

Zur absoluten Konfiguration von chiralem Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium-bromid

Reiner Luckenbach

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

Eingegangen am 1. April 1975

Es wird auf experimentellem Wege gezeigt und durch weitere analoge Beispiele untermauert, daß dem linksdrehenden Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium-bromid ((-)-2) – im Gegensatz zu dem früheren Befund anderer Autoren^{1,5)} – die *S*-Konfiguration zuzuordnen ist.

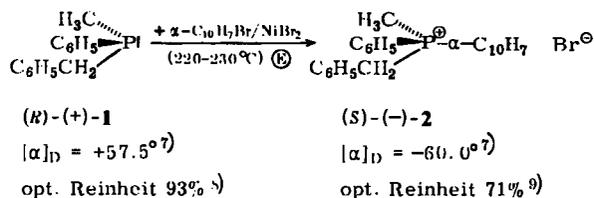
The Absolute Configuration of Chiral Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium Bromide

It is shown experimentally and supported by further analogous examples, that the *S*-configuration must be attributed to chiral (-)-benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium bromide (-)-2, in contrast to an earlier assignment by other authors^{1,5)}.

Die Umsetzung optisch aktiver tertiärer Phosphine mit Alkylhalogeniden liefert unter vollständiger Erhaltung der Konfiguration am Phosphoratom optisch aktive quartäre Phosphoniumsalze^{1–3)}. An mehreren Beispielen konnte inzwischen gezeigt werden, daß auch bei der Arylierung chiraler tertiärer Phosphine nach der Komplexsalzmethode⁴⁾ die Konfiguration am Phosphor erhalten bleibt^{5,6)}.

So verlaufen sowohl die Quartärisierung von optisch aktivem Benzylmethylpropylphosphin mit Brombenzol⁵⁾ als auch die Arylierung von optisch aktivem Benzylmethylphenylphosphin (1) mit *p*-Bromtoluol, *p*-Bromanisol, *p*-Bromdiphenyl und 2-Bromnaphthalin⁶⁾ nach der Komplexsalzmethode unter Mitwirkung von wasserfreiem Nickel(II)-bromid unter überwiegender Retention der Konfiguration am Phosphor^{5,6)}.

Schema 1



(E) = Erhaltung der Konfiguration

¹⁾ L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, Tetrahedron Lett. 1961, 161.

²⁾ L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler und A. Rapp, Tetrahedron Lett. 1963, 965.

³⁾ L. Horner und H. Winkler, Tetrahedron Lett. 1964, 175.

⁴⁾ L. Horner, G. Mummethy und P. Beck, Chem. Ber. 99, 2782 (1966).

⁵⁾ L. Horner, R. Luckenbach und W.-D. Balzer, Tetrahedron Lett. 1968, 3157.

⁶⁾ R. Luckenbach, Phosphorus 1, 77 (1971).

Nach den Ergebnissen dieser Versuche war berechtigterweise zu erwarten, daß auch die Einführung des α -Naphthylrestes nach der Komplexsalzmethode unter Konfigurationserhaltung gemäß Schema 1 verlaufen sollte.

Nach Schema 1 ergibt sich dann eine 88 proz. Retention¹¹⁾ der Konfiguration am Phosphoratom bei dieser Quartärisierung. Eine analog durchgeführte Arylierung des Antipoden (S)-(-)-1, $[\alpha]_D = -26.3^\circ$, opt. Reinheit: 42.5%, mit 1-Bromnaphthalin und Nickel(II)-bromid ergab (R)-(+)-2 mit $[\alpha]_D = +25.5^\circ$, opt. Reinheit: 30.7%. Das entspricht einer 86 proz. Konfigurationserhaltung¹¹⁾.

Unter der gesicherten Annahme der R-Konfiguration für das Phosphin (+)-1^{8,13)} und der durch die zitierten^{5,6)} Versuche untermauerten Annahme der Erhaltung der Konfiguration am Phosphor bei der Arylierung mit 1-Bromnaphthalin nach der Komplexsalzmethode war also dem nach Schema 1 erhaltenen linksdrehenden Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium-bromid ((-)-2) die S-Konfiguration zuzuordnen.

Diese Konfigurationszuordnung, die inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte¹⁴⁾, stand seinerzeit im Widerspruch zu einer von Bestmann und Tömösközi aus den Resultaten kinetischer Racematspaltungen abgeleiteten Konfigurationsermittlung, wonach dem linksdrehenden Phosphonium-chlorid (-)-2 die R-Konfiguration zuerteilt wurde¹⁵⁾.

Sowohl nach den hier mitgeteilten und den zitierten^{5,6)} experimentellen Ergebnissen als auch aufgrund der Röntgenstrukturanalyse¹⁴⁾ ist jedoch nunmehr dem linksdrehenden Phosphoniumsalz (-)-2 eindeutig die S-Konfiguration zuzuordnen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen, an denen Phosphine beteiligt waren, wurden unter Stickstoff ausgeführt. Alle Drehwerte wurden mit dem lichtelektrischen Polarimeter LEP A 1 der Firma Carl Zeiss bei 22°C in Methanol als Lösungsmittel gemessen. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

(R)-(+)-Benzylmethylphenylphosphin (1) wurde erhalten durch Cyanolyse⁸⁾ von (S)-(+)-Allylbenzylmethylphenylphosphonium-bromid⁸⁾. (R)-(+)-1: Sdp. 106–108°C/0.05 Torr; $[\alpha]_D = +57.5^\circ$ ($c = 3.268$; Methanol), opt. Reinheit: 93% (bez. auf den höchsten bisher erhaltenen Wert $[\alpha]_D = +62^\circ$, für den 100 proz. opt. Reinheit angenommen bzw. ermittelt wurde^{8,10)}).

⁷⁾ Drehwertvorzeichen beziehen sich auf Methanol als Lösungsmittel.

⁸⁾ L. Horner und R. Luckenbach, Phosphorus 1, 73 (1971).

⁹⁾ Die optische Reinheitsangabe für das Phosphoniumsalz (S)-(-)-2 bezieht sich auf einen (maximalen) Drehwert $[\alpha]_D = +84.5^\circ$ ($c = 2.817$; Methanol) für eine Probe an (R)-(+)-2, die sich durch mikrokolorimetrische Untersuchungen als – innerhalb der Fehlergrenzen – 100% optisch rein erwies¹⁰⁾.

¹⁰⁾ R. Luckenbach und L. Horner, Thermochim. Acta 11, 216 (1975).

¹¹⁾ Die Angabe „x% Retention“ bedeutet gleichzeitig „(100 – x)% Inversion“. Die angegebenen Prozentzahlen für das Ausmaß der Retention ergeben sich nach l. c.¹²⁾: $x = 50 \frac{OR_E + OR_A}{OR_A}$ (%);

hierin ist: OR_E = optische Reinheit des Endproduktes (hier des Phosphoniumsalzes 2); OR_A = optische Reinheit der Ausgangsverbindung (hier des Phosphins 1).

¹²⁾ R. Luckenbach, Phosphorus 3, 77 (1973).

¹³⁾ W.-D. Balzer, Chem. Ber. 102, 3546 (1969).

¹⁴⁾ R. Böhme, H. Burzclaff, M. Gomm, H.-J. Bestmann und R. Luckenbach, Chem. Ber. 108, 3525 (1975), nachstehend.

¹⁵⁾ H.-J. Bestmann und I. Tömösközi, Tetrahedron 24, 3299 (1968).

(*R*)-(+)–**1** wurde charakterisiert durch Rückquartärisierung mit Allylbromid zum (*S*)-Ausgangsbromid, das sich nach Drehwert, Schmp. und Misch-Schmp. mit dem zur Cyanolyse eingesetzten Salz als identisch erwies (vgl. l. c.⁸⁾).

(*S*)-(–)-Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium-bromid (**2**)^{6,10}: In einer Druckflasche wurde ein Gemisch aus 5.6 g (26 mmol) (*R*)-(+)–**1**, $[\alpha]_D = +57.5^\circ$ (opt. Reinheit 93%), 3.3 g (15 mmol) wasserfreiem Nickel(II)-bromid und 23 g (111 mmol) dest. 1-Bromnaphthalin 22 h auf ca. 220–230°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit heißem Wasser aus der Druckflasche herausgelöst und die gesamte Lösung 10 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther von Verunreinigungen befreit; danach wurde der wäbr. Lösung mit Chloroform das gebildete Phosphoniumsalz entzogen. Der nach Eindampfen der über Natriumsulfat getrockneten Chloroformphase verbleibende Rückstand kristallisierte gut aus Aceton. Die Kristalle erwiesen sich durch Schmp., Misch-Schmp., Analyse und Drehwert als (*S*)-(–)-**2**. Schmp. 232–234°C. Ausb. 7.2 g (66%). $[\alpha]_D = -60.0^\circ$ ($c = 3.32$; Methanol), opt. Reinheit 71%^{8,9)}.

[C₂₄H₂₂P]Br (421.3) Ber. C 68.42 H 5.26 Br 18.97 Gef. C 68.26 H 5.26 Br 18.83

S-(–)-Benzylmethylphenylphosphin (**1**) wurde erhalten durch Cyanolyse⁸⁾ von (*R*)-(–)-Allylbenzylmethylphenylphosphonium-bromid (vgl. l. c.⁸⁾). (*S*)-(–)-**1**: Sdp. 100°C/0.02 Torr: $[\alpha]_D = -26.3^\circ$ ($c = 5.98$; Methanol), opt. Reinheit 42.5%^{8,10)}, charakterisiert durch Rückquartärisierung mit Allylbromid (analog wie oben für (*R*)-(+)–**1** beschrieben).

(*R*)-(+)–Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium-bromid (**2**)^{6,10} wurde erhalten durch Arylierung von (*S*)-(–)-**1**, $[\alpha]_D = -26.3^\circ$, opt. Reinheit 42.5%⁸⁾, mit 1-Bromnaphthalin/Nickel(II)-bromid in 72proz. Ausb., wie oben für den Antipoden (*S*)-(–)-**2** beschrieben. (*R*)-(+)–**2**: Schmp. 252°C (nach Sintern bei 235°C); $[\alpha]_D = +25.5^\circ$ ($c = 3.21$; Methanol), opt. Reinheit 30.7%^{8,9)}.

[C₂₄H₂₂P]Br (421.3) Ber. C 68.42 H 5.26 Br 18.97 Gef. C 68.45 H 5.48 Br 19.23

[147/75]