

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XLVIII¹

ERMITTLUNG DER ABSOLUTEN KONFIGURATION VON OPTISCH AKTIVEN
METHYL-(n)-PROPYL-BENZYL-PHENYL-ARSONIUM- BZW. AMMONIUM-
SALZEN MIT HILFE VON S(+) METHYL-(n)-PROPYL-BENZYL-PHENYL-
PHOSPHONIUMSALZ ALS BEZUGSSUBSTANZ

L.Horner, H.Winkler und E.Meyer

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 5 February 1965)

A.F.Peerdeman und J.P.C.Holst haben für das rechtsdrehende Methyl-(n)-propyl-benzyl-phenyl-phosphonium-bromid, $[\alpha]_D = +36.8$ (I)², mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die S-Konfiguration bewiesen³. Dieser Feststellung kommt im Bereich der optisch aktiven, heteroorganischen Verbindungen (P, As, N, S, Si usw.) die gleiche Bedeutung zu wie der Bestimmung der absoluten Konfiguration des Natrium-rubidium-(+)-tartrats für die Stereochemie optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen⁴. Auf diesen Fundamentalfund aufbauend konnten wir mit Hilfe der Quasi-Racemat-Methode von Fredga⁵ die absolute Konfiguration der entsprechend I substituierten Arsonium- und Ammoniumsalze erschließen.

¹ XIML-Mitteil. L.Horner und H.Winkler, Liebigs Ann.Chem. z.Z.

im Druck

² L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann und P.Beck, Tetrahedron Letters Nr. 5, pp. 161-166 (1961)

³ A.F.Peerdeman, J.P.C.Holst, L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters, z.Z. im Druck

⁴ J.M.Bijvoet, A.F.Peerdeman und A.J. van Bommel, Nature, 168, 271 (1951)

⁵ A.Fredga, Tetrahedron, 8, 126 (1960)

Um uns in die Methodik einzuarbeiten, haben wir das Mischschmelzpunktsdiagramm zwischen (+) I und (-) I aufgenommen. Abb.1 (Schmp. (+) I bzw. (-) I: 202° , Schmp. des Racemates: 182° , Schmp. der Eutektika: 178°). Die Eutektika haben die Zusammensetzung 33 % (+) I und 67 % (-) I bzw. umgekehrt.

Vergleicht man mit Hilfe der Quasiracemat-Methode (+) I und (-) I als Tetraphenylborat mit (+) Methyl-(n)-propyl-benzyl-phenyl-arsonium-tetraphenylborat, (+) II, so erhält man die Mischschmelzpunktsdiagramme der Abb. 2 und Abb. 3.

Bei der Kombination von (-) I (als Tetraphenylborat) mit (+) II findet man ein Diagramm mit einem Eutektikum. Abb. 2. (Schmp. 150° ; 60 % (-) I (als Tetraphenylborat) und 40 % (+) II).

Kombiniert man (+) I (als Tetraphenylborat) mit (+) II, so erhält man eine lückenlose Mischkristallreihe (Abb. 3). Dies zeigt, daß (+) I und (+) II gleiche Konfiguration besitzen. (+) II besitzt also S-Konfiguration.

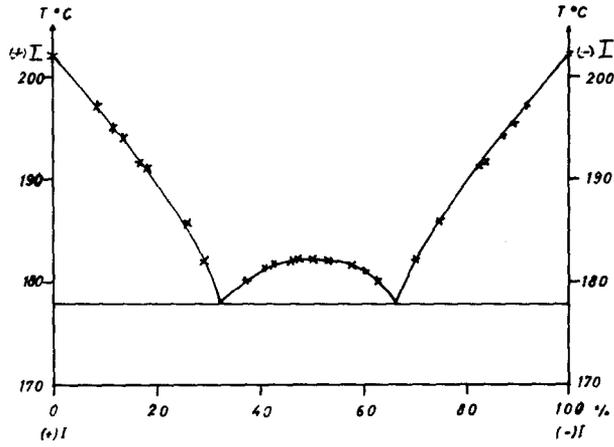
Der analoge Vergleich von (-) I (als Tetraphenylborat) mit (-)-Methyl-(n)-propyl-benzyl-phenyl-ammonium-tetraphenylborat (-) III und von (+) I (als Tetraphenylborat) mit (-) III führt zu den in Abb. 4 und Abb. 5 niedergelegten Kurven.

Abb. 4 zeigt ein Diagramm mit einem Eutektikum (Schmp. 144° ; 65 % (-) I (als Tetraphenylborat) und 35 % (-) III).

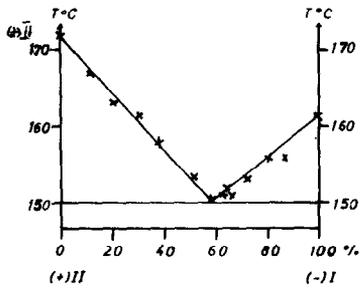
Die Kombination von (+) I (als Tetraphenylborat) mit (-) III führt zu einer lückenlosen Mischkristallreihe. Für die Einbauchung der Liquidus- und Soliduskurve ist wahrscheinlich eine geringe Verunreinigung von (-) III durch den Antipoden (+) III verantwortlich zu machen. Hierfür spricht auch der unscharfe Schmelzpunkt von (-) III, das schon zwei Grad vor dem Schmelzpunkt zu sintern be-

Mischschmelzpunktdiagramme der Tetraphenylborate von:

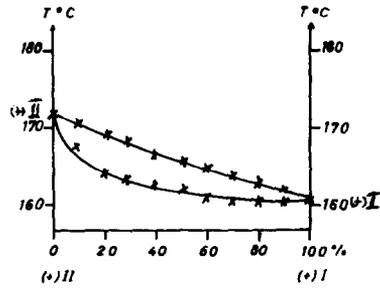
(+I) und (-I) Abb. 1



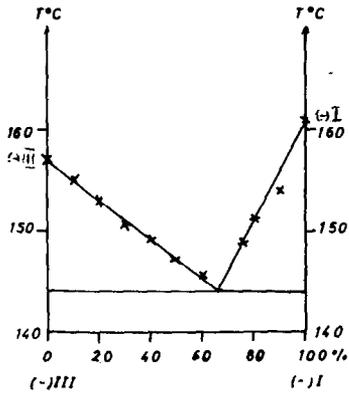
(-)II und (+)II Abb. 2



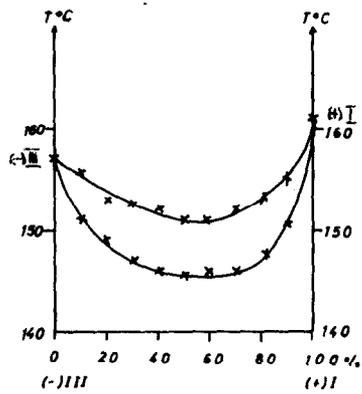
(+)I und (+)II Abb. 3



(-)II und (-)III Abb. 4



(+)I und (-)III Abb. 5



ginnt, aber einwandfreie Analysenwerte liefert. Hieraus ergibt sich, daß (+) I und (-) III gleich konfiguriert sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden: (+) I, (+) II und (-) III besitzen die gleiche Konfiguration. Sie gehören der S-Reihe an. Die Kationen von (+) I, (+) II und (-) III bilden auch mit D (-) Dibenzoylweinsäure das schwerer lösliche diastereomere Hydrogen-dibenzoyl-tartrat.

Versuche zum konfigurativen Anschluß geeignet substituierter tertiärer Sulfoniumsalze sind z.Z. im Gange.

Da nach unseren Untersuchungen bei der kathodischen Ablösung des Benzylrestes die Konfiguration der tertiären Phosphine⁶ und Arsine⁷ mit hoher Wahrscheinlichkeit erhalten bleibt, ist durch die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+) I auch die absolute Konfiguration von (+) Methyl-(n)-propyl-phenyl-phosphin und (+) Methyl-(n)-propyl-phenyl-arsin bestimmt. Beide besitzen die S-Konfiguration.

⁶ L.Horner, H.Fuchs, H.Winkler und A.Rapp, Tetrahedron Letters, Nr. 15, pp. 965 (1963)

⁷ L.Horner und H.Fuchs, Tetrahedron Letters, Nr. 23, pp.1573 (1963)