

DIE ABSOLUTE KONFIGURATION DES RECHTSDREHENDEN
METHYL-n-PROPYL-PHENYL-BENZYL-PHOSPHONIUMBROMIDS

A.F. Peerdeman und J.P.C. Holst

Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit Utrecht

L. Horner und H. Winkler

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received 29 December 1964; in revised form 10 February 1965)

In den letzten Jahren wurden erstmalig optisch aktive, tertiäre Phosphine¹ und optisch aktive, tertiäre Arsine² dargestellt. Diese konnten durch einfache Umsetzungen in optisch aktive, vierbindige Systeme (z.B. quartäre Oniumverbindungen, Oxyde, Sulfide, Imine und Ylide) überführt werden³. Racemisierung, Inversion oder Konfigurationserhaltung vermitteln wichtige Einblicke in den Reaktionsverlauf. Durch zahlreiche Umsetzungen konnte die Konfiguration der oben genannten Verbindungen in ähnlicher Weise miteinander verknüpft werden, wie dies früher bereits mit den α -Hydroxysäuren und α -Aminosäuren geschehen ist.

Zum Studium von Reaktionsmechanismen reicht im allgemeinen die Kenntnis der relativen Konfiguration aus. Man könnte daher nach dem

¹ L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, Tetrahedron Letters Nr. 2, 161 (1961)

² L. Horner und H. Fuchs, Tetrahedron Letters Nr. 5, 203 (1962)

³ L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler und A. Rapp, Tetrahedron Letters Nr. 15, 965 (1963)

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

L. Horner und H. Winkler, Tetrahedron Letters Nr. 3, 175 (1964); Nr. 2, 455, 461 (1964); Nr. 4, 3265, 3271, 3275 (1964)

Vorbild von E. Fischer, der willkürlich einer enantiomorphen Form der Weinsäure eine bestimmte Konfiguration zuordnete, die Konfiguration anderer Abkömmlinge dieser Reihe relativ zu dieser Bezugssubstanz festlegen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die willkürlich festgelegte Bezugskonfiguration mit der Wirklichkeit übereinstimmt, ist jedoch wie bei E. Fischer genau fünfzig Prozent, dass E. Fischer die richtige Wahl getroffen hatte, wurde erst viele Jahre später durch die Bestimmung der absoluten Konfiguration der D-Weinsäure⁴ bewiesen. Die Festlegung der absoluten Konfiguration von (+)Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid als Bezugssubstanz vermittelt entsprechend die absolute Konfiguration für alle sterisch in eindeutiger Weise mit dieser Bezugssubstanz verknüpften Folgeprodukte.

(+)Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid konnte aus wässriger Lösung in gut ausgebildeten rhombischen Kristallen mit der Raumgruppensymmetrie $P2_12_12_1$ erhalten werden. Die Gitterkonstanten betragen $a = 12,85 \text{ \AA}$, $b = 8,97 \text{ \AA}$ und $c = 14,66 \text{ \AA}$. Aus der Dichte der Verbindung folgt, dass die Elementarzelle vier Molekeln enthält.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden mit MoK α -Strahlung auf einem General Electric-Röntgendiffraktometer die etwa 1250 Reflexintensitäten I_{hkl} und für die 250 stärksten Reflexe zusätzlich die durch die Bromionen verursachten, anomalen Intensitätsdifferenzen $I_{hkl} - I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ gemessen. Der für die Messungen verwendete Kristall war kugelförmig und besaß einen Radius von 0,09 mm.

⁴ A.F. Peerdeman, A.J. van Bommel und J.M. Bijvoet, Proc.Kon.Nederl. Akad. Wetenschappen, B 54, 16 (1951)

Eine dreidimensionale Pattersonsynthese lieferte für die Lage der vier Bromionen zwei Möglichkeiten, die enantiomorphen Br-Konfigurationen entsprechen. In einer Sinus-Patterson-Synthese⁵ mit den 250 anomalen Intensitätsdifferenzen ließen sich die Br-P-Vektoren feststellen, so daß eine der beiden möglichen Bromlagen ausgeschlossen werden konnte. Damit war die absolute Konfiguration der Br-Ionen in der Kristallstruktur bekannt.

Nach der von Peerdeman und Bijvoet⁶ sowie Okaya und Pepinsky⁷ beschriebenen Methode wurden nun aus der Lage des Broms und den anomalen Intensitätsdifferenzen die Phasen der korrespondierenden Fourierkoeffizienten berechnet. Eine dreidimensionale Fouriersynthese der Elektronendichte mit 402 Koeffizienten ergab die Positionen der übrigen Atome.

Tabelle I zeigt eine Zusammenstellung der gefundenen Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten. Eine weitere Verfeinerung der Ortsparameter und eine genaue Bestimmung der Lage der Wasserstoffatome wird zur Zeit durchgeführt.

Die den angegebenen Atomkoordinaten entsprechende absolute Konfiguration des Phosphonium-Ions ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Das nicht eingezeichnete Phosphoratom befindet sich im Schwerpunkt des Tetraeders.

⁵ J. Okaya und R. Pepinsky, Phys. Rev. **103**, 1645 (1956)

⁶ A.F. Peerdeman und J.M. Bijvoet, Proc.Kon.Nederl.Akad. Wetenschappen, B **59**, 312 (1956)

⁷ J. Okaya, J. Saito und R. Pepinsky, Phys. Rev. **98**, 1857 (1955)

Tabelle I: Koordinaten in Bruchteilen der Zelldimensionen

| | x | y | z |
|----|---------|---------|---------|
| Br | +0.0776 | +0.2468 | +0.0440 |
| P | +0.1883 | -0.0652 | +0.3322 |
| C | +0.3005 | +0.0083 | +0.2805 |
| C | +0.4004 | -0.0442 | +0.3104 |
| C | +0.4929 | +0.0125 | +0.2749 |
| C | +0.4836 | +0.0987 | +0.1949 |
| C | +0.3877 | +0.1443 | +0.1655 |
| C | +0.2978 | +0.0980 | +0.2025 |
| C | +0.1921 | -0.2671 | +0.3322 |
| C | +0.2122 | -0.3417 | +0.2422 |
| C | +0.2151 | -0.5106 | +0.2446 |
| C | +0.1802 | -0.0189 | +0.4527 |
| C | +0.1821 | +0.1499 | +0.4703 |
| C | +0.2723 | +0.2302 | +0.4776 |
| C | +0.2720 | +0.3817 | +0.4971 |
| C | +0.1750 | +0.4453 | +0.5024 |
| C | +0.0837 | +0.3731 | +0.4909 |
| C | +0.0834 | +0.2184 | +0.4760 |
| C | +0.0764 | -0.0118 | +0.2723 |

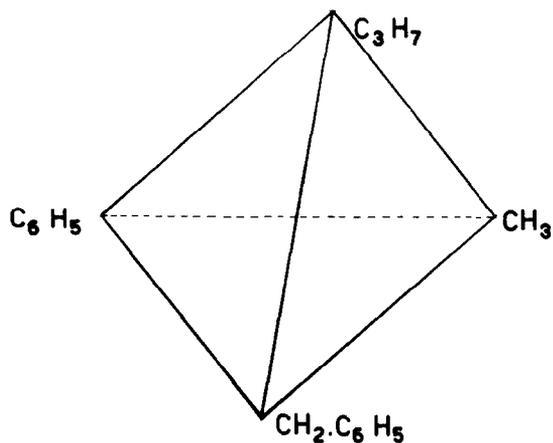


Abb. 1 Die absolute Konfiguration

In Tabelle II sind schliesslich für einige durch noch vorhandene Ungenauigkeiten der Atomkoordinaten kaum beeinflusste Reflexe die beobachteten, die für das angenommene Modell berechneten und die für den Antipoden berechneten anomalen Effekte einander gegenübergestellt. Ein Vergleich der Werte lässt die Richtigkeit der Konfigurationsbestimmung erkennen.

Tabelle II

| hkl | $F^2(=F_{hkl}^2 - F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^2)$ (beob.) | F^2 (ber.) | F^2 (enantiomorph.) (ber.) |
|-----|--|-----------------|---------------------------------|
| 112 | +1111 | +954 | -954 |
| 121 | - 412 | -470 | +470 |
| 141 | + 459 | +480 | -480 |
| 241 | +1009 | +930 | -930 |