

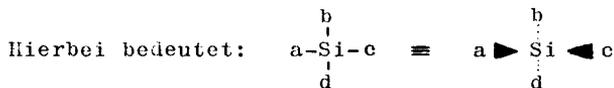
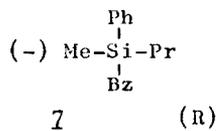
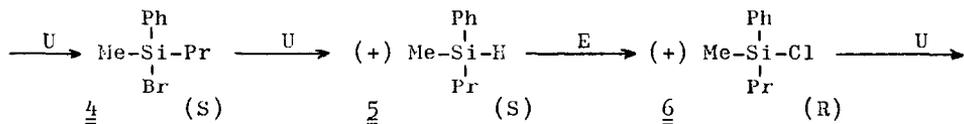
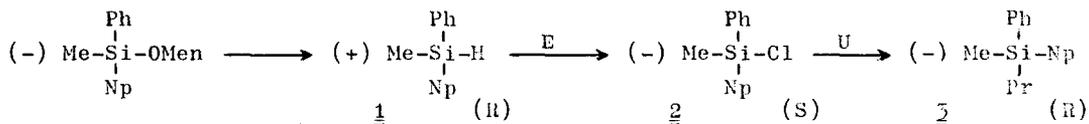
DARSTELLUNG DES OPTISCH AKTIVEN METHYL-N-PROPYL-BENZYL-PHENYL-SILANS

L. Horner und M. Worm

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 16 January 1968; accepted for publication 15 February 1968)

IM Laufe der letzten Jahre haben wir uns der Frage zugewandt, welchen Einfluß das Zentralatom Z auf Richtung und Größe der optischen Drehung in Verbindungen vom Typ (a b c d Z) ausübt. Hierbei war: a = Methyl (Me), b = n-Propyl (Pr), c = Benzyl (Bz) und d = Phenyl (Ph). Die Verbindungen mit Z = N⁺, P⁺, As⁺ und C waren z. T. bekannt, bzw. wurden von uns dargestellt. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese der entsprechenden Verbindungen mit Z = Si. Diese Verbindung wurde auf zwei verschiedenen Wegen aufgebaut, wobei wir uns vielfach an die ausgezeichneten methodischen Angaben von L.H.Sommer¹ anlehnen konnten. Da sowohl die absolute Konfiguration² von (+)-Methyl-phenyl-naphthyl-silan (1) als auch der stereochemische Verlauf der sich anschließenden Reaktionsschritte bekannt war (alle Schritte verlaufen in hohem Maße stereospezifisch¹), kann auch die absolute Konfiguration der Verbindungen 2 - 7 angegeben werden.



Men = (-)-Menthyl, Np = α -Naphthyl; E = Erhaltung, U = Umkehrung der Konfiguration.

(-) 2 Schmp. 62° (Lit. 64°), $[\alpha]_D^{21} = -6,46^{\circ}$ (c = 4,71 in Cyclohexan),
Lit. $[\alpha]_D^{21} = -6,28^{\circ}$ (c = 10,5 in Cyclohexan).

(-) 2 durch Umsetzung von (-) 2 mit n-Propyl-lithium in Äther;
Ausbeute: ca. 100 % d.Th; $n_D^{22} = 1,6112$; $[\alpha]_D^{21} = -1,32^{\circ}$ (c = 5,83 in Pentan).

L.H.Somaer¹ erhielt aus (+) 2 (+) 3 mit $[\alpha]_D^{21} = +1,5^{\circ}$ (c = 8,4 in Pentan).

4 durch Austausch des α -Naphthylrestes gegen Brom. 4 wurde nicht isoliert, sondern sofort weiter umgesetzt.

(+) 5 Sdp. 207° ; $n_D^{21} = 1,5064$; $[\alpha]_D^{22} = +0,61^{\circ}$ (c = 14,7 in CCl_4). Die Gesamtausbeute von (-) 2 zu (+) 5 betrug 40 % d.Th.

(+) 6 Ausb. ca. 100 % d.Th.; $n_D^{20} = 1,5145$; $[\alpha]_D^{21} = +0,92^{\circ}$ (c = 13,1 in CCl_4).
Im IR-Spektrum war keine Si-H-Bande mehr zu erkennen.

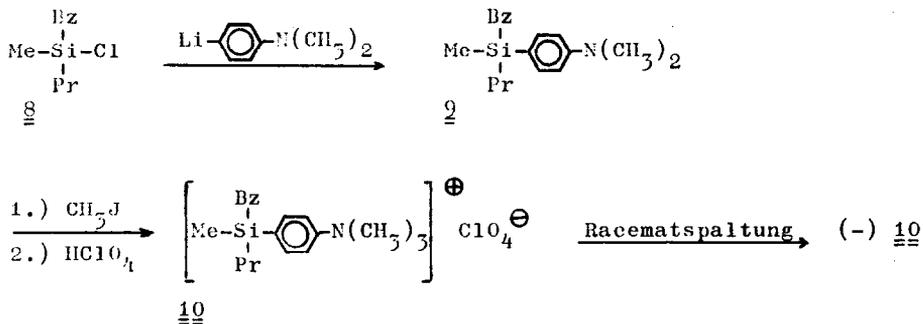
(-) 7 aus (+) 6 mit Benzyl-lithium in Äther; Ausb. ca. 80 % d.Th.;
Sdp. 85° / 0,04 mm; $n_D^{21} = 1,5521$; $[\alpha]_D^{21} = -0,90^{\circ}$ (c = 11,55 in Pentan).

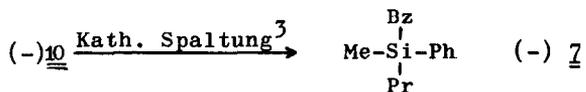
$C_{17}H_{22}Si$ (254,5) Ber. C 80,25 H 8,72

Gef. C 81,00 H 8,66

Die IR-Spektren von (-) 7 und rac. 7, dargestellt aus Methyl-n-propyl-benzylchlor-silan und Phenyl-lithium, waren völlig identisch.

Die Verbindung (-) 7 wurde auf einem zweiten unabhängigen Wege dargestellt:





8 wurde auf herkömmlichen Wege synthetisiert.

9 siedet bei 163-165°/0,1 mm und schmilzt bei 53°.

10 schmilzt bei 171°; es wurde mittels (+) Cholsäure in die Antipoden gespalten: $[\alpha]_D^{20} = -4,8^\circ$ (c = 1,79 in Methanol)

C₂₀H₃₀ClNO₄ (412,0) Ber. C 58,30 H 7,34 N 3,40

Gef. C 58,46 H 7,19 N 3,72

(-)7 $[\alpha]_D^{21} = -2,8^\circ$ (c = 4,2 in Pentan).

Literatur

- 1) L.H.Sommer, K.W.Michael und W.D.Korte, J.Amer.chem.Soc. 89, 868 (1967)
- 2) T.Ashida, R.Pepinsky and Y.Okaya, Abstracts, International Union of Crystallography Congress, Rome, Italy, September 1963
A.G.Brook und W.W.Limburg, J.Amer.chem.Soc. 85, 832 (1963)
- 3) L.Horner und A.Mentrup, Liebigs Ann.Chem. 646, 49 (1961)