

OPTISCH AKTIVE TERTIÄRE ARSINE
AUS OPTISCH AKTIVEN QUARTÄREN ARSONIUMSALZEN

L. Horner und H. Fuchs

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 14 February 1962)

QUARTÄRE Arsoniumsalze mit geeigneten Liganden werden wie analog substituierte quartäre Phosphonium-¹ und Ammoniumsalze² an der Quecksilberkathode schnell und in hohen Ausbeuten zu tertiären Arsinen abgebaut.

In Methyl-äthyl-phenylarsin I bzw. Methyl-n-butyl-phenylarsin II kann als 4. Ligand leicht die Benzylgruppe eingeführt werden (Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-arsoniumjodid: Schmp. 137-138°; Methyl-n-butyl-phenyl-benzyl-arsoniumbromid: Schmp. 158-159°).

Stabile optisch aktive Arsoniumsalze mit inaktivem Anion und mit nicht zu Ringen verknüpften Liganden waren bisher unbekannt.^{3,4}

Die Benzylarsoniumsalze von I bzw. II können über die sauren (D-)Dibenzoyltartrate⁵ in die optischen Antipoden gespalten werden.⁶

Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-arsoniumdibenzoyltartrat, Schmp. 134-135°; Perchlorat (III), Schmp. 92-93° $[\alpha]_D^{20} = +21,4^\circ$; Methyl-n-butyl-phenyl-benzyl-arsoniumdibenzoyltartrat, Schmp. 121-122°; Perchlorat (IV), Schmp.

¹ L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. **646**, 65 (1961).

² L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. **646**, 49 (1961).

³ G. Kamal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1779 (1933).

⁴ F.G. Holliman und F.G. Mann, J. Chem. Soc. 550 (1943); 45 (1945); 9 (1960).

⁵ Vgl. hierzu: K.F. Kumli, W.E. McEwen und C.A. Vander Werf, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 248 (1959).

⁶ L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, Tetrahedron Letters 161 (1961).

87-88° $[\alpha]_D^{20} = +29^\circ$.

Der Antipoce von III (IIIA) konnte noch nicht in optisch völlig reiner Form erhalten werden: Schmp. 78-85°; $[\alpha]_D^{20} = -19,3^\circ$.

Die Spaltung der Kationen von III, IIIA bzw. IV an der Quecksilberkathode liefert in quantitativer Ausbeute die optisch aktiven, tertiären Arsine V, VA bzw. VI.

Methyl-äthyl-phenylarsin V: Sdp. 64-65°, 3,3 Torr; $[\alpha]_D^{20} = +1,9$ bzw. VA: Sdp. 69-71°, 4 Torr; $[\alpha]_D^{20} = -1,15^\circ$; Methyl-n-butyl-phenylarsin VI: Sdp. 79-80°, 1,5 Torr; $[\alpha]_D^{20} = +12,4$.

Das Arsin V gibt mit Schwefel in Benzol das optisch aktive Methyl-äthyl-phenylarsinsulfid: Schmp. 93-94°; $[\alpha]_D^{20} = +24,5^\circ$.

Das Sulfid von VI ist ölig: $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$.

Die Rückquartarisierung von VI mit p-Toluolsulfonsäurebenzylester führt unter partieller Racemisierung über die Stufe des öligen Methyl-n-butyl-phenyl-benzyl-arsonium-p-toluolsulfonats zum kristallisierten Perchlorat IV: Schmp. 84-92°; $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$.

Durch fraktionierte Kristallisation können hieraus das Racemat (Schmp. 100-101°) sowie das optisch reine Perchlorat IV (Schmp. 85-86°, Mischschmp. 86-87°; $[\alpha]_D^{20} = +28,5^\circ$) erhalten werden.

Alle Angaben für die optischen Drehungen gelten für Methanol als Lösungsmittel.