

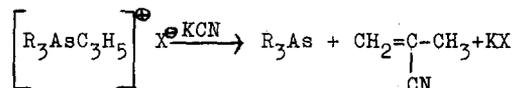
Cyanolyse quartärer Arsoniumsalze zu tertiären Arsinen

L.Horner und W.Hofer

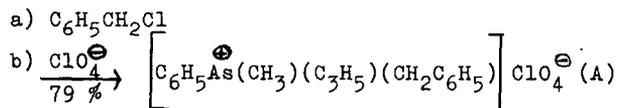
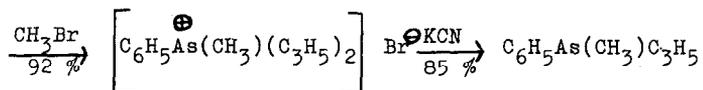
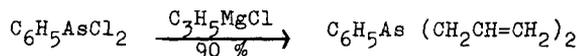
Aus dem Institut für organische Chemie
 der Universität Mainz

(Received 13 April 1966)

Kocht man die wäßrige, 10 % Kaliumcyanid enthaltende Lösung eines Arsoniumsalzes mit wenigstens einem Allylrest am Zentralatom, so wird ein Allylrest als Methacrylnitril abgespalten (Ausb. 70 %), und es entsteht das entsprechende tertiäre Arsin in einer Ausbeute von 85-100 %.



Die drei anderen Substituenten am Zentralatom behalten bei der Cyanolyse ihren ursprünglichen Platz bei. Es ergibt sich somit eine zweite¹, einfache und allgemein gültige Methode zum Aufbau optisch aktiver Arsoniumsalze und optisch aktiver tertiärer Arsine.



$C_{17}H_{20}AsClO_4$ (398,7) Ber. C 51.30 H 5.06 Cl 8.89
 Gef. 51.72 5.10 8.70

Das Perchlorat A wird mit Hilfe von (-) D-Dibenzoyl-hydrogentartrat in die optischen Antipoden gespalten und (+) A als Bromid $[\alpha]_D^{20} = +10,1^\circ$ cyanolysiert. Man erhält in 80 % Ausbeute (+) Methyl-phenyl-benzyl-arsin mit $[\alpha]_D^{20} = +56^\circ$.

Bei der Cyanolyse bleibt die Konfiguration erhalten.

Beweis: (-) Methyl-n-propyl-phenyl-arsin¹ $[\alpha]_D^{20} = +10,5^\circ$ wird mit Allylbromid bei Raumtemperatur quartärisiert.

Das entstandene Arsoniumsalz wird ohne weitere Reinigung cyanolysiert. Man erhält (-) Methyl-n-propyl-phenyl-arsin der gleichen spezifischen Drehung in 87 % Ausbeute zurück $[\alpha]_D^{20} = -10,5^\circ$.

Allylgruppen können durch Cyanolyse auch aus quartären Phosphonium- und tertiären Sulfoniumsalzen, nicht jedoch aus quartären Ammoniumsalzen entfernt werden. Auch in den beiden erstgenannten Fällen wird die Allylgruppe als Methacrylnitril abgespalten. Die Ausbeuten an tertiärem Phosphin bzw. Thioäther liegen zwischen 70-90 % d.Th.

Durch kinetische Messungen hoffen wir Einblick in den Mechanismus dieser präparativ wertvollen Umsetzungen zu erhalten.

Literaturhinweis

¹ L.Horner und H.Fuchs, Tetrahedron Letters Nr.5, pp.203-204
 (1962)