Tetrahedron. Vol. 32, pp. 603 to 607. Pergamon Press 1976. Printed in Great Britain

SUBSTITUENTENEINFLUSS DER PHOSPHINO- UND DER PHOSPHINYLGRUPPE AUF DIE REAKTIVITÄT AROMATISCHER VERBINDUNGEN—I

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DES SUBSTITUENTENEINFLUSSES

B. KLABUHN,* H. GOETZ, P. STEIRL und D. ALSCHER
Organ.-Chem.-Institut, Lehregebiet für Theoret. Organ. Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany

(*Received in Germany* 23 *July* 1974; *Received in the UK for publication* 25 *September* 1975)

Abstract—To get a basis for the molecular-orbital discussion of the effect of phosphino (R_2P) and phosphinyl ($R_2P=0$) groups on the reactivity of organic molecules the relative rate constants of four types of reactions are measured by standard kinetic methods. The results show, that both the phosphino and the phosphinyl group increase the rate of alkaline hydrolysis of 4-X-Benzoic-acid-methylester and of aromatic nucleophilic displacement on 4-X-Fluorobenzene, while the rate of methanolysis of 4-X-(α-Chloro-ethyl)-benzene is greater for X = R_2P than for X = H, but smaller for X = R_2PO than for X = H.

EINLEITUNG

Der Substituenteneinfluss der Phosphinogruppe (R_2P) und der Phosphinylgruppe ($R_2P=0$) auf die physikalischen Eigenschaften ungesättigter organischer Verbindungen ist in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben worden.[1,2] Auch Untersuchungen der Basizität oder Nukleophilität von P(III)-Verbindungen durch Messung von pK-Werten und kinetische Verfolgung von Reaktionen, bei denen Phosphine als Nukleophile teilnehmen, sind schon oft durchgeführt worden.[2] Weniger genau bekannt ist der Einfluss der Phosphino und der Phosphinylgruppe auf die Reaktivitäten ihrer Stammverbindungen.[1] Als experimentelle Grundlage für die Diskussion der Substituenteneffekte dieser Gruppen mit Hilfe der Molekülorbital-Theorie werden in der vorliegenden Arbeit die Reaktionen einiger Phosphino- und Phosphinylverbindungen sowie verschiedener Vergleichsverbindungen kinetisch untersucht.

Vorgenommene kinetische Untersuchungen. Theoretische Überlegungen[3] zeigten uns, dass zur Diskussion des Einflusses unbesetzter d-Orbitale an den zu untersuchenden Substituenten Reaktionen untersucht werden sollten, bei denen im Übergangszustand (ÜZ) eine Erhöhung der Elektronendichte relativ zum Ausgangszustand erfolgt, wie zum Beispiel die alkalische Verseifung von *p* - substituierten Benzoesäuremethylestern (Verbindungsreihe 1) und die nukleophile aromatische Substitution an *p* - substituierten Fluorbenzolen (Verbindungsreihe 2). Beide Reaktionen sind für eine Reihe von Substituenten X gründlich untersucht worden,[4] aber nicht für X = R_2P und $R_2P=0$.

Zur Untersuchung des Einflusses des Hybridorbitals der Phosphinogruppe sollten Reaktionen geeignet sein, die über einen ÜZ mit Elektronendefizit verlaufen. Solche

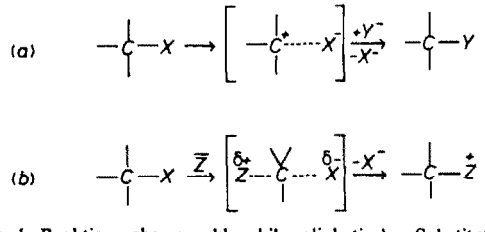

Abb. 1. Reaktionsschema nukleophiler aliphatischer Substitutionen (a) SN_1, (b) SN_2.

Umsetzungen sind unseres Wissens nach in der Literatur noch nicht bekannt. Die Schwierigkeit liegt darin, dass bei Umsetzungen von Phosphinen mit Elektrophilen diese zuerst am Hybridorbital des Phosphors angreifen. Eine andere Möglichkeit, ein Kation oder ein δ^+ - Zentrum in einem Molekül zu erzeugen, ergibt sich durch nukleophile Substitutionsreaktionen nach dem Schema der Abb. 1.

Als für Reaktion (b) geeignete Substanz kam das bisher noch nicht dargestellte *p* - Diphenylphosphinobenzylchlorid **3f** in Frage. Da Benzylchlorid mit Triphenylphosphin in Lösung rasch Phosphoniumsalze bildet, **3f** in Lösung also mit sich selbst reagiert, ist aber Reaktion (b) nur dann vernünftig durchzuführen, wenn Z erheblich nukleophiler als **3f** ist. Die Umsetzung von **3f** mit Tri - n - butylphosphin in Aceton bzw. Chloroform liefert dann auch als einziges nachweisbares Produkt das Tri - n - butyl - (*p* - diphenylphosphinobenzyl) - phosphoniumchlorid. Da im Verlauf der Reaktion analog (b) aber nur geringe Ladungsdichteunterschiede auftreten, sind keine ausgeprägten Substituenteneffekte zu erwarten.

Deshalb wurde auch noch die Synthese des 1 - Chlor - 1 - (*p* - diphenylphosphinophenyl) - äthans **4f** durchgeführt. Beim Lösen von **4f** in Methanol reagiert dieses nicht mit sich selbst, sondern bildet fast ausschliesslich in einer Reaktion (a) analogen Umsetzung das 1 - Methoxy - 1' - (*p* - diphenylphosphinophenyl) - äthan. Eine kinetische

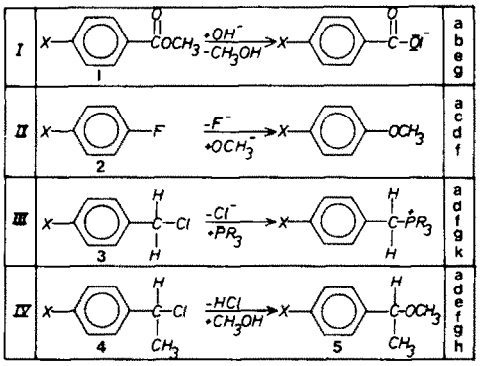

Abb. 2. Überblick über die untersuchten Umsetzungen I–IV. Der Substituent X ist für **a**: NO_2, **b**: $PO(C_6H_{11})_2$, **c**: $PO(C_3H_7)_2$, **d**: $PO(C_6H_5)_2$, **e**: $P(C_6H_{11})_2$, **f**: $P(C_6H_5)_2$, **g**: H, **h**: CH_3, **k**: OCH_3. Die arabischen Ziffern kennzeichnen den Verbindungstyp.

Untersuchung dieser Reaktion sollte Aufschluss über die Möglichkeit der Stäbilisierung eines kationischen Übergangszustands durch das Hybridorbital der Phosphinogruppe geben. Zur Abschätzung des Einflusses der Phenylreste der Diphenylphosphinogruppe von **4f** wurde auch die Methanolyse des 1 - Chlor - 1 - (*p* - dicyclohexylphosphinophenyl) - äthans **4e** kinetisch verfolgt.

Um mehr experimentelle Vergleichsdaten zu erhalten, wurden die vier besprochenen Reaktionen nicht nur mit den Phosphino- und Phosphinylresten als Substituenten durchgeführt, sondern auch noch mit einigen anderen Substituenten X. (Abb. 2).

ERGEBNISSE

Die Messmethoden und die Messdaten einiger charakteristischer Beispiele sind im experimentellen Teil aufgeführt (siehe Abschnitt 3) Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die daraus resultierenden relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzungen I–IV sind in den Tabellen 1–4 enthalten. Bei Typ II verläuft die Reaktion für X = H so langsam, dass kein zuverlässiger Wert für k_2 ermittelt werden konnte. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beziehen sich deshalb auf X = R_2P.

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Esterverseifung (Typ I) T = 20 ± 0·1°C

Substituent X	k_x [Liter Mol^{-1} min^{-1}]	k_x/k_H	Literaturwert[5] k_x/k_H
NO_2	$(7{\cdot}83 \pm 0{\cdot}29) \times 10^{-3}$	95	85
$O = P(C_6H_{11})_2$	$(9{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5) \times 10^{-4}$	12	
$P(C_6H_{11})_2$	$(1{\cdot}5 \pm 0{\cdot}1) \times 10^{-4}$	2	
H	$(8{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1) \times 10^{-5}$	1	1

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der nukleophilen aromatischen Substitution[6] (Typ II) T = 40 ± 0·1°C

Substituent X	k_x [Liter Mol^{-1} min^{-1}]	k_x/k_p
NO_2	$(3{\cdot}3 \pm 0{\cdot}3) \times 10^{-1}$	13750
$O = P(C_6H_5)_2$	$(9{\cdot}2 \pm 0{\cdot}9) \times 10^{-3}$	383
$O = P(C_3H_7)_2$	$(9{\cdot}0 \pm 0{\cdot}6) \times 10^{-4}$	38
$P(C_6H_5)_2$	$(2{\cdot}4 \pm 0{\cdot}3) \times 10^{-5}$	1
H	$< 2{\cdot}4 \times 10^{-5}$	< 1

Tabelle 3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der aliphatischen nukleophilen Substitution.[7] (Typ III) (a) in Aceton-d_6, T = 38 ± 0·5°C, (b) in $CDCl_3$, T = 20 ± 0·5°C

	Substituent X	k_x [Liter Mol^{-1} min^{-1}]	k_x/k_H
(a)	NO_2	1·28 ± 0·08	3·0
	CH_3O	1·06 ± 0·07	2·5
	$(C_6H_5)_2P$	0·63 ± 0·17	1·5
	H	0·43 ± 0·03	1·0
(b)	$(C_6H_5)_2P$	1·03 ± 0·013	1·3
	H	0·82 ± 0·10	1·0
	$(C_6H_5)_2P=O$	0·63 ± 0·11	0·8

Qualitative Diskussion der Ergebnisse. Die Ergebnisse zeigen, dass bei den Reaktionstypen I, II und IV ein deutlicher Substituenteneinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten vorhanden ist, während beim Reaktionstyp III die Substituenteneffekte klein sind. Bei den Reaktionen mit Ladungsüberschuss im Übergangszustand (I und II) erhöhen sowohl die Phosphino- als auch die Phosphinyl-gruppe die Reaktionsgeschwindigkeit relativ zur unsubstituierten Verbindung, verhalten sich also qualitativ gleich. Das ist zu verstehen, wenn man annimmt, dass beide Gruppen in diesem Fall die Reaktivität vor allem durch ihre unbesetzten d-Orbitale beeinflussen. Der quantitative Unterschied zwischen beiden Substituenten lässt sich dadurch erklären, dass die nach P(δ+) = O(δ−) polarisierte Phosphinylgruppe den Übergangszustand bei beiden Reaktionstypen besser stabilisieren kann als die unpolarere Phosphinogruppe.

Tabelle 4. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Methanolyse[8] (Typ IV). T = 50 ± 0·1°C

Substituent X	k_x [h^{-1}]	k_x/k_H
NO_2	$< 0{\cdot}3 \times 10^{-2}$	< 0·03
$(C_6H_5)_2P=O$	$(0{\cdot}32 \pm 0{\cdot}04) \times 10^{-2}$	0·03
H	0·12 ± 0·01	1·0
$(C_6H_{11})_2P$	0·38 ± 0·04	3·2
$(C_6H_5)_2P$	0·46 ± 0·01	3·8
CH_3	5·8 ± 0·1	48

Bei der Methanolyse (Typ IV) mit kationischem Übergangszustand zeigen dagegen die Phosphino- und die Phosphinylgruppe auch qualitativ unterschiedliches Verhalten. Während die Phosphinogruppe die Reaktion schwach, aber gut messbar, beschleunigt, setzt die Phosphinylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich herab. Das zeigt, dass hier verschiedene Effekte eine Rolle spielen. Die Phosphinogruppe könnte unter Beteiligung des Hybridorbitals die Stabilität des Übergangszustands erhöhen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit steigern, bei der Phosphinylgruppe kommt es dagegen wohl zu einer destabilisierenden Wechselwirkung zwischen dem positiven Reaktionszentrum und der polaren (P=O) - Gruppierung im Übergangszustand und damit zu einer Verlangsamung der Reaktion.

Der qualitativ gleiche Effekt wie bei der Phosphinylgruppe lässt sich auch bei X=NO_2 beobachten, nur dass hier aufgrund der noch polareren Struktur von X der Substituenteneinfluss stärker ist. Eine mehr quantitative Deutung der experimentellen Befunde soll in einer folgenden Arbeit versucht werden.[3]

EXPERIMENTELLER TEIL

(1) *Darstellung von Ausgangssubstanzen*

(a) *Darstellung von* 1 - (*p* - *Bromphenyl*) - 1 - *methoxyäthan* (**5m**). Zu einer Lösung aus 8 g (0·35 Mol) Natrium in 200 ml Methanol wurden bei Raumtemperatur 33 g (0·15 Mol) 1 - (*p* - Bromphenyl) - 1 - chloräthan (**4m**) gegeben. Nach 7 h wurde das Methanol verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der org. Phase über Natriumsulfat und Abziehen des Chloroforms blieb ein farbloses Öl zurück. Ausbeute: 29 g (90% d. Theorie) Sdp. (5×10^{-2} Torr) 60°C. Analog a) lässt sich (*p* - Brombenzyl) - methyläther aus 27 g (0·13 Mol) käuflichem *p* - Brombenzylchlorid (**3m**) darstellen. Ausbeute: 24 g (91% d. Theorie) Sdp. (5 Torr) 100°C (Literatur[9] 127°C bei 30 Torr).

(2) *Darstellung der untersuchten Verbindungen*

(a) *Darstellung von* 1 - (*p* - *Diphenylphosphinophenyl*) - 1 - *methoxy-äthan* (**5f**). Zu der aus 3·2 g Mg (0·13 Mol) und 28 g 1-(*p*-Bromphenyl)-1-methoxyäthan (**5m**) (0·13 Mol) in 150 ml THF hergestellten Grignardlösung tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 14·4 g käuflichem Diphenylchlorphosphin (0·065 Mol) in 150 ml THF und lässt 12 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Versetzen mit wässriger NH_4Cl-Lösung wird mit Diäthyläther extrahiert und der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand mit Methanol verrieben. Die erhaltene kristalline

Substanz wird an 350 g SiO_2 chromatographiert (eluiert mit Benzol). Man erhält 12 g (58% d. Theorie) (**5f**). Aufarbeiten der beim Verreiben anfallenden Mutterlauge erhöht die Ausbeute auf 15 g (72% d. Theorie). Smp. 90°C (aus Methanol). NMR [CH_3: d, $\delta = 1{\cdot}4$ ($J = 6{\cdot}5$); OCH_3: s, $\delta = 3{\cdot}2$; CH: q, $\delta = 4{\cdot}26$ ($J = 6{\cdot}5$); aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}3$]. Analyse: ($C_{21}H_{21}OP$) Ber. C, 78·8%; H, 6·6%; P, 9·7%; Gef. C, 78·7%; H, 6·9%; P, 10·5%.

Analog (a) lassen sich darstellen: (α) 1 - (*p* - Dicyclohexylphosphinophenyl) - 1 - methoxyäthan (**5e**) aus 14 g 1 - (*p* - Bromphenyl) - 1 - methoxyäthan (**5m**) und 7 g Dicyclohexylchlorphosphin.[10] Smp. 64°C (aus Methanol). Ausbeute 6 g (60% d. Theorie). NMR [CH_3: d, $\delta = 1{\cdot}4$ ($J = 6{\cdot}5$); OCH_3: s, $\delta = 3{\cdot}2$; CH: q, $\delta = 4{\cdot}26$ ($J = 6{\cdot}5$); aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}3$; Cyclohexyl H: m, $\delta = 0{\cdot}7$–$2{\cdot}1$]. Analyse: ($C_{21}H_{33}OP$) Ber. C, 75·9%; H, 10·0%; P, 9·3% Gef. C, 76·3%; H, 10·0%; P, 9·2%.

(β) (*p* - Diphenylphosphinobenzyl) - methyläther aus 24 g (*p* - Brombenzyl) - methyläther und 13·3 g käuflichem Diphenylchlorphosphin. Sdp. (10^{-2} Torr) 140°C. Ausbeute 14 g (76% d. Theorie). NMR [OCH_3: s, $\delta = 3{\cdot}32$; CH_2: s, $\delta = 4{\cdot}38$; aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}3$]. Analyse: ($C_{20}H_{19}OP$) Ber. C, 78·5%; H, 6·2%; P, 10·1%; Gef. C, 79·0%; H, 6·2%; P, 9·9%.

(b) *Darstellung von* 1 - (*p* - *Diphenylphosphinylphenyl*) - 1 - *methoxyäthan* (**5d**). 1 g (**5f**) wird in 10 ml Aceton gelöst und mit 1 ml 30% igem H_2O_2 versetzt. Nach 6 h bei Raumtemperatur giesst man die Reaktionslösung in 100 ml Wasser, extrahiert mit Chloroform und verdampft das Lösungsmittel der org. Phase. Rohausbeute: 100%. NMR [CH_3: d, $\delta = 1{\cdot}42$ ($J = 6{\cdot}5$); OCH_3: s, $\delta = 3{\cdot}23$; CH: q, $\delta = 4{\cdot}33$ ($J = 6{\cdot}5$); aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}5$].

Analog (b) lassen sich mit der gleichen Ausbeute darstellen: (α) 1 - (*p* - Dicyclohexylphosphinylphenyl) - 1 - methoxyäthan (**5b**) aus (**5e**) Smp. 156°C (aus Aether/Benzin). NMR [CH_3: d, $\delta = 1{\cdot}45$ ($J = 6{\cdot}5$); OCH_3: s, $\delta = 3{\cdot}25$; CH: q, $\delta = 4{\cdot}33$ ($J = 6{\cdot}5$); aromat H: m, $\delta \sim 7{\cdot}5$; Cyclohexyl H: m, $\delta = 0{\cdot}8$–$2{\cdot}3$].

(β) (*p* - Diphenylphosphinylbenzyl) - methyläther aus (*p* - Diphenylphosphinobenzyl) - methyläther. Smp. 83°C (aus Äther/Benzin). NMR [CH_3: s, $\delta = 3{\cdot}38$; CH_2: s, $\delta = 4{\cdot}47$; aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}5$]. Auf die Durchführung der Elementaranalysen wurde verzichtet, da die Verbindungen als Rohprodukte weiter verarbeitet wurden (siehe folgenden Abschnitt).

(c) *Darstellung von* 1 - *Chlor* - 1 - (*p* - *diphenylphosphinophenyl*) - *äthan* (**4f**). 1 g (**5f**) wird in 100 ml konz. wässriger HCl 17 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden erst mit verdünnter NaOH dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdampfen des Chloroforms *i. Vak.* bei Raumtemperatur verbleibende Rückstand wird an 25 g SiO_2 mit Benzol (Essigsäuremethylester für die Phosphinylverbindungen γ, δ, ϵ) chromatographiert. Man erhält 770 mg (77% der Theorie) eines zähen Öls. NMR [CH_3: d, $\delta = 1{\cdot}8$ ($J = 6{\cdot}5$); CH: q, $\delta = 5{\cdot}05$ ($J = 6{\cdot}5$); aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}3$]. Analyse: ($C_{20}H_{18}ClP$) Ber. C, 74·0%; H, 5·5%; Cl, 10·9%; P, 9·6%; Gef. C, 74·6%; H, 5·6%; Cl, 10·9%; P, 9·1%.

Analog (c) lassen sich auch die folgenden Verbindungen darstellen. Die Ausbeuten liegen in allen Fällen bei 70% der Theorie. Die angegebenen Schmelzpunkte und Analysen beziehen sich auf die säulenchromatografisch gereinigten Substanzen. Die Reinheit wurde durch Dünnschichtchromatographie überprüft. (α) 1 - Chlor - 1 - (*p* - dicyclohexylphosphinophenyl) - äthan (**4e**) aus (**5e**) zähes Öl. NMR [CH_3: d, $\delta = 1{\cdot}83$ ($J = 6{\cdot}5$); CH: q, $\delta = 5{\cdot}08$ ($J = 6{\cdot}5$); aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}3$; Cyclohexyl H: m, $\delta = 0{\cdot}7$–$2{\cdot}31$. Analyse: ($C_{20}H_{30}ClP$) Ber. C, 71·3%; H, 8·9%; Cl, 10·5%; P, 9·2%; Gef. C, 71·5%; H, 9·1%; Cl, 10·4%; P, 9·2%.

(β) *p* - Diphenylphosphinobenzylchorid (**3f**) aus (*p* - Diphenylphosphinobenzyl) - methyläther. Smp. 70°C. NMR [CH_2: s, $\delta = 4{\cdot}55$; aromat, H: m, $\delta \sim 7{\cdot}3$]. Analyse: ($C_{19}H_{16}ClP$) Ber. C, 73·4%; H, 5·2%; Cl, 11·4%; P, 10·0% Gef. C, 73·8%; H, 5·3%; Cl, 11·6%; P, 10·0%.

(γ) 1 - Chloro - 1 - (*p* - diphenylphospinylphenyl) - äthan (**4d**) aus (**5d**). NMR [CH_3: d, $\delta = 1{\cdot}81$ ($J = 6{\cdot}5$); CH: q, $\delta = 5{\cdot}08$ ($J = 6{\cdot}5$); aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}5$]. Analyse: ($C_{20}H_{18}OClP$) Ber. C, 70·4%; H, 5·3%; Cl, 10·4%; P, 9·1%; Gef. C, 70·2%; H, 5·4%; Cl, 10·8%; P, 9·6%.

(δ) 1 - Chlor - 1 - (*p* - dicyclohexylphosphinylphenyl) - äthan (**4b**) aus (**5b**) Smp. 168°C. NMR [CH_3: d, 1·86 ($J = 6{\cdot}5$); CH: q, $\delta = 5{\cdot}08$ ($J = 6{\cdot}5$); aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}5$; Cyclohexyl H: m, $\delta = 0{\cdot}8$–$2{\cdot}3$]. Analyse: ($C_{20}H_{30}OClP$) Ber. C, 68·0%. H, 8·5%; Cl, 10·1%; P, 8·8%; Gef. C, 67·9%; H, 8·4%; Cl, 10·0%; P, 9·1%.

(ϵ) *p* - Diphenylphosphinylbenzylchlorid (**3d**) aus (*p* - Diphenylphosphinylbenzyl) - methyläther. Smp. 70°C. NMR [CH_2: s, $\delta = 4{\cdot}57$; aromat. H: m, $\delta \sim 7{\cdot}5$]. Analyse: ($C_{19}H_{16}OClP$) Ber. C, 69·8%; H, 4·9%; Cl, 10·9%; P, 9·5%; Gef. C, 69·8%; H, 5·1%; Cl, 11·0%; P, 9·3%.

(d) *Darstellung der übrigen Verbindungen.* Alle ausserdem untersuchten Verbindungen, soweit sie nicht käuflich waren, wurden nach Literaturvorschriften dargestellt und zwar **1b** und **1e** nach,[11] **2c** und **2d** nach,[12] **2f** analog[13] und **4a**, **4b**, **4g** und **4m** analog.[14]

(3) *Kinetische Untersuchungen*

(a) *Esterverseifung.* Die Esterverseifung wurde bei $20 \pm 0{\cdot}05$°C (Thermostat) in einem Methanol/Diathyläther-Gemisch (1:1) vorgenommen, das n/40 an NaOH und *p* - X - Benzoesäuremethylester war. Die Reaktion wurde durch acidimetrische Bestimmung der NaOH-Konzentration verfolgt. Dazu wurden Proben der Reaktionslösung (V_p[ml]) mit einem definierten Volumen n/40 H_2SO_4 (V[ml]) versetzt und die nicht verbrauchte Säure mit n/40 NaOH (Verbrauch = V_t[ml]) titriert. Alle Lösungen hatten den Faktor F.

(b) *Nukleophile aromatische Substition.* Die Umsetzungen wurden in einem N, N - Dimethylformamid/Methanol - Gemisch (3:1) bei $40 \pm 0{\cdot}1$°C (Thermostat) durchgeführt. Die Anfangskonzentrationen (in Mol/Liter) an *p* - X - Fluorbenzol bzw. Methylat (A bzw. B) waren bei **2a** A = B = 0·0125, bei **2c** A = 0·1, B = 0·3, bei **2d** und **2f** A = B = 0·3. Die Methylatkonzentration zur Zeit t wurde durch Versetzen von Reaktionslösungsproben (V_p[ml]) mit einem definierten Volumen (V[ml]) überschüssiger H_2SO_4 (Konzentration wie B) und Titration der nicht umgesetzten Säure mit NaOH (Konzentration wie B) bestimmt. (Verbrauch in ml = V_t). Alle Lösungen hatten den Faktor F.

(c) *Nukleophile aliphatische Substitution.* Es wurden äquimolare Lösungen von Verbindungen des Typs 3 und Tri - n - butylphosphin in Aceton-d_6 bei 38°C bzw. $CDCl_3$ bei 20°C in NMR - Proberöhrchen umgesetzt. Die Messung der Spektren erfolgte mit einem 60 MHz - NMR - Spektrographen, wobei die Temperatur der Reaktionslösungen auf ±0·5°C konstant gehalten wurde. Abgelesen wurde zu verschiedenen Zeiten t erstens die Höhe des Integrals über die Signale der CH_2-Gruppen im Ausgangsstoff (s: $\delta = 4{\cdot}38$ bei **3g** in $CDCl_3$) und im Produkt (d: $\delta = 4{\cdot}58$, J = 15) und zweitens die Höhe des Integrals über die Signale der CH_2-Gruppe im Produkt. Aus dem ersten Wert ergibt sich ein Bezugswert a für die Anfangskonzentration an 3 (c_0), der zweite Wert ist ein Mass für den Umsatz x.

(d) *Methanolyse.* Die Reaktionslösungen wurden bei **4a**, **4g** und **4h** durch Lösen eingewogener Substanzmengen in Benzol und Verdünnen dieser Lösungen mit dem neunfachen Volumen methanolischer KOH (~0·06 n) hergestellt. Bei **4d**, **4e** und **4f** wurden die Rückstände der Fraktionen der Chromatografie (siehe Experim. Teil 2c in Benzol gelöst und die filtrierte Lösung mit dem neunfachen Volumen methanolischer KOH versetzt. Für **4e** und **4f** wurden diese Operationen in N_2-Atmosphäre vorgenommen. Die erhaltenen ungefähr 0·05 Mol/Liter Substanz enthaltenden Lösungen wurden dann schnell auf $50 \pm 0{\cdot}1$°C (Thermostat) erwärmt. Zur Verfolgung der Reaktion wurden dem Reaktionsgefäss Proben entnommen und schnell auf 20°C abgekühlt. Ein definiertes Volumen dieser Proben wurde mit 0·05n methanolischer HCl titiert. (Verbrauch ml HCl = V_t). Die Endwerte V_∞ sind nach einem zehn Halbwertszeiten entsprechenden Zeitraum bestimmt worden. Um zu prüfen, ob die Umsetzungen eindeutig zu den entsprechenden Methyläthern führen, wurden alle Umsetzungen auch NMR-spektroskopisch verfolgt, (0·5 molare Lösungen in CD_3OD) wobei keine Nebenprodukte beobachtet wurden. Die Umsetzung von **4a** verlief unter den angegebenen Bedingungen für eine zuverlässige Messung zu langsam. Nach 100 h war noch kein Produkt nachweisbar, während bei **4d** nach dieser Zeit schon 25% Umsatz beobachtet wurden. Bei Erhöhung der Temperatur auf 70°C führt die Reaktion bei **4a** nicht mehr ausschliesslich zum Methyläther, sondern es treten durch Eliminierung von HCl und SN_2 - Reaktion mit OH^- Nebenprodukte auf.

Tabelle 5. Messdatenbeispiele der gemessenen Reaktionen (a) Reaktion Typ I, (b) Reaktion Typ II bei gleichen Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner, (c) Reaktion Typ II bei ungleichen Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner, (d) Reaktion Typ III in Aceton bei 38°C, (e) Reaktion Typ III in $CDCl_3$ bei 20°C, (f) Reaktion Typ IV

Substituent X	t [h]	V_t [ml]	$1/(V-V_t)$ [ml^{-1}]	Δ [ml^{-1}]	$k_x = \frac{V_p}{60 \times 0{\cdot}025 \times F} \cdot m$ [Liter Mol^{-1} min^{-1}]
(a)					
$(C_6H_{11})_2P$	0·50	1·02	0·5051	−0·0050	
	11·75	1·05	0·5128	0·0014	
	67·25	1·08	0·5208	0·0026	
	107·75	1·10	0·5263	0·0031	
	155·75	1·11	0·5291	0·0001	
	179·50	1·12	0·5319	0·0000	
F = 1·075	237·25	1·14	0·5376	−0·0014	
V_p = 2 ml	254·00	1·15	0·5405	−0·0005	
V = 3 ml	276·00	1·16	0·5435	−0·0002	$m = 0{\cdot}1222 \times 10^{-3}$ [ml^{-1} h^{-1}]

Substituent X	t [h]	V_t [ml]	$1/(V-V_t)$ [ml^{-1}]	Δ [ml^{-1}]	$k_x = \frac{V_p}{60 \times F \times A} \cdot m$ [Liter Mol^{-1} min^{-1}]
(b)					
$(C_6H_5)_2P$	0	4·99	0·1996	−0·0039	
	5	5·01	0·2004	−0·0036	
	12	5·03	0·2012	−0·0035	
	21	5·10	0·2041	−0·0015	
	460	6·10	0·2564	0·0051	
	606	6·35	0·2740	0·0075	
	707	6·49	0·2849	0·0079	
	869	6·52	0·2874	−0·0065	
F = 1·067	990	6·78	0·3106	0·0041	
V_p = 5 ml	1208	7·00	0·3333	0·0041	
V = 10 ml	1631	7·25	0·3636	−0·0096	$m = 0{\cdot}1041 \times 10^{-3}$ [ml^{-1} h^{-1}]

Substituent X	t [h]	V_t [ml]	$\ln\left[1-\frac{(B-A)V_p}{(V-V_t)B}\right]$	Δ	$k = \frac{1}{(A-B) \times F \times 60} \cdot m$ [Liter Mol^{-1} min^{-1}]
$(n\text{-}C_3H_7)_2P{=}O$	0	0·99	−1·0986	0·0124	
	1	1·02	−1·1139	0·0087	
	2·17	1·03	−1·1243	0·0119	
	19·5	1·19	−1·3273	0·0050	
F = 1·1	43·5	1·36	−1·6659	−0·0626	
V_p = 2 ml	77·5	1·46	−1·9924	−0·0040	
V = 3 ml	101·5	1·51	−2·2314	0·0285	$m = -0{\cdot}113 \times 10^{-1} \times h^{-1}$

Substituent X	t [min]	a − x [mm]	x [mm]	k_x [h^{-1} Mol^{-1} Liter]	
(d)					
$(C_6H_5)_2P$	16	43	4	0·34	
	20	40	7	0·52	
	25	38	10	0·63	
	30	35	12	0·69	$k_x = x/c_0t(a-x)$
	35	34	13	0·65	c_0 = 1 Mol/Liter
	51	30	18	0·70	
	295	8	35	0·89	
				$\bar{k}_x = 0{\cdot}63$	
(e)					
$(C_6H_5)_2P$	15	43	6	1·12	
	45	40	12	0·80	$k_x = x/c_0t(a-x)$
	60	35	16	0·92	c_0 = 0·5 Mol/Liter
	66	33	18	0·98	
	91	27	20	0·98	
	96	25	24	1·20	
	110	23	24	1·14	
	130	23	28	1·12	
				$\bar{k}_x = 1{\cdot}03$	

Tabelle 5(*Contd*)

Substituent X	t [min]	V_t [ml]	$1g(V_t - V_\infty)$	Δ	$k_x = 2{\cdot}3\ m$
(f)					
$(C_6H_5)_2P$	30	8·15	0·845	0·000	
	45	7·38	0·794	0·000	
Probe à 10 ml	60	6·67	0·742	0·000	
$V_\infty = 1{\cdot}15$ ml	76	6·02	0·688	0·000	
	91	5·54	0·642	0·006	
	105	4·98	0·583	−0·006	
	120	4·60	0·538	0·001	$m = 0{\cdot}206\ h^{-1}$

(e) *Auswertung der Messungen.* In Tabelle 5 ist für jede Auswertungsmethode das zugrundeliegende Zahlenmaterial nur für einen Substituenten angegeben, die anderen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden analog gewonnen. Bei den Umsetzungen des Typs III wurde die Geschwindigkeitskonstante k_x zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem integrierten Zeitgesetz 2. Ordnung bei gleicher Anfangskonzentration der Reaktionspartner berechnet und über alle Werte gemittelt. Die angegebenen Fehler sind die mittleren Fehler der Mittelwerte. Da die Ergebnisse wegen der geringen Substituentenabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nicht in die Diskussion der Substituenteneffekte eingehen, wurde nur ein Versuch pro Verbindung durchgeführt. Bei den anderen Umsetzungen (I, II, IV) wurden für die in geeigneter Weise umgerechneten Messwerte als Funktion der Reaktionszeit t Ausgleichsgeraden berechnet. Die Beziehung zwischen der Steigung der Geraden m und den Geschwindigkeitskonstanten k_x folgt aus dem integrierten Zeitgesetz für die jeweilige Reaktionsordnung (2. Ordnung für I und II, 1. Ordnung für IV). Die angegebenen Δ - Werte sind die Differenz zwischen den Messwerten und den aus der Ausgleichsgeraden berechneten Werten. Sie zeigen, dass in allen Fällen das Zeitgesetz für die jeweils angenommene Reaktionsordnung erfüllt ist. Es wurden bis zu drei Meßreihen pro Verbindung durchgeführt. Die in den Tabellen 1–4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte, die Fehlerbreite ist der berechnete mittlere Fehler des Mittelwertes.

LITERATUR

[1]R. F. Hudson, *Structur and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*, Academic Press, London (1965).
[2]E. N. Tsvetkov and M. I. Kabachnik, *Russian Chem. Rev.* **40**, 97 (1971).
[3]B. Klabuhn, Tetrahedron, nachstehend.
[4]E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, S. 314, 452. Holt, Rinhart & Winston, New York (1959).
[5]E. Tommila and C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* 1801 (1938).
[6]J. F. Bunnet and R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **49**, 273 (1949).
[7]A. Streitwieser, Jr., *Ibid.* **56**, 573 (1956).
[8]E. D. Hughes, Ch. K. Ingold and A. D. Scott, *J. Chem. Soc.* 1201 (1937).
[9]J. V. Supniewski and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 516 (1926).
[10]K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.* **92**, 2681 (1959).
[11]H. Goetz, H. Juds und A. Wahid, *Phosphorus*, 157 (1972).
[12]B. Klabuhn, *Ibid.* 195 (1974).
[13]H. Goetz und S. Domin, *Liebigs Ann. Chem.* **704**, 1 (1967).
[14]B. Baddeley and J. Chadwick, *J. Chem. Soc.* 368 (1951).