

DIE RACEMISIERUNG VON (+)-METHYL-n-PROPYL-PHENYL-ARSIN DURCH  
MINERALSÄUREN

L. Horner und W. Hofer

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 10 September 1965)

OPTISCH aktive tertiäre Arsine, wie (+)-Methyl-äthyl-phenylarsin (1), (+)-Methyl-n-propyl-phenylarsin (2) und (+)-Methyl-n-butyl-phenylarsin (1) können 10 Stunden ohne Verlust der optischen Aktivität auf 200° erhitzt werden. Löst man jedoch (+)-Methyl-n-propyl-phenylarsin ((+)I) in Methanol, das Salzsäure enthält, so racemisiert die Verbindung schon bei 20° sehr rasch. Sind keine Protonen vorhanden - verwendet man eine Lösung von Natriumchlorid in Methylalkohol - so bleibt die optische Aktivität von (+)I erhalten.

Verfolgt man die zeitliche Abhängigkeit der Racemisierung von (+)I in methanolischer Salzsäure und wertet nach der Beziehung  $\log \frac{\alpha_t}{\alpha_0} = 0,4343 k_c t$  aus, so erhält man eine Gerade (Abb.1). Für eine 0,0591 n HCl ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_c = 5,7 \cdot 10^{-2}$  (min.<sup>-1</sup>). Die Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung  $k_c$  ist für verschiedene HCl-Konzentrationen bei gleichbleibender Konzentration von (+)I proportional dem Quadrat der HCl-Konzentration. Die Racemisierung verläuft also in Bezug auf die Salzsäure nach zweiter Ordnung (Abb.2)\*.

\* Die Racemisierungsgeschwindigkeit hängt stark vom Wassergehalt des verwendeten Methanols ab. Es wurde daher für jede Meßreihe Methanol aus dem gleichen Vorratsgefäß eingesetzt.

Aus Abbildung 2 läßt sich aus der Steigung der Geraden  $\Delta k_c/c^2$  eine Konstante  $k$  (= "Racemisierungskonstante") errechnen, die lösungsmittelabhängig ist. Sie beträgt für Salzsäure in Methanol 16 ( $\text{min.}^{-1}(\text{Mol/l})^{-2}$ ). Für weniger polare Lösungsmittel, wie Äther oder Benzol, ist die Konstante um Größenordnungen kleiner.

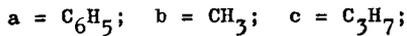
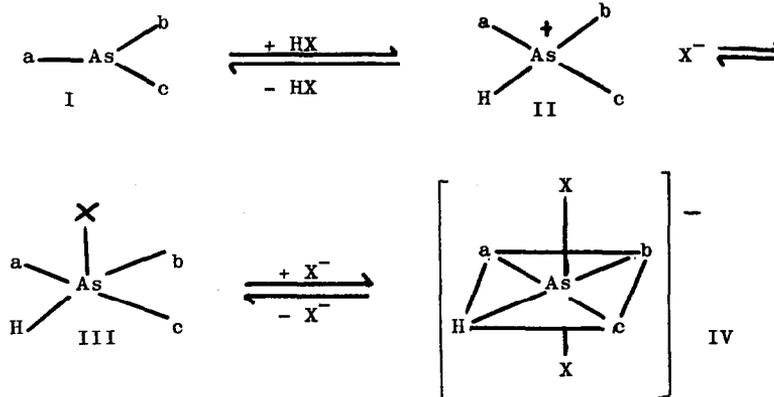
Um den Einfluß der Protonen einerseits und der Chlorionen andererseits auf die Racemisierungsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt:

1. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden bei konstanter HCl- und Arsinkonzentration in Methanol unter Zusatz wechselnder Mengen Kochsalz bestimmt (Abb.3).
2. Die Geschwindigkeitskonstanten in einer 0,1 normalen methanolischen Chlorionen-Lösung wurden mit wechselnden  $\text{H}^+$ -Konzentrationen bestimmt. Dabei wurden Chlorwasserstoffsäure und Kochsalz jeweils in solchen Mengen gelöst, daß die Summe der Chloridionenkonzentration 0,1 betrug, während die Konzentration an Chlorwasserstoffsäure wechselte. (Abb.4). Die Abbildungen 3 und 4 zeigen, daß die Racemisierungsgeschwindigkeit von (-)I in Methanol jeweils 1. Ordnung in Bezug auf die Chlorionen- und Protonenkonzentration ist. Für andere Mineralsäuren haben wir die in Klammern stehenden Werte für die Racemisierungskonstante gefunden: Perchlorsäure (0,022), Schwefelsäure (0,051), Fluorwasserstoffsäure (0,235), Chlorwasserstoffsäure (16), Bromwasserstoffsäure (153) und Jodwasserstoffsäure (3200)\*. In methanolischer Essigsäure racemisiert (+)I bei 20°

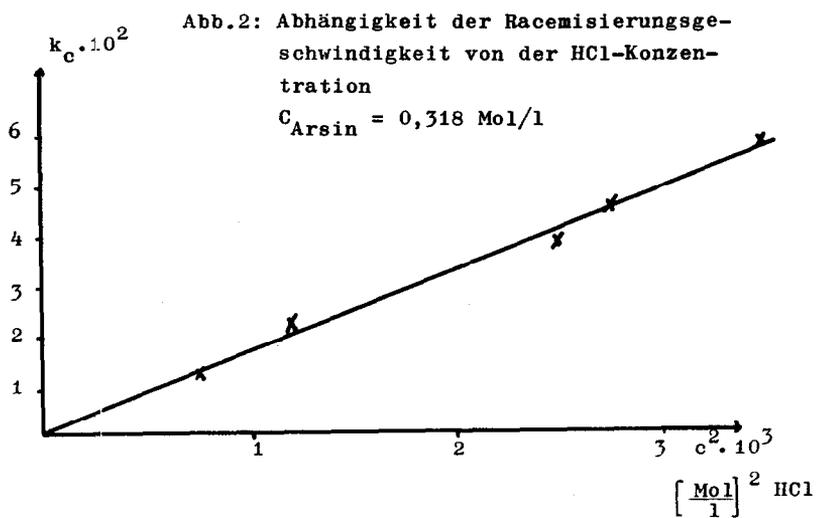
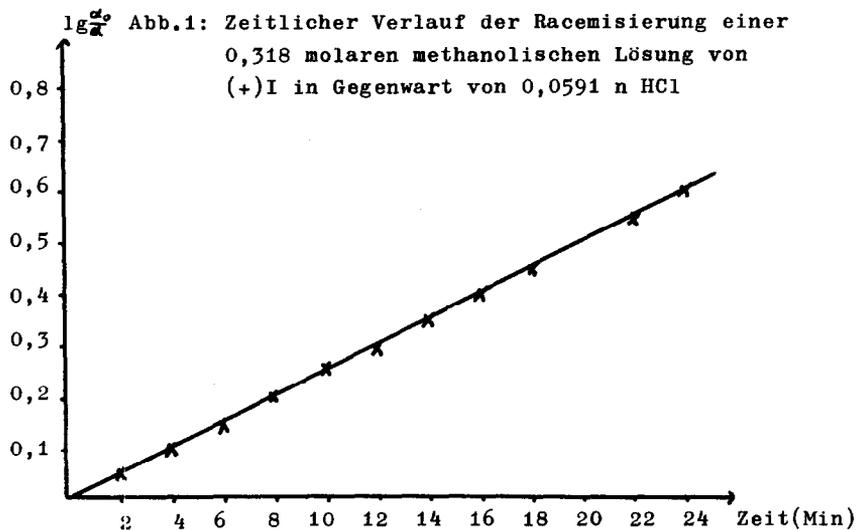
---

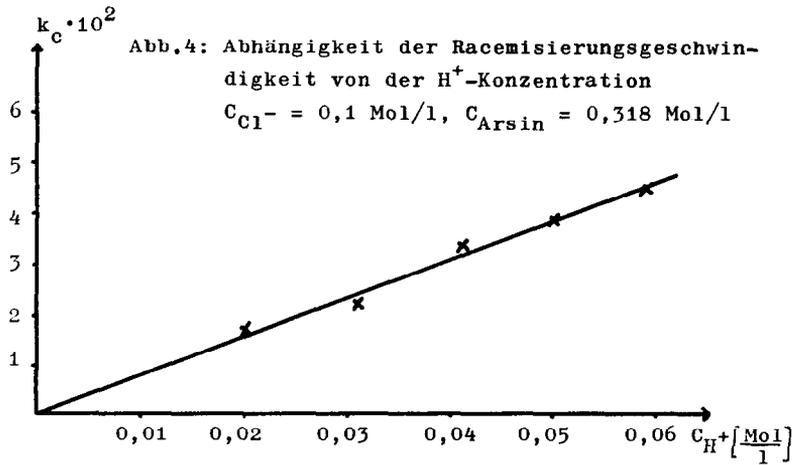
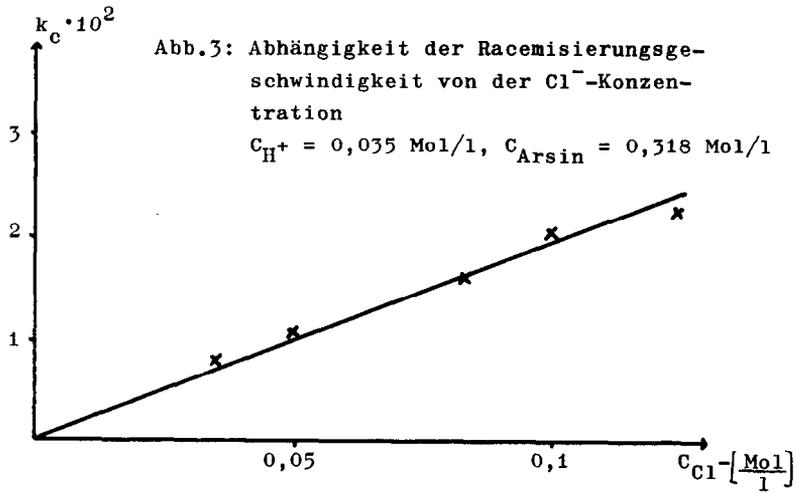
\*  $k$  für Jodwasserstoffsäure gilt nur angenähert, da die kinetische Bestimmung durch anwesendes Jod gestört ist.

nicht; erst bei  $90^\circ$  ist eine Racemisierung zu beobachten. Man sieht, daß die Racemisierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Nucleophilie des Anions wächst. Dies bedeutet, daß das Anion mit dem Asymmetriezentrum eine Bindung eingehen muß, die für die Ausbildung einer symmetrischen Konfiguration wesentlich sein muß. Für den Racemisierungsvorgang stellen wir folgenden Mechanismus zur Diskussion:



Jedesmal, wenn sich über das tertiäre Arsoniumsalz II und das vielleicht trigonal-bipyramidal gebaute III das symmetrisch konfigurierte, hexavalente Anion IV ausbildet, kommt es zur Racemisierung. Ob der zweite oder dritte Schritt der langsamere ist, läßt sich nicht entscheiden. Die Geschwindigkeiten dieser Schritte müssen stark voneinander verschieden sein, da man sonst eine quadratische Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit von der Anionenkonzentration finden müßte.





## Literaturhinweise:

1. L.Horner und H.Fuchs, Tetrahedron Letters No. 5, pp.203  
(1962)
- 2 L.Horner und H.Fuchs, Tetrahedron Letters No. 23, pp.1573  
(1963)