

ZUR STEREOCHEMIE DER OXIDATION CHIRALER ACYCLISCHER TERTIÄRER PHOSPHINE

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)

Die Stereochemie der Oxidation optisch aktiver tertiärer Phosphine zu den entsprechenden tertiären Phosphinoxiden mit verschiedenartigen Oxidationsmitteln wurde an einigen Beispielen bereits ausführlich untersucht¹⁻⁴⁾. So wurde beispielsweise gefunden, daß diese Reaktion mit H_2O_2 ¹⁾, $tBuOOH$ ²⁾ oder N_2O_4 ³⁾ unter vollständiger oder überwiegender Retention der Konfiguration am Phosphoratom verläuft, während Inversion bei der Umsetzung mit t Butylhypochlorit (in CH_2Cl_2 /Methanol bei $-78^\circ C$)²⁾ oder HNO_3 ^{3,4)} beobachtet wurde. Die Anwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Oxidationsmittel in Gegenwart eines elektrophilen Katalysators führt schließlich - je nach Reaktionsbedingungen - entweder unter überwiegender Retention oder aber unter Inversion zum korrespondierenden Phosphinoxid⁵⁾; in einigen Fällen wird auch fast völlige Racemisierung beobachtet⁵⁾.

An dieser Stelle soll nun über den sterischen Verlauf der Oxidation chiraler Phosphine mit $NH_2OH \cdot HCl$ ⁷⁾ sowie mit H_2O_2/CH_3COOH berichtet werden. R-(+)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin $\underline{1}$, $[\alpha]_D = +57,7^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 93 %⁶⁾ (19 mmol), $NH_2OH \cdot HCl$, p.a. Merck (25 mmol) und 50 ml abs. Pyridin wurden 20 Stdn. lang unter Stickstoffschutz refluxiert. Nach Zugabe von 125 ml gesättigter wäßriger NH_4Cl -Lösung wurden mit Benzol 4 g (88 % d. Th.) S(-)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphinoxid $\underline{2}$, $[\alpha]_D = -21,1^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 42 %⁸⁾ extrahiert. Die Oxidation mit $NH_2OH \cdot HCl$ verläuft demnach unter 73 proz. Retention der Konfiguration am Phosphoratom.

Ebenfalls stereo-retentiv verliefen die Oxidationen zweier optisch aktiver tertiärer Phosphine mit H_2O_2 /Eisessig: Aus R-(+)- $\underline{1}$, $[\alpha]_D = +51,5^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 83 %, entstanden mit H_2O_2 (30 %ig, 10 ml)/Eisessig (25 ml) in heftiger Reaktion 92 % d.Th. S(-)- $\underline{2}$, $[\alpha]_D = -30,8^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 64 %, und aus S-(+)-Methyl- n propyl-phenyl-phosphin $\underline{3}$ ¹⁾, $[\alpha]_D = +11,5^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 72 %, wurden unter gleichen Bedingungen 96 % d.Th. R-(+)-Methyl- n propyl-phenyl-phosphinoxid $\underline{4}$ ¹⁾, $[\alpha]_D = +12,8^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 73 %, erhalten. Die Oxidation mit H_2O_2 zeigt also in Gegenwart von Eisessig den gleichen sterischen Verlauf (Retention) wie in Abwesenheit von Eisessig¹⁾, was für die kürzlich

beschriebene Konfigurationszuordnung des chiralen Phenyl- α -naphthyl-p-biphenyl-phosphins ⁹⁾ von Bedeutung ist. -

Für die chiralen Verbindungen 1 - 4 liegende stimmende Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor.

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

Literatur und Bemerkungen:

- 1) L.Horner,
Pure Appl.Chem. 2, 225 (1964)
- 2) D.B.Denney und J.W.Hanifin jr.,
Tetrahedron Letters 1963, 2177
- 3) J.Michalski, A.Okruszek und W.Stec,
Chem.Commun. 1970, 1495
- 4) Ergänzende eigene Versuche ergaben, daß die Oxidation von chiralem R-(+)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin 1, $[\alpha]_D = + 47^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 76 % ⁶⁾, mit konz. HNO₃ unter Stickstoffschutz mit ca. 90 proz. Inversion der Konfiguration zum R-(+)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin-oxid 2, $[\alpha]_D = + 30,1^\circ$ (Methanol), optische Reinheit: 61 %, führt.
- 5) R.Luckenbach und G.Herweg,
Liebigs Ann.Chem., im Druck
- 6) R.Luckenbach,
Phosphorus 1, 223 (1972)
- 7) Zur Oxidation achiraler tertiärer Phosphine mit NH₂OH·HCl siehe:
M.D.Martz und L.D.Quin,
J.Org.Chemistry 34, 3195 (1969)
- 8) R.Luckenbach und M.Kern,
Chem.Ber. 108, 3533 (1975)
- 9) R.Luckenbach,
Liebigs Ann.Chem. 1974, 1618