

ZUR FRAGE DER KONFIGURATIONSERHALTUNG BEI
DER KATHODISCHEN SPALTUNG QUARTÄRER ARSONIUMSALZE
ZU TERTIÄREN ARSINEN UND BEI DER QUARTÄRISIERUNG TER-
TIÄRER ARSINE

L. Horner und H. Fuchs

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 19 July 1963)

DAS Studium der Umsetzungen mit optisch aktiven, tertiären Arsinen¹ und optisch aktiven quartären Arsoniumsalzen eröffnet einen Einblick in die Wirkungsweise von Reaktanden, die am As-Atom angreifen. Die Kenntnis, ob eine Reaktion unter Inversion, Erhaltung oder Racemisierung abläuft, ermöglicht wichtige Aussagen über deren Chemismus.

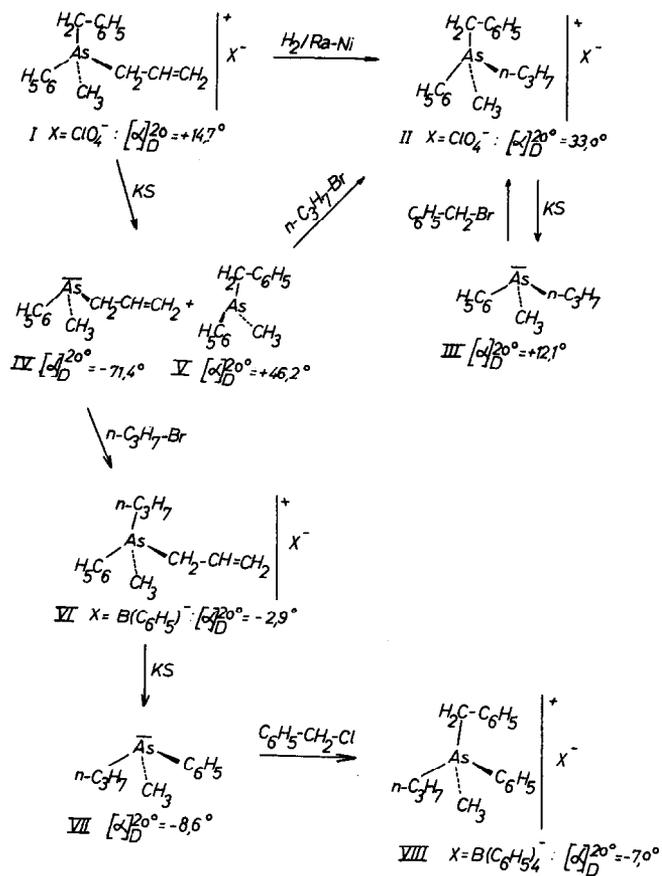
Die kathodische Spaltung quartärer Arsoniumsalze in tertiäre Arsine² erlaubt die Darstellung optisch aktiver, tertiärer Arsine. Es sollte daher die Frage geklärt werden, ob die Hydrogenolyse unter Umkehrung oder Erhaltung der Konfiguration verläuft. Die gleiche Frage müßte auch für die Quartärisierung tertiärer Arsine beantwortet werden.

Die Annahme, daß bei beiden Reaktionstypen die Konfiguration erhalten bleibt³, wird durch die Umwandlung von II in III und

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

² L.Horner, F.Röttger und H.Fuchs, Chem.Ber., z.Zt. im Druck

³ Als Alternative müßte man für beide Reaktionstypen jeweils vollständige Inversion annehmen.



III in II¹ nahegelegt⁴. Die nachstehend angegebene Reaktionsfolge beweist die Richtigkeit unserer früheren Annahme.

Die Verbindungen IV und V, die im Mengenverhältnis 7:10 vorliegen, werden durch Destillation getrennt.

Der Drehwertsunterschied zwischen VII und III (bei entgegengesetztem Drehungssinn) beruht wohl auf einer teilweisen Racemisierung von VI, da optisch aktive quartäre Arsoniumhalogenide (im Gegensatz zu Sulfaten oder Perchloraten) in organischen Lösungsmitteln mehr oder minder rasch racemisieren¹.

Die Arsoniumsalze I und II haben die gleiche Konfiguration, da bei der katalytischen Hydrierung das Asymmetriezentrum nicht berührt wird. Die Verknüpfung einerseits von I mit III (eine Operation am Asymmetriezentrum) und von I über VI und VI mit VII (drei Operationen am Asymmetriezentrum) zeigt, daß die kathodische Spaltung und die Quartärisierung wie bei den tertiären Phosphinen⁵ unter Konfigurationserhaltung verlaufen. Im anderen Falle müßten die Verbindungen VII und III gleiche Drehrichtung zeigen.

⁴ Hier wie bei den folgenden Formeln ist die Anordnung der Liganden am As willkürlich.

⁵ L.Horner, H.Fuchs, H.Winkler und A.Rapp, Tetrahedron Letters, z.Zt. im Druck