

Stereochemie der Abspaltung des Allylrestes aus chiralen Phosphoniumsalzen mit LiAlH_4

Stereochemistry of the LiAlH_4 -induced Fission of the Allyl Group from Chiral Phosphonium Salts

REINER LUCKENBACH und WOLFGANG ENDRES
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **31b**, 1011–1012 [1976]; eingegangen am 17. März 1976)

LiAlH_4 -induced Fission, Stereochemistry, Chiral Phosphonium Salts, Chiral Phosphines

Retention of configuration at phosphorus is found in the LiAlH_4 -induced fission of the allyl group from chiral phosphonium salts.

Über den sterischen Verlauf von Umsetzungen verschiedener optisch aktiver Phosphorverbindungen mit LiAlH_4 wurde bereits berichtet^{1–5}. Während beispielsweise die Reduktion von optisch aktivem Methyl-ⁿpropyl-phenyl-phosphinoxid mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran (THF) zu einem fast völlig racemischen Phosphin führt^{1,2}, wird bei der Umsetzung des chiralen Methyl-^tbutyl-phenyl-phosphinoxids zum chiralen Methyl-^tbutyl-phenyl-phosphin nahezu 100-proz. *Retention* der Konfiguration am Phosphoratom beobachtet³, was ziemlich eindeutig auf die Anwesenheit der räumlich anspruchsvollen ^tButylgruppe zurückgeführt werden kann³.

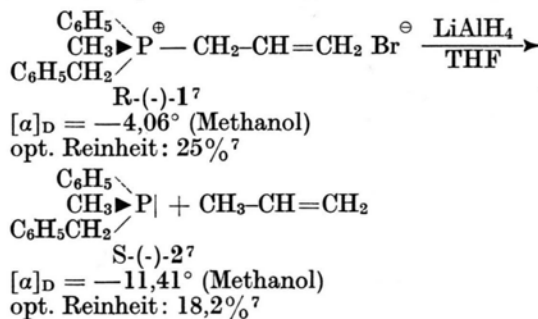
Die Desulfurierung von optisch aktivem Methyl-ⁿpropyl-phenyl-phosphinsulfid⁴ sowie die Deselektion des entsprechenden Phosphinselenids⁵ mit LiAlH_4 verlaufen demgegenüber auch ohne die Anwesenheit einer ^tButylgruppe unter 100-proz. *Retention*, wofür in Lit.⁴ ein Deutungsversuch gegeben wird.

Bei der Debenzylierung chiraler Phosphoniumsalze mittels LiAlH_4 macht sich wiederum der „^tButylgruppen-Effekt“ in der Stereochemie dieser Reaktion bemerkbar: Während optisch aktives Methyl-ⁿpropyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid mit LiAlH_4 zu fast vollständig racemischem Methyl-ⁿpropyl-phenyl-phosphin umgesetzt wird^{1,2,6}, reagiert chirales Methyl-^tbutyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid unter gleichen Bedingungen unter nahezu vollständiger *Retention* der Konfiguration zum optisch aktiven Methyl-^tbutyl-phenyl-phosphin³.

An dieser Stelle soll nun anhand eines repräsentativen Beispiels über die Stereochemie der Abspaltung des *Allylrestes* aus optisch aktiven Phosphoniumsalzen berichtet werden, die zum entsprechenden optisch aktiven tertiären Phosphin führt.

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

Es zeigte sich, daß diese Umsetzung unter weit überwiegender (86-proz.³) *Retention* der Konfiguration am Phosphoratom erfolgt:



Der Allylrest wird bei dieser Reaktion als Propen abgespalten, welches aufgefangen und als 1,2-Dibrompropan charakterisiert wurde. Das entstehende Phosphin S-(-)-2 lieferte nach Rückquartärisierung mit Allylbromid wieder das Ausgangssalz R-(-)-1, $[\alpha]_{\text{D}} = -4,27^{\circ}$ (Methanol). Auch hieraus ergibt sich praktisch vollkommene Konfigurationserhaltung für die Umsetzung von R-(-)-1 zu S-(-)-2; außerdem ist bekannt, daß die Quartärisierung tertiärer Phosphine mit Alkylhalogeniden unter vollständiger *Retention* erfolgt⁸.

Bemerkenswert an dieser Reaktion ist weiter, daß hierbei der Allylrest deutlich bevorzugt vor dem Benzylrest abgespalten wird, was auch durch weitere Versuche mit achiralen Phosphoniumsalzen bestätigt wurde. Man hat damit außer der als „Cyanolyse“ bezeichneten Umsetzung quartärer Phosphoniumsalze mit Kaliumcyanid in wäßriger Lösung^{7,9} eine weitere Methode in der Hand, um aus Phosphoniumsalzen, die gleichzeitig einen Benzylrest und eine Allylgruppe enthalten, letztere bevorzugt abzuspalten. Dabei ist anzumerken, daß bei der hier beschriebenen bevorzugten Abspaltung des Allylrestes mittels LiAlH_4 wesentlich höhere Ausbeuten erzielt werden (ca. 88% d. Th.) als bei der Cyanolyse der gleichen Verbindung (ca. 40% d. Th.⁷).

Beschreibung der Versuche

S-(-)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin (2) aus R-(-)-Methyl-phenyl-benzyl-allyl-phosphoniumbromid (1)

9,05 g (0,03 Mol) R-(-)-1, $[\alpha]_{\text{D}} = -4,06^{\circ}$ (c=3,94; Methanol), opt. Reinheit: 25%, werden unter Stickstoff portionsweise zu 100 ml absol. THF gegeben, in das 1,5 g (0,039 Mol) LiAlH_4 suspendiert wurden. Das entweichende Propen wird in einer methanolischen Bromlösung aufgefangen und später als 1,2-Dibrompropan charakterisiert. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird noch 3 Stdn. unter Stickstoff refluxiert. Das THF wird abdestilliert, und dann wird nach Zugabe von 100 ml Äther mit 100 ml Wasser zersetzt. Die Ätherphase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und destilla-

tiv aufgearbeitet. Das Phosphin S-(-)-2 geht als wasserklare Flüssigkeit über.

Ausb.: 5,65 g (88% d. Th.), Sdp._{0,9}: 135 °C,

$[\alpha]_D = -11,41^\circ$ ($c = 12,92$; Methanol);

opt. Reinheit: 18,2%.

Das in seinen Eigenschaften bereits bekannte S-(-)-2⁷ wird zusätzlich charakterisiert durch Rückquartärisierung mit Allylbromid in Acetonitril bei Raumtemperatur. Man erhält in quantitativer Ausbeute R-(-)-1, $[\alpha]_D = -4,27^\circ$ ($c = 8,20$; Methanol), opt. Reinheit: 26,5%, Schmp. 160 °C, das sich durch Schmelzpunkt mit dem oben eingesetzten Salz R-(-)-1 als identisch erweist.

Analyse: C₁₇H₂₀BrP (335,2)

Ber. C 60,91 H 6,01,

Gef. C 60,96 H 6,08.

*Methyl-dibenzyl-phosphin
aus Methyl-allyl-dibenzyl-phosphoniumbromid*

38,9 g (0,11 Mol) Methyl-allyl-dibenzyl-phosphoniumbromid¹⁰ werden unter Stickstoff zusammen

mit 5 g (0,13 Mol) LiAlH₄ in 200 ml absol. THF umgesetzt. Das entweichende Gas wurde wie oben beschrieben als Propen identifiziert. Nach 3-stündigem Rückflußkochen ergab die vorstehend mitgeteilte Aufarbeitung 21,9 g (86% d. Th.) Methyl-dibenzyl-phosphin¹¹, Sdp._{0,3}: 128–129 °C, welches durch Quartärisierung mit Benzylbromid als Methyltribenzyl-phosphoniumbromid (3)¹² charakterisiert wurde.

Daten von 3: Schmp. 226 °C, Mischschmelzpunkt mit authentischem 3¹²: 225 °C.

Die ¹H-NMR-Spektren beider Proben an 3 (in CD₃OD, TMS als innerer Standard) erwiesen sich als identisch

1,7 ppm: CH ₃ (3, d), $J_{P-CH_3} = 13$ Hz;
3,8 ppm: CH ₂ (6, d), $J_{P-CH_2} = 15$ Hz;
7,1–7,5 ppm: C ₆ H ₅ (15, m).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

¹ P. D. HENSON, K. NAUMANN und K. MISLOW, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5645 [1969].

² L. HORNER und M. ERNST, Chem. Ber. **103**, 318 [1970].

³ R. LUCKENBACH, Phosphorus **3**, 77 [1973].

⁴ R. LUCKENBACH, Tetrahedron Letters **1971**, 2177.

⁵ W. STEC, A. OKRUSZEK und J. MICHALSKI, Angew. Chem. **83**, 491 [1971].

⁶ Im Gegensatz dazu verläuft die Debenzylierung des chiralen Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-*arsonium*-bromids mit LiAlH₄ zum entsprechenden chiralen tertiären Arsin unter 100-proz. *Retention* der Konfiguration².

⁷ L. HORNER und R. LUCKENBACH, Phosphorus **1**, 73 [1971].

⁸ L. HORNER, H. FUCHS, H. WINKLER und A. RAPP, Tetrahedron Letters **1963**, 965.

⁹ L. HORNER, W. HOFER, I. ERTEL und H. KUNZ, Chem. Ber. **103**, 2718 [1970].

¹⁰ W. ENDRES, Diplomarbeit, Univ. Mainz 1976.

¹¹ L. MAIER, Helv. Chim. Acta **46**, 2667 [1963].

¹² W. J. BAILEY und S. A. BUCKLER, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3567 [1957].