

Leopold Horner und Manfred Ernst<sup>1)</sup>

## Notiz zur Stereochemie der hydrogenolytischen Spaltung quartärer Arsonium- und Phosphoniumsalze mit LiAlH<sub>4</sub>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 25. Juli 1969)

Optisch aktive quartäre Phosphonium- und Arsoniumsalze mit Benzyl- oder Allylgruppen am Zentralatom werden an der Quecksilberkathode in hohen Ausbeuten zu optisch aktiven tertiären Phosphinen bzw. Arsinen und Toluol bzw. Propylen unter Erhaltung der Konfiguration abgebaut<sup>2,3)</sup>. Auch LiAlH<sub>4</sub> spaltet Benzylgruppen aus quartären Phosphoniumsalzen als Toluol ab<sup>4,5,6)</sup>.

Läßt man LiAlH<sub>4</sub> auf (+)-Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid mit  $[\alpha]_D^{20}$ : +10.5° (Methanol) einwirken, so entsteht mit 90% Ausbeute Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin mit  $[\alpha]_D^{20}$ : +0.79° (Methanol), das demnach zu 82% racemisiert ist. Im Kontrollversuch racemisiert optisch aktives Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin mit LiAlH<sub>4</sub> (10 Stdn. in siedendem THF) nicht. Die Racemisierung muß sich demnach im fünfbindigen Übergangszustand (Pseudorotation?) abspielen.

Auch quartäre Arsoniumsalze liefern mit LiAlH<sub>4</sub> in THF in guten Ausbeuten die tertiären Arsine (Tabelle).

Ausbeuten bei der Spaltung quartärer Arsoniumsalze [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AsR]Br mit LiAlH<sub>4</sub> in siedendem THF

R	Reaktionsprodukte (% Ausb.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (85)
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (98)
CH <sub>2</sub> --CH=CH <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (90)
CH <sub>2</sub> --CH=CH--CH <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (85)
CH <sub>2</sub> --CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (72)
CH <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AsCH <sub>3</sub> (70)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (25); (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AsC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (48)
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (30); (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AsC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (39)
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (40); (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AsC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (47)
CH <sub>2</sub> --C≡CH	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As (82)
(+)-[(CH <sub>3</sub> )(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )AsCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]Br 1	(+)-(CH <sub>3</sub> )(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )As 3 (91%)
(-)-[(CH <sub>3</sub> )(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )AsCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]Br 2	(-)-(CH <sub>3</sub> )(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )As 4 (93%)

<sup>1)</sup> Auszug aus der laufenden Dissertation, Univ. Mainz.

<sup>2)</sup> L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, Tetrahedron Letters [London] 1961, 161; L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler und A. Rapp, ebenda 1963, 965.

<sup>3)</sup> L. Horner und H. Fuchs, Tetrahedron Letters [London] 1962, 203 und 1963, 1573.

<sup>4)</sup> W. J. Bailey und S. A. Buckler, J. Amer. chem. Soc. 79, 3567 (1957).

<sup>5)</sup> L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, Chem. Ber. 91, 1583 (1958).

<sup>6)</sup> S. T. D. Gough und S. Trippett, J. chem. Soc. [London] 1961, 4263.

Kocht man (+)-Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-arsoniumbromid (**1**),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+26^\circ$  (Methanol), und (-)-Methyl-n-butyl-phenyl-benzyl-arsoniumbromid (**2**),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-2^\circ$  (Methanol), fünf Stdn. mit  $\text{LiAlH}_4$  in THF, so erhält man aus **1** das (+)-Methyl-n-propyl-phenyl-arsin (**3**),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+13.5^\circ$  (Methanol), zu 91 %; aus **2** entsteht in 93proz. Ausbeute Methyl-n-butyl-phenyl-arsin (**4**),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.83^\circ$  (Methanol). Bei der elektrochemischen Spaltung entsteht aus **1** das tertiäre Arsin **3** mit  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+13.4^\circ$  (Methanol), aus **2** entsteht **4** mit  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.81^\circ$  (Methanol). Setzt man die aus der Spaltung mit  $\text{LiAlH}_4$  hervorgehenden Arsine **3** bzw. **4** mit Benzylbromid um, so erhält man **1** ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $+28.3^\circ$ ; Methanol), bzw. **2** ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $-2.0^\circ$ ; Methanol), mit praktisch unveränderter Drehung zurück.

Hieraus geht hervor, daß die  $\text{LiAlH}_4$ -Spaltung quartärer Arsoniumsalze im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den entsprechenden Phosphoniumsalzen unter Retention verläuft.

### Beschreibung der Versuche

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Lösungen von 4–8 g der quartären *Phosphonium-* bzw. *Arsoniumsalze* in 50–75 ccm absol. THF werden 4 Stdn. mit 2 g  $\text{LiAlH}_4$  unter Rückfluß gekocht ( $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Br}$  wird 8 Stdn. erhitzt). Man destilliert THF ab, überdeckt den Rückstand mit Benzol, versetzt mit Wasser, saugt vom Aluminiumoxid ab und wäscht dieses noch 2mal mit Äther nach. Die tertiären *Arsine* bzw. *Phosphine* werden entweder aus Methanol umkristallisiert oder durch Destillation bei 1 Torr gereinigt.

Bei uneinheitlichem Spaltungsverlauf wird der Anteil der einzelnen *Arsine* NMR-spektroskopisch bestimmt.

[289/69]