

Zur Stereochemie der Phosphinoxidspaltung chiraler acyclischer Phosphoniumsalze

The Stereochemistry of the Phosphine Oxide Cleavage of Chiral Acyclic Phosphonium Salts

REINER LUCKENBACH

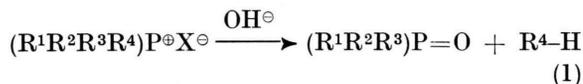
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **31b**, 1127–1134 [1976]; eingegangen am 20. April 1976)

Chiral Phosphonium Salts, Chiral Phosphine Oxides, Stereochemistry, Phosphine Oxide Cleavage,
Phosphorane Intermediates

The stereochemistry of the 'phosphine oxide cleavage' of 37 different chiral acyclic quaternary phosphonium salts under various reaction conditions is presented and discussed.

Über den sterischen Verlauf der unter der Bezeichnung „Phosphinoxidspaltung“ bekannten Umsetzung quartärer acyclischer chiraler Phosphoniumsalze mit Alkalihydroxiden zu tertiären Phosphinoxiden und Kohlenwasserstoffen gemäß der Gleichung (1)



ist in letzter Zeit wiederholt berichtet worden¹⁻⁷.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die stereochemischen Resultate dieser Umsetzungen¹⁻⁷ zusammen mit neuen weiteren Ergebnissen an anderen Systemen tabellarisch vorgestellt und gemeinsam zusammengefaßt diskutiert werden.

Die nachstehende Tab. I enthält eine Übersicht über die bereits mitgeteilten stereochemischen Befunde¹⁻⁷ (Versuche Nr. 1–4, 17–24, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 59, 67, 69, 71, 73–89) sowie über zusätzliche noch nicht publizierte Ergebnisse (Versuche Nr. 5–16, 25–43, 45, 47, 49, 51, 53, 55, 57, 58, 60–66, 68, 70, 72, 90–95) der Umsetzung chiraler Phosphoniumsalze nach Gleichung (1).

Diskussion

Die folgende zusammenfassende Diskussion der in Tab. I gezeigten Resultate stützt sich auf folgende Annahmen bzw. Fakten:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. LUCKENBACH, Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz.

(A)

Die Phosphinoxidspaltung der hier untersuchten Phosphoniumsalze verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz von 3. (Gesamt-)Ordnung; sie ist von der 1. Ordnung in bezug auf die Phosphoniumsalzkonzentration und von der 2. Ordnung in bezug auf die Hydroxylionen-Konzentration¹¹⁻¹⁶.

(B)

Metastabile pentakoordinierte Hydroxyphosphorane sind Zwischenstufen mit endlicher Lebensdauer bei dieser Additions-Eliminierungsreaktion⁷. Diese Annahme wird durch den kürzlich erbrachten Nachweis der Existenzfähigkeit stabiler Alkoxyphosphorane erhärtet^{16,17}. Die Hydroxyphosphoran-Intermediate besitzen im Idealfall die Struktur einer trigonalen Bipyramide (TBP) mit D_{3h} -Symmetrie, was durch zahlreiche Untersuchungen an echt pentacovalenten Phosphorsystemen nahegelegt wird⁷.

(C)

Eine Vielzahl von Strukturuntersuchungen und mathematischen Berechnungen an pentacovalenten Phosphorsystemen erlaubt in bezug auf die Struktur der Phosphorane folgende Feststellungen⁷:

- In Phosphoranen mit TBP-Geometrie sind die axialen Bindungen länger (und normalerweise schwächer) als die äquatorialen Bindungen.
- Elektronegativeren Liganden bevorzugen die axialen Positionen einer TBP, wohingegen elektropositivere Gruppen bevorzugt die äquatorialen Positionen besetzen („Polaritätsregel“).

Tab. I. Übersicht über den stereochemischen Verlauf der Phosphinoxidspaltungen chiraler acyclischer quartärer Phosphoniumsalze gemäß Gleichung (1).

Ver- such Nr.	Phosphoniumsalz (R ¹ R ² R ³ R ⁴)P [⊕] X [⊖]						abge- spal- tener Rest	Reaktionsmedium (1 = 75-proz. wäßr. Äthanol; 2 = Wasser)	Stereochemie der Phosphinoxidspaltung (nach Lit. ¹⁰)	
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X [⊖]	Salz- Nr.			über- wiegende Stereo- selektivität [%]	Anteil der Retention [%]
1	CH ₃	C ₆ H ₅	^t C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	Br	1	R ⁴	1	68 Ret. ^a	68
2	"	"	"	CH ₂ C ₆ H ₅	"	1	"	2	58 Inv.	42
3	"	"	"	<i>p</i> -Trifluor- methyl-benzyl	"	2	"	1	73 Inv.	27
4	"	"	"	<i>p</i> -Trifluor- methyl-benzyl	"	2	"	2	80 Ret.	80
5	"	"	"	<i>p</i> -Methylbenzyl	"	3	"	1	84 Ret.	84
6	"	"	"	<i>p</i> -Methylbenzyl	"	3	"	2	62 Ret.	62
7	"	"	"	<i>p</i> -Chlorbenzyl	Cl	4	"	1	53 Inv.	47
8	"	"	"	<i>p</i> -Chlorbenzyl	"	4	"	2	70 Ret.	70
9	"	"	"	<i>p</i> -Äthoxybenzyl	"	5	"	1	82 Ret.	82
10	"	"	"	<i>p</i> -Äthoxybenzyl	"	5	"	2	75 Ret.	75
11	"	"	"	<i>o</i> -Methylbenzyl	Br	6	"	1	61 Ret.	61
12	"	"	"	<i>o</i> -Methylbenzyl	"	6	"	2	62 Ret.	62
13	"	"	"	<i>o</i> -Chlorbenzyl	Cl	7	"	1	60 Ret.	60
14	"	"	"	<i>o</i> -Chlorbenzyl	"	7	"	2	96 Ret.	96
15	"	"	"	<i>m</i> -Chlorbenzyl	Br	8	"	1	63 Inv.	37
16	"	"	"	<i>m</i> -Chlorbenzyl	"	8	"	2	57 Ret.	57
17	"	"	"	CH ₂ - <i>α</i> -C ₁₀ H ₇	Cl	9	"	1	82 Ret.	82
18	"	"	"	CH ₂ - <i>α</i> -C ₁₀ H ₇	"	9	"	2	88 Ret.	88
19	"	"	"	CH(C ₆ H ₅) ₂	Br	10	"	1	72 Ret.	72
20	"	"	"	CH(C ₆ H ₅) ₂	"	10	"	2	63 Ret.	63
21	"	"	"	CH ₂ -CH=CH ₂	"	11	"	1	100 Ret.	100
22	"	"	"	CH ₂ -CH=CH ₂	"	11	"	2	74 Ret.	74
23	"	"	"	<i>α</i> -C ₁₀ H ₇	"	12	"	1	95 Ret.	95
24	"	"	"	<i>α</i> -C ₁₀ H ₇	"	12	"	2	82 Ret.	82
25 ^b	"	"	"	OC ₂ H ₅	SbCl ₆	—	"	Dioxan/H ₂ O = 1:1	99 Inv. ^b	1
26	"	"	"	CH ₂ C ₆ H ₅	Br	1	"	EtOH/H ₂ O = 99:1	58 Ret.	58
27	"	"	"	"	"	1	"	" = 95:5	68 Ret.	68
28	"	"	"	"	"	1	"	" = 75:25	68 Ret.	68
29	"	"	"	"	"	1	"	" = 50:50	65 Ret.	65
30	"	"	"	"	"	1	"	" = 25:75	57 Ret.	57
31	"	"	"	"	"	1	"	" = 10:90	54 Ret.	54
32	"	"	"	"	"	1	"	" = 7,5:92,5	53 Ret.	53
33	"	"	"	"	"	1	"	" = 5:95	61 Inv.	39
34	"	"	"	"	"	1	"	" = 0:100	60 Inv.	40
35	"	"	"	"	"	1	"	DMSO/H ₂ O = 3:1	54 Ret.	54
36	"	"	"	"	"	1	"	1 (1:13,5) ^c	68 Ret.	68
37	"	"	"	"	"	1	"	1 (1:8,6) ^c	65 Ret.	65
38	"	"	"	"	"	1	"	1 (1:3,05) ^c	71 Ret.	71
39	"	"	"	"	"	1	"	1 (1:1) ^c	69 Ret.	69
40	"	"	"	"	"	1	"	1 (3,33:1) ^c	66 Ret.	66
41	"	"	CH ₂ C ₆ H ₅	ⁿ C ₃ H ₇	"	13	R ³	1	100 Inv.	0
42	"	"	"	ⁿ C ₃ H ₇	"	13	"	2	100 Inv.	0
43	"	"	"	ⁱ C ₃ H ₇	"	14	"	1	99 Inv.	1
44	"	"	"	ⁱ C ₃ H ₇	"	14	"	2	98 Inv.	2
45	"	"	"	Cyclohexyl	"	15	"	1	92 Inv.	8
46	"	"	"	Cyclohexyl	"	15	"	2	100 Inv.	0
47	"	"	"	CH ₂ -C(CH ₃) ₃	J	16	"	1	100 Inv.	0
48	"	"	"	CH ₂ -C(CH ₃) ₃	"	16	"	2	100 Inv.	0

(Fortsetzung Tab. I)

Ver- such Nr.	Phosphoniumsalz (R ¹ R ² R ³ R ⁴)P [⊕] X [⊖]					Salz- Nr.	abge- spal- tener Rest	Reaktionsmedium (1 = 75-proz. wäßr. Äthanol; 2 = Wasser)	Stereochemie der Phosphinoxidspaltung (nach Lit. ¹⁰)	
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X [⊖]				über- wiegende Stereo- selektivität [%]	Anteil der Retention [%]
49	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	<i>p</i> -Anisyl	Br	17	R ³	1	87 Inv.	13
50	"	"	"	<i>p</i> -Anisyl	"	17	"	2	93 Inv.	7
51	"	"	"	<i>p</i> -Tolyl	"	18	"	1	96 Inv.	4
52	"	"	"	<i>p</i> -Tolyl	"	18	"	2	79 Inv.	21
53	"	"	"	<i>p</i> - <i>t</i> Butylphenyl	"	19	"	1	90 Inv.	10
54	"	"	"	<i>p</i> - <i>t</i> Butylphenyl	"	19	"	2	73 Inv.	27
55	"	"	"	α -C ₁₀ H ₇	"	20	"	1	70 Inv.	30
56	"	"	"	α -C ₁₀ H ₇	"	20	"	2	64 Inv.	36
57	"	"	"	α -C ₁₀ H ₇	"	20	"	Dioxan/H ₂ O = 1:1	55 Inv.	45
58	"	ⁿ C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	"	21	R ⁴	1	93 Inv.	7
59	"	"	"	CH ₂ -CH=CH ₂	"	21	"	2	96 Inv.	4
60	"	"	"	<i>p</i> -Trifluor- methyl-benzyl	"	22	"	1	100 Inv.	0
61	"	"	"	<i>p</i> -Trifluor- methyl-benzyl	"	22	"	2	100 Inv.	0
62	"	"	"	CH(C ₆ H ₅) ₂	"	23	"	1	91 Inv.	9
63	"	"	"	CH(C ₆ H ₅) ₂	"	23	"	2	94 Inv.	6
64	"	"	"	CH ₂ - α -C ₁₀ H ₇	Cl	24	"	1	91 Inv.	9
65	"	"	"	CH ₂ - α -C ₁₀ H ₇	"	24	"	2	90 Inv.	10
66	"	"	"	α -C ₁₀ H ₇	Br	25	"	1	87 Ret.	87
67	"	"	"	α -C ₁₀ H ₇	"	25	"	2	70 Ret.	70
68	"	"	"	β -C ₁₀ H ₇	"	26	"	1	69 Ret.	69
69	"	"	"	β -C ₁₀ H ₇	"	26	"	2	55 Ret.	55
70	"	"	"	<i>p</i> -Biphenyl	"	27	"	1	69 Ret.	69
71	"	"	"	<i>p</i> -Biphenyl	"	27	"	2	56 Ret.	56
72	"	"	"	Cyclohexyl	"	28	R ³	1	86 Ret.	86
73	"	"	"	Cyclohexyl	"	28	"	2	61 Inv.	39
74	"	"	"	<i>p</i> -Tolyl	"	29	R ⁴	1	72 Ret.	72
75	"	"	"	"	"	29	"	2	56 Ret.	56
76	"	"	"	"	"	29	R ³	1	100 Ret.	100
77	"	"	"	"	"	29	"	2	68 Ret.	68
78	"	"	"	<i>p</i> -Cumyl	"	30	R ⁴	1	71 Ret.	71
79	"	"	"	"	"	30	"	2	54 Ret.	54
80	"	"	"	"	"	30	R ³	1	99 Ret.	99
81	"	"	"	"	"	30	"	2	71 Ret.	71
82	"	"	"	<i>p</i> - <i>t</i> Butylphenyl	"	31	R ⁴	1	54 Ret.	54
83	"	"	"	"	"	31	"	2	50 Ret. (= 50 Inv.)	50
84	"	"	"	"	"	31	R ³	1	98 Ret.	98
85	"	"	"	"	"	31	"	2	79 Ret.	79
86	"	C ₆ H ₅	α -C ₁₀ H ₇	CH ₂ -CH=CH ₂	"	32	R ⁴	1	58 Inv.	42
87	"	"	"	"	"	32	"	DMSO/H ₂ O = 3:1	75 Inv.	25
88	"	"	"	"	"	32	R ³	1	78 Ret.	78
89	"	"	"	"	"	32	"	DMSO/H ₂ O = 3:1	68 Ret.	68
90	"	C ₂ H ₅	ⁿ C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	J	33	R ⁴	2	55 Ret.	55
91	"	"	"	C ₆ H ₅	"	33	"	DMSO/H ₂ O = 1:1	50 Ret. (= 50 Inv.)	50
92	"	ⁿ C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	<i>p</i> -Carboxyphenyl	Br	34	"	2	58 Ret.	58
93	"	"	"	Mesityl	Br	35	"	2	52 Ret.	52
94	"	"	"	<i>o</i> -Tolyl	"	36	"	2	64 Ret.	64
95	"	"	"	<i>m</i> -Tolyl	"	37	"	2	53 Ret.	53

^a Nach TRIPPETT⁸: 79% Retention für das entsprechende Jodid; ^b nach MISLOW⁹; ^c alle Untersuchungen in 75-proz. wäßrigem Äthanol; in Klammern: Molverhältnis [PR₄[⊕]]: [OH[⊖]].

Die Polaritätsregel ist von sehr allgemeiner Gültigkeit; sie wird nur dann durchbrochen, wenn stark wirksame sterische Faktoren ins Spiel kommen.

(D)

Die aus unterbrochenen Phosphinoxidspaltungen zurückgewonnenen Phosphoniumsalze zeigen keinen Verlust ihrer optischen Reinheit.

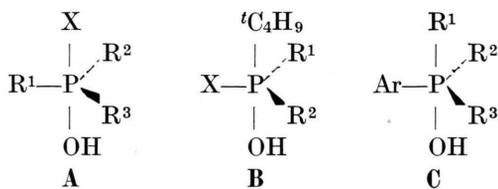
Die als Reaktionsprodukte erhaltenen chiralen Phosphinoxide racemisieren unter den zur Spaltung angewandten Reaktionsbedingungen nicht. –

Hiermit ergeben sich aus den in Tab. I dargelegten stereochemischen Ergebnissen folgende Befunde und Konsequenzen:

(1)

Die Phosphinoxidspaltung von chiralen Phosphoniumsalzen, bei denen ein verhältnismäßig elektronegativer phosphorständiger Rest als Kohlenwasserstoff abgespalten wird („gute Austrittsgruppen“, z. B. substituierte Allyl- oder Benzylreste) und gleichzeitig die übrigen im tertiären Phosphinoxidmolekül verbleibenden Liganden sterisch nicht anspruchsvoll sind, verlaufen unter deutlich überwiegender oder vollständiger *Inversion* der Konfiguration am zentralen Phosphoratom zu den in bezug auf das chirale Phosphoniumsalz *heterochiralen*¹⁸ tertiären Phosphinoxiden (Versuche Nr. 41–65, 86, 87).

Aufgrund der oben unter (C) erwähnten Polaritätsregel ist anzunehmen, daß die Umsetzung dabei im wesentlichen über ein pentakoordiniertes TBP-konfiguriertes Phosphoran-Intermediat A verläuft, welches Eintrittsgruppe (OH) und die jeweilige Austrittsgruppe X (vgl. Tab. I) in collinearer bisaxialer Anordnung enthält:



X = Austrittsgruppe; Ar = aromatischer Rest

Der Einfluß der Art des Reaktionsmediums auf die Stereochemie dieser Spaltungsreaktionen ist offenbar gering.

(2)

Die Phosphinoxidspaltung chiraler Phosphoniumsalze, die einen sperrigen phosphorständigen (und im Molekül verbleibenden) Rest tragen (z. B. den ^tButylrest), verläuft in vielen Fällen unter über-

wiegender oder ausschließlicher *Retention* der Konfiguration am Phosphor, wobei die im Vergleich zum eingesetzten optisch aktiven Phosphoniumsalz *homochiralen*¹⁸ tertiären Phosphinoxide entstehen (Versuche Nr. 1, 4–6, 8–14, 16–24, 26–32, 35–40).

Hierbei verläuft die Phosphinoxidspaltung wahrscheinlich überwiegend über Phosphoran-Intermediate der Art B, bei denen nicht die Austrittsgruppe X, sondern der sperrige ^tButylrest aus räumlichen Gründen eine der beiden axialen Positionen besetzt. Der Zerfall solcher Phosphorane B, bei denen Ein- und Austrittsgruppe im TBP-Intermediat an geometrisch ungleichwertigen Positionen stehen (Eintrittsgruppe axial, Austrittsgruppe äquatorial), führt zur beobachteten überwiegenden *Retention* der Konfiguration am Zentralatom.

Ein Vergleich der stereochemischen Ergebnisse von Spaltungsreaktionen analog gebauter Phosphoniumsalze mit ⁿPropylgruppe auf der einen (Versuche Nr. 41, 42, 58–65) und ^tButylrest auf der anderen Seite (Versuche Nr. 1–4, 17–22) zeigt, daß der drastische Unterschied im stereochemischen Gesamtverlauf der Reaktion eindeutig auf die Anwesenheit der sperrigen, rotationssymmetrischen ^tButylgruppierung zurückzuführen ist.

In den Fällen, wo nur eine verhältnismäßig schwach ausgeprägte überwiegende *Retention* gefunden wird, liegt es nahe, einen konkurrierenden Ablauf der Reaktion über Phosphorane der Art A und B anzunehmen.

(3)

Bei einigen Spaltungsreaktionen ^tbutylgruppenhaltiger Phosphoniumsalze ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Stereochemie relativ stark ausgeprägt und kann sogar zu einem „Umschlagen“ der überwiegenden Stereoselektivität führen (vgl. die Versuchspaare 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8, 13 und 14, 15 und 16, 21 und 22, 23 und 24 sowie die Versuche 26–35). Als Erklärung für diese Lösungsmittelleffekte kann man annehmen, daß die in unterschiedlich zusammengesetzten Reaktionsmedien herrschende unterschiedliche Solvation der an der Phosphinoxidspaltung beteiligten Ionen und Intermediate Einfluß nehmen kann auf kinetische und/oder thermodynamische Daten des Systems. So könnte beispielsweise die Aktivierungsenergie für einen in dem einen Reaktionsmedium weniger begünstigten Reaktionsweg beim Übergang in ein anderes bevorzugt werden, was sich in einer

– graduellen oder prinzipiellen – Änderung des sterischen Verlaufs der Gesamtreaktion zu erkennen geben kann.

Etwas detaillierter wurde diese Lösungsmittelabhängigkeit der Stereochemie der Phosphinoxidspaltung anhand des Methyl-^tbutyl-phenyl-benzylphosphoniumbromids (**1**) untersucht (Versuche Nr. 26–34). Wie man erkennt, steigt das Ausmaß der Retention beim Übergang von 99-proz. bis zu etwa 75-proz. wäßrigem Äthanol zum Maximalwert an, um dann mit steigendem Wassergehalt abzusinken. Bei einem Äthanolgehalt zwischen 5 und 7,5% verläuft die Reaktion schließlich unter vollständiger Racemisierung, um bei einem Äthanolgehalt unter 5–6% unter (wenn auch nur geringfügig) überwiegender Inversion zu verlaufen.

Wie die Versuche Nr. 36–40 zeigen, hat eine Änderung des relativen molaren Konzentrationsverhältnisses der beiden Reaktionspartner (Phosphoniumsalz und NaOH) in diesem Fall offenbar keinen erkennbaren Einfluß auf die Brutto-Stereochemie der Reaktion.

(4)

Die Phosphinoxidspaltung chiraler Phosphoniumsalze mit einer sterisch anspruchsvollen ^tButylgruppe verläuft wieder in einem um so größeren relativen Ausmaß unter *Inversion* der Konfiguration, je „besser“, d. h. je elektronegativer und damit je axiophiler die gewählte Austrittsgruppe X ist (Versuche Nr. 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 25). Führt man in den Phenylrest der Austrittsgruppe „Benzyl“ Substituenten ein, die Elektronendonatoren sind (*p*-CH₃, *p*-OC₂H₅), so vergrößert sich – offenbar infolge der herabgesetzten Elektronegativität der Austrittsgruppe – der stereo-retentive Anteil der Reaktion. Entsprechend vergrößert die Substitution mit elektronenanziehenden Gruppen (*p*-CF₃, *p*-Cl, *m*-Cl, *o*-Cl) das relative Ausmaß an *Inversion*. (Vermutlich infolge der besonderen sterischen Verhältnisse durch die ortho-CH₃-Substitution im Salz Nr. 6, Versuch-Nr. 11, fällt der hier erhaltene Wert für die Stereoselektivität aus dieser allgemeinen, vereinfachenden Betrachtungsweise heraus.)

In diesen Fällen trägt also offenbar ein Reaktionsverlauf über Phosphorane der Art **A** in um so stärkerem Ausmaß zur Gesamtreaktion bei, je stärker ausgeprägt die Axiophilie der Abgangsgruppe ist, und daher überwiegt bei diesen Versuchen schließlich sogar wieder die *Inversion*. Dieses Ausmaß an *Inversion* kann sogar wieder 99% erreichen

(Versuch Nr. 25), nämlich dann, wenn man eine sehr stark elektronegative („axiophile“) Gruppe einführt, z. B. die Äthoxygruppe. Aufgrund der Polaritätsregel beansprucht sie eine axiale Position in weit stärkerem Maß als dies die Benzylgruppe tut. Letztere kann „notfalls“, d. h. in Anwesenheit einer sterisch anspruchsvollen Gruppe, auch eine *e*-Position besetzen (Phosphoran **B**). Die Äthoxygruppe dagegen „erkämpft“ sich dank ihrer ausgeprägten Elektronegativität auch in Anwesenheit der sperrigen ^tButylgruppe eine axiale Position. Das bedeutet, daß hier wiederum ein Reaktionsablauf über Phosphorane der Art **A** beschritten wird, was zur beobachteten vollständigen Konfigurationsumkehrung führt.

Die in (2)–(4) gegebenen Erläuterungen der Versuchsergebnisse zeigen, daß anscheinend bei diesen Spaltungsreaktionen ein „Wettstreit“ zwischen einer elektronegativen und einer sterisch anspruchsvollen Gruppe um die zweite axiale Position im TBP-Intermediat stattfindet, woraus die beobachteten unterschiedlichen überwiegenden Stereoselektivitäten resultieren.

(5)

Bei den unter (1)–(4) besprochenen Phosphinoxidspaltungen wurden jeweils die 3 im reagierten Molekül verbleibenden Reste (CH₃, ⁿC₃H₇ oder ^tC₄H₉, C₆H₅) konstant gehalten und die Austrittsgruppe variiert. In weiteren Versuchen wurde dann der austretende Rest konstant gehalten (Benzyl) und einer der 3 übrigen Reste variiert, um so dessen evtl. Einfluß auf die Stereochemie der Spaltungsreaktion zu untersuchen. Die Versuche Nr. 43–57 zeigen, daß offenbar keiner der als Ersatz für die sperrige ^tButylgruppe gewählten Reste (vielleicht mit Ausnahme des α -Naphthylrestes) in seiner räumlichen Sperrigkeit dieser gleichkommt; es wird stets ein relativ deutliches Überwiegen der *Inversion* beobachtet, d. h. vorwiegender Reaktionsverlauf über Phosphorane der Art **A**.

(6)

Die Phosphinoxidspaltung chiraler Phosphoniumsalze, bei denen ein *aromatischer Rest* (d. h. ein weniger gut als Abgangsgruppe geeigneter Substituent) abgespalten wird, verlaufen unter z. T. deutlich überwiegender *Retention* der Konfiguration zum *homochiralen* Phosphinoxid (Versuche Nr. 66–72, 88–90, 92–95).

Da hier die als Austrittsgruppe fungierenden aromatischen Substituenten wegen ihrer geringen

Elektronegativität keine ausgesprochene Präferenz für eine axiale Position im Phosphoran-Intermediat haben, führt hier der Verlauf der Reaktion anscheinend bevorzugt über Phosphorane der Art **C** (wobei anstelle von R¹ auch R² oder R³ in der axialen Position stehen können), was zur Retention der Konfiguration führt; der – geringere – Anteil an Inversion kann durch konkurrierenden Ablauf über ein Phosphoran der Art **A** (mit X = Ar) gedeutet werden.

(7)

In den Fällen, wo in einer Konkurrenzreaktion zwei verschiedene aromatische Reste abgespalten werden, gelten die unter (6) gegebenen Erläuterungen sinngemäß für jede der beiden Austrittsgruppen: Beide werden i. a. bevorzugt stereo-retentiv abgespalten (Versuche Nr. 74–85).

(8)

Werden jedoch 2 Austrittsgruppen gewählt, von denen eine (Allyl) eine deutlich höhere Elektronegativität als die andere (α -Naphthyl) hat, so zeigen die beiden konkurrierenden Abspaltungsreaktionen – jede für sich – den gleichen prinzipiellen stereochemischen Verlauf, der bei der Spaltung von Phosphoniumsalzen mit nur je einer dieser beiden Gruppen als Austrittsgruppen beobachtet wurde: Die Allylgruppe wird vorwiegend unter *Inversion*,

der α -Naphthylrest hauptsächlich stereo-retentiv abgelöst (Versuche Nr. 86–89). Beide Teilreaktionen gehorchen damit den allgemeinen Prinzipien, die oben unter (1) bzw. (6) und (7) dargelegt wurden.

(9)

Unter (D) in der Einleitung zur Diskussion wurde mitgeteilt, daß bei allen hier besprochenen Phosphinoxidspaltungen die aus unterbrochenen Reaktionsansätzen zurückisolierten chiralen Phosphoniumsalze keinerlei Verlust ihrer optischen Reinheit zeigen, und daß die chiralen Phosphinoxide unter den angewandten Reaktionsbedingungen optisch stabil sind. Hieraus läßt sich folgern, daß permutationale Ligandenorientierungsprozesse der fünfbindigen Phosphoran-Intermediate (nach dem Berry- oder Turnstile-Mechanismus⁷⁾ für die beobachteten nicht 100% betragenden Stereoselektivitätsgrade (also für die Tatsache, daß die optische Reinheit des erhaltenen Phosphinoxids in vielen Fällen deutlich geringer ist als die optische Reinheit des eingesetzten Phosphoniumsalzes) bei den hier besprochenen Phosphinoxidspaltungen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht verantwortlich sein können.

Beschreibung der Versuche

Herstellung und Daten der chiralen Phosphoniumsalze

Tab. II. Daten der optisch aktiven Phosphoniumsalze.

Abs. Konfig. und Salz-Nr.	[α] _D (Methanol) [°]	Optische Reinheit [%]	Schmelzpunkt [°C]	Analysendaten					
				Ber. [%]			Gef. [%]		
S-(–)-3	–70,5	43	180–182	C 62,47	H 7,17	Br 21,88	C 62,08	H 7,17	Br 21,96
S-(–)-4	–69,7	43	200–202 ^a	C 80,71 ^a	H 6,93	Cl 5,67	C 80,75 ^a	H 6,93	Cl 5,72
R-(+)-5	+36,2	26,2	138–140 ^a	C 83,27 ^a	H 7,62		C 82,62 ^a	H 7,54	
R-(+)-6	+11,43	26,2	192	C 62,47	H 7,17	Br 21,88	C 62,27	H 7,11	Br 22,57
R-(+)-7	+41,55	26,2	128–130 ^a	C 80,71 ^a	H 6,93	Cl 5,67	C 80,88 ^a	H 6,90	Cl 5,63
R-(+)-8	+29,9	26,2	145–146 ^a	C 80,71 ^a	H 6,93	Cl 5,67	C 80,70 ^a	H 6,81	Cl 5,65
R-(–)-22	–6,35 ^a	43	173 ^a	C 78,28 ^a	H 6,41		C 78,55 ^a	H 6,54	
R-(+)-23	+1,8 ^a	43	153 ^a	C 86,49 ^a	H 7,10		C 86,57 ^a	H 7,08	
R-(–)-24	–9,05	43	262	C 73,57	H 7,06	Cl 10,34	C 73,54	H 7,15	Cl 10,43
R-(+)-25	+7,6	90,5	184 ^a	C 86,27 ^a	H 6,91		C 86,05 ^a	H 6,83	
R-(+)-26	+0,70	83	125–126 ^a	C 86,27 ^a	H 6,91		C 86,08 ^a	H 7,02	
R-(–)-27	–1,76	83	195–196 ^a	C 86,51 ^a	H 6,95		C 86,36 ^a	H 6,71	
R-(+)-33	+2,38	83	85	C 44,73	H 6,26	J 39,39	C 45,27	H 6,24	J 39,32
R-34	nicht vermessen	ca. 96	(ölig)						
R-(+)-35	+2,43	96	195–197						
S-36	nicht vermessen	ca. 55	(ölig)						
S-37	nicht vermessen	ca. 55	(ölig)						

^a Daten des Tetraphenylborats.

S-(—)-1³, S-(—)-2³, R-(+)-9³, R-10³,
 R-(+)-11³, R-(+)-12³, S-(+)-13¹⁹, R-(+)-14¹,
 R-(+)-15¹, S-(+)-16¹, S-(—)-17¹, S-(—)-18¹,
 S-(—)-19¹, S-(—)-20¹, R-(—)-21⁴, S-(—)-28²,
 R-(—)-29⁵, R-(—)-30⁵, R-(—)-31⁵ und
 R-(+)-32^{6, 20}

sowie die Daten der durch Phosphinoxidspaltung aus diesen Salzen jeweils gebildeten optisch aktiven tertiären Phosphinoxide wurden bereits unter den jeweils angegebenen Literaturstellen mitgeteilt.

Die übrigen erstmalig hergestellten chiralen Phosphoniumsalze wurden nach den gleichen Verfahren (Arylierung bzw. Alkylierung chiraler Phosphine) wie die vorerwähnten Salze hergestellt. Tab. II enthält die wichtigsten Daten dieser Verbindungen.

Die Daten der jeweils aus den in Tab. II verzeichneten Phosphoniumsalzen durch Phosphinoxidspaltung erhaltenen chiralen tertiären Phosphinoxide sind in Tab. III zusammengefaßt.

Tab. III. Daten der aus den in Tab. II verzeichneten Salzen durch Phosphinoxidspaltung erhaltenen chiralen Phosphinoxide.

Bezeichnung des Phosphinoxids (R ¹ R ² R ³)P=O			Erhalten aus		Daten des erhaltenen Phosphinoxids				Charakterisierung
R ¹	R ²	R ³	Salz-Nr.	Versuch-Nr. (Tab. I)	abs. Konfig.	[α] _D (Methanol) [°]	optische Reinheit [%]	Sdp. [°C/Torr]	
CH ₃	^t C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	S-(—)-3	5	S	— 6,2	29,6	105–110°/0,02 ^c	a
"	"	"	S-(—)-3	6	S	— 2,21	10,5	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	S-(—)-4	7	R	+ 0,59	2,82	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	S-(—)-4	8	S	— 3,63	17,3	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	R-(+)-5	9	R	+ 3,48	16,6	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	R-(+)-5	10	R	+ 2,80	13,3	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	R-(+)-6	11	R	+ 1,25	5,95	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	R-(+)-6	12	R	+ 1,32	6,29	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	R-(+)-7	13	R	+ 1,13	5,38	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	R-(+)-7	14	R	+ 5,04	24	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	R-(+)-8	15	S	— 1,38	6,57	105–110°/0,02 ^c	b
"	"	"	R-(+)-8	16	R	+ 0,77	3,69	105–110°/0,02 ^c	b
"	ⁿ C ₃ H ₇	"	R-(—)-22	60	R	+ 7,9	45	100–105°/0,05	a
"	"	"	R-(—)-22	61	R	+ 7,3	42	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(+)-23	62	R	+ 6,2	35,5	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(+)-23	63	R	+ 6,6	38	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(—)-24	64	R	+ 6,1	35	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(—)-24	65	R	+ 6,0	34,5	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(+)-25	66	R	+ 11,7	67	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(+)-25	67	R	+ 6,4	37	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(+)-26	68	R	+ 5,58	32	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(+)-26	69	R	+ 1,44	8,3	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(—)-27	70	R	+ 5,5	31,5	100–105°/0,05	b
"	"	"	R-(—)-27	71	R	+ 1,84	10,6	100–105°/0,05	b
"	C ₂ H ₅	ⁿ C ₃ H ₇	R-(+)-33	90	R	+ 0,03	8,5	60– 64°/0,02–0,03	a
"	"	"	R-(+)-33	91	—	(aus ORD) ± 0	0	60– 64°/0,02–0,03	b
"	ⁿ C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	R-34	92	R	+ 2,78	16	100–105°/0,05	a
"	"	"	R-(+)-35	93	R	+ 0,51	3	100–105°/0,05	b
"	"	"	S-36	94	S	— 2,65	15,2	100–105°/0,05	b
"	"	"	S-37	95	S	— 0,47	2,7	100–105°/0,05	b

^a Elementaranalyse; ^b IR-spektroskopischer und dünn-schichtchromatographischer Vergleich mit der durch Elementaranalyse charakterisierten Phosphinoxidprobe. ^c Schmp. 78–80 °C.

- ¹ R. LUCKENBACH, *Phosphorus* **1**, 223 [1972].
- ² R. LUCKENBACH, *Phosphorus* **1**, 229 [1972].
- ³ R. LUCKENBACH, *Phosphorus* **1**, 293 [1972].
- ⁴ L. HORNER und R. LUCKENBACH, *Phosphorus* **1**, 73 [1971].
- ⁵ R. LUCKENBACH, *Phosphorus* **3**, 117 [1973].
- ⁶ R. LUCKENBACH, *Z. Naturforsch.* **30b**, 119 [1975].
- ⁷ R. LUCKENBACH, *Dynamic Stereochemistry of Pentaco-ordinated Phosphorus and Related Elements*, Georg Thieme-Publishers, Stuttgart 1973.
- ⁸ N. J. DE'ATH und S. TRIPPETT, *Chem. Commun.* **1969**, 172.
- ⁹ R. A. LEWIS, K. NAUMANN, K. E. DE BRUIN und K. MISLOW, *Chem. Commun.* **1969**, 1010.
- ¹⁰ R. LUCKENBACH, *Phosphorus* **3**, 77 [1973].
- ¹¹ W. E. McEWEN, K. F. KUMLI, A. BLADÉ-FONT, M. ZANGER und C. A. VANDERWERF, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2378 [1964].
- ¹² W. E. McEWEN, G. AXELRAD, M. ZANGER und C. A. VANDERWERF, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3948 [1965].
- ¹³ H. HOFFMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 1 [1960].
- ¹⁴ S. E. CREMER, B. C. TRIVEDI und F. L. WEITL, *J. Org. Chem.* **36**, 3226 [1971].
- ¹⁵ D. W. ALLEN, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 1490.
- ¹⁶ D. W. ALLEN, B. G. HUTLEY und M. T. J. MELLOR, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1972**, 63.
- ¹⁷ H. SCHMIDBAUR, H. STÜHLER und W. BUCHNER, *Chem. Ber.* **106**, 1238 [1973].
- ¹⁸ I. UGI, D. MARQUARDING, H. KLUSACEK, G. GOKEL und P. GILLESPIE, *Angew. Chem.* **82**, 741 [1970].
- ¹⁹ L. HORNER, *Pure Appl. Chem.* **9**, 225 [1964].
- ²⁰ R. LUCKENBACH, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1618.