

STEREOSPEZIFISCHE DESULFURIERUNG EINES OPTISCH AKTIVEN
PHOSPHINSULFIDS MIT LiAlH_4

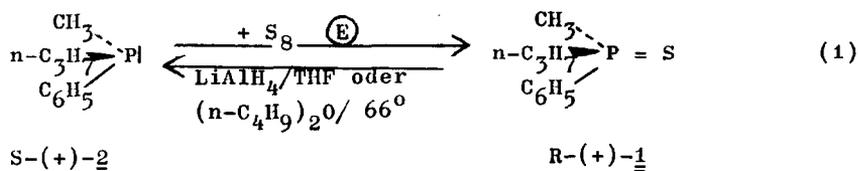
R. Luckenbach

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
(Received in Germany 4 May 1971; received in UK for publication 13 May 1971)

IN einer kürzlich erschienenen Mitteilung berichten Mislow und Mitarb. erstmals über eine stereospezifische Desulfurierung optisch aktiver acyklischer Phosphinsulfide mit Si_2Cl_6 ¹⁾. Während optisch aktive nicht cyclische Phosphinoxyde mit Si_2Cl_6 stereospezifisch unter Inversion der Konfiguration desoxygeniert werden²⁾, verläuft die Desulfurierung entsprechender Phosphinsulfide mit Si_2Cl_6 unter vollständiger Retention der Konfiguration am Phosphor¹⁾.

Als Ergänzung und Erweiterung zu diesen Befunden wurde in der vorliegenden Untersuchung der sterische Verlauf der Desulfurierung von optisch aktivem R-(+)¹⁵⁾-Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinsulfid 1 mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran (THF) und Di-n-butyläther bei 66° untersucht. Es wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen die Desulfurierung von R-(+)-1 zu S-(+)-2 unter 100 proz. Erhaltung der Konfiguration am Phosphor verläuft:

Reaktionsschema:



(E) = Erhaltung der Konfiguration

Die Umsetzung von S-(+)-Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin 2^{3,4)},

$[\alpha]_D = + 11,9^{\circ}$ ($c=3,33$;Methanol), opt.Reinheit: 74 %, mit elementarem Schwefel in Benzol ^{3c)} bei Raumtemperatur lieferte in 90 proz. Ausbeute R-(+)-1, Schmp. 80° , $[\alpha]_D = + 19,1^{\circ}$ ($c=5,06$;Methanol), opt. Reinheit: 74 % (bezogen auf S-(+)-2). R-(+)-1 wurde sodann mit LiAlH_4 in 2 verschiedenen Lösungsmitteln desulfuriert. (Zur Desulfurierung von Triphenylphosphinsulfid mit LiAlH_4 vgl. 5)). Eine Übersicht über einige der durchgeführten Versuche gibt die nachstehende Tabelle:

Desulfurierung von R-(+)-1 mit LiAlH_4 zu S-(+)-2:

Versuch Nr.	Reaktionsbedingungen				
	Mengen(mMol) <u>1</u>	LiAlH_4	Lösungsmittel (ml)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Dauer (Stdh.)
1 ¹¹⁾	17,2	70,0	THF (50)	66	39
2	17,2	70,0	THF (50)	66	360
3	12,6	52,0	($n\text{-C}_4\text{H}_9$) ₂ O(50)	66	39

Versuch Nr.	Daten des aus R-(+)- <u>1</u> (74 % opt.rein) erhaltenen Phosphins <u>2</u> ¹²⁾			
	absol.Konf.	$[\alpha]_D$ (Methanol)	opt.Reinheit(%)	Produkt-Ausb.(% d.Th.)
1 ¹¹⁾	S	+ 12,0 ^o ($c=3,63$)	74	28
2	S	+ 11,3 ^o ($c=5,82$)	70	54
3	S	+ 11,9 ^o ($c=12,04$)	74	78

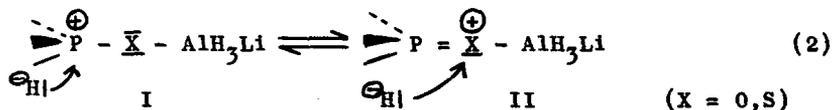
Nimmt man an, daß die Überführung eines chiralen Phosphins ins Phosphinsulfid mit elementarem Schwefel unter Erhaltung der Konfiguration erfolgt ^{3c,6)}, so ergibt sich aus den durchgeführten Versuchen, daß die Desulfurierung von R-(+)-1 zu S-(+)-2 mit LiAlH_4 unter 100 proz. Erhaltung der Konfiguration am Phosphor verläuft. Auch nach 15-tägiger Reaktionsdauer (Versuch Nr. 2) tritt praktisch keine nennenswerte Racemisierung auf. Das aus dem Reaktionsansatz Nr. 1 zurückgewonnene

nicht umgesetzte R-(+)-1 (24 % des eingesetzten R-(+)-1) zeigte den gleichen spezifischen Drehwert wie das eingesetzte R-(+)-1 ($[\alpha]_D = +19,1^\circ$; Methanol).

Die Beobachtung, daß optisch aktives 1 unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit LiAlH_4 unter 100 proz. Konfigurationserhaltung zum Phosphin 2 desulfuriert wird, ist umso bemerkenswerter, als die Reduktion optisch aktiver acyclischer Phosphinoxyde mit LiAlH_4 in THF bereits bei Raumtemperatur zu einem fast vollständig (ca. 80-90 %) ¹³⁾ racemisierten tertiären Phosphin führt ^{7,14)}. Da in diesem Falle auch das wiedergewonnene nicht umgesetzte Phosphinoxyd racemisiert ist, vermuten Mislow und Mitarb. ⁷⁾, daß die Racemisierung schon auf der Stufe des Phosphinoxyds eintritt, wahrscheinlich bedingt durch Pseudorotationsvorgänge ^{7,8)} auf der Stufe eines intermediär entstehenden Phosphorans vom Typ $\text{Li}[\text{Al}(\text{OPHR}_3)_4]$ mit einer P-H - Bindung.

Die Befunde, daß im Gegensatz dazu ein Phosphinsulfid durch LiAlH_4 unter 100 proz. Konfigurationserhaltung desulfuriert wird und daß außerdem das wiedergewonnene Phosphinsulfid nicht racemisiert ist, lassen das Auftreten von Phosphoranen und Pseudorotationsprozessen im vorliegenden Fall als relativ unwahrscheinlich erscheinen.

Als Erklärung für das unterschiedliche Verhalten chiraler Phosphinoxyde und -sulfide gegenüber LiAlH_4 könnte man das in (2) formulierte Gleichgewicht annehmen:



Die Desoxygenierung des Phosphinoxyds (X = O) könnte über das Phosphoran I verlaufen, das durch Pseudorotationsvorgänge ^{7,8)} seine optische Aktivität einbüßen kann.

Bei der Desulfurierung des Phosphinsulfids (X = S) könnte dagegen der Übergangszustand II bevorzugt sein. Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch für die Erklärung der Retention bei der Desulfurierung optisch aktiver

Phosphinsulfide mit Si_2Cl_6 vorgeschlagen ¹⁾.

Auch das Konzept der "harten und weichen Säuren und Basen" von Pearson^{9,10)} unterstützt die Annahme des bevorzugten Angriffs des Hydridions am Schwefel: Die weiche Base H^- reagiert bevorzugt mit der weichen Säure $=\overset{\oplus}{\text{S}}-$ und nicht mit der härteren Säure $\overset{\oplus}{\text{P}}-$.

Eine tiefere Klärung des Reaktionsverlaufs der Desulfurierung chiraler Phosphinsulfide mit LiAlH_4 soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.-

Literatur und Bemerkungen:

- 1) G.Zon, K.E.DeBruin, K.Naumann und K.Mislow,
J.Amer.chem.Soc. 91, 7023 (1969)
- 2) K.Naumann, G.Zon und K.Mislow,
J.Amer.chem.Soc. 91, 7012 (1969)
- 3) a) L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann und P.Beck,
Tetrahedron Letters [London] No. 5, 161 (1961)
b) L.Horner, H.Fuchs, H.Winkler und A.Rapp,
Tetrahedron Letters [London] No. 15, 965 (1963)
c) L.Horner und H.Winkler,
Tetrahedron Letters [London] No. 3, 175 (1964)
- 4) A.F.Peerdeman, J.P.C.Holst, L.Horner und H.Winkler,
Tetrahedron Letters [London] No. 13, 811 (1965)
- 5) L.Horner, H.Hoffmann und P.Beck,
Chem.Ber. 91, 1583 (1958)
- 6) D.P.Young, W.E.McEwen, D.C.Velez, J.W.Johnson und C.A.VanderWerf,
Tetrahedron Letters [London] No. 7, 359 (1964)
- 7) P.D.Henson, K.Naumann und K.Mislow,
J.Amer.chem.Soc. 91, 5645 (1969)
- 8) a) F.H.Westheimer,
Accounts chem.Res. 1, 70 (1968)
b) M.J.Gallagher und I.D.Jenkins in:
"Topics in Stereochemistry", Vol. 3, S.1-96,
ed. by E.L.Eliel and N.L.Allinger,
Interscience Publishers, New York 1968
c) K.Mislow,
Accounts chem.Res. 3, 321 (1970)

- 9) R.G.Pearson,
J.Amer.chem.Soc. 85, 3533 (1963)
- 10) B.Saville,
Angew.Chem. 79, 966 (1967)
- 11) Entsprechend lieferte die Desulfurierung von 20,0 mMol S-(-)-1,
 $[\alpha]_D = -14,3^\circ$ (Methanol), opt.Reinheit: 52 %, mit 20,0 mMol LiAlH₄
nach 24-stündigem Rückflußkochen in 20 ml THF 15 % d.Th. an R-(-)-2,
 $[\alpha]_D = -8,7^\circ$ (Methanol), opt.Reinheit: 54 %; Schmp. 76^o.
- 12) Die erhaltenen Phosphine S-(+)-2 wurden charakterisiert durch
Quartärisierung mit Benzylbromid zum S-(+)-Methyl-n-propyl-phenyl-
benzyl-phosphoniumbromid.
- 13) Die geringe restliche optische Aktivität des isolierten Phosphins
zeigt Retention der Konfiguration am Phosphor an ⁷⁾.
- 14) Nach Mislow und Mitarb. ⁷⁾ ist optisch aktives Methyl-n-propyl-
phenyl-phosphin 2 sogar in siedendem THF in Gegenwart von LiAlH₄
konfigurationsstabil. (vgl. auch ¹⁶⁾)
- 15) Drehwertvorzeichen beziehen sich auf Methanol als Lösungsmittel.
- 16) L.Horner und M.Ernst
Chem.Ber. 103, 318 (1970)
