

Neue Reagenzien, XXXVIII<sup>1)</sup>

## Über die extreme Diastereoselektivität bei der Addition von ( $\alpha$ -Lithioalkyl)diphenylarsanoxiden an Benzaldehyd und Acetophenon

Thomas Kauffmann\*, Gudrun Kieper und Norbert Klas

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 23. Dezember 1985

Im Gegensatz zu  $\alpha$ -lithiierten Alkyldiphenylphosphanoxiden reagieren die  $\alpha$ -lithiierten Alkyldiphenylarsanoxide **3a** und **b** hoch diastereoselektiv mit Benzaldehyd zu den Alkoholen *erythro-4a* bzw. *erythro-4b*. Auch mit Acetophenon reagiert **3b** extrem diastereoselektiv, während bei der Umsetzung mit aliphatischen Aldehyden ein Diastereomeren-Gemisch anfällt (*erythro* : *threo* = 1.5–1.7:1).

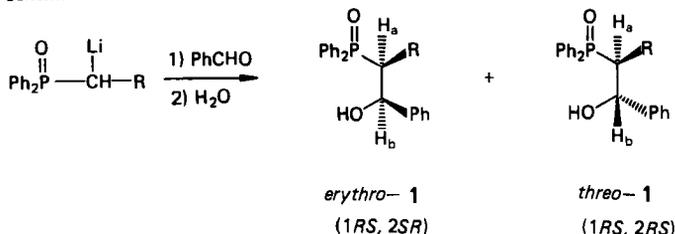
New Reagents, XXXVIII<sup>1)</sup>

### Addition of ( $\alpha$ -Lithioalkyl)diphenylarsane Oxides to Benzaldehyde and Acetophenone with Extreme Diastereoselectivity

In contrast to  $\alpha$ -lithiated alkyldiphenylphosphane oxides, the  $\alpha$ -lithiated alkyldiphenylarsane oxides **3a** and **b** react extremely diastereoselectively with benzaldehyde to give the alcohols *erythro-4a* and *erythro-4b*, respectively. Analogously, **3b** reacts extremely diastereoselectively with acetophenone, whereas by reaction with aliphatic aldehydes a mixture of two diastereomeric alcohols (*erythro* : *threo* = 1.5–1.7:1) is formed.

Horner et al.<sup>2)</sup> beobachteten bei der Umsetzung von ( $\alpha$ -Lithioalkyl)diphenylphosphanoxiden mit Aldehyden, daß jeweils die beiden zu erwartenden Diastereomeren *erythro*- und *threo*-1 entstehen. Bei der Umsetzung nach Schema 1 (R = Ph) ordneten Horner und Klink<sup>3)</sup> dem hauptsächlich gebildeten Isomeren die *threo*-Konfiguration<sup>4)</sup> zu. Warren et al.<sup>5,6)</sup> zeigten später, daß bei Umsetzungen nach Schema 1 hauptsächlich das *erythro*-Isomere anfällt. Die Struktur *erythro*-1, R = CH<sub>3</sub>, wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Schema 1



Nach Warren et al.<sup>5,6</sup> unterscheiden sich Diastereomere der Struktur **1** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hauptsächlich in folgenden Punkten:

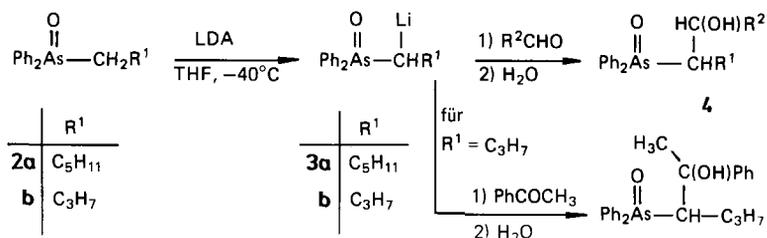
1. Die *threo*-Form besitzt die größere Kopplungskonstante  $J_{ab}$ .
2. Bei der *threo*-Form tritt eine Kopplung zwischen der OH-Gruppe und dem dazu geminalen Proton  $H_b$  auf.
3. Die Signale der *ortho*-Protonen der Diphenylphosphinoylgruppe sind bei der *erythro*-Form stärker tieffeldverschoben und von den Signalen der übrigen Phenylprotonen klar abgegrenzt.

Die von uns erstmals dargestellten ( $\alpha$ -Lithioalkyl)diphenylarsanoxide<sup>1,7</sup> sind Heteroanaloge der ( $\alpha$ -Lithioalkyl)diphenylphosphanoxide. Die Stereochemie ihrer Reaktion mit prochiralen organischen Carbonylverbindungen war daher von Interesse.

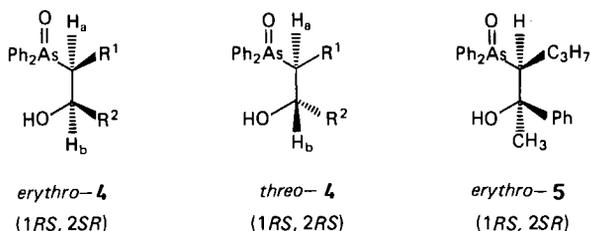
### A) Umsetzungen und Produktisolierung

Das noch nicht beschriebene Hexyldiphenylarsanoxid (**2a**), für das im Experimentellen Teil zwei Synthesen angegeben sind, und Butyldiphenylarsanoxid (**2b**)<sup>8</sup> wurden mit Lithium-diisopropylamid lithiiert (Schema 2) und mit den in Tab. 1 angegebenen prochiralen Carbonylverbindungen umgesetzt. Dabei entstanden erwartungsgemäß Alkohole des Typs **4** und **5**.

Schema 2



Von den erhaltenen Rohprodukten, die noch mit den Edukten **2a** und **b**<sup>5</sup> unreinigt waren, wurden zur Bestimmung, ob **4** und **5** als einheitliche Verbindungen oder als Diastereomeren-Gemische anfielen, sowie gegebenenfalls zur Ermittlung der Diastereomeren-Verhältnisse <sup>1</sup>H-NMR-Spektren angefertigt. Anschließend wurde mehrmals umkristallisiert und der Reinigungserfolg <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Auf diese Weise wurden die Edukte **2a** bzw. **2b** abgetrennt und die Produkte *erythro*-**4a**, *erythro*-**4b** und *erythro*-**5** in reiner Form erhalten. Im Falle der Produkte **4c** und **d**, die



im Gegensatz zu **4a, b** und **5** als Diastereomeren-Gemische anfielen, gelang die Isolierung isomerenfreier Diastereomeren nicht. Über die Art der Reste  $R^1$  und  $R^2$ , die Ausbeuten und Schmelzpunkte sowie über die Diastereomeren-Verhältnisse der erhaltenen Produkte orientiert Tab. 1.

Tab. 1. Umsetzung der Lithiumverbindungen **3a** und **b** mit prochiralen Carbonylverbindungen nach Schema 2

Nu- cleo- phil	Carbonyl- verbindung	Produkte <b>4</b> bzw. <b>5</b> Nr.	$R^1$	$R^2$	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Diastereomeren- verhältnis <sup>a)</sup> <i>erythro</i> / <i>threo</i>
<b>3a</b>	PhCHO	<b>4a</b>	$C_3H_{11}$	Ph	Rohprodukt 54 <sup>b)</sup>	198 <sup>b)</sup>	nur <i>erythro</i> -Isomeres <sup>d)</sup> nur <i>erythro</i> -Isomeres <sup>d)</sup>
<b>3b</b>	PhCHO	<b>4b</b>	$C_3H_7$	Ph	Rohprodukt 58 <sup>b)</sup>	211 <sup>b)</sup>	nur <i>erythro</i> -Isomeres <sup>d)</sup> nur <i>erythro</i> -Isomeres <sup>d)</sup>
<b>3b</b>	PhCOCH <sub>3</sub>	<b>5</b>	—	—	Rohprodukt 59 <sup>b)</sup>	213 <sup>b)</sup>	nur <i>erythro</i> -Isomeres <sup>d)</sup> nur <i>erythro</i> -Isomeres <sup>d)</sup>
<b>3b</b>	$C_3H_7CHO$	<b>4c</b>	$C_3H_7$	$C_3H_7$	Rohprodukt 49 <sup>c)</sup>	185 – 190 <sup>c)</sup>	60 : 40 75 : 25
<b>3b</b>	$C_6H_{13}CHO$	<b>4d</b>	$C_3H_7$	$C_6H_{13}$	Rohprodukt 55 <sup>c)</sup>	168 – 172 <sup>c)</sup>	63 : 37 83 : 17

<sup>a)</sup> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt. – <sup>b)</sup> Nach zweimaligem Umkristallisieren (Reinprodukt). –  
<sup>c)</sup> Nach dreimaligem Umkristallisieren. – <sup>d)</sup> Ein Anteil von weniger als 2% des *threo*-Isomeren  
wäre nicht erkannt worden.

**Produkte aus Benzaldehyd und Acetophenon:** Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohprodukte treten die Signale der aliphatischen Protonen nicht, wie bei einem Diastereomerenpaar üblich, leicht gegeneinander verschoben zweimal auf, sondern jeweils nur einmal. Die daher naheliegende Annahme, daß ausschließlich oder fast ausschließlich nur eines der beiden möglichen Diastereomeren entstanden ist, bestätigte sich beim Reinigen der Rohprodukte durch Umkristallisieren: Es konnte jeweils nur ein Isomeres erhalten werden, und die Untersuchung der Mutterlaugen ergab keinen Hinweis auf die Bildung des zweiten.

Bei den aus Benzaldehyd erhaltenen Produkten **4a** (Schmp. 198 °C) und **4b** (Schmp. 211 °C) (s. Tab. 1) verursacht das Methinproton an der Alkoholfunktion *ein* Dublett (Kopplungskonstante  $J_{ab} = 1.5$  bzw. 2.7 Hz; s. Tab. 2), was anzeigt, daß isomerenfreie Verbindungen vorliegen. Bei dem aus Acetophenon erhaltenen Produkt **5** (Schmp. 213 °C) wird das Vorliegen eines reinen Diastereomeren daraus geschlossen, daß für das Methinproton ( $\delta = 3.08 - 3.12$ ) und die aus dem Arsanoxid stammende Methylgruppe ( $\delta = 0.57$ ) jeweils nur *ein* Signal beobachtet wird.

**Produkte aus Butanal und Heptanal:** Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohprodukte treten die Signale der aliphatischen Protonen jeweils zweimal auf, was das Vorliegen von zwei Diastereomeren anzeigt. Das in Tab. 1 angegebene Diastereomerenverhältnis wurde jeweils aus dem Flächenintegral des Methinprotons an der Alkoholfunktion bestimmt. Das hauptsächlich gebildete Isomere ließ sich durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid anreichern. Die Reindarstellung eines Isomeren gelang aber weder durch Umkristallisieren noch durch Säulenchromatographie.

## B) Konfiguration der Produkte

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, wird dem ausschließlich (**4a, b, 5**) oder hauptsächlich gebildeten Produkt von uns jeweils die *erythro*-Konfiguration zugeordnet. Hierfür spricht:

- Die niedrige Kopplungskonstante  $J_{ab}$  (s. Tab. 2); dies ist das wichtigste Argument.
- Daß die Signale des Methinprotons  $H_a$  des hauptsächlich gebildeten Isomeren von **4c** und **d** wie bei den phosphoranalogen Verbindungen **1**<sup>6)</sup> jeweils bei tieferem Feld liegen als die des zweiten Isomeren (Tab. 2).
- Daß bei den phosphoranalogen Reaktionen hauptsächlich das *erythro*-Produkt gebildet wird.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von Diastereomeren der Struktur  $Ph_2As(O)-CH_a(R)-CH_b(OH)-R$  (**4**) und Vergleich mit phosphoranalogen Verbindungen  $Ph_2P(O)-CH_a(R)-CH_b(OH)-Ph$  (**1**)

Alkohol	$H_a$ $\delta$ (ppm)	$J_{ab}$ (Hz)	Alkohol	$H_a$ $\delta$ (ppm)	$J_{ab}$ (Hz)
<i>erythro</i> - <b>4a</b>	2.98	1.5	<i>erythro</i> - <b>1</b> , R = Me <sup>6)</sup>	5.25	1.0
<i>erythro</i> - <b>4b</b>	3.02–3.14	2.7	<i>threo</i> - <b>1</b> , R = Me <sup>6)</sup>	4.80	9.0
<i>erythro</i> - <b>4c</b>	2.78–2.89	2.2	<i>erythro</i> - <b>1</b> , R = <i>n</i> Pr <sup>6)</sup>	5.25	1.0
<i>threo</i> - <b>4c</b>	2.48–2.70	– a)	<i>threo</i> - <b>1</b> , R = <i>n</i> Pr <sup>6)</sup>	5.05	7.0
<i>erythro</i> - <b>4d</b>	2.78–2.92	2.3	<i>erythro</i> - <b>1</b> , R = <i>n</i> Bu <sup>6)</sup>	5.30	1.0
<i>threo</i> - <b>4d</b>	2.60–2.78	– a)	<i>threo</i> - <b>1</b> , R = <i>n</i> Bu <sup>6)</sup>	5.00	7.0

a) Konnte nicht bestimmt werden.

Die Kopplungskonstante des in geringerer Menge entstandenen Diastereomeren von **4c** und **d**, dem jeweils die *threo*-Konfiguration zugeordnet wird, konnte nicht ermittelt werden. Die zur Ermittlung nötigen Signale von  $H_a$  und  $H_b$  dieser Verbindungen sind breite flache Multipletts, wesentlich stärker aufgespalten als die entsprechenden Signale beim *erythro*-Diastereomeren. Die Breite des  $H_b$ -Signals kann mit der Kopplung des OH-Protons mit dem dazu geminalen  $H_b$  erklärt werden. Eine solche Kopplung wird aber nur bei *threo*-Alkoholen beobachtet<sup>5,6)</sup>, so daß hiermit ein weiteres Argument für die getroffene Zuordnung gegeben ist. Ein Nachweis der Konfiguration der nach Schema 2 erhaltenen Alkohole durch stereospezifische Weiterreaktion – z. B. Überführung in die entsprechenden Olefine, wie dies bei den Phosphanoxiden **1** möglich war – ist nicht erbringbar, da die ( $\beta$ -Hydroxyalkyl)diphenylarsanoxide **4** und **5** unter vertretbaren Bedingungen nicht zu Olefinen abbaubar sind<sup>7)</sup>.

Die diastereoselektive Reaktion nach Schema 2 mit Acetophenon dürfte sterisch analog der Reaktion mit Benzaldehyd ablaufen, so daß dem Produkt sehr wahrscheinlich die Struktur *erythro*-**5** zukommt.

## C) Ursache der extremen Diastereoselektivität

Im Gegensatz zu den ( $\alpha$ -Lithioalkyl)diphenylphosphanoxiden, die bei der Umsetzung mit Benzaldehyd das *erythro*-Produkt lediglich bevorzugt bilden<sup>5,6)</sup>, reagieren nach dem Gesagten ( $\alpha$ -Lithioalkyl)diphenylarsanoxide mit Benzaldehyd hoch diastereoselektiv. Dies läßt sich mit dem größeren Raumanspruch der Diphenylarsinoyl- im Vergleich zur Diphenylphosphinoyl-Gruppe erklären. Daß die Größe der Organoele-

mentgruppe starken Einfluß auf die Diastereoselektivität von ( $\alpha$ -Lithioalkyl)phosphanoxiden hat, wurde in unserem Arbeitskreis nachgewiesen<sup>9)</sup>.

Zur Klärung der Frage, auf welche Weise die vergrößerte Organoelementgruppe höhere Diastereoselektivität bedingt, muß geprüft werden, ob thermodynamische oder kinetische Kontrolle vorliegt. Dies wird von uns untersucht.

Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N<sub>2</sub> oder Ar in trockenen N<sub>2</sub>- oder Ar-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – <sup>1</sup>H-NMR: FT Bruker WM 300 (interner Standard TMS,  $\delta$  = 0.00; CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Abkürzung: LDA = Lithium-diisopropylamid. – Benzin: Siedebereich 60–90 °C.

### 1. Umsetzung von (1-Lithiohexyl)diphenylarsanoxid (3a) mit Benzaldehyd

#### 1.1. Synthese von Hexyldiphenylarsanoxid (2a)

1.1.1. *Durch Umsetzung von (Lithiomethyl)diphenylarsanoxid mit Brompentan*: Zu einer Lösung von 20 mmol (Lithiomethyl)diphenylarsanoxid<sup>8)</sup> in 100 ml THF wurden bei –50 °C unter Rühren 3.02 g (20.00 mmol) Brompentan in 20 ml THF getropft. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemp. entfärbte sich die vorher gelbe, klare Lösung, und ein feinkristalliner Niederschlag fiel aus. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 15 ml Wasser hydrolysiert, das Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer auf 1/3 eingengt und in 200 ml Chloroform aufgenommen. Nach zweimaligem Waschen mit wenig Wasser wurde die über Natriumsulfat getrocknete organische Phase zur Trockne eingedampft. Als Rückstand verblieben 7.20 g zähes Öl, das säulenchromatographisch getrennt wurde (60 × 3 cm, SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/EtOH 85:15). 1. Fraktion: 1.05 g (20%) Methylidiphenylarsanoxid (Vergleich mit authentischen Proben, DC und <sup>1</sup>H-NMR). 2. Fraktion: 3.69 g (56%) **2a** mit Schmp. 97 °C (aus Ether/Aceton 95:5). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta$  = 0.82 (t,  $J$  = 1 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m; 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41 (m; 2H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.74 (m; 2H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.45 (m; 2H, AsCH<sub>2</sub>), 7.40–7.92 (m; 10H, Aromaten-H). – MS:  $m/z$  = 330 (3%, M<sup>+</sup>), 315 (6), 259 (80), 155 (94), 154 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>AsO (330.3) Ber. C 65.45 H 7.02 Gef. C 65.24 H 6.99

1.1.2. *Durch Umsetzung von Lithiodiphenylarsan mit Bromhexan und anschließende Oxidation*: 1.32 g (5.00 mmol) Chlordiphenylarsan<sup>10)</sup> und 0.18 g (26.00 mmol) Lithiumdraht wurden in 50 ml THF 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Lithiums wurde die rote Lösung bei 0 °C mit 0.83 g (5.00 mmol) Bromhexan in 10 ml THF versetzt. Die jetzt farblose Lösung wurde auf Raumtemp. erwärmt und nach 2 h mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Man dampfte zur Trockne ein, löste den Rückstand in Aceton und versetzte mit der äquimolaren Menge an Perchlorsäure. Aus dem Reaktionsgemisch erhielt man 1.20 g (73%) **2a** mit Schmp. 97 °C (aus Ether/Aceton 85:15).

1.2. *Lithiierung von 2a zu 3a*: Zur Lösung von 0.66 g (2.00 mmol) **2a** in 20 ml THF wurden unter Rühren bei –40 °C 2.0 mmol LDA in 5 ml THF getropft. Es wurde auf 0 °C erwärmt und mit 0.5 ml Deuteriumoxid versetzt. Durch Aufarbeitung analog 1.1.1. erhielt man 98% deuteriertes **2a**, das dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zufolge zu 92% in  $\alpha$ -Stellung zur Diphenylarsinoyl-Gruppe deuteriert war.

1.3. *Umsetzung von 3a mit Benzaldehyd zu (1RS,2SR)-2-(Diphenylarsinoyl)-1-phenyl-1-heptanol (erythro-4a)*: 2.31 g (7.00 mmol) **2a** wurden wie oben lithiiert. Anschließend wurden bei

–40 °C 0.74 g (7.00 mmol) Benzaldehyd in 40 ml THF unter Rühren langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. innerhalb von 4 h wurde hydrolysiert und analog 1.1.1. aufgearbeitet. Durch zweimaliges Umkristallisieren des festen Rohprodukts (3.01 g), das dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zufolge nur **4a** und das Edukt **2a** enthielt, wurden 1.65 g (54%) *erythro-4a* in reiner Form mit Schmp. 198 °C (aus Methylenchlorid) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 0.59 (t, J = 6.6 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.78 (m; 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 (m; 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.64 (m; 2H, AsCHCH<sub>2</sub>), 2.98 (m; 1H, AsCH<sub>a</sub>), 5.46 (d, J<sub>ab</sub> = 1.5 Hz; 1H, CH<sub>b</sub>OH), 6.54 (m; 1H, OH), 7.22–8.07 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: m/z = 436 (2%, M<sup>+</sup>), 273 (96), 246 (100), 229 (63).

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>AsO<sub>2</sub> (436.4) Ber. C 68.80 H 6.70 Gef. C 68.43 H 6.62

## 2. Umsetzung von (1-Lithiobutyl)diphenylarsanoxid (**3b**) mit Aldehyden und Acetophenon

2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 3.02 g (10.00 mmol) Butyldiphenylarsanoxid (**2b**)<sup>8</sup> in 50 ml THF wurden bei –50 °C mit 10.00 mmol LDA lithiiert. Gegen Ende des Zutropfens entstand aus der anfänglich orangefarbenen Suspension eine klare Lösung. Nach 0.5 h Rühren bei –50 °C wurden 10.00 mmol Carbonylverbindung, gelöst in 10 ml THF, zugetropft. Die farblose Reaktionslösung wurde nach 30 min auf Raumtemp. erwärmt und nach weiteren 30 min mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde nach Ansäuern mit 2 N HCl dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen. Das durch SC (10 × 3 cm, SiO<sub>2</sub>, 1. Benzin/Ether 5:2, 2. Ethanol) erhaltene Produkt wurde aus wenig Methylenchlorid umkristallisiert.

2.2. (1*RS*,2*SR*)-2-(Diphenylarsinoyl)-1-phenyl-1-pentanol (*erythro-4b*): Nach 2.1. wurden 3.02 g (10.00 mmol) **2b**, 10.00 mmol LDA und 1.06 g (10.00 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Es wurden 2.37 g (58%) *erythro-4b* als farblose Kristalle mit Schmp. 211 °C (aus Methylenchlorid) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 0.62 (t, J = 7.3 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.07–1.28 (m; 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36–1.50 (m; 1H, CHCHH), 1.52–1.68 (m; 1H, CHCHH), 3.02–3.14 (m; 1H, CH<sub>a</sub>CH<sub>2</sub>), 5.10 (d, J<sub>ab</sub> = 2.7 Hz; 1H, CH<sub>b</sub>OH), 7.00 (s; 1H, OH), 7.06–7.78 (m; 11H, Aromaten-H), 7.86–7.94 (m; 4H, As-*o*-Aromaten-H). – MS: m/z = 408 (0.8%, M<sup>+</sup>), 302 (22), 274 (13), 273 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>AsO<sub>2</sub> (408.4) Ber. C 67.65 H 6.17 Gef. C 67.42 H 6.26

2.3. (2*RS*,3*SR*)-3-(Diphenylarsinoyl)-2-phenyl-2-hexanol (*erythro-5*): Nach 2.1. wurden 3.02 g (10.00 mmol) **2b**, 10.00 mmol LDA und 1.20 g (10.00 mmol) Acetophenon umgesetzt. Es wurden 2.49 g (59%) *erythro-5* als farblose Kristalle mit Schmp. 213 °C (aus Methylenchlorid) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 0.57 (t, J = 7.3 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.01–1.30 (m; 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59–1.80 (m; 5H, CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>C), 1.84 (s; 1H, OH), 3.08–3.12 (dd, J = 4.3, J = 6.7 Hz; 1H, CH), 6.96–7.04 (m; 1H, *p*-Aromaten-H), 7.06–7.15 (m; 2H, *m*-Aromaten-H), 7.29–7.58 (m; 10H, As-Aromaten-H), 7.74–7.83 (m; 2H, *o*-Aromaten-H). – MS: m/z = 474 (0.3%), 458 (1.3), 423 (1.3, M + 1), 407 (22), 273 (81), 229 (81), 228 (68), 227 (77).

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>AsO<sub>2</sub> (422.4) Ber. C 68.24 H 6.44 Gef. C 67.98 H 6.49

2.4. (4*RS*,5*SR*)- und (4*RS*,5*RS*)-5-(Diphenylarsinoyl)-4-octanol (*erythro*- und *threo-4c*): Nach 2.1. wurden 3.02 g (10.00 mmol) **2b**, 10.00 mmol LDA und 0.86 g (10.00 mmol) Butanal umgesetzt. Es wurden 2.50 g **4c** (verunreinigt mit Ausgangsverbindung **2b**) als Gemisch der zu erwartenden zwei Diastereomeren im Verhältnis *erythro*/*threo* = 60:40 erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid betrug das Diastereomerenverhältnis *erythro*/*threo* = 75:25. Dieses Gemisch, 1.83 g (49%) farblose Kristalle, schmolz bei 185–190 °C. Die Bestimmung des *erythro*/*threo*-Verhältnisses erfolgte aus dem Flächenintegral der Signale des Methinprotons an der Alkoholfunktion. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 0.68–0.98 (m; 6H, CH<sub>3</sub>), 1.15–1.92 (m; 8H, CH<sub>2</sub>), 2.48–2.70 (m; 1H, CH<sub>a</sub>*threo*), 2.78–2.89 (dt, J<sub>ab</sub> = 2.2 Hz,

$J = 6.5$  Hz; 1 H,  $\text{CH}_a\text{erythro}$ , 4.02–4.11 (m; 1 H,  $\text{CH}_b\text{OHthreo}$ ), 4.11–4.20 (m; 1 H,  $\text{CH}_b\text{OH erythro}$ ), 5.62 (s; 1 H, OH), 7.43–7.62 (m; 6H, *m,p*-Aromaten-H), 7.69–7.90 (m; 4H, *o*-Aromaten-H). – MS:  $m/z = 375$  (2.8%, M + 1), 374 (0.8, M<sup>+</sup>), 373 (2), 331 (100), 273 (87), 229 (44), 154 (50).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{AsO}_2$  (374.4) Ber. C 64.17 H 7.27 Gef. C 64.19 H 7.24

2.5. (4*SR*,5*RS*)- und (4*RS*,5*RS*)-4-(Diphenylarsinoyl)-5-undecanol (*erythro*- und *threo*-**4d**): Nach 2.1. wurden 3.02 g (10.00 mmol) **2b**, 10.00 mmol LDA und 1.27 g (10.00 mmol) Heptanal umgesetzt. Es fielen 2.56 g **4d** (verunreinigt durch Edukt **2b**) als Gemisch zweier Diastereomeren im Verhältnis *erythro*/*threo* = 63:37 an. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid betrug das Verhältnis *erythro*/*threo* = 83:17. Dieses Gemisch, 2.29 g (55%) farblose Kristalle, schmolz bei 168–172 °C. Das Diastereomerenverhältnis wurde wie bei 2.4. bestimmt. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta = 0.69$ – $0.98$  (m; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12–1.93 (m; 14H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60–2.78 (m; 1H,  $\text{CH}_a\text{threo}$ ), 2.78–2.92 (dt,  $J_{ab} = 2.3$ ,  $J = 6.5$  Hz; 1H,  $\text{CH}_a\text{erythro}$ ), 4.00–4.08 (m; 1H,  $\text{CH}_b\text{OHthreo}$ ), 4.08–4.18 (m; 1H,  $\text{CH}_b\text{OH erythro}$ ), 5.64 (s; 1H, OH), 7.42–7.63 (m; 6H, *m,p*-Aromaten-H), 7.78–7.90 (m; 4H, *o*-Aromaten-H). – MS:  $m/z = 417$  (3%, M + 1), 416 (0.5, M<sup>+</sup>), 415 (2), 331 (100), 273 (61), 246 (23).

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{AsO}_2$  (416.4) Ber. C 66.34 H 7.99 Gef. C 66.48 H 7.90

#### CAS-Registry-Nummern

**2a**: 101077-94-5 / **2b**: 57831-42-2 / **3a**: 101077-95-6 / **3b**: 101077-96-7 / **4a**: 101077-97-8 / **4b**: 101077-98-9 / **4c** (Isomeres 1): 101078-00-6 / **4c** (Isomeres 2): 101078-01-7 / **4d** (Isomeres 1): 101078-02-8 / **4d** (Isomeres 2): 101078-03-9 / **5**: 101077-99-0 / (Lithiomethyl)diphenylarsanoxid: 81431-83-6 / Chlordiphenylarsan: 712-48-1 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Acetophenon: 98-86-2 / Butanal: 123-72-8 / Heptanal: 111-71-7

- <sup>1)</sup> XXXVII. Mitteil.: Th. Kauffmann, R. Joußen und A. Woltermann, Chem. Ber. **119**, 2135 (1986), vorstehend.
- <sup>2)</sup> L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Klahre, Chem. Ber. **92**, 2499 (1959).
- <sup>3)</sup> L. Horner und W. Klink, Tetrahedron Lett. **1964**, 2467.
- <sup>4)</sup> Die Bezeichnungen *threo* bzw. *erythro* beziehen sich bei den aus Aldehyden erhaltenen Produkten jeweils auf die beiden Kohlenwasserstoffreste. Bei dem aus Acetophenon erhaltenen Produkt *erythro*-**5** bezieht sich *erythro* auf die beiden größeren Kohlenwasserstoffreste.
- <sup>5)</sup> A. D. Buss, S. Warren, J. S. Leake und G. H. Whitham, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1983**, 2215.
- <sup>6)</sup> A. D. Buss, W. B. Cruse, O. Kennard und S. Warren, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1984**, 243.
- <sup>7)</sup> Th. Kauffmann, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982).
- <sup>8)</sup> Th. Kauffmann, H. Fischer und A. Woltermann, Chem. Ber. **115**, 645 (1982).
- <sup>9)</sup> Th. Kauffmann und P. Schwartz, Chem. Ber. **119**, 2150 (1986), nachstehend.
- <sup>10)</sup> Gefahrlose Herstellung: Th. Kauffmann, B. Altepeter, N. Klas und R. Kriegesmann, Chem. Ber. **118**, 2353 (1985).

[299/85]