

RACEMISIERUNGSSTUDIEN AN OPTISCH AKTIVEN QUARTÄREN

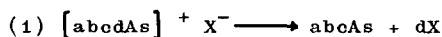
ARSONIUMSALZEN

Leopold Horner und Wolfgang Hofer

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 23 July 1965)

NACH Beobachtungen von Kamaj und Gatilov¹ soll (-)Äthyl-n-butyl-benzyl-phenyl-arsoniumchlorid I (aktiviert an Linksquarz) bei 20° in 65 - 70 Min. racemisieren. Die Racemisierung soll über das Dissoziationsgleichgewicht (1) verlaufen, wobei die Konfigurationsinstabilität der optisch aktiven, tertiären Arsine vorausgesetzt wird.²



Optisch aktive tertiäre Arsine zeichnen sich jedoch durch eine hohe Konfigurationsstabilität aus³. Methyl-äthyl-phenyl-arsin und Methyl-n-propyl-phenylarsin können 10 Stdn. auf 200° ohne meßbare Racemisierung erhitzt werden. Auch die auf 130° erhitzten Lösungen der optisch aktiven tertiären Arsine (in Äthanol und Acetonitril) zeigen nach drei Tagen keine Racemisierung. Es ist ferner bekannt, daß bei der Rückquartärisierung optisch aktiver tertiärer Arsine Asymmetrie und Konfiguration erhalten bleiben³. Aus diesen Befunden muß geschlossen werden, daß die Racemisierung der quartären Arsoniumsalze nicht nach (1) verlaufen kann.

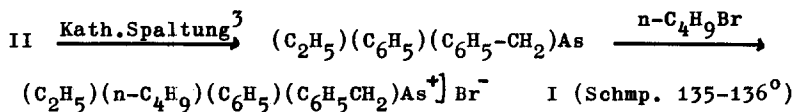
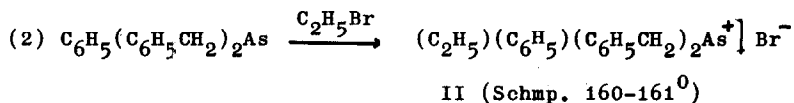
Wir haben das von den russischen Autoren¹ als konfigurationsinstabil beschriebene Arsoniumsalz I nach (2) dargestellt und über das

¹ G.Kamaj und J.F.Gatilov, Z.obsc.Chim. 34 (1964), Nr.3, S.782-785

² F.G.Hollimann und F.G.Mann, J.chem.Soc. (London) 1943, 550

³ L.Horner und H.Fuchs, Tetrahedron Letters, 5, pp 203-204 (1962),
Dissertation H.Fuchs, Univ. Mainz 1962

D-(-)Dibenzoyltartrat in die Antipoden gespalten. Die Lösungen des Chlorids und des Bromids von optisch aktivem I in Chloroform und Essigsäureäthylester zeigten bei Raumtemperatur auch nach mehreren Tagen keine Drehungsänderung⁴.



Das Dibenzoyl-hydrogen-tartrat des Kations von I schmilzt bei 118-120⁰ und dreht nach links $[\alpha]_D^{20} = -63^0$ (Methanol)

Optisch aktives I als Perchlorat: Schmp. 72-73⁰; $[\alpha]_D^{20} = -1,9^0$; (Methanol)

als Bromid: Schmp. 111⁰; $[\alpha]_D^{20} = -2^0$ (Methanol)

Der Racemisierungsgrad einer 0,155 molaren Chloroformlösung von optisch aktivem I als Chlorid beträgt nach 70-stdg. Erhitzen auf 103⁰ 32,5 %. Das Arsoniumbromid racemisiert unter den gleichen Bedingungen zu 70 %. Um den Einfluß von Anion und Lösungsmittel auf die Racemisierungsgeschwindigkeit näher kennen zu lernen, wurden 0,055 molare Lösungen der Arsoniumsalze $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}^+ \text{X}^-$ (III)³ und $(\text{CH}_3)(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}^+ \text{X}^-$ (IV)³ (X = Cl⁻, Br⁻, J⁻, ClO₄⁻) unter Standardbedingungen (70 Stdn. 103⁰) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Es wurde gefunden:

⁴ Die Nacharbeitung der von den russischen Autoren verwendeten Aktivierungstechnik mit linksdrehendem Piezoquarz hat ergeben, daß tatsächlich Drehungen beobachtet werden, die langsam abnehmen. Kontrollversuche mit reinem Lösungsmittel zeigten jedoch, daß feine Quarzflitter die Drehung bewirken und damit eine Racematspaltung vortäuschen; mit der langsamen Sedimentation nimmt der Drehwert ab und erweckt den Anschein einer Racemisierung.

- a) Die Racemisierungsgeschwindigkeit nimmt von Cl^- über Br^- zu J^- zu. Perchlorate sind konfigurationsstabil.
- b) Die Racemisierungsgeschwindigkeit ist lösungsmittelabhängig und nimmt in folgender Reihenfolge ab: Aceton, Chloroform, Benzylchlorid, Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd.

In protonenhaltigen Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Äthanol, Eisessig und 1 n Salzsäure (Wasser) racemisieren die beiden Arsoniums Salze nicht.

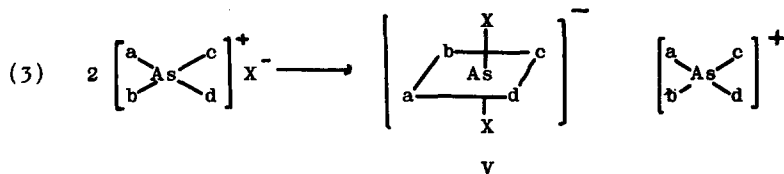
- c) Verwandte optisch aktive Salze wie I, III und IV racemisieren unter gleichen Bedingungen in vergleichbarem Maße. Der Racemisierungsgrad der Chloride von I, III und IV beträgt in Chloroform unter Standardbedingungen 30-33 %, der der Bromide 75-80 %.

Dünnschichtchromatographisch konnte gezeigt werden, daß nach der Racemisierung einheitliche Arsoniums Salze mit den gleichen Liganden wie in I, III und IV vorliegen. Da also ein Ligandenaustausch ausgeschlossen werden kann, muß es sich um eine echte Racemisierung handeln.

Kinetische Versuche

Die Racemisierung verläuft in protonenfreien Lösungsmitteln nach der 1. Ordnung. (Abb. 1)

Die unter a-c) angegebenen Kriterien sprechen für den Racemisierungsmechanismus (3)



In Lösungsmitteln, welche die Anionen durch H-Brücken gut solvatisieren können, bleibt die Racemisierung aus. Perchlorate sind erwartungsgemäß konfigurationsstabil; mit wachsender Größe des Halogenions nimmt die Koordinationstendenz (Bildung von V) zu. Wenn der Mechanismus (3) zutrifft, so sollte Variation der Konzentration des Anions die Racemisierungsgeschwindigkeit beeinflussen.

Die Racemisierungsgeschwindigkeit von (+)-IV als Bromid wurde in Acetonitril und Chloroform bei 103° mit und ohne Zusatz von Bromionen, d.h. bei erhöhter Gesamtionenkonzentration gemessen. Die Racemisierungsgeschwindigkeit wird durch Zusatz von Bromionen nur geringfügig erhöht. Um die in den verhältnismäßig schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln auftretenden Salzeffekte zu eliminieren, wurden folgende zwei Versuchsreihen durchgeführt:

Die Racemisierungsgeschwindigkeit äquimolarer Lösungen von (+)-IV als Bromid und $(n-C_4H_9)_4N ClO_4$ (Kurve A) und von (+)-IV als Bromid und $(n-C_4H_9)_4N Br$ (Kurve B) wurden gemessen. Der Vergleich der Kurven A und B zeigt die erwartete Beschleunigung der Racemisierung durch Bromionen bei gleicher Gesamtionenkonzentration. (Vergl. Abb. 2)

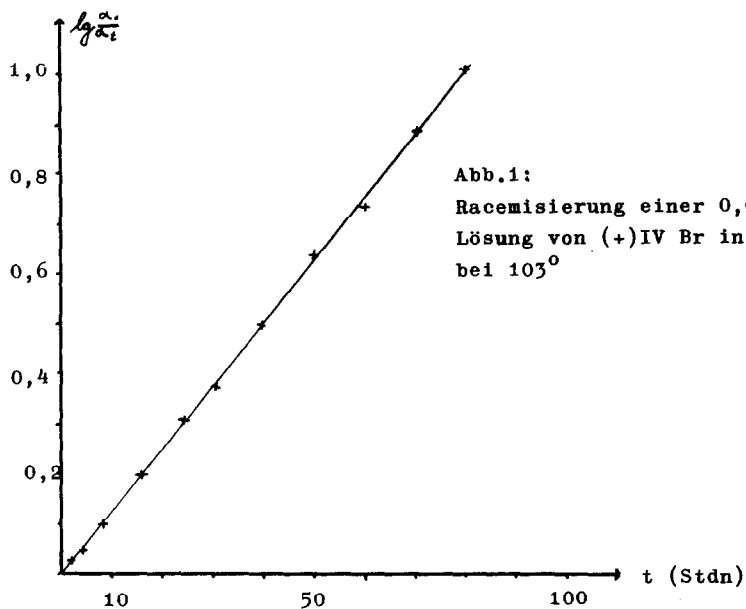


Abb. 2: Racemisierung einer 0,026 mol. Lösung von (+)IVBr
in CHCl_3 unter Zusatz von A) 0,026 Mol/l $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{ClO}_4$
B) 0,026 Mol/l $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$

