

## 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 <sup>1)</sup> von optisch aktivem Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-p-biphenylphosphin  $\underline{1}$  <sup>2)</sup> (S-(-)- $\underline{1}$  bzw. R-(+)- $\underline{1}$  <sup>1)</sup>) sowie über die Bestimmung der Inversionsbarriere von R-(+)- $\underline{1}$  ( $\Delta G_{130^\circ\text{C}}^\ddagger = 32,2 \text{ Kcal/Mol}$  <sup>3)</sup>) wurde vor kurzem berichtet <sup>1,3)</sup>. 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-<sup>t</sup>butylphenyl-p-biphenylphosphin mit verschiedenen Dehydroaromaten gelungen <sup>4)</sup>.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde dagegen zur Arylierung von R-(+)- $\underline{1}$  ein völlig anderes Verfahren angewandt, die sogen. "Kobaltsalz-Methode" <sup>5,6)</sup>, 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,  $\text{CoCl}_2$ , zu quartären Phosphoniumsalzen umgesetzt, wahrscheinlich nach einem Radikal-Mechanismus, in dessen Verlauf die durch das Grignard-Reagenz unter Mitwirkung des  $\text{CoCl}_2$  aus dem Arylhalogenid gebildeten Aryl-Radikale das Phosphin quartärisieren <sup>5,6)</sup>.

Diese "Kobaltsalz-Methode" <sup>5,6)</sup> 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-(+)- $\underline{1}$   $[\alpha]_D^{20} = + 3,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{436}^{20} = + 9,8^\circ$  ( $\alpha=2,24$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (10 mMol), p-Brom-

<sup>t</sup>butylbenzol (20 mMol), wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  (2 mMol) und ätherischer Phenylmagnesiumbromid-Lösung (20 mMol): (-)-Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-p-biphenyl-p-<sup>t</sup>butylphenyl-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- $[\alpha]_D = +1,03^\circ$ ,  $[\alpha]_{436} = +2,47^\circ$  ( $c=2,42$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (10 mMol),

$\beta$ -Bromnaphthalin (20 mMol), wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  (2 mMol) und ätherischer Phenylmagnesiumbromid-Lösung (20 mMol): (-)-Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-p-biphenyl- $\beta$ -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  $120^\circ\text{C}$  unter Braunfärbung und gaben stimmende Elementaranalysen. Die angegebenen Drehwerte wurden aus den ORD-Spektren abgelesen (aufgenommen bei  $23^\circ\text{C}$  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 <sup>7)</sup>. 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).