

Photoracemisierung von optisch aktiven tertiären
Arsinen

L. Horner und W. Hofer

Aus dem Institut für organische Chemie der
Universität Mainz

(Received 13 April 1966)

Optisch aktive tertiäre Arsine können 10 Stdn. lang auf 200° erhitzt werden, ohne daß eine merkliche Racemisierung eintritt². Sie racemisieren dagegen rasch in Gegenwart von Säuren². Wir haben jetzt gefunden, daß die optische Aktivität auch durch Bestrahlung mit UV-Licht verloren geht (Photoracemisierung).

Belichtet man eine Lösung von (+) Methyl-n-propyl-phenylarsin in Methanol, Toluol oder Methyl-cyclohexan in einem Quarzrohr mit einer UV-Lampe Hanau Q 600 aus einer Entfernung von 10 cm, so racemisiert das tertiäre Arsin. Die Racemisierung verläuft nach 1. Ordnung, da der Ausdruck $\log \alpha_t / \alpha$ aufgetragen gegen die Zeit eine Gerade ergibt (Abb. 1). Versetzt man die photoracemisierte Lösung mit Benzylchlorid, so erhält man in 80 % iger Ausbeute Methyl-n-propyl-phenyl-benzyl-arsoniumchlorid. Dies bedeutet, daß (im Gegensatz zu den tertiären Phosphinen³) die As-C-Bindung erhalten bleibt und sich lediglich die Konfiguration ändert.

Die Racemisierung kann auch mittels eines Sensibilisators ausgelöst werden. Eine 0,4 molare Lösung von (+)-Methyl-n-

propyl-phenyl-arsin in Toluol wird in einer Glasröhre (Licht $< 300 \text{ m}\mu$ wird vom Glas absorbiert) ohne und mit Benzophenon (10 mg) belichtet (Abb. 2). Erst nach Zusatz von Benzophenon racemisiert das Arsin, wiederum nach 1. Ordnung. Nach Beendigung der Racemisierung kann unverändertes Benzophenon dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen und nach Zusatz von Benzylchlorid rac. Methyl-n-propyl-phenyl-benzylarsoniumchlorid in 85 % iger Ausbeute isoliert werden. Der Versuch zeigt, daß die im Benzophenon gespeicherte Anregungsenergie auf das tertiäre Arsin übertragen wird. Das energetisch angeregte tertiäre Arsin ist danach konfigurationsinstabil, d.h. die trigonale Pyramide klappt um. Wenn eine unmittelbare Beziehung zwischen Anregungsenergie des Sensibilisators und Aktivierungsenergie der thermischen Racemisierung besteht, dann liegt diese Größe zwischen 59,3 und 61,0 kcal/Mol. (+)-Methyl-n-propyl-phenyl-arsin racemisiert nämlich bei Zusatz folgender Sensibilisatoren, wobei die in Klammern gestellten Werte die jeweiligen Triplett-Anregungsenergien der Sensibilisatoren bedeuten⁴: Acetophenon (73,6), 1.3.5-Triacetylbenzol (73,3), Benzophenon (68,5), 4.4'-Dichlorbenzophenon (68,0), 1.4-Diacetylbenzol (67,7), 4-Cyanobenzophenon (66,4), Anthrachinon (62,4), Michler's Keton (61,0). Die Racemisierung bleibt aber aus bei Zusatz folgender Sensibilisatoren: 1-Acetyl-naphthalin (59,3), Benzil (53,7), Fluoren (53,3) und entgegen der Erwartung auch bei 9-Benzoylfluoren (66,8). Ob bei dem letztgenannten Sensibilisator sterische Effekte für die Unfähigkeit der Ener-

gieübertragung verantwortlich sind, muß noch geklärt werden. Wenn man für die thermische Racemisierung optisch aktiver, tertiärer Arsine, wie für die thermische Racemisierung optisch aktiver tertiärer Phosphine⁵, die 1. Reaktionsordnung annimmt, so läßt sich mit Hilfe der aus den Anregungsenergien der Sensibilisatoren ermittelten Aktivierungsenergie der Photoracemisierung bei einer gewählten Geschwindigkeit und Vorgabe eines möglichen Häufigkeitsfaktors mit Hilfe der Arrheniusgleichung die Racemisierungstemperatur errechnen. Nimmt man willkürlich eine Halbwertszeit der thermischen Racemisierung von 5 Stdn. sowie versuchsweise die Häufigkeitsfaktoren 10 und 14 an (für optisch aktive tertiäre Phosphine wurde 11,1 - 12,6 gefunden⁵), so errechnet sich eine Racemisierungstemperatur von 640° bzw. 440°. Diese Werte stützen die Beobachtung², daß optisch aktive, tertiäre Arsine bei 200° im Bombenrohr noch nicht racemisieren. Bei Erhitzen auf 330° tritt vollkommene Zersetzung ein.

Abb. 1: Photoracemisierung einer 0,15 molaren Toluollösung von (+) Methyl- α -propyl-phenyl-arsin durch Belichtung mit einer Quecksilberlampe Hanau Q 600 in einem Quarzrohr aus einer Entfernung von 10 cm

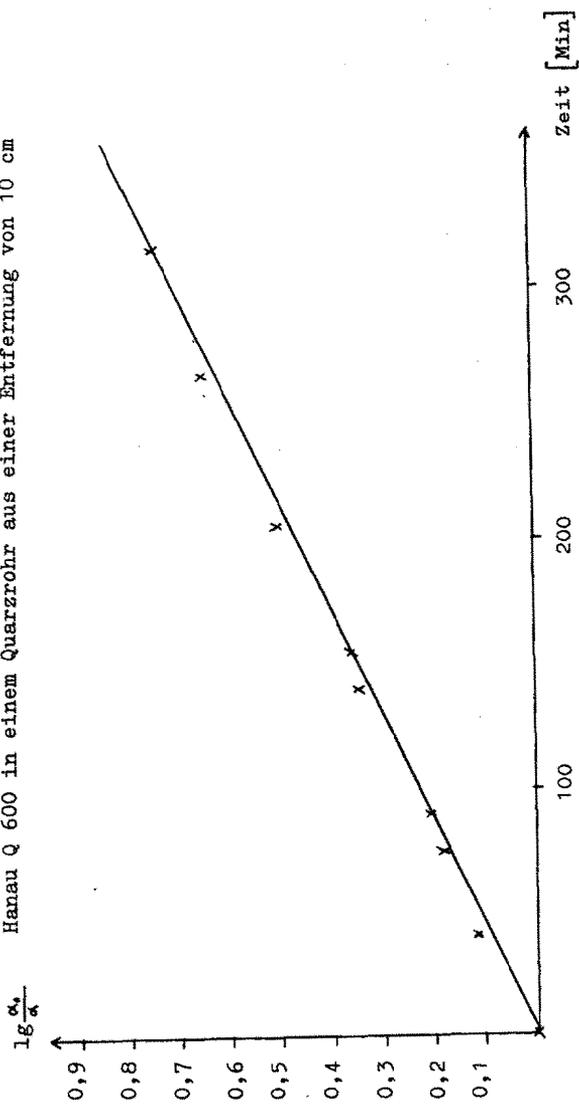
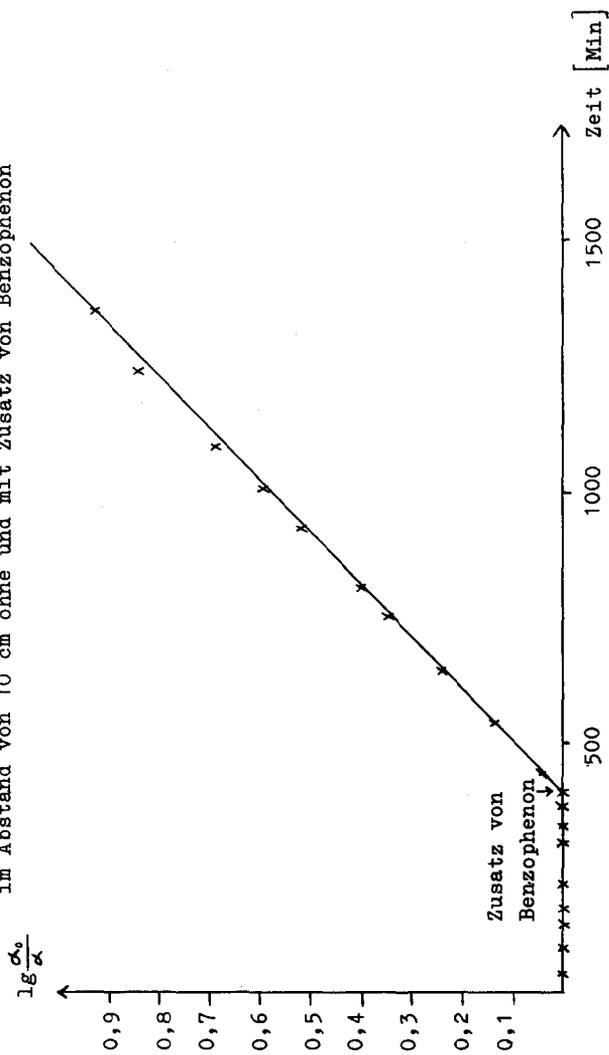


Abb. 2: Zeitlicher Verlauf der Photoracemisierung bei Belichtung einer 0,4 molaren Toluollösung von (+) Methyl-n-propyl-phenyl-arsin in einer Glasapparatur mit einer Quecksilberlampe Hanau Q 600 im Abstand von 10 cm ohne und mit Zusatz von Benzophenon



Literaturhinweise

- ¹ L.Horner und H.Fuchs, Tetrahedron Letters Nr.5, pp.203-204,
(1962)
- ² L.Horner und W.Hofer, Tetrahedron Letters Nr.46, pp. 4091-
4096 (1965)

L.Horner und W.Hofer, Tetrahedron Letters Nr.37, pp. 3281-
3285 (1965)
- ³ L.Horner und J.Döriges, Tetrahedron Letters Nr.12, pp.763-767,
(1965)

M.L.Kaufman und C.E.Griffin, Tetrahedron Letters Nr.12,
pp.769-772 (1965)
- ⁴ G.Herkstroeter, A.Lamola und S.Hammond, J.Amer.Chem.Soc. 86,
4537 (1964)
- ⁵ L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters Nr.9, pp.461-462
(1964)