

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 untersucht<sup>1-4)</sup>. So wurde beispielsweise gefunden, daß diese Reaktion mit  $H_2O_2$ <sup>1)</sup>,  $tBuOOH$ <sup>2)</sup> oder  $N_2O_4$ <sup>3)</sup> unter vollständiger oder überwiegender Retention der Konfiguration am Phosphoratom verläuft, während Inversion bei der Umsetzung mit  $t$ Butylhypochlorit (in  $CH_2Cl_2$ /Methanol bei  $-78^\circ C$ )<sup>2)</sup> oder  $HNO_3$ <sup>3,4)</sup> 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 Phosphinoxid<sup>5)</sup>; in einigen Fällen wird auch fast völlige Racemisierung beobachtet<sup>5)</sup>.

An dieser Stelle soll nun über den sterischen Verlauf der Oxidation chiraler Phosphine mit  $NH_2OH \cdot HCl$ <sup>7)</sup> 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 %<sup>6)</sup> (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 %<sup>8)</sup> 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  $\underline{3}$ <sup>1)</sup>,  $[\alpha]_D = +11,5^\circ$  (Methanol), optische Reinheit: 72 %, wurden unter gleichen Bedingungen 96 % d.Th. R-(+)-Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinoxid  $\underline{4}$ <sup>1)</sup>,  $[\alpha]_D = +12,8^\circ$  (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 Eisessig<sup>1)</sup>, was für die kürzlich

beschriebene Konfigurationszuordnung des chiralen Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-p-biphenylphosphins <sup>9)</sup> 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.Okruzsek und W.Stec,  
Chem.Comm. 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 % <sup>6)</sup>, mit konz. HNO<sub>3</sub> 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 NH<sub>2</sub>OH·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