

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN XLI¹
DIE AKTIVIERUNGSENERGIEN DER RACEMISIERUNG OPTISCH
AKTIVER TERTIÄRER PHOSPHINE

L.Horner und H.Winkler

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 10 January 1964)

ENTGEGEN den auf die Auswertung von Infrarot- und Mikrowellen-
spektren gegründeten Voraussagen von Weston² (berechnete Akti-
vierungsenergie der „Racemisierung“ von $P(CH_3)_3$: 22,0 kcal/Mol,
Halbwertszeit der „Racemisierung“ bei 20° ca. 1 Std.) sind op-
tisch aktive, tertiäre Phosphine bei Raumtemperatur beständig
und können im Vakuum ohne merkliche Racemisierung destilliert
werden³.

Wir haben die Racemisierungsgeschwindigkeit von (+)Methyl-n-
propyl-phenyl-phosphin bei mehreren Temperaturen gemessen und
hieraus in bekannter Weise die Aktivierungsenergie der Race-
misierung berechnet.

¹ XL.Mitteil. Tetrahedron Letters z.Z. im Druck

² R.E.Weston, jr., J.Amer.chem.Soc. 76, 2645 (1954)

³ L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann, P.Beck,
Tetrahedron Letters Nr. 5, pp 161-166, 1961

Dieses Phosphin racemisiert (Ampullentechnik) in den als Lösungsmittel verwendeten, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung. In anderen Lösungsmitteln, wie Diäthylanilin oder Cyclohexanon, ist die Kinetik komplizierter. Offenbar greift das Lösungsmittel in den Racemisierungsvorgang ein. Es wurden folgende Werte gefunden:

Geschwindigkeitskonstante, Halbwertszeit, Aktivierungsenergie und Häufigkeitsexponent für die Racemisierung von (+) Methyl-n-propyl-phenyl-phosphin

Lösungsmittel	$k \cdot 10^6 (\text{sec}^{-1})$ für 130°C	$t_{1/2}$ für 130°C	E_A ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$)	H
Methyl-naphthalin	49,8	3 ^h 20 Min.	30,7	12,4
Dekalin	37,8	5 ^h 1 Min.	28,6	11,1
n-Decan	32,7	5 ^h 32 Min.	29,7	11,6

* $k(130^\circ\text{C})$ werden der Arrheniusgeraden entnommen und hieraus $t_{1/2}$ berechnet.

Der abgeschätzte mittlere Fehler bei den Geschwindigkeitskonstanten liegt bei ca. 6 %, bei den Aktivierungsenergien bei ca. 8 %. Ein Einfluß der verwendeten Lösungsmittel auf die Aktivierungsenergie der Racemisierung ist demnach nicht erkennbar.