnesiumbromidlösung werden 10 g (31 mmol) 24 in trockenem Benzol zugetropft; dabei wird gleichzeitig der Äther abdestilliert. Man

erhitzt 2 Tage auf Rückfluss, hydrolysiert mit wässriger NH_4Cl -Lösung, extrahiert mit Benzol und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt im HV destilliert. Sdp. = $85^\circ\text{C}/\text{HV}$, ^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = +40.0$ ppm (50%, C_6D_6), MS : 250, 208, 168, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{OP} = 250.32$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3.7^\circ$ (c:2.0, Benzol).

(-)(*R*)-Cyclohexyl-*n*-propylethylphosphinoxid (23): 0.4 g (2.03 mmol) 18 und 200 mg Rhodiumkontakt auf Kohle werden in 50 ml trockenem Methanol in einem 200 ml Autoklaven bei 110 atm H_2 bei 100°C ca. 50 h geschüttelt. Anschliessend wird über eine Fritte filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Sdp. = $80^\circ\text{C}/\text{HV}$, ^{31}P -NMR : $\delta_{\text{P}} = +45.7$ ppm (30%, C_6D_6), MS : 202, 160, 147, 120, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OP} = 202.27$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1.6$ (c:5.2, Benzol).

(+)(*R*)-Cyclohexylethylmethylphosphinoxid (22): Aus (-)(*S*)_p-Phenylmethylphosphinsäurementhylester (25) wurde durch Umsetzung mit Ethylgrignard (+)(*R*)-Phenylethylmethylphosphinoxid (16) mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23.0^\circ$ (Benzol) hergestellt [20]. Aus 16 wurde entsprechend durch Hydrierung mit Rhodium auf Kohle in Methanol (+)(*R*)-Cyclohexylethylmethylphosphinoxid (22) hergestellt. $K_{\text{P}} = 72^\circ\text{C}/\text{HV}$, ^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = +47.4$ ppm (20%, C_6D_6), MS: 174, 145, 119, 92, 64, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OP} = 174.25$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3.0^\circ$ (c:4.3, Benzol).

(+)(*R*)-Phenylisopropylmethylphosphinoxid (9) [17],
 (+)(*R*)-Phenyl-tert.butylmethylphosphinoxid (10) [14, 16],
 (+)(*R*)-Propylethylmethylphosphinoxid (15) [18],
 (+)(*R*)-Phenylethylmethylphosphinoxid (16) [15, 18, 19],
 (+)(*R*)-Phenylpropylmethylphosphinoxid (17) [18, 19, 21],
 (+)(*S*)-Cyclohexylpropylmethylphosphinoxid (19) [20, 21],
 (+)(*R*)-Phenylcyclohexylmethylphosphinoxid (20) [15].

Literatur

1. Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **10**, 91 (1968)
2. Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **19**, 225 (1970)
3. Ruch, E.: Angew. Chem. **89**, 67 (1977)
4. Haase, D., Ruch E.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **29**, 189 (1973)
5. Haase, D., Ruch, E.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **29**, 247 (1973)
6. Richter, W. J., Richter, B., Ruch, E.: Angew. Chem. **85**, 21 (1973)
7. Richter, W. J.: Z. Naturforsch. **33b**, 165 (1978)
8. Ruch, E., Runge, W., Kresze, G.: Angew. Chem. **85**, 10 (1973); Runge, W., Kresze, G.: J. Am. Chem. Soc. **99**, 5597 (1977)
9. Neudeck, H., Schlögl, K.: Chem. Ber. **89**, 67 (1977); Neudeck, H., Richter, B., Schlögl, K.: Monatsh. Chem. **110**, 931 (1979)
10. Keller, H., Krieger, Ch., Langer, E., Lehner, H., Derflinger, G.: Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1296; Tetrahedron **34**, 871 (1978)
11. Richter, W. J., Richter, B.: Isr. J. Chem. **15**, 57 (1977)
12. Rapić, V., Schlögl, K., Steinitz, B.: Monatsh. Chem. **108**, 767 (1977)
13. Runge, W., Firl, J.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79**, 907 (1975) und **79**, 913 (1975)
14. Behrens, O.: Dissertation, Bochum 1973
15. Farnham, W. B., Murray, R. K., Mislow, K.: Chem. Commun. 1971, 146
16. Lewis, R. A., Naumann, K., deBruin, K. E., Mislow, K.: Chem. Commun. 1969, 1010

17. Farnham, W. B., Murray, R. K., Mislow, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5809 (1970)
18. Korpiun, O., Mislow, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4784 (1967)
19. Korpiun, O., Lewis, R. A., Chickos, J., Mislow, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4842 (1968)
20. Lewis, R. A., Mislow, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7009 (1969)
21. Horner, L., Luckenbach, R., Balzer, W. D.: *Tetrahedron Lett.* 3157 (1968)
22. Tani, K., Brown, L. D., Ahmed, J., Ibers, J. A., Yokota, M., Nakamura, A., Otsuka, S.: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7876 (1977)
23. Fluck, E.: *Z. Naturforsch.* **22b**, 1095 (1967); *Chem. Ztg.* **96**, 517 (1972)
24. Meisenheimer, J.: *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 (1926)
25. Derflinger, G., Keller, H.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **49**, 101 (1978)
26. Ruch, E.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **49**, 107 (1978)
27. Bevington, P. R.: *Data reduction and error analysis for the physical science.* New York: McGraw-Hill 1969
28. Zur Frage der qualitativen Supervollständigkeit: Derflinger, G., Keller, H.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **56**, 1 (1980)

Eingegangen am 22. Januar 1980/22. Mai 1980/26. August 1980