

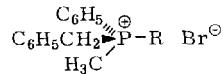
Wolf-Dieter Balzer

Phosphororganische Verbindungen, 63 *)

Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus quartärer Phosphoniumsalze

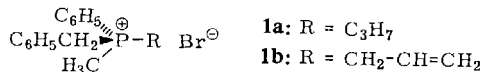
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
(Eingegangen am 5. Mai 1969)

Phosphoniumsalze der absoluten Konfiguration



(R = Alkyl, Alkenyl) haben einen negativen Cotton-Effekt zwischen 250 und 280 nm und einen positiven Cotton-Effekt bei ca. 220 nm. Der negative Cotton-Effekt zwischen 250 und 280 nm wird positiv, wenn besonders große Reste eingebaut werden (z. B. R = tert.-Butyl oder statt Benzyl *o*-Chlor-benzyl). Das Verhalten einiger anderer Phosphoniumsalze wird diskutiert.

Es wurde eine Reihe von quartären Phosphoniumsalzen des optisch aktiven Typs 1 dargestellt. Bezugssubstanz für die Zuordnung der absoluten Konfiguration ist *S*-(+)-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (**1a**)¹⁾. Diese Phospho-

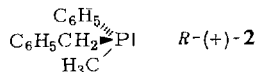


niums Salze enthalten als Chromophore aromatische Substituenten, z. B. Phenyl- und Benzylreste. Diese Aromaten können optisch aktive Übergänge aufweisen²⁾, die sich mit Hilfe der Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus beobachten lassen.

Darstellung der Phosphoniumsalze

Aus *S*-(−)-Methyl-allyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid^{1,3)} (**1b**) läßt sich durch Cyanolyse die Allylgruppe unter Erhaltung der Konfiguration abspalten^{4,5)}.

Man erhält *R*-(+)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin (**2**), das sich unter Erhaltung der Konfiguration³⁾ zu Phosphoniumsalzen umsetzen läßt (Tab. 1). Die absolute Konfiguration der entstehenden Phosphoniumsalze ist somit festgelegt.



*) 62. Mittel.: L. Horner und W.-D. Balzer, Chem. Ber. 102, 3542 (1969), vorstehend.

1) A. F. Peerdeman, J. P. C. Holst, L. Horner und H. Winkler, Tetrahedron Letters [London] 1965, 811.

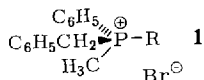
2) P. Crabbé und W. Klyne, Tetrahedron [London] 23, 3449 (1967).

3) L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler und A. Rapp, Tetrahedron Letters [London] 1963, 965.

4) L. Horner und W. Hofer, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3321.

5) R. Luckenbach, Dissertat., Univ. Mainz 1969.

Tab. 1. Absolute Konfiguration und Drehwerte (in Methanol) von Phosphoniumsalzen des Typs 1



Verbindung	R	absol. Konfiguration	Drehwerte der Salze [α] ₅₇₈ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰
1c^{a)}	Äthyl	S ^{b)}	+26.1°	+30.9°
1d^{a)}	Butyl	S	+27.7°	+31.9°
1e	Isopropyl	R ^{c)}	+87.6°	+101.6°
1f	Cyclohexen-(2)-yl ^{d)}	R	+42.4°	+48.9°
1g	Cyclohexyl ^{e)}	R	+79.25°	+91.5°

^{a)} Im Versuch wurde der Antipode erhalten.

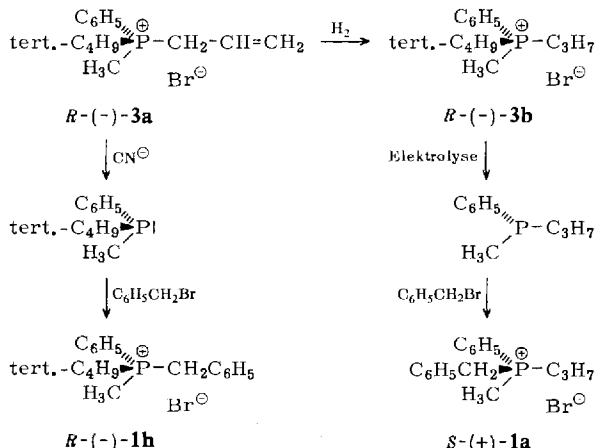
^{b)} Die absolute Konfiguration wurde bereits durch kinetische Racematspaltung bestimmt (*H. J. Bestmann und J. Tömösközi, Tetrahedron* [London] **24**, 3299 (1968)).

^{c)} Man beachte die Prioritätsfolge der Substituenten.

^{d)} Gemisch zweier Diastereomere.

^{e)} Durch Hydrierung aus **1f**.

Die Umsetzung von *R*-(+)-**2** mit tert.-Butylbromid oder tert.-Butylchlorid führt nicht zu dem gewünschten Methyl-tert.-butyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (**1h**) bzw. -chlorid. Deshalb wird ein anderer Weg beschritten, um die absolute Konfiguration von **1h** zu ermitteln. Methyl-tert.-butyl-allyl-phenyl-phosphonium-bromid (**3a**) läßt sich über das Dibenzoylhydrogentartrat in die Antipoden spalten. Durch Hydrierung der Allylgruppe erhält man Methyl-propyl-tert.-butyl-phenyl-phosphonium-bromid (**3b**), aus dem durch Elektrolyse der tert.-Butylrest abgespalten wird⁶⁾. Das entstehende Methyl-propyl-phenyl-phosphin reagiert mit Benzylbromid zu Methyl-propyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (**1a**), dessen absolute Konfiguration bekannt ist¹⁾. Auf der anderen Seite läßt sich aus **3a** durch Cyanolyse die Allylgruppe abspalten. Man erhält Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin, das mit Benzylbromid das gesuchte Methyl-tert.-butyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (**1h**) ergibt. Da alle Schritte dieser Reaktionsfolge unter Erhaltung der Konfiguration am Phosphor verlaufen, läßt sich die absolute Konfiguration von **1h** ermitteln.

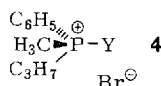


⁶⁾ L. Horner und A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 65 (1961).

Ferner wurden aus *S*-(+)-Methyl-propyl-phenyl-phosphin⁷⁾ Phosphoniumsalze des Typs **4** dargestellt.

In diesen Salzen werden wiederum drei Reste konstant gehalten (Methyl, Propyl, Phenyl), der vierte variiert. Y kann entweder ein arylhaltiger oder ein aliphatischer Rest sein.

Tab. 2. Absolute Konfiguration und Drehwerte (in Methanol) von Phosphoniumsalzen des Typs **4**



Verbindung	Y	absol. Konfiguration	Drehwerte der Salze	
			$[\alpha]_{378}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$
4a	<i>o</i> -Chlor-benzyl	<i>S</i>	+28.1°	+33.2°
4b	<i>p</i> -Chlor-benzyl	<i>S</i>	+36.6°	+42.5°
4c	β -Phenäthyl	<i>S</i>	-5.7°	-6.7°
4d	Benzhydriyl ^{a)}	<i>S</i>	-4.6°	-5.8°
4e	Fluorenyl-(9)	<i>S</i>	+26.6°	+30.3°
4f	Butyl	<i>S</i>	+2.5°	+3.2°
4g	Cyclohexen-(2)-yl ^{b)}	<i>S</i>	-28.5°	-32.5°
4h	Cyclohexyl ^{c)}	<i>S</i>	-3.7°	-3.7°

^{a)} Als Perchlorat vermessen.

^{b)} Gemisch zweier Diastereomerer.

^{c)} Durch Hydrierung aus **2g** gewonnen.

Ergebnisse und Diskussion der UV-Spektren, der Rotationsdispersion (RD) und des Zirkulardichroismus (ZD)

Tab. 3. UV-Daten der Verbindungen **1a**–**1h** in Methanol (Absorptionsmaxima, Schultern (S) und molare Extinktionen (in Klammern))

Verbindung	λ_{max} [nm] und (ϵ)				
1a	273 (970)	266 (1270)	260 (1050)	255 (S) (740)	217 (S) (14500)
1b	273 (890)	266 (1200)	260 (970)	255 (S) (680)	216 (S) (15900)
1c	273 (860)	266 (1160)	260 (930)	255 (S) (640)	217 (S) (14700)
1d	273 (820)	266 (1120)	260 (920)	254 (S) (640)	217 (S) (13200)
1e	273 (800)	266 (1080)	260 (900)	255 (S) (620)	216 (S) (15500)
1f	273 (750)	266 (1010)	260 (860)	255 (S) (600)	216 (S) (14600)
1g	273 (790)	266 (1060)	260 (880)	255 (S) (620)	217 (S) (14200)
1h	273 (860)	266 (1150)	260 (930)	255 (S) (630)	216 (S) (14700)

Tab. 3 zeigt die große Ähnlichkeit der Absorptionskurven der Verbindungen **1a**–**1h**.

Die Rotationsdispersionskurve von *S*-(+)-**1a** erreicht bei etwa 230 nm das 1. Extremum eines starken positiven Cotton-Effektes. Diese Kurve zeigt zwischen 280 und 250 nm mehrere schwächere Cotton-Effekte (Abbild. 1), denen man ein negatives Vorzeichen zuordnen kann. Die Zirkulardichroismuskurve bestätigt diese Vorzeichenbestimmung (Abbild. 2).

⁷⁾ L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 161.

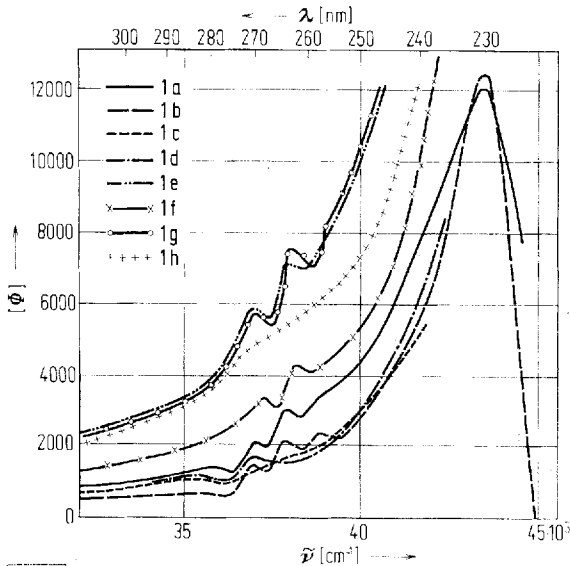
Ersetzt man die Propylgruppe durch Äthyl- oder Butylreste (**1c**, **1d**), so erscheinen die Cotton-Effekte zwischen 280 und 250 nm nicht mehr so ausgeprägt. Das Vorzeichen des ersten Cotton-Effektes ist negativ, des kürzerwelligen positiv.

Die Doppelbindung in **1b** hat keinen Einfluß auf das Vorzeichen der Cotton-Effekte (Abbild. 2, Tab. 4). Eine Verzweigung im Alkylrest (R = Isopropyl) ändert die Vorzeichen der Cotton-Effekte nicht (**1e**). Auch **1f** und **1g** fügen sich in dieses Bild.

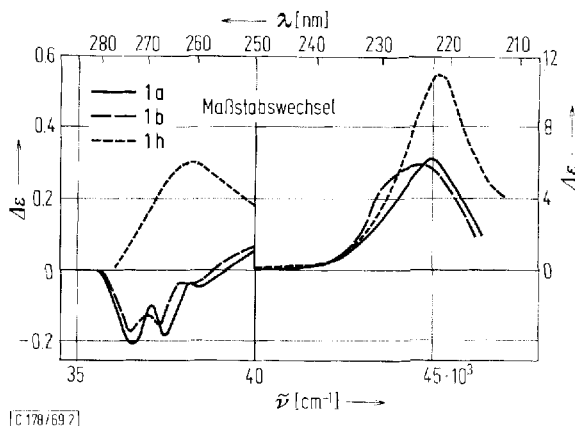
Tab. 4. Vorzeichen der Cotton-Effekte von Phosphoniumsalzen des Typs **1** in Methanol

Verbindung	Cotton-Effekt zwischen	
	280 und 250 nm	240 und 210 nm
<i>S</i> -(+)- 1a	negativ	positiv
<i>S</i> -(+)- 1b	negativ	positiv
<i>S</i> -(+)- 1c	negativ	positiv
<i>S</i> -(+)- 1d	negativ	positiv
<i>R</i> -(+)- 1e	negativ	positiv
<i>R</i> -(+)- 1f	?	positiv
<i>R</i> -(+)- 1g	negativ	positiv
<i>S</i> -(+)- 1h	positiv	positiv

S-(+)-**1h** dagegen besitzt gleichnamige Cotton-Effekte; sowohl zwischen 280 und 250 nm als auch bei etwa 220 nm ist deren Vorzeichen positiv. Das Vorzeichen des kürzerwelligen gelegenen Cotton-Effektes stimmt somit mit dem der Verbindungen **1a–1g** überein. Zwischen 280 und 250 nm besitzt **1h** das **1a–1g** entgegengesetzte Vorzeichen (Abbild. 2). Diese Vorzeichenbestimmung kann aus dem ZD-Spektrum erfolgen, das RD-Spektrum von **1h** läßt zwischen 280 und 250 nm keinen Cotton-Effekt erkennen.



Abbild. 1. RD-Kurven von **1a–1h** in Methanol

Abbild. 2. ZD-Kurven von **1a**, **1b** und **1h** in Methanol

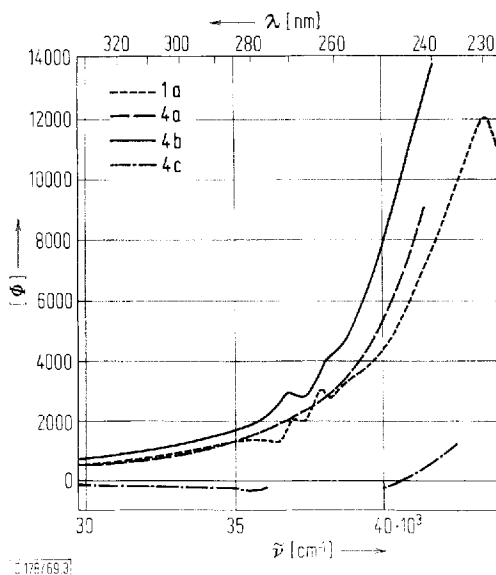
Verbindungen des Typs **1** besitzen also positive Cotton-Effekte zwischen 240 und 210 nm. Der Cotton-Effekt zwischen 280 und 250 nm in Methanol ist empfindlich gegen sterische Hinderung, wie die Einführung des sperrigen tert.-Butylrestes zeigt. Möglicherweise kann eine andere Rotamerenverteilung für diesen Effekt verantwortlich gemacht werden.

Tab. 5. UV-Daten der Phosphoniumsalze **1a**, **4a–4h** und **3a**, **3b** in Methanol (Absorptionsmaxima in nm, Schultern (S) und molare Extinktionen (in Klammern))

Verbindung	λ_{\max} [nm] und (e)				
1a	273 (970)	266 (1270)	259 (1050)	254 (740)	217 (S) (14500)
4a	273 (1020)	267 (1250)	262 (966)	255 (640)	216 (S) (18700)
4b	273 (909)	266 (1130)	260 (900)	254 (S) (640)	223 (17300)
4c	272 (690)	265 (899)	259 (760)	254 (550)	216 (S) (12200)
4d	273 (S) (920)	267 (1430)	260 (S) (1380)		220 (S) (19300)
4e	298 (S) (1300)	266 (15700)			220 (S) (29300)
4f	272 (720)	265 (870)	259 (630)	255 (S) (410)	219 (10200)
4g	273 (840)	266 (990)	260 (770)	255 (S) (550)	220 (11700)
4h	272 (750)	266 (900)	260 (660)	255 (S) (460)	220 (9900)
3a	273 (780)	266 (930)	260 (680)	256 (S) (680)	220 (11200)
3b	273 (810)	266 (950)	260 (710)	254 (S) (450)	220 (10800)

In **4a**, **4b** und **4c** ist der Benzylrest von **1a** gegen einen *o*-Chlor-benzylrest, *p*-Chlor-benzylrest bzw. β -Phenäthylrest ausgetauscht. Die RD-Kurven dieser Verbindungen sind zum Vergleich in Abbild. 3 zusammengefaßt.

Die RD-Kurve von **4a** zeigt zwischen 280 und 250 nm keinen deutbaren Cotton-Effekt. Der Anstieg nach positiven Werten bei kürzeren Wellen gehört wohl zu einem positiven Cotton-Effekt. Aus dem Vergleich der UV-Daten und der RD-Kurve von **4b** ergibt sich ein negatives Vorzeichen für die Cotton-Effekte zwischen 280 und 250 nm. Kürzerwellig schließt sich ein positiver Cotton-Effekt an. **4c** kann man im



Abbild. 3. RD-Kurven von **1a**, **4a**, **4b** und **4c** in Methanol

Bereich von 280–250 nm einen negativen Cotton-Effekt zuordnen, dem unterhalb von 240 nm ein positiver folgt. In dieser Substanz ist der Drehwert bei langen Wellen ($[\Phi]_{578}$) durch das Vorzeichen des Cotton-Effektes bei 280–250 nm bestimmt.

Alle diese Vorzeichenbestimmungen werden durch qualitative ZD-Messungen bestätigt und ergänzt. Die Ergebnisse dieser Messungen gibt Tab. 6.

Tab. 6. Vorzeichen der Cotton-Effekte von **4a**–**4c** in Methanol (durch qualit. ZD-Messungen ermittelt)

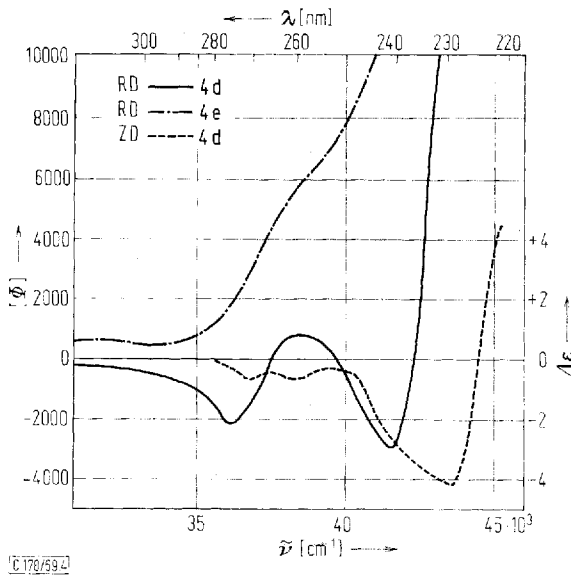
Verbindung	Vorzeichen der Cotton-Effekte bei	
	280–250 nm	<240 nm
<i>S</i> -(+)- 4a	positiv	positiv
<i>S</i> -(+)- 4b	negativ	positiv
<i>S</i> -(-)- 4c	negativ	positiv

4a fällt wie **1h** aus dem Rahmen der untersuchten Verbindungen, indem es in beiden Absorptionsbereichen gleichnamige Cotton-Effekte aufweist. Es liegt nahe, den sterischen Einfluß des *o*-ständigen Chlors im Benzylrest dafür verantwortlich zu machen, jedoch liegen bisher keine weiteren Beispiele vor, die diese Annahme bekräftigen.

In **4c**, in dem der Aromat der Benzylgruppe durch eine weitere Methylengruppe vom Chiralitätszentrum getrennt ist, stimmen zwar die Vorzeichen der Cotton-Effekte mit der Erwartung überein, doch ist eine allgemeine Verringerung der optischen Aktivität deutlich erkennbar, verständlich wegen der schwächeren Wechselwirkung zwischen der Phenylgruppe und dem β -Phenäthylrest – im Vergleich zur Benzylgruppe.

In *S*-(-)-**4d** (Abbild. 4) ist die Benzylgruppe von *S*-(+)-**1a** gegen eine Benzhydrylgruppe vertauscht. Diese Substanz verhält sich anders als **1a**. Der negative Cotton-Effekt zwischen 280 und 250 nm ist verstärkt, die Vorzeichen kürzerwellig gelegener Cotton-Effekte lassen sich aus der RD-Kurve (Abbild. 4) nicht zweifelsfrei bestimmen. Das ZD-Spektrum erlaubt eine ergänzende Aussage. Danach schließt sich an den negativen Cotton-Effekt zwischen 280 und 250 nm ein weiterer negativer Cotton-Effekt zwischen 250 und 225 nm an, dem ein positiver folgt. Mit Ausnahme des zusätzlichen negativen Cotton-Effektes zwischen 250 und 225 nm stimmt das Verhalten von *S*-(-)-**4d** mit dem von *S*-(+)-**1a** überein.

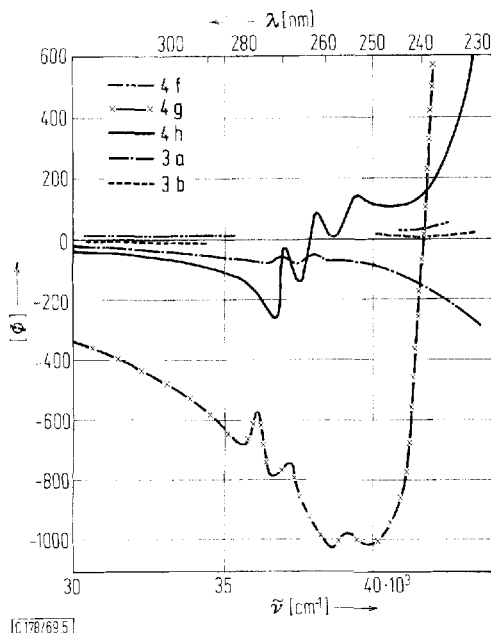
In **4e** sind die beiden Phenylreste der Benzhydrylgruppe von **4d** durch eine zusätzliche Bindung verknüpft. Das ZD-Spektrum erlaubt keine Bestimmung des Vorzeichens im Bereich von 280–250 nm, der kürzerwellig gelegene Cotton-Effekt ist positiv. Aus dem Verlauf der RD-Kurve kann auf ein negatives Vorzeichen des Cotton-Effektes zwischen 280 und 250 nm geschlossen werden.



Abbild. 4. RD-Kurven von **4d** und **4e** und ZD-Kurve von **4d** in Methanol

In **4f**, **4g**, **4h**, und **3b** ist die Benzylgruppe von **1a** gegen Alkyl- oder Alkenylrestet ausgetauscht.

Die RD-Kurve von *S*-(+)-**4f** erlaubt keine Vorzeichenbestimmung von Cotton-Effekten. Auch das ZD-Spektrum gibt keine Auskunft, da die Empfindlichkeit des verwendeten Gerätes nicht ausreichte. In **3b** ist die Butylgruppe von **4f** durch die tert. Butylgruppe ersetzt. Auch hier ist das RD-Spektrum nicht sehr aussagekräftig. Das ZD-Spektrum läßt jedoch im Bereich von 280–250 nm einen negativen Cotton-Effekt erkennen.



Abbild. 5. RD-Kurven von **4f**, **4g**, **4h**, **3a** und **3b** in Methanol

In **3a**, in dem die Propylgruppe von **3b** gegen eine Allylgruppe ausgetauscht ist, erscheinen zwischen 280 und 250 nm in der RD-Kurve wieder negative Cotton-Effekte. Dies wird durch das ZD-Spektrum bestätigt. Über das Vorzeichen eines bei kürzeren Wellen gelegenen Cotton-Effektes macht das ZD-Spektrum keine Aussage.

Recht auffällig unterscheiden sich die RD- und ZD-Kurven von **4g** und **4h**. Sie haben im Bereich von 280–250 nm Cotton-Effekte entgegengesetzten Vorzeichens. Daran schließt sich in **4g** ein positiver Cotton-Effekt an, dem im Bereich unter 220 nm ein negativer folgt. Das Vorzeichen eines kürzerwellig gelegenen Cotton-Effektes in **4h** kann nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

Tab. 7. Vorzeichen der Cotton-Effekte von **4f**–**4h**, **3a** und **3b** und **1a** in Methanol

Verbindung	Vorzeichen der Cotton-Effekte bei		
	280–250 nm	240 nm	220 nm
<i>S</i> -(·)- 4f	?	?	?
<i>S</i> -(–)- 4g	positiv	positiv	negativ
<i>S</i> -(–)- 4h	negativ	?	?
<i>R</i> -(–)- 3a	negativ	?	?
<i>R</i> -(–)- 3b	negativ	?	?
<i>S</i> -(+)- 1a	negativ		positiv

Auffällig ist das positive Vorzeichen des Cotton-Effektes zwischen 280 und 250 nm in **4g**. Auf der anderen Seite hat die tert. Butylgruppe in **3b** anscheinend den gleichen Effekt wie die Cyclohexylgruppe in **4h**.

Eine abschließende Analyse des Verhaltens dieser Verbindungen kann noch nicht gegeben werden.

Herrn Professor Dr. L. Horner danke ich für finanzielle und personelle Unterstützung. Herrn Doz. Dr. G. Snatzke, Bonn, bin ich dankbar, daß er mir einige ZD-Messungen am Dichrographe II ermöglichte. Meiner Frau Ursula und Fräulein Doris Hellmeister danke ich für fleißige Unterstützung bei den Messungen und im Labor.

Die RD-Messungen wurden an einem Zeiss-Spektralpholarimeter REPM 12, die ZD-Messungen am Dichrographe I von Roussel-Jouan, Paris, ausgeführt. Das erstgenannte Gerät wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, das zweite von der Stiftung Volkswagenwerk dem Arbeitskreis von Prof. Horner zur Verfügung gestellt. Das NMR-Gerät stellte die Deutsche Forschungsgemeinschaft bereit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer RPQ 20 A gemessen, die RD-Spektren mit dem Zeiss-Spektralpholarimeter REPM 12. Die Drehwerte bei 578 und 546 nm wurden mit dem Lichtelektrischen Polarimeter LEP A 1 der Firma C. Zeiss bestimmt. Für die Messungen des Zirkulardichroismus stand ein Dichrographe I der Firma Roussel-Jouan, Paris, zur Verfügung. Die Messungen an diesem Gerät hatten in den meisten Fällen nur qualitativen Charakter, da an der Leistungsgrenze des Gerätes gearbeitet werden mußte. Einige Messungen wurden am Dichrographe II im Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn durchgeführt. Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt.

Alle neuen Substanzen zeigen NMR-Spektren, die mit der Struktur übereinstimmen.

R-(+)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin (**2**): 9.00 g (26.8 mMol) *S*-(+)-Methyl-allyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (**1b**)³) ($[\alpha]_{578}^{20}$: +17.2°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +19.4°; $c = 0.696$, Methanol) werden mit 9.00 g (185 mMol) Natriumcyanid in 150 cm Wasser unter Stickstoff 1 Stde. zum Sieden erhitzt, dann wird in 3 Stdn. das entstehende Methacrylnitril abdestilliert. Am anderen Morgen extrahiert man (Stickstoff!) das Phosphin mit Chloroform, trocknet und destilliert **2** nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus einem Kugelrohr bei ca. 120° und 0.1 Torr. Ausb. 2.2 g (38%). $[\alpha]_{578}^{20}$: +41.5°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +48.7° ($c = 1.036$; Methanol). Auf gleiche Art kann *S*-(-)-**2** aus *R*-(-)-**1b** gewonnen werden.

R-(-)-Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (*R*-(-)-**1c**): *S*-(-)-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin (*S*-(-)-**2**; $[\alpha]_{578}^{20}$: -43.2°; $[\alpha]_{546}^{20}$: -49.1°; $c = 0.6723$, Methanol) reagiert mit überschüss. Äthylbromid über Nacht bei Raumtemperatur zu *R*-(-)-**1c**. Nach Ausfällen mit Äther und Umfällen aus Methanol/Äther Schmp. 141–143° (Lit. 7): 144°).

R-(-)-Methyl-butyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (*R*-(-)-**1d**): Aus *S*-(-)-**2** entsteht mit überschüss. Butylbromid über Nacht bei 50° *R*-(-)-**1d**. Schmp. nach Umfällen aus Methanol/Äther 207°. $[\alpha]_{578}^{20}$: -27.7°; $[\alpha]_{546}^{20}$: -31.9° ($c = 2.022$, Methanol).

C₁₈H₂₄P]Br (351.3) Ber. C 61.54 H 6.88 Gef. C 61.49 H 6.79

R-(+)-Methyl-isopropyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (*R*-(+)-**1e**): *R*-(+)-**2** reagiert mit überschüss. Isopropylbromid in Acetonitril bei 100° in der Druckflasche in 2 Tagen zu *R*-(+)-**1e**. Nach Umfällen aus Methanol/Äther Schmp. 160°. $[\alpha]_{578}^{20}$: +87.6°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +101.6° ($c = 0.879$, Methanol).

C₁₇H₂₂P]Br (337.2) Ber. C 60.55 H 6.58 Gef. C 60.90 H 6.46

R-(+)-Methyl-[cyclohexen-(2)-yl]-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (*R-(+)-1f*): 1.1 g (5.15 mMol) *R-(+)-2* reagieren mit 4.0 g (25 mMol) *3-Brom-cyclohexen-(1)* in 4 ccm Acetonitril über Nacht bei 100° in der Druckflasche zu *R-(+)-1f*. Umfällen aus Methanol/Äther liefert 0.7 g (35%) mit Schmp. 197–198°. $[\alpha]_{578}^{20}$: +42.4°, $[\alpha]_{546}^{20}$: +48.9° ($c = 0.766$, Methanol).

$C_{20}H_{24}P]Br$ (375.3) Ber. C 64.00 H 6.45 Gef. C 56.49 H 5.77

Diese Substanz liefert reproduzierbar falsche Analysenwerte. Eigenartigerweise trifft das NMR-Spektrum auf die gesuchte Substanz zu. Das direkte Folgeprodukt, **1 g**, liefert eine zutreffende Analyse.

R-(+)-Methyl-cyclohexyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (*R-(+)-1g*): 200 mg **1f** werden in Gegenwart von 300 mg Raney-Nickel in 30 ccm Methanol hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, mit Äther gefällt und aus Methanol/Äther umgefällt. Schmp. 264 bis 268°. $[\alpha]_{578}^{20}$: +79.25°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +91.5° ($c = 0.978$, Methanol).

$C_{20}H_{26}P]Br$ (377.3) Ber. C 63.66 H 6.95 Gef. C 63.76 H 6.77

Im 60-MHz-NMR-Spektrum sind keine olefinischen Protonen zu erkennen.

rac. Methyl-tert.-butyl-allyl-phenyl-phosphonium-bromid (**3a**): *Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin*⁸⁾ reagiert mit überschüss. *Allylbromid* in Acetonitril in der Druckflasche über Nacht zu **3a**. Nach Umfällen aus Methanol/Äther Schmp. 253–254°.

$C_{14}H_{22}P]Br$ (301.2) Ber. C 55.82 H 7.36 Gef. C 56.13 H 7.31

R-(–)-Methyl-tert.-butyl-allyl-phenyl-phosphonium-bromid (*R-(–)-3a*): 43.8 g (0.145 Mol) *rac. 3a* werden mit 70 g (0.145 Mol) *Silber-dibenzoylhydrogentartrat*⁹⁾ in Methanol heftig gerührt. Der Silberbromid-Niederschlag wird abfiltriert; aus der methanolischen Lösung läßt sich das Phosphonium-dibenzoylhydrogentartrat mit Äther ausfällen. Das anfallende Öl wird in Äthanol gelöst. Die ausfallenden Kristalle werden bis zur Drehwertkonstanz aus Äthanol umkristallisiert (4- bis 5mal). Schmp. 128°, Ausb. 2.7 g. $[\alpha]_{578}^{20}$: –89.5°; $[\alpha]_{546}^{20}$: –104° ($c = 0.62$, Methanol).

2 g des *Dibenzoylhydrogentartrats* werden in Acetonitril mit überschüss. *Methylbromid* in der Druckflasche über Nacht auf 50° erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird *R-(–)-3a* aus Methanol/Äther umgefällt. Ausb. 1.0 g (4.5%). Schmp. 232–242°. $[\alpha]_{578}^{20}$: –19.9°; $[\alpha]_{546}^{20}$: –23.8° ($c = 0.627$, Methanol).

In einem weiteren Versuch wurde *R-(–)-3a* mit folgenden Drehwerten gewonnen: $[\alpha]_{578}^{20}$: –13.0°; $[\alpha]_{546}^{20}$: –16.0° ($c = 0.5$, Methanol).

R-(–)-Methyl-propyl-tert.-butyl-phenyl-phosphonium-bromid (*R-(–)-3b*): 0.8 g (2.66 mMol) *R-(–)-3a* ($[\alpha]_{578}^{20}$: –13.0°; $[\alpha]_{546}^{20}$: –16.0°, $c = 0.5$, Methanol) werden in Gegenwart von 0.8 g Raney-Nickel in 30 ccm Methanol hydriert und vom Katalysator abfiltriert; mit Äther fällt *R-(–)-3b*. Nach Umfällen aus Methanol/Äther Schmp. 228–231°. $[\alpha]_{578}^{20}$: –3.8°; $[\alpha]_{546}^{20}$: –4.3° ($c = 1.05$, Methanol).

$C_{14}H_{24}P]Br$ (303.2) Ber. C 55.45 H 7.98 Gef. C 55.62 H 7.92

Das 60-MHz-NMR-Spektrum zeigt keine olefinischen Protonen.

S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (*S-(+)-1a*) aus *R-(–)-3b*: 0.4 g (1.32 mMol) *R-(–)-3b* ($[\alpha]_{578}^{20}$: –3.8°; $[\alpha]_{546}^{20}$: –4.3°; $c = 1.05$, Methanol) werden unter Stickstoff bei 48 V elektrolysiert⁶⁾. Das entstehende *Methyl-propyl-phenyl-phosphin* wird in

⁸⁾ H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).

⁹⁾ K. F. Kunli, W. E. McEwen und C. A. Van der Werf, J. Amer. chem. Soc. **81**, 248 (1959).

Toluol aufgenommen, mit überschüss. *Benzylbromid* versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Mit Äther fällt *S-(+)-1a*, das nochmals aus Methanol/Äther umgefällt wird. Ausb. 0.35 g (79%), Schmp. 178–182° (mit authent. *S-(+)-1a*⁷⁾ keine Depression. $[\alpha]_{578}^{20}$: +7.05°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +8.22° ($c = 0.852$, Methanol). Dies entspricht einer optischen Reinheit von ca. 20%.

R-(--)-Methyl-tert.-butyl-phenyl-benzyl-phosphonium-bromid (R-(--)-1h): 1.5 g (5 mMol) *R-(--)-3a* ($[\alpha]_{578}^{20}$: -13.0°; $[\alpha]_{546}^{20}$: -16.0°; $c = 0.5$, Methanol) werden mit 1.6 g (32.6 mMol) *Natriumcyanid* in 30 ccm Wasser 2 Stdn. zum Sieden erhitzt (Stickstoff). Tags darauf wird das *Methyl-tert.-butyl-phenyl-phosphin* mit Chloroform extrahiert und im Kugelrohr destilliert. Sdp._{0.1} ca. 40°. Das Phosphin reagiert mit *Benzylbromid* heftig zu *R-(--)-1h*. Ausb. 250 mg (14%); Schmp. 241–242°¹⁰⁾. $[\alpha]_{578}^{20}$: -21.9°; $[\alpha]_{546}^{20}$: -24.3° ($c = 0.824$, Methanol). Dies entspricht einer optischen Reinheit von ca. 25%.

S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-[o-chlor-benzyl]-phosphonium-bromid (S-(+)-4a): 0.6 g (3.6 mMol) *S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-phosphin*⁷⁾ ($[\alpha]_{578}^{20}$: +14.3°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +17.0°; $c = 0.56$, Methanol) werden mit überschüss. *o-Chlor-benzylbromid* in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt. Ausb. nach Umfällen aus Methanol/Äther 0.9 g (69%). Schmp. 156°. $[\alpha]_{578}^{20}$: +28.1°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +33.2° ($c = 0.604$, Methanol).

C₁₇H₂₁ClP]Br (371.7) Ber. C 54.93 H 5.70 Gef. C 55.17 H 5.63

S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-[p-chlor-benzyl]-phosphonium-bromid (S-(+)-4b): 0.6 g (3.6 mMol) *S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-phosphin* ($[\alpha]_{578}^{20}$: +15.1°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +17.2°; $c = 1.22$, Methanol) werden mit überschüss. *p-Chlor-benzylbromid* in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt. Mit Äther fällt *S-(+)-4b* als Öl, das nicht kristallisierte. Das NMR-Spektrum zeigt, daß die gewünschte Verbindung entstanden ist. $[\alpha]_{578}^{20}$: +36.6°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +42.5° ($c = 1.14$, Methanol).

C₁₇H₂₁ClP]Br (371.7) Ber. C 54.93 H 5.70 Gef. C 53.98 H 5.92

S-(--)-Methyl-propyl-phenyl-[β-phenäthyl]-phosphonium-bromid (S-(--)-4c): 0.6 g (3.6 mMol) *S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-phosphin* (Drehwert s. bei *S-(+)-4b*) werden mit überschüss. *1-Brom-2-phenyl-äthan* in Acetonitril über Nacht bei 50° umgesetzt. Mit Äther fällt *S-(--)-4c* als Öl, das nicht kristallisierte. Das 60-MHz-NMR-Spektrum zeigt, daß die gewünschte Substanz entstanden ist. $[\alpha]_{578}^{20}$: -5.7°; $[\alpha]_{546}^{20}$: -6.7° ($c = 1.41$, Methanol).

C₁₈H₂₄P]Br (351.3) Ber. C 61.55 H 6.89 Gef. C 60.28 H 7.02

S-(--)-Methyl-propyl-phenyl-benzhydryl-phosphonium-perchlorat (entspr. S-(--)-4d): 0.6 g (3.6 mMol) *S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-phosphin* (Drehwert s. bei *S-(+)-4a*) werden mit überschüss. *Benzhydrylbromid* in Acetonitril 2 Tage bei 60° gehalten. Mit Äther fällt ein Öl, das sich durch Zugabe von verd. *Perchlorsäure* ins kristalline *Perchlorat* überführen läßt. Aus Methanol/Äther kommen 0.8 g (51%) mit Schmp. 128–129°. $[\alpha]_{578}^{20}$: -4.6°; $[\alpha]_{546}^{20}$: -5.8° ($c = 0.862$, Methanol).

C₂₃H₂₆P]ClO₄ (432.9) Ber. C 63.82 Gef. C 63.93

S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-fluorenyl-(9)-phosphonium-bromid (S-(+)-4e): 0.6 g (3.6 mMol) *S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-phosphin* (Drehwert s. bei *S-(+)-4a*) werden mit überschüss. *9-Brom-fluoren* in Acetonitril 2 Tage auf 60° erwärmt. Mit Äther fällt ein Öl, das beim Anreiben mit Aceton kristallisiert. Umfällen aus Methanol/Äther liefert 0.45 g (30%) mit Schmp. 196–197°. $[\alpha]_{578}^{20}$: +26.6°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +30.3° ($c = 1.599$, Methanol).

C₂₃H₂₄P]Br (411.3) Ber. C 67.16 H 5.88 Gef. C 67.38 H 5.85

¹⁰⁾ W.-D. Balzer, Dissertat., Univ. Mainz 1966.

S-(+)-Methyl-propyl-butyl-phenyl-phosphonium-bromid (S-(+)-4f): *S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-phosphin* ($[\alpha]_{578}^{20}$: +16.0°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +17.6°; $c = 1.248$, Methanol) wird mit überschüss. *Butylbromid* in Acetonitril über Nacht in der Druckflasche auf 100° erhitzt. Man fällt mit Äther und fällt aus Methanol/Äther um. Schmp. 129°. $[\alpha]_{578}^{20}$: +2.5°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +3.2° ($c = 1.398$, Methanol).

$C_{14}H_{24}P]Br$ (303.2) Ber. C 55.45 H 7.98 Gef. C 55.44 H 7.81

S-(−)-Methyl-propyl-[cyclohexen-(2)-yl]-phenyl-phosphonium-bromid (S-(−)-4g): 0.6 g (3.6 mMol) *S-(+)-Methyl-propyl-phenyl-phosphin* (Drehwert s. bei *S-(+)-4b*) werden mit überschüss. *3-Brom-cyclohexen-(1)* über Nacht auf 50° erwärmt. Nach Fällern mit Äther und Umfällen aus Methanol/Äther 0.4 g (34%) mit Schmp. 170–176°. $[\alpha]_{578}^{20}$: −28.5°; $[\alpha]_{546}^{20}$: −32.5° ($c = 1.354$, Methanol).

$C_{16}H_{24}P]Br$ (327.3) Ber. C 58.73 H 7.39 Br 24.41 Gef. C 58.90 H 7.28 Br 24.37

S-(−)-Methyl-propyl-cyclohexyl-phenyl-phosphonium-bromid (S-(−)-4h): 130 mg *S-(−)-4g* werden in Gegenwart von 300 mg Raney-Nickel in 20 ccm Methanol hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Phosphoniumsalz mit Äther gefällt und aus Methanol/Äther umgefällt. Schmp. 172–173°. $[\alpha]_{578}^{20}$: −3.7°; $[\alpha]_{546}^{20}$: −3.7° ($c = 0.82$, Methanol).

$C_{16}H_{26}P]Br$ (329.3) Ber. C 58.36 H 7.96 Gef. C 58.03 H 7.81

[178/69]