

ZUR ALKALISCHEN HYDROLYSE BENZYLGRUPPENHALTIGER OPTISCH AKTIVER TERTIÄRER
PHOSPHINOXIDE UND PHOSPHINSULFIDE

R. Luckenbach

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz,
D-6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

(Received in Germany 20 April 1976; received in UK for publication 6 May 1976)

Im Jahre 1970 berichteten P. Haake und G. W. Allen über Kinetik und Mechanismus des Abbaus von Diphenyl-benzyl-phosphinoxid mit KOH, der in homogenem Medium (Dimethylsulfoxid(DMSO)/Wasser) unter Abspaltung des Benzylrestes als Toluol glatt zur Diphenylphosphinsäure führte ¹⁾. Eigene Untersuchungen ergaben, daß die Umsetzung von Methyl-phenyl-benzyl-phosphinoxid 1 (25 mMol) mit KOH (84 mMol) in 90 proz. wäßrigem DMSO (100 ml) entsprechend verläuft und nach 10-stündigem Refluxieren 84 % d.Th. an Methyl-phenyl-phosphinsäure 2, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 134°C, liefert. Die analog durchgeführte Reaktion mit optisch aktivem R-(+)-1 ²⁾, $[\alpha]_D = + 25,1^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 51,4 % ²⁾, ergab nach 40-minütigem Refluxieren 36 % d.Th. an (selbstverständlich optisch inaktiver) Phosphinsäure 2, sowie 50 % des eingesetzten Phosphinoxids R-(+)-1 mit praktisch unveränderter optischer Drehung ($[\alpha]_D = + 25,0^\circ$ in Methanol) zurück. Dieser Befund der unveränderten optischen Reinheit des wiedergewonnenen Ausgangsmaterials entspricht der von Haake und Allen gemachten Beobachtung ¹⁾, daß das zur Reaktion eingesetzte und nach etwa 50 proz. Umsatz zurückgewonnene Diphenyl-benzyl-phosphinoxid unter den gewählten alkalischen Reaktionsbedingungen in ¹⁸O-markiertem Wasser keinen ¹⁸O-Austausch erleidet, und unterstützt damit die von den Autoren hieraus abgeleiteten Folgerungen ¹⁾.

Einen weiteren interessanten Hinweis zum mechanistischen Ablauf dieser Reaktion ergab die Umsetzung von optisch aktivem S-(-)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphinsulfid 3 ²⁾, $[\alpha]_D = - 9,90^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 32 % ²⁾, unter gleichen Reaktionsbedingungen wie oben für die Umsetzung des optisch aktiven Phosphinoxids 1 angegeben. Nach 40-minütigem Rückflußkochen wurden 51 % des eingesetzten chiralen Phosphinsulfids S-(-)-3 mit $[\alpha]_D = - 9,95^\circ$ (Methanol), also wiederum mit unveränderter optischer Reinheit, zurückgewonnen. Als Abbauprodukt wurde nun aber nicht die erwartete Methyl-phenyl-thiophosphinsäure (CH₃)(C₆H₅)P(S)OH 4 (evtl. in optisch aktiver Form ³⁾) isoliert, sondern 26 % d.Th. der (natürlich optisch inaktiven) schwefelfreien Methyl-phenyl-phosphinsäure 2, Schmelzpunkt und Misch-

Schmelzpunkt 134°C , d.h. es hatte im Verlauf der Reaktion auch eine $\text{P}=\text{S} \rightarrow \text{P}=\text{O}$ - Umwandlung ("Oxidation") durch das als Lösungsmittel fungierende DMSO stattgefunden ³⁾. Da bekannt ist, daß die $\text{P}=\text{S} \rightarrow \text{P}=\text{O}$ - Umwandlung des optisch aktiven tertiären Phosphinsulfids 3 in das entsprechende optisch aktive tertiäre Phosphinoxid 1 (ohne gleichzeitigen Abbau zur Phosphinsäure) nur bei Anwesenheit elektrophiler Katalysatoren abläuft ^{2,4-6)}, lag die Vermutung nahe, daß Umwandlung und Abbau des Phosphinsulfids 3 zur schwefelfreien Phosphinsäure 2 erst nach der Abspaltung des Benzylrestes aus 3, also erst von der Stufe der (primär entstehenden, aber unter diesen Reaktionsbedingungen nicht isolierbaren) schwefelhaltigen Phosphinsäure 4 aus erfolgt. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Umsetzung von Diphenylthiophosphinsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$ 5 mit DMSO (10 ml), Wasser (90 ml) und KOH (4 g), die nach 2-stündigem Rückflußkochen in quantitativer Ausbeute zur schwefelfreien Diphenylphosphinsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 6 führte. -

Für alle angeführten Substanzen liegen stimmende Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor.

Dem "Fonds der Chemischen Industrie" sei für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten gedankt.

Literatur und Bemerkungen:

- 1) P.Haake und G.W.Allen,
Tetrahedron Letters 1970, 3113
- 2) R.Luckenbach und M.Kern,
Chem.Ber. 108, 3533 (1975)
- 3) Mit Hilfe der beschriebenen Umsetzung des chiralen Phosphinsulfids 3 sollte ursprünglich der sterische Verlauf dieser Reaktion (d.h. des Abbaus zur Thiophosphinsäure 4) aufgeklärt werden, was aber natürlich nur im Falle der Isolierung der optisch aktiven Thiophosphinsäure 4 möglich gewesen wäre.
- 4) R.Luckenbach,
Synthesis 1973, 307
- 5) M.Mikolajczyk und J.Luczak,
Chem. and Ind. (London) 1974, 701
- 6) M.Mikolajczyk und J.Luczak,
Chem. and Ind. (London) 1975, 114