

Kristall- und Molekülstruktur sowie absolute Konfiguration des (+)-Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium-bromids

Reinhild Böhme^{*)}, Hans Burzlaff^{*)}*, Martin Gomm^{*)},
Hans-Jürgen Bestmann^{**)} und Reiner Luckenbach^{***)}

^{*)} Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Loewenichstr. 22,

^{**)} Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, und

^{***)} Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

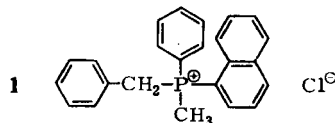
Eingegangen am 1. April 1975

(+)-Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium-bromid kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 22.12 \text{ \AA}$, $b = 9.89 \text{ \AA}$, $c = 9.49 \text{ \AA}$ und mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode aufgeklärt und bis zu einem R -Wert von 5.8% verfeinert. Unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion konnte die absolute Konfiguration ermittelt werden, es liegt R -Konfiguration vor.

Crystal- and Molecular Structure of (+)-Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium Bromide

(+)-Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium bromide crystallizes in the space group $P2_12_12_1$ with four molecules in the unit cell of dimensions $a = 22.12 \text{ \AA}$, $b = 9.89 \text{ \AA}$, $c = 9.49 \text{ \AA}$. The crystal structure was solved by the heavy atom method and refined to $R = 0.058$. Taking care of the anomalous dispersion effect the absolute configuration turned out to be a R -configuration.

Modellvorstellungen über den Ablauf der kinetischen Racematspaltung chiraler Phosphor-ylide mit optisch aktiven Säurechloriden führten zu der Annahme, daß das (–)-Benzylmethyl- α -naphthylphenylphosphonium-chlorid (**1**) der R -Reihe zuzuordnen sei¹⁾. Die Umsetzung von (R)-(+)-Methylphenylbenzylphosphin mit 1-Bromnaphthalin/ NiBr_2 nach der unter Retention verlaufenen Komplexsalzmethode^{2,3)} ließ dagegen schließen, daß (+)-**1** (Bromid) R -Konfiguration besitzt⁴⁾. Dieses Ergebnis wurde durch die asymmetrische Induktion bei der Wittig-Reaktion⁵⁾ des aus (+)-**1** gewonnenen Methylphenyl- α -naphthylbenzylidenphosphorans erhärtet⁶⁾.



¹⁾ H. J. Bestmann und E. Tömösközy, *Tetrahedron* **24**, 3299 (1967).

²⁾ L. Horner, G. Mummert, H. Moser und P. Beck, *Chem. Ber.* **99**, 2782 (1966).

³⁾ L. Horner, R. Luckenbach und W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3157; R. Luckenbach, *Phosphorus* **1**, 77 (1971).

⁴⁾ R. Luckenbach, *Chem. Ber.* **108**, 3522 (1975), vorstehend.

⁵⁾ H. J. Bestmann und J. Lienert, *Angew. Chem.* **81**, 751 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 762 (1969).

⁶⁾ H. J. Bestmann, E. Heid und J. Lienert, unveröffentl.

Eine endgültige Klärung der absoluten Konfiguration des (+)-1-Bromids ergab die im folgenden beschriebene Röntgenstrukturanalyse, die *R*-Konfiguration konnte bestätigt werden.

Strukturbestimmung

Weißenberg- und Schwenkaufnahmen führten auf die Laue-Klasse *mmm*, wegen der Auslöschungen bei den (*h00*)-, (*0k0*)- und (*00l*)-Reflexen ergab sich als Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$. Bei einer Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit und einem Volumen von 2076 \AA^3 ergibt sich eine Dichte von $d = 1.35 \text{ g/cm}^3$. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst. Eine Strukturfaktorrechnung mit Br allein ergab einen *R*-Wert von 0.35, die Kohlenstoffatome konnten jedoch in der Fouriersynthese erst gefunden werden, nachdem die Meßdaten bezüglich Absorption korrigiert waren und neben dem Br-Atom auch die Lage des P-Atoms aus der Patterson-Funktion bestimmt war. Zum Auffinden aller C-Atome waren insgesamt fünf Strukturfaktorrechnungen mit anschließender Fouriersynthese erforderlich.

Strukturverfeinerung

Nach dem Auffinden der gesamten Struktur konnten die Parameter in einem Block-diagonal-Least-Squares-Verfahren in mehreren Iterationen unter Verwendung von isotropen individuellen Temperaturfaktoren bis zu einem *R*-Wert von 0.14 verfeinert werden. Nach dem Einführen von anisotropen Temperaturfaktoren ließ sich der *R*-Wert auf 0.083 senken. In diesem Stadium wurde mit der Suche nach den Wasserstoffatomen begonnen. In einer ersten Differenzen-Fouriersynthese konnten von den 22 H-Atomen 12 gefunden werden. Mit diesem Strukturbild ließ sich der *R*-Wert 0.068 erreichen, eine weitere Differenzen-Fouriersynthese ergab die Lage von weiteren 7 H-Atomen, die restlichen drei wurden nach geometrischen Gesichtspunkten festgelegt. Mit diesem Strukturbild konnte der endgültige *R*-Wert 0.058 erreicht werden. Während der Verfeinerung fiel auf, daß ein sehr schlechtes Konvergenzverhalten vorlag. Um die Konvergenz zu erzwingen, mußten die ermittelten Korrekturen auf ein Fünftel zurückgesetzt werden.

Ferner erscheint bemerkenswert, daß in den Differenzen-Fouriersynthesen im Bereich der Elektronenhülle des Br-Atoms an definierten Orten Restladungen auftreten, die auf eine starke Polarisierung schließen lassen. Diese Restladungen wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt, sie beeinflussen offensichtlich die Lagen der H-Atome. Den Ursachen für diesen Effekt soll in einer gesonderten Untersuchung nachgegangen werden.

Absolute Konfiguration

Der Effekt der anomalen Dispersion an Br ist bei der Verwendung von Mo-Strahlung so groß, daß er ohne Probleme zur Bestimmung der absoluten Konfiguration herangezogen werden kann. Zu diesem Zweck wurden aus dem gesamten Datendeck 10% der zentrosymmetrischen Reflexpaare herausgesucht, bei denen die Abweichung zwischen $|F(h)|$ und $|F(-h)|$ am größten war, d. h., es wurden alle Reflexpaare verwendet, für welche die Differenz $\|F(h) - |F(-h)|\|$ größer als 2.3σ ist. Für diese Reflexe wurde eine Strukturfaktorrechnung unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion an Br, P und C mit beiden enantiomorphen Strukturbildern durchgeführt. Diese Rechnung führte bei der angege-

benen Form auf den R -Wert 0.037, das zentrosymmetrische Spiegelbild ergab den R -Wert 0.11. Die 20 wichtigsten Struktur Faktoren sind für die richtige Form ($R = 0.037$) in Tab. 2 zusammengestellt; es ist

$$W = \frac{\|F(h)\| - \|F(-h)\|}{\sigma}$$

dabei ist σ die Standardabweichung des Zählers.

Struktur- und Molekülbeschreibung

Die Gestalt der Elementarzelle und die Verteilung der Moleküle in ihr wird offensichtlich durch das Bestreben der Moleküle erreicht, sich gegenseitig möglichst wenig zu behindern. Die nächsten Phosphornachbarn eines Br-Atoms sind 4.4 bzw. 4.8 Å entfernt.

Tab. 1 enthält die in der Strukturverfeinerung ermittelten Koordinaten und Temperaturparameter, unter (c) sind die Winkel zwischen den Ebenen der Ringsysteme angegeben. Die Abbildungen 1 und 2 geben die in dem Molekül auftretenden Abstände und Winkel wieder.

Tab. 1. (a) Gitterkonstanten

$a = 22.12 \text{ \AA}$	$V = 2076 \text{ \AA}^3$	$P 2_1 2_1 2_1$
$b = 9.89 \text{ \AA}$	$d = 1.35 \text{ g/cm}^3$	
$c = 9.49 \text{ \AA}$	$z = 4$	

(b) Koordinaten und Temperaturparameter

Atom	xyz	$\beta_{ik} 10^4$		
Br	.65862 \pm 3	27 \pm 1	-1 \pm 1	3 \pm 1
	.57325 \pm 7		102 \pm 1	4 \pm 1
	.14375 \pm 9			112 \pm 1
P	.67738 \pm 7	17 \pm 1	2 \pm 1	2 \pm 1
	.64965 \pm 18		101 \pm 2	5 \pm 3
	.65682 \pm 26			94 \pm 3
C1	.6143 \pm 3	24 \pm 2	6 \pm 3	3 \pm 4
	.7599 \pm 7		117 \pm 9	-6 \pm 8
	.6835 \pm 7			39 \pm 11
C2	.6079 \pm 3	24 \pm 2	11 \pm 4	-5 \pm 5
	.8109 \pm 7		153 \pm 11	15 \pm 10
	.8171 \pm 10			158 \pm 16
C3	.5594 \pm 3	31 \pm 2	-1 \pm 4	-1 \pm 5
	.9005 \pm 8		173 \pm 12	-53 \pm 14
	.8497 \pm 11			134 \pm 13
C4	.5209 \pm 4	27 \pm 2	7 \pm 4	-1 \pm 5
	.9401 \pm 7		104 \pm 9	-38 \pm 13
	.7464 \pm 11			215 \pm 15
C5	.5246 \pm 3	18 \pm 2	3 \pm 3	11 \pm 5
	.8896 \pm 6		93 \pm 10	-25 \pm 10
	.6102 \pm 10			223 \pm 19
C6	.5722 \pm 3	21 \pm 2	-9 \pm 3	-1 \pm 4
	.7974 \pm 7		102 \pm 9	-18 \pm 8
	.5776 \pm 8			96 \pm 11

Tab. 1 (Fortsetzung)

Atom	xyz	$\beta_{ik} 10^4$		
C7	.5742 ± 3	22 ± 2	5 ± 4	-5 ± 5
	.7458 ± 8		162 ± 11	-3 ± 12
	.4410 ± 10			142 ± 14
C8	.5335 ± 4	31 ± 2	2 ± 4	-12 ± 6
	.7843 ± 9		223 ± 13	-4 ± 14
	.3411 ± 11			113 ± 13
C9	.4890 ± 4	23 ± 2	19 ± 4	-16 ± 6
	.8828 ± 8		212 ± 13	32 ± 15
	.3684 ± 12			236 ± 19
C10	.4839 ± 3	21 ± 2	19 ± 4	-10 ± 5
	.9311 ± 8		170 ± 11	27 ± 14
	.5055 ± 10			200 ± 15
C11	.7250 ± 3	19 ± 2	11 ± 4	-1 ± 4
	.6522 ± 8		158 ± 10	-16 ± 10
	.8077 ± 9			139 ± 15
C12	.7244 ± 3	19 ± 2	-1 ± 3	4 ± 4
	.7000 ± 6		109 ± 9	7 ± 9
	.5080 ± 9			101 ± 12
C13	.7606 ± 3	20 ± 2	3 ± 3	11 ± 4
	.8265 ± 6		108 ± 9	36 ± 9
	.5454 ± 8			87 ± 11
C14	.8190 ± 3	21 ± 2	-7 ± 3	4 ± 4
	.8127 ± 6		86 ± 8	15 ± 9
	.5942 ± 9			172 ± 15
C15	.8515 ± 3	28 ± 2	-17 ± 4	4 ± 5
	.9253 ± 7		145 ± 9	18 ± 13
	.6390 ± 9			141 ± 12
C16	.8237 ± 4	41 ± 3	-13 ± 4	14 ± 5
	.0517 ± 6		112 ± 9	-10 ± 11
	.6309 ± 9			109 ± 12
C17	.7669 ± 4	33 ± 2	4 ± 4	15 ± 5
	.0657 ± 7		100 ± 9	11 ± 11
	.5926 ± 10			195 ± 17
C18	.7338 ± 3	24 ± 2	12 ± 3	-1 ± 4
	.9533 ± 6		91 ± 10	36 ± 10
	.5434 ± 10			181 ± 15
C19	.6520 ± 3	15 ± 2	7 ± 3	5 ± 4
	.4781 ± 6		115 ± 8	18 ± 8
	.6323 ± 8			90 ± 10
C20	.6415 ± 3	25 ± 2	-5 ± 4	-5 ± 4
	.3982 ± 6		123 ± 10	12 ± 9
	.7507 ± 9			121 ± 13
C21	.6209 ± 3	35 ± 3	-5 ± 4	-12 ± 6
	.2687 ± 8		100 ± 9	37 ± 11
	.7353 ± 11			193 ± 16
C22	.6118 ± 4	31 ± 2	-12 ± 4	2 ± 6
	.2183 ± 7		110 ± 9	-18 ± 11
	.6023 ± 10			221 ± 20
C23	.6214 ± 4	40 ± 3	-1 ± 4	9 ± 6
	.2946 ± 7		121 ± 10	-14 ± 11
	.4810 ± 10			147 ± 15
C24	.6425 ± 3	29 ± 2	0 ± 4	8 ± 4
	.4285 ± 7		105 ± 8	3 ± 10
	.4996 ± 9			112 ± 11

Tab. 1 (Fortsetzung)

		Wasserstoffatome					
	xyz, B		xyz, B		xyz, B		xyz, B
H1	.618 \pm 3	H7	.603 \pm 3	H13	.841 \pm 3	H19	.616 \pm 2
	.776 \pm 6		.678 \pm 6		.730 \pm 6		.209 \pm 5
	.874 \pm 8		.407 \pm 8		.596 \pm 7		.807 \pm 6
	4.2 \pm 1.8		4.1 \pm 1.9		3.2 \pm 1.6		1.1 \pm 1.4
H2	.552 \pm 3	H8	.734 \pm 3	H14	.893 \pm 3	H20	.597 \pm 3
	.924 \pm 7		.713 \pm 7		.920 \pm 6		.125 \pm 6
	.960 \pm 9		.830 \pm 10		.654 \pm 8		.585 \pm 7
	4.6 \pm 1.9		6.2 \pm 2.2		3.5 \pm 1.6		2.5 \pm 1.6
H3	.493 \pm 4	H9	.706 \pm 3	H15	.845 \pm 3	H21	.616 \pm 3
	.020 \pm 7		.624 \pm 6		.136 \pm 7		.251 \pm 6
	.768 \pm 10		.877 \pm 8		.653 \pm 9		.378 \pm 8
	4.4 \pm 2.0		4.2 \pm 1.8		5.3 \pm 1.8		5.0 \pm 2.0
H4	.454 \pm 3	H10	.756 \pm 2	H16	.748 \pm 2	H22	.646 \pm 4
	.998 \pm 6		.593 \pm 5		.161 \pm 5		.488 \pm 7
	.533 \pm 8		.792 \pm 7		.600 \pm 6		.406 \pm 9
	2.4 \pm 1.6		1.7 \pm 1.4		1.0 \pm 1.4		5.7 \pm 2.1
H5	.456 \pm 3	H11	.697 \pm 3	H17	.691 \pm 2		
	.921 \pm 7		.715 \pm 6		.965 \pm 5		
	.298 \pm 8		.432 \pm 9		.489 \pm 6		
	4.4 \pm 1.9		5.4 \pm 2.1		0.6 \pm 1.4		
H6	.539 \pm 3	H12	.755 \pm 2	H18	.652 \pm 2		
	.775 \pm 6		.617 \pm 5		.439 \pm 5		
	.273 \pm 8		.507 \pm 7		.836 \pm 6		
	3.5 \pm 1.8		1.1 \pm 1.4		0.9 \pm 1.1		

(c) Winkel zwischen Ebenen im Molekül

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1: P-C1-C11	—								
2: P-C1-C12	62°	—							
3: P-C1-C19	61°	57°	—						
4: P-C11-C12	57°	60°	90°	—					
5: P-C11-C19	60°	89°	60°	63°	—				
6: P-C12-C19	89°	57°	55°	64°	65°	—			
7: Phenylgruppe	75°	71°	86°	57°	34°	31°	—		
8: Benzylgruppe	48°	74°	24°	86°	39°	77°	72°	—	
9: Naphthylgruppe	10°	52°	71°	57°	61°	83°	71°	56°	—

Abb. 3 zeigt die Projektion einer ganzen Elementarzelle in die xy -Ebene, Abb. 2 gibt die Schwingungsellipsoide des Moleküls wieder. Die Größe der Ellipsoide gibt den Raumausschnitt an, in dem sich der Kern des jeweiligen Atoms mit 50% Wahrscheinlichkeit aufhält.

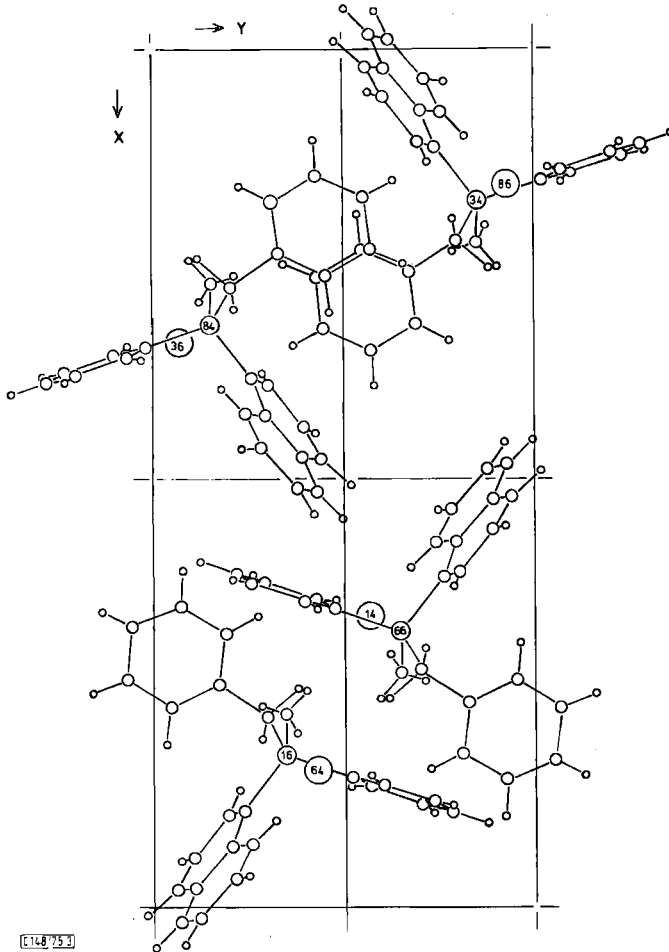


Abb. 3. Projektion einer Elementarzelle in die xy -Ebene, die Zahlen geben z -Koordinaten in n Hundertsteln an

Experimenteller Teil

Der verwendete Kristall hatte angenähert die Gestalt eines Quaders mit Abmessungen $0.05 \times 0.16 \times 0.21$ mm. Gemessen wurden 9242 Reflexe mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung unter Verwendung von Zr-Filtern. Die Messungen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts) durchgeführt, bezüglich Absorption nach dem Verfahren von *de Meulenaer* und *Tomba*⁷⁾ korrigiert; symmetrisch äquivalente Werte wurden gemittelt, es entstanden so für die asymmetrische Einheit 2588 Reflexe. Im Laufe der Verfeinerung zeigte sich jedoch, daß die Meßgenauigkeit außerhalb der Kugel mit $\vartheta = 23.5^\circ$ zu gering war; daher wurden nur die 1432 Reflexe innerhalb der Kugel weiter verwendet.

⁷⁾ *J. de Meulenaer* und *H. Tomba*, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014 (1965).

Die Strukturbestimmung wurde mit Hilfe der Rechenanlage CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt, Absorptionskorrektur und Verfeinerung erfolgten auf der Rechenanlage PDP 11/45 des Lehrstuhls für Kristallographie. Die Meßwerte stehen auf Anfrage zur Verfügung.

Tab. 2. Liste der Strukturaktoren zur Bestimmung der absoluten Konfiguration

Nr.	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>W</i>	F_{o+++}	F_c	F_{o---}	F_c
1	9	1	1	10.6	253	264	193	214
2	1	1	3	10.4	129	123	173	167
3	6	3	1	9.5	309	307	248	251
4	8	2	1	6.6	189	192	152	157
5	9	2	1	6.0	266	272	300	315
6	6	1	1	5.9	123	105	85	88
7	12	1	1	5.8	112	111	157	153
8	7	3	1	5.4	82	90	121	129
9	12	1	2	5.4	367	385	405	417
10	9	1	3	5.4	164	160	122	139
11	4	5	2	5.3	202	212	232	236
12	4	3	3	5.3	292	292	335	331
13	2	4	1	5.1	301	304	330	330
14	9	4	1	5.0	237	227	205	199
15	2	4	2	5.0	320	321	352	353
16	2	1	2	4.9	306	287	246	237
17	5	2	3	4.9	207	212	235	239
18	13	1	1	4.8	222	234	191	201
19	1	1	5	4.8	120	96	79	69
20	5	5	4	4.7	203	195	236	226