

CHIRALE TETRAARYL-PHOSPHONIUMSALZE NACH DER "KOBALTSALZ-METHODE"

R. Luckenbach

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz,
D-65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

(Received in Germany 21 March 1975; received in UK 10 April 1975)

Über die Bestimmung der absoluten Konfiguration ¹⁾ von optisch aktivem Phenyl- α -naphthyl-p-biphenyl-phosphin $\underline{1}$ ²⁾ (S-(-)- $\underline{1}$ bzw. R-(+)- $\underline{1}$ ¹⁾) sowie über die Bestimmung der Inversionsbarriere von R-(+)- $\underline{1}$ ($\Delta G_{130^\circ\text{C}}^\ddagger = 32,2 \text{ Kcal/Mol}$ ³⁾) wurde vor kurzem berichtet ^{1,3)}. An dieser Stelle sollen nun die Ergebnisse der Versuche mitgeteilt werden, durch Quartärisierung (Arylierung) von R-(+)- $\underline{1}$ optisch aktive Tetraaryl-Phosphoniumsalze aufzubauen. Die Darstellung derartiger Phosphoniumsalze war erstmalig Wittig und Mitarb. durch Arylierung von (-)-Phenyl-p-^tbutylphenyl-p-biphenyl-phosphin mit verschiedenen Dehydroaromaten gelungen ⁴⁾.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde dagegen zur Arylierung von R-(+)- $\underline{1}$ ein völlig anderes Verfahren angewandt, die sogen. "Kobaltsalz-Methode" ^{5,6)}, die bislang noch nicht zur Darstellung optisch aktiver Phosphoniumsalze aus chiralen Phosphinen herangezogen worden war. Bei dieser Methode werden tertiäre Phosphine mit Arylhalogeniden in Gegenwart einer Grignard-Verbindung und geringer Mengen an wasserfreiem Kobalt(II)chlorid, CoCl_2 , zu quartären Phosphoniumsalzen umgesetzt, wahrscheinlich nach einem Radikal-Mechanismus, in dessen Verlauf die durch das Grignard-Reagenz unter Mitwirkung des CoCl_2 aus dem Arylhalogenid gebildeten Aryl-Radikale das Phosphin quartärisieren ^{5,6)}.

Diese "Kobaltsalz-Methode" ^{5,6)} lieferte in der vorliegenden Untersuchung mit dem Phosphin R-(+)- $\underline{1}$ tatsächlich die gewünschten optisch aktiven Phosphoniumsalze (-)- $\underline{2}$ und (-)- $\underline{3}$, wenn auch vorläufig in nur mäßigen Ausbeuten (28-35 % d.Th.). - Im einzelnen wurden erhalten:

Aus R-(+)- $\underline{1}$ $[\alpha]_D^{20} = + 3,2^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = + 9,8^\circ$ ($\alpha=2,24$; CH_2Cl_2) (10 mMol), p-Brom-

^tbutylbenzol (20 mMol), wasserfreiem CoCl_2 (2 mMol) und ätherischer Phenylmagnesiumbromid-Lösung (20 mMol): (-)-Phenyl- α -naphthyl-p-biphenyl-p-^tbutylphenyl-phosphonium-tetraphenylborat 2 (nach Fällung mit Kalignost),

$[\alpha]_{390} = -4,9^\circ \pm 0,7^\circ$, $[\alpha]_{370} = -7,8^\circ \pm 1,3^\circ$ ($c=0,762$; Aceton).

Aus R-(+)-1- $[\alpha]_D = +1,03^\circ$, $[\alpha]_{436} = +2,47^\circ$ ($c=2,42$; CH_2Cl_2) (10 mMol),

β -Bromnaphthalin (20 mMol), wasserfreiem CoCl_2 (2 mMol) und ätherischer Phenylmagnesiumbromid-Lösung (20 mMol): (-)-Phenyl- α -naphthyl-p-biphenyl- β -naphthyl-phosphonium-tetraphenylborat 3 (nach Fällung mit Kalignost),

$[\alpha]_{436} = -2,1^\circ \pm 0,4^\circ$ ($c=2,65$; Aceton).

Beide Salze (-)-2 und (-)-3 zersetzten sich (ohne zu schmelzen) oberhalb 120°C unter Braunfärbung und gaben stimmende Elementaranalysen. Die angegebenen Drehwerte wurden aus den ORD-Spektren abgelesen (aufgenommen bei 23°C mit dem registrierenden Spektralphosphorimeter REPM 12 der Firma Carl Zeiss). Über die absolute Konfiguration der erhaltenen chiralen Salze (-)-2 und (-)-3 kann noch keine Aussage gemacht werden, da der sterische Verlauf (Retention, Inversion) der Arylierung nach der "Kobaltsalz-Methode" unbekannt ist ⁷⁾. Inwieweit die erhaltenen optisch aktiven Phosphoniumsalze (-)-2 und (-)-3 dazu dienen können, durch ihre Umsetzung mit Lithiumaryl-Verbindungen zu Pentaaryl-Phosphoranen einen Beitrag zum Verständnis dieser Reaktion zu liefern, soll im Rahmen einer späteren Untersuchung geklärt werden. -

Literatur:

- 1) R.Luckenbach, Liebigs Ann.Chem. 1974, 1618
- 2) G.Wittig, H.Braun und H.-J.Cristau, Angew.Chem. 79, 721 (1967), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 6, 700 (1967); G.Wittig, H.Braun und H.-J.Cristau, Liebigs Ann.Chem. 751, 17 (1971)
- 3) R.Luckenbach, Phosphorus 2, 293 (1973)
- 4) G.Wittig, H.Braun und H.-J.Cristau, Liebigs Ann.Chem. 751, 27 (1971)
- 5) L.Horner und H.Hoffmann, Chem.Ber. 91, 50 (1958)
- 6) L.Horner und H.Moser, Chem.Ber. 99, 2789 (1966)
- 7) Zum sterischen Verlauf der Arylierung tertiärer Phosphine nach der Komplexsalzmethode (Retention !) vgl.: R.Luckenbach, Phosphorus 1, 77 (1971).