

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XLVI¹

ZUM STERISCHEN VERLAUF DER DESOXYGENIERUNG UND DESULFURIERUNG

MIT TERTIÄREN PHOSPHINEN

L. Horner und H. Winkler

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 9 September 1964)

TRIPHENYLPHOSPHIN reduziert Benzolsulfinsäure zu Thiophenol² und Dibenzoylperoxyd zu Benzoessäureanhydrid³. Gleichzeitig entstehen die äquivalenten Mengen an Triphenylphosphinoxyd. Das von uns aufgestellte, über Ionenpaare verlaufende Reaktionsschema wurde von Denney und Mitarb. mit der ¹⁸O-Methodik bestätigt⁴. Wir haben die beiden oben genannten Desoxygenierungsreaktionen nochmals mit optisch aktivem (+) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin ((+)I) studiert, in der Erwartung, daß der Sauerstoff unter Erhaltung der Konfiguration auf das Phosphin übertragen würde. Diese Erwartung erschien um so mehr gerechtfertigt, nachdem Denney und Mitarb.⁵ bei der Umsetzung von (+)I mit tert. Butylhydroperoxyd in Pentan das nach rechts drehende, gleichkonfigurierte Phosphinoxyd von (+)I erhalten hatten. Der Sauerstoff wird also unter diesen Reaktionsbedingungen unter Erhaltung der Konfiguration übertragen.

¹ XLV.Mitteil. L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters, z.Z. im Druck

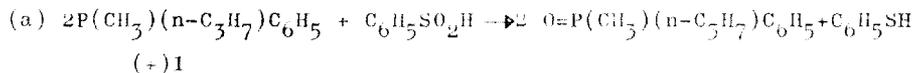
² L.Horner und H.Nickel, Liebigs Ann.Chem. 597, 20 (1955)

³ L.Horner und W.Jurgeleit, Liebigs Ann.Chem. 591, 138 (1955)

⁴ M.A.Greenbaum, D.B.Denney und A.K.Hoffmann, J.Amer.chem.Soc. 78, 2563 (1956)

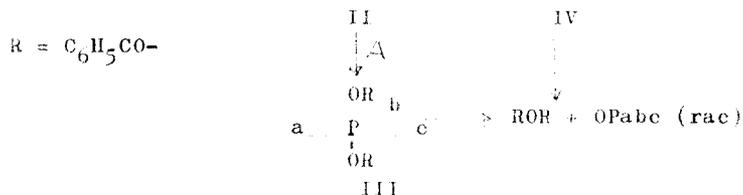
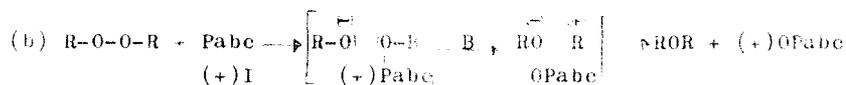
⁵ D.B.Denney und J.W.Hanifin, jr. Tetrahedron Letters, Nr. 20, pp. 3275 2177 (1963)

Unsere Überraschung war deshalb groß, als wir bei der Desoxyge-
nierung sowohl von Benzolsulfinsaure (a) als auch von Dibenzoyl-
peroxyd (b) in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels
bei 20° eine starke Racemisierung beobachteten:



Die Racemisierung des Oxyds von (+)I betrug in Benzol 77 %, in
Chloroform 94 %. Eine experimentell begründete Deutung dieses Sach-
verhaltes kann z.Z. nicht gegeben werden, da es sich bei der Reak-
tion (a) um eine Mehrstufenreaktion handelt, die über noch unbe-
kannte Zwischenprodukte verläuft.

Löst man Dibenzoylperoxyd mit (+)I in Petroläther (49 %), Methanol
(78 %) oder Acetonitril (88 %) bei Zimmertemperatur reagieren (b),
so findet man für das Oxyd von (+)I den in Klammern angegebenen
Racemisierungsgrad. Dieser steigt in Übereinstimmung mit dem von
uns vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus mit zunehmender Polarität
des Lösungsmittels an.



Dieses Ergebnis zeigt, daß das Anion im Ionenpaar II in Abhängig-
keit von der Polarität des Lösungsmittels eine neue Bindung zum
P-Atom aufnehmen kann, die zur Ausbildung der symmetrisch gebauten
trigonalen Bipyramide III führt. Dibenzoylperoxyd verhält sich
also auch bei dieser Umsetzung wie ein Pseudohalogen¹⁾. Der Reak-

¹⁾ G. Jorner und R. Winkler, Tetrahedron Letters, Nr. 9, pp. 955 (1964).

tionsweg über A führt also zur Racemisierung, während der Weg über B das optisch aktive Phosphinoxyd von (+)I liefert. Es soll darauf hingewiesen werden, daß bei der Umsetzung von Dibenzoylperoxyd mit (+)I im Gegensatz zu derjenigen mit Triphenylphosphin als Desoxygenierungsmittel neben Benzoesäureanhydrid erhebliche Mengen an freier Benzoesäure entstehen, die offenbar durch direkte Hydrolyse von III gebildet werden.

Das dem Dibenzoylperoxyd entsprechend gebaute Dibenzoyldisulfid verhält sich gegenüber Triphenylphosphin und (+)I analog. Es entsteht Phosphinsulfid und Dibenzoylsulfid.

A.Schönberg und Mitarb.⁷ sowie F.Challenger und Mitarb.⁸ schlagen für diese Umsetzung einen radikalischen Reaktionsmechanismus vor und formulieren ein fünfbindiges Zwischenprodukt: $(C_6H_5)_3P(SR)_2$. Da die Umsetzung von Dibenzoyldisulfid mit (+)I schon bei Zimmertemperatur quantitativ abläuft, und der Racemisierungsgrad des Sulfids von I wie bei der Reaktion von (+)I mit Dibenzoylperoxyd stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt - Toluol 46 %, Acetonitril 94 % - geben wir einem polaren Reaktionsverlauf analog (b) den Vorzug. Gleichzeitig wurde (+)I-Sulfid gebildet, in Toluol 54 %, in Acetonitril 4 %. Die Racemisierung des Sulfids verläuft also über die Zwischenstufen II und III (Weg A), während die Desulfurierung unter Erhaltung der Konfiguration am P über II und IV stattfindet (Weg B).

⁷ A.Schönberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 68, 163 (1935)

A.Schönberg und M.Z.Barakat, J.chem.Soc.(London) 1949, 892

⁸ F.Challenger und D.Greenwood, J.chem.Soc.(London) 1950, 26