

Kinetik und Thermodynamik einer thermischen Umlagerung in der λ^5 -Phosphorinreihe.

Die Umlagerung von 1-Acetoxy- λ^5 -phosphorin *) in 6-Acetyl-1-oxo-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien

Manuel Constenla¹⁾ und Karl Dimroth *

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 15. März 1974

Beim Erhitzen von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**1c**) in 1,4-Dioxan entsteht 6c-Acetyl-1-isopropoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (**2c**), das durch säurekatalysierte Epimerisierung in das *trans*-Diastereomerenpaar umgewandelt werden kann. Die thermische Umlagerung führt zu einem von beiden Seiten aus erreichbaren Gleichgewicht mit $\Delta G^0 = -1.9$ kcal/mol, $\Delta H^0 = -1.6$ kcal/mol und $\Delta S^0 = +1$ e. U. Die kinetischen Parameter sind $\Delta G^\ddagger = 27$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger = 24.4$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -8.6$ e. U. Auch andere 1-Acyloxy- λ^5 -phosphorine wie **6** und **7a–e** geben diese Umlagerung. Für die thermische Umlagerung von verschiedenen 1-(*p*-substituierten)-Benzoyloxy- λ^5 -phosphorinen gilt die *Hammett*-Beziehung mit $\rho = +0.32$. Der einheitliche Verlauf, die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels und die Regio- und Stereoselektivität sprechen für eine [1,3]- bzw. [1,7]-sigmatrope Umlagerung.

Kinetic and Thermodynamic of a Thermal Rearrangement in the λ^5 -Phosphorin Series

The Rearrangement of 1-Acetoxy- λ^5 -phosphorin *) into 6-Acetyl-1-oxo-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadiene

Heating of 1-acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**1c**) in 1,4-dioxane produces 6c-acetyl-1-isopropoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadiene (**2c**). Under the catalytic influence of acids it rearranges to the *trans*-derivative. The thermal rearrangement of **1c** to **2c** achieves an equilibrium which can be reached from both sides with $\Delta G^0 = -1.9$ kcal/mole, $\Delta H^0 = -1.6$ kcal/mole, and $\Delta S^0 = +1$ e. u. The kinetic parameters are $\Delta G^\ddagger = 27$ kcal/mole, $\Delta H^\ddagger = 24.4$ kcal/mole, and $\Delta S^\ddagger = -8.6$ e. u. Also other 1-acyloxy- λ^5 -phosphorines **6** and **7a–e** give the same rearrangement. The thermal rearrangement of the 1-(*p*-substituted)-benzoyloxy- λ^5 -phosphorines **7a–e** obeys the *Hammett* rule with $\rho = +0.32$. The uniform course, the independence of solvent polarity, and the regio- and stereospecificity of this reaction plead for a [1,3]- resp. [1,7]-sigmatropic mechanism.

1. Einleitung

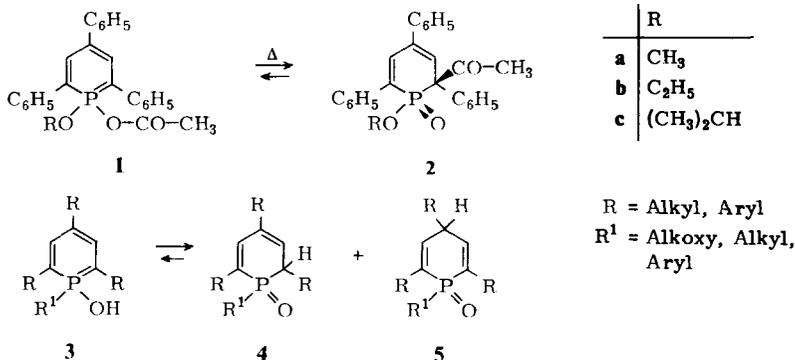
Vor kurzem berichteten wir über eine neuartige Umlagerung aus der λ^5 -Phosphorin-Reihe²⁾. 1-Acetoxy-1-alkoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine (**1a–c**) lagern sich bei etwa 70° C in Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan oder 1,4-Dioxan durch Wandern der

*) Zur Nomenklatur siehe K. Dimroth, A. Chatzidakis und O. Schaffer, *Angew. Chem.* **84**, 526 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 506 (1972).

1) M. Constenla, Dissertation, Univ. Marburg 1973, jetzt Universidad de Costa Rica, Ciudad Universitaria „Rodrigo Facio“, Dpto. de Química.

2) A. Hettche und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1045.

COCH₃-Gruppe vom Phosphor an das benachbarte C-Atom des Phosphorinringes in 6*c*-Acetyl-1-alkoxy-1*r*-oxo-2,4,6-triphenyl-1-λ⁵-phospha-2,4-cyclohexadiene (**2a–c**) um.



Formell ist die thermische Umlagerung der Einstellung des Tautomeriegleichgewichts zwischen 1-Hydroxy-λ⁵-phosphorinen **3** zu 1-Oxo-6-H-1-phospha-2,4-cyclohexadienen **4** ähnlich, bei dem nach ¹H-NMR-Messungen auch eine geringe Beteiligung von 1-Oxo-4-H-1-phospha-2,5-cyclohexadienen **5** nicht auszuschließen ist³⁾. Die Prototropie ist jedoch im Gegensatz zu der hier behandelten thermischen Acylwanderung pH-abhängig und folgt wegen ihres intermolekularen ionischen Verlaufes anderen mechanistischen Gesetzen. Im basischen Medium bilden sich zudem meist stark fluoreszierende ambidende Anionen, die sich sowohl am O-Atom des Phosphors zu 1-Alkoxy-λ⁵-phosphorinen als auch an den C-Atomen 6 bzw. 4 alkylieren lassen.

In dieser Arbeit befassen wir uns nur mit der oben genannten thermischen Umlagerung, bei der beide Reaktionspartner als bei Raumtemperatur beständige, kristallisierte Verbindungen isoliert werden können.

Folgende Gesichtspunkte scheinen uns von besonderem Interesse:

1. Die Umlagerung führt zu einem Gleichgewicht.
2. Ausgangs- und Endprodukte lassen sich als reine, kristallisierte, bei Raumtemperatur beständige Verbindungen isolieren.
3. Ihre ¹H-NMR- und UV-Spektren unterscheiden sich so stark, daß sie zu quantitativen Messungen herangezogen werden können.
4. Die Umlagerung wird nicht durch Säuren oder andere Agentien katalysiert.
5. Bei Ausschluß von Luft und Licht verläuft die Umlagerung **1** → **2** vollkommen einheitlich, ohne daß irgendwelche Nebenprodukte (auch nicht der Formel **5**, COCH₃ statt H, entsprechend) gefunden werden.
6. Die Umlagerung verläuft stereoselektiv, wobei nur die „*cis*“-Konfiguration **2** mit P=O und COCH₃ (an C-6) auf der gleichen Seite des Ringes gebildet wird.
7. Mit der Synthese von verschiedenen in *p*-Stellung des Benzoylrestes substituierten 1-Benzoyloxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorinen war es möglich, auch analoge Umlagerungen mit der Wanderung eines Benzoylrestes vom O-Atom am Phosphor nach C-6 zu untersuchen. Es zeigt sich ein geringer Substituenteneinfluß auf die Lage des Gleichgewichtes, der einer linearen freien Energiebeziehung gehorcht.

³⁾ G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, Angew. Chem. **79**, 59 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 86 (1967); A. Hettche und K. Dimroth, Chem. Ber. **106**, 1009 (1973); siehe auch K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **38**, 1 (1973).

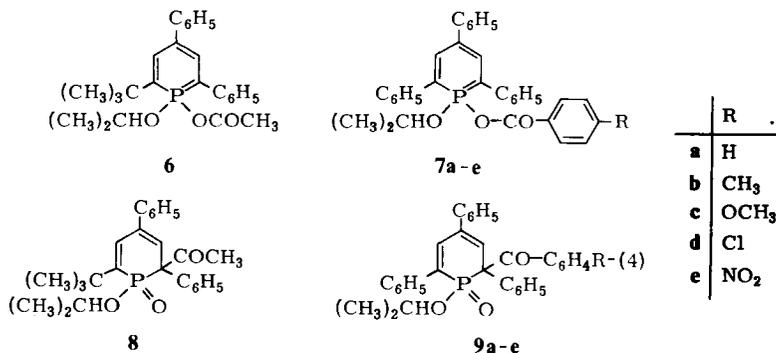
8. Bei unsymmetrisch substituierten λ^5 -Phosphorinen mit einer *tert*-Butyl- und einer Phenylgruppe an C-2 bzw. C-6 wandert der Acylrest nur an die sterisch weniger beanspruchte Stelle 6.

9. Eine analoge Umlagerung erfolgt auch photochemisch; über diese wird gesondert berichtet.

2. Darstellung und physikalische Eigenschaften der Verbindungen

Die λ^5 -Phosphorine **1a–c** wurden nach *Hettche* und *Dimroth*⁴⁾ durch Zweistufenoxidation des 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorins in trockenem Benzol mit Quecksilber(II)-acetat in Gegenwart des entsprechenden Alkohols in Ausbeuten um 65% erhalten.

In ähnlicher Weise entsteht aus 2-*tert*-Butyl-4,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin mit Quecksilber(II)-acetat und Isopropylalkohol 1-Acetoxy-2-*tert*-butyl-1-isopropoxy-4,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**6**) mit 35% Ausb. Die 1-Benzoyloxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine **7a–e** wurden nach der im Prinzip gleichen Methode aus 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin mit den entsprechenden Quecksilberdibenzoaten und Isopropylalkohol in Ausbeuten zwischen 32 und 66% gewonnen. Schließlich konnte auch das 1,1-Dibenzoyloxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin als erstes bisher bekanntes 1,1-Diacyloxy-Derivat durch Behandeln von 2,4,6-Triphenylphosphorin mit Quecksilberdibenzoat und Benzoesäure mit 48% Ausb. erhalten werden.



Die Konstitution dieser Verbindungen ist analytisch und spektroskopisch gesichert. Typisch ist, wie am Beispiel von **1c** gezeigt sei, die große Phosphorkopplungskonstante von 40 Hz im Signal der Ringprotonen an C-3 und C-5 bei $\delta = 8.10$ ppm; das Dublett hebt sich deutlich aus dem Multiplett der aromatischen Protonen um 7.25 ppm heraus. Die ³¹P-Resonanz liegt bei -53 ppm in C₆D₆ (85proz. Phosphorsäure äußerer Standard). Die unsymmetrisch substituierte Verbindung **6** ist u. W. das erste λ^5 -Phosphorin-Diastereomerenpaar mit Molekülchiralität durch einen „Ylid“-Phosphor mit vier verschiedenen Substituenten. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1) läßt neben dem Acetyl-CH₃ bei $\delta = 1.54$ ppm und der *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 1.41$ ppm deutlich die beiden diastereotopen Methylgruppen der Isopropylgruppe bei $\delta = 1.03$ und 0.86 ppm mit der ³J_H-Kopplung von 6 Hz erkennen.

⁴⁾ A. *Hettche* und K. *Dimroth*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 829.

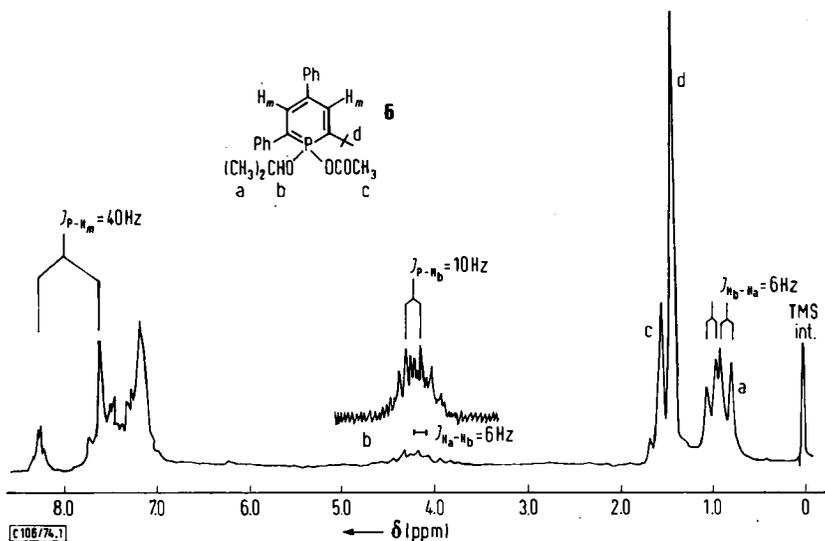


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 1-Acetoxy-2-*tert*-butyl-1-isopropoxy-4,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**6**) in $[\text{D}_6]$ Benzol

Die Umlagerungsprodukte wie **2c**, **8** oder **9** werden aus den 1-Acyloxy-1-isopropoxy- λ^5 -phosphorinen **1c**, **6** bzw. **7** durch mehrstündiges Erhitzen in inerten wasserfreien Lösungsmitteln wie 1,4-Dioxan, Toluol oder Xylol unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Licht erhalten und durch Umkristallisieren gereinigt.

Analysen und Massenspektren beweisen, daß es sich um Isomere handelt, die ^1H -NMR-Spektren lassen ihre Konstitution klar erkennen, was an **2c** gezeigt sei. Die beiden Ringprotonen an C-3 und C-5 sind jetzt nicht mehr äquivalent und finden sich wegen des Wegfallens des Ringstromeffekts im Bereich olefinischer Protonen bei höherem Feld als die Protonen der Phenylreste: 5-H absorbiert bei $\delta = 6.51$ ppm mit $^4J_{\text{H-H}} = 2$ und $^3J_{\text{P-H}} = 20$ Hz. Vom doppelten Dublett des H-Atoms an C-3 ist nur das Signal bei $\delta = 7.10$ ppm mit $^4J_{\text{H-H}} = 2$ Hz und $^3J_{\text{P-H}} = 36$ Hz sicher zu beobachten, das zweite Signal liegt unter dem Multipllett der 15 aromatischen Protonen. Die charakteristischen Änderungen bei der Umlagerung **1c** \rightarrow **2c** gehen aus Abb. 3 (1 und 6) hervor, bei der man die Verschiebung der Methylprotonen der Acetylgruppe nach niedrigem Feld und die der beiden Methylgruppen der Isopropylgruppe zugleich mit ihrer Aufspaltung in ein doppeltes Dublett diastereoisomerer Methylgruppen deutlich erkennt. Die ^{31}P -NMR-Resonanz liegt in CDCl_3 bei -26.0 ppm (85proz. Phosphorsäure äußerer Standard).

3. Durch Säuren katalysierte Isomerisierung von 6*c*-Acetyl-1-isopropoxy-1*r*-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (**2c**) in die *trans*-Verbindung

Die Frage, ob bei der thermischen Umlagerung von **1c** zu **2c**, wie bisher ohne Beweis angenommen, die Acetylgruppe auf der gleichen Seite des Ringes verbleibt, an der die P=O-Gruppe steht („*cis*“) oder auf die entgegengesetzte („*trans*“) wandert, läßt sich mit völliger Sicherheit wohl nur durch eine Röntgenstrukturanalyse von **2c** lösen. Wir fanden, daß auch die charakteristischen Änderungen, die im ^1H -NMR-

Spektrum auftreten, wenn man auf eine Lösung von **2c** in CDCl_3 etwas D_2O enthaltende Trifluoressigsäure einwirken läßt, eine gute Stütze für die getroffene sterische Zuordnung zu liefern vermögen. Durch die Säure tritt nach Protonierung der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe und Addition und Wiederabspaltung vom Wasser aus der entgegengesetzten apikalen Lage der zwischendurch entstehenden Verbindung mit pentavalentem Phosphor leicht Epimerisierung am Phosphoratom ein, wie dies aus zahlreichen ähnlichen Beispielen bekannt ist⁵⁾. Wie die zeitliche Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **2c** unter diesen Bedingungen erkennen läßt, findet bei genügend langer Reaktionsdauer sogar eine vollständige sterische Umlagerung in das am Phosphoratom epimere Diastereomerenpaar, die offenbar thermodynamisch stabile Verbindung **2c'**, statt. Das Signal der Methylprotonen der 6-Acetylgruppe von **2c** wandert hierbei nach höherem Feld, während gleichzeitig das Multipllett des H-Atoms und die Signale der beiden Dubletts der Methylgruppen der Isopropoxygruppe nach niedrigerem Feld verschoben werden (Abb. 2). Aufgrund von Modellbetrachtungen, die auch durch Arbeiten an 5,6-disubsti-

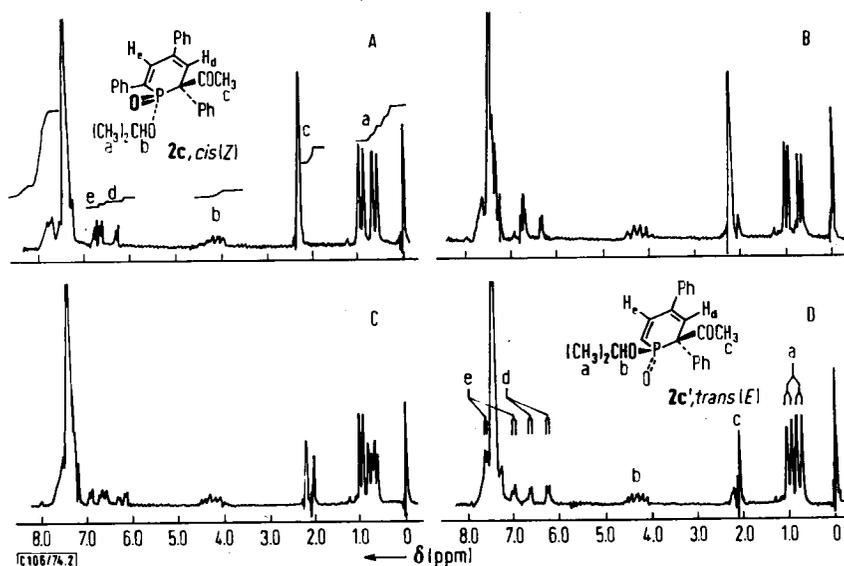


Abb. 2. *cis-trans*-Isomerisierung **2c** \rightarrow **2c'** in CDCl_3 . A) reine *cis*-Verbindung, B) 2.25 h nach Zugabe von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und D_2O , C) nach 8 h, D) nach 21 h

tuieren 1,3-Cyclohexadienen gestützt sind⁶⁾, kommt als Konformation des zweifach ungesättigten Sechsrings nur die in Betracht, bei der die Phenylringe äquatorial liegen und das P-Atom etwas „nach unten“ aus der Ebene des Ringes herausragt. Eine widerspruchsfreie Deutung der genannten, einander entgegengerichteten chemischen Verschiebungen ergibt sich dann, wenn man der Ausgangsverbindung **2c** die „*cis*“-Konfiguration und der durch Epimerisierung am Phosphor entstandenen Verbindung **2c'**

⁵⁾ K. L. Marsi und R. T. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3791 (1970); D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **95**, 99 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 91 (1973).

⁶⁾ G. Lasnier, N. Ronzani und J.-J. Godfroid, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, 3059.

die „*trans*“-Konfiguration zuordnet. Bei der *cis*-Verbindung **2c** gelangt nämlich die 6-Acetylgruppe in den entschirmenden Bereich der P=O-Gruppe, was bei der *trans*-Verbindung **2c'**, entsprechend einer Verschiebung um 0.24 ppm nach höherem Feld, entfällt. Andererseits geraten bei der *cis*-Verbindung **2c** das tertiäre H-Atom und die beiden diastereotopen Methylgruppen der Isopropoxygruppe an den Rand des Benzolringes an C-6. Dies führt zu einer Hochfeldverschiebung von 0.14 bzw. 0.11 ppm für das tertiäre H-Atom und die Methylgruppen. Bei dem Umlagerungsprodukt **2c'** entfällt dieser Einfluß, was an der Verschiebung in den Bereich kleinerer Feldstärken erkannt wird.

4. Spektroskopische Untersuchungen mit der ^1H -NMR- und UV-Methode

Aus Abb. 3 geht hervor, in welcher Weise sich das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **1c** in Deuteriobenzol im δ -Bereich zwischen 0 und 2.5 ppm beim Erwärmen auf 70°C ändert.

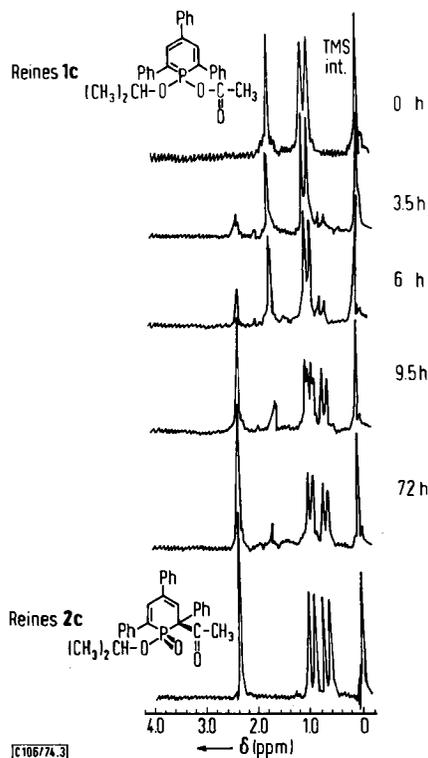


Abb. 3. Änderung des ^1H -NMR-Spektrums während der thermischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**1c**) in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 70°C

Man erkennt, daß in dem Maße, in dem das Protonensignal der P—O—COCH₃-Gruppe bei $\delta = 1.5$ ppm an Intensität verliert, das neue Signal der C—COCH₃-Gruppe bei $\delta = 2.3$ ppm erscheint und an Intensität zunimmt. Anstelle des einfachen Dubletts der Methylprotonen der Isopropoxy-Gruppe im λ^5 -Phosphorin **1c** bei $\delta =$

0.80 ppm ($J_{\text{H-H}} = 6$ Hz) bilden sich während der Umlagerung die beiden diastereotopen Methylgruppendiffezenzen bei $\delta = 0.61$ ($J_{\text{H-H}} = 6$ Hz) und 0.92 ppm ($J_{\text{H-H}} = 6$ Hz).

Innerhalb der Meßgenauigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Experiments findet man keinen Anhaltspunkt für die Bildung weiterer Verbindungen. Selbst nach mehrtägigem Erhitzen unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Licht findet man nur die Signale des Gemisches von **1c** und **2c**.

Einfacher läßt sich die Umlagerung von **1c** nach **2c** mit Hilfe des Elektronenspektrums messen. Da Edukt und Produkt genügend weit auseinander liegende Absorptionsmaxima besitzen, kommt es zu dem in Abb. 4 gezeigten Bild mit zwei gut ausgeprägten isosbestischen Punkten.

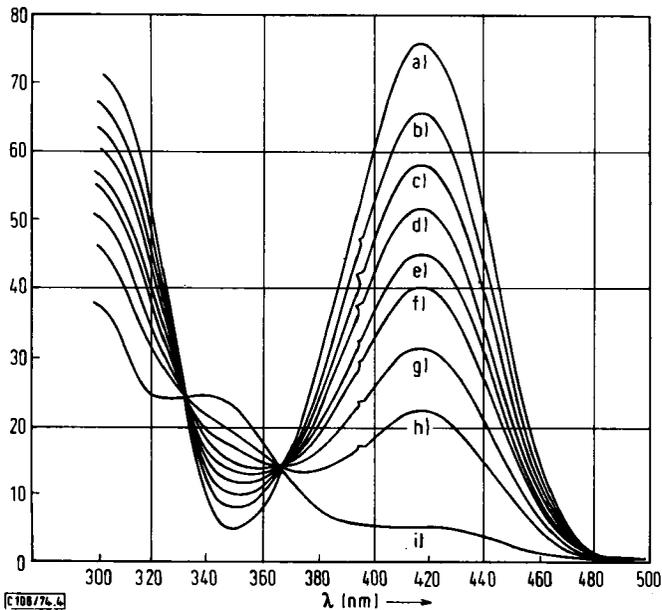


Abb. 4. Änderung des Absorptionsspektrums von **1c** beim Erwärmen in 1,4-Dioxan auf 72.3°C : a) Ausgangsprodukt, b) nach 1.25 h, c) 1.60 h, d) 3.25 h, e) 4.25 h, f) 5.25 h, g) 7.25 h, h) 10.25 h, i) 23.30 h

Das reine Umlagerungsprodukt **2c** besitzt in dem Bereich der maximalen Absorption der Verbindung **1c** um 420 nm — seine Wellenlänge ist etwas vom Lösungsmittel abhängig — keine Restabsorption. Dadurch ist es möglich, mit der gleichen Absorptionemethode auch die Rückumlagerung von **2c** nach **1c** messend zu verfolgen. Wegen des erheblich geringeren Substanzbedarfs und der größeren Empfindlichkeit haben wir daher für die kinetischen und thermodynamischen Messungen die Elektronenspektroskopie benützt und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nur gelegentlich zur Kontrolle eingesetzt. Allerdings mußten wir bei unseren ersten in Dioxan durchgeführten kinetischen Messungen feststellen, daß sich wahrscheinlich wegen seiner starken Hygroskopie bei längerem Fortgang der Reaktion Zersetzungsprodukte bilden, die besonders bei nie-

drigen Extinktionen zu einer erheblichen Verfälschung der Ergebnisse führen. Wir haben deshalb später alle Messungen in sorgfältig gereinigtem Decalin ausgeführt und auf den möglichst vollständigen Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Tageslicht geachtet.

In gesonderten Versuchen wurde festgestellt, daß das *Lambert-Beersche* Gesetz in den von uns angewendeten Konzentrationsbereichen zwischen 10^{-6} bis $2 \cdot 10^{-4}$ M sowohl für **1c** als auch **2c** wie auch für deren Mischungen gültig ist.

5. Die Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichtes **1c** \rightleftharpoons **2c**

Einen unmittelbaren Zugang zur Gleichgewichtskonstanten der Umlagerung **1c** \rightleftharpoons **2c** erhielten wir durch Messung der zeitlichen Veränderung der Extinktionswerte sowohl ausgehend von **1c** als auch von **2c** bei 111°C in Decalin. Nach etwa 4 Stunden hatte sich ein Endwert eingestellt, der, wie Abb. 5 zeigt, von beiden Seiten aus erreicht werden kann.

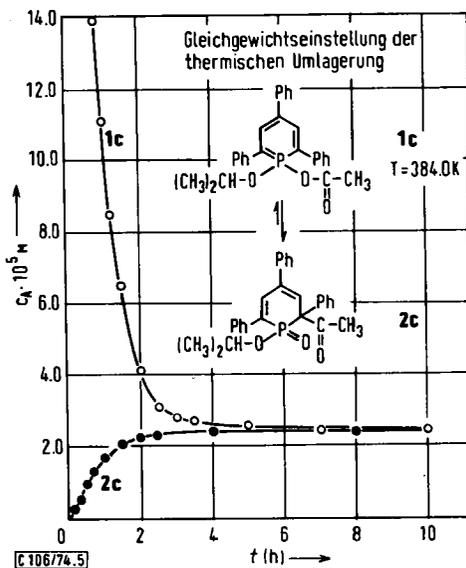


Abb. 5. Konzentration-Zeit-Abhängigkeit für die reversible Umlagerung **1c** \rightleftharpoons **2c** in Decalin

Für die meisten Messungen der in Tab. 1 angeführten Gleichgewichtskonstanten K haben wir aus Gründen der Genauigkeit die Rückreaktion **2c** \rightarrow **1c** gemessen, die so lange verfolgt wurde, bis keine Extinktionsänderung mehr eintrat. Die relativen Fehler betragen für K hierbei $\pm 4.5\%$.

Zur Kontrolle wurde in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 100°C die Gleichgewichtseinstellung auch mit der $^1\text{H-NMR}$ -Methode gemessen, wobei das Flächenverhältnis der Methylprotonen der Acetyl- und Acetoxygruppen nach Einstellung des Gleichgewichtes ausgewertet wurde. Der gefundene Wert für $K = 15 \pm 3$ steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem durch UV-Spektroskopie in Decalin gefundenen Wert.

Tab. 1. Gleichgewichtskonstanten der thermischen Acyl-Wanderung bei 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**1c**) in Decalin

T (K)	$1/T \cdot 10^5$ (K ⁻¹)	K	$\log K$
355.3	281.5	15.7	1.196
375.0	266.7	13.9	1.143
382.4	261.5	13.4	1.127
384.2	260.3	13.2	1.121
403.6	247.8	11.4	1.057
403.9	247.6	11.6	1.065
433.2	230.8	11.1	1.045
434.9	229.9	10.2	1.009
447.3	223.6	9.7	0.987
456.6	219.0	9.2	0.964

Mit Hilfe der Korrelationsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnten aus der Darstellung von $\log K$ gegen $1/T$ dann die Standardwerte der thermodynamischen Parameter für 25°C berechnet werden:

$$\Delta G^0 = -1.90 \pm 0.03 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta H^0 = -1.6 \pm 0.2 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta S^0 = -1 \pm 0.5 \text{ e. U.}$$

6. Kinetische Untersuchungen

Die Reaktionsordnung wurde mit Hilfe der Differentialmethode für komplexe Reaktionen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Ausgangsproduktes bestimmt^{7a)}. Die graphische Auswertung, die auch in einzelnen Fällen rechnerisch nach l. c.^{7b)} überprüft wurde, zeigt, daß die Umwandlung nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erfolgt:

$$\frac{d[2c]}{dt} = k_A[1c] - k_B[2c] \text{ mit } k_A = k \cdot K/(K + 1) \text{ und } k_B = k/(K + 1)$$

Hierbei ist k die Gesamtgeschwindigkeitskonstante und K die Gleichgewichtskonstante.

In der Tab. 2 sind die Werte für die Gleichgewichtskonstanten K und die sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten k_A der Umlagerung von **1c** sowie k_B für die Umlagerung von **2c** zusammengestellt.

Für die Darstellung von $\log k_A/T$ gegen $1/T$ ⁸⁾ liefert die Korrelationsrechnung die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 24.4 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$. Die Aktivierungsentropie

⁷⁾ ^{a)} B. B. Livingstone in A. Weissberger, *Technic of Organic Chemistry*, 2nd Edit., Vol. VIII, S. 122, Interscience Publ. Incop., New York 1961. — ^{b)} R. Huisgen in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 3/1, S. 99 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

⁸⁾ S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Co., New York 1941.

Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten K , Geschwindigkeitskonstanten k_A und k_B der thermischen Umlagerung von 1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**1c**) in Decalin. (Relative Fehler der Geschwindigkeitskonstantenmessungen 3%)

$T(K)$	K	$k_A \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_B \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
325.4	19.4	0.33	0.020
335.0	18.0	1.15	0.060
345.5	16.7	3.08	0.180
355.3	15.7	10.0	0.64
364.7	14.8	26.1	1.76
373.2	14.0	56.0	3.99
384.0	13.2	116	8.23
392.9	12.6	227	22.0
403.7	11.9	351	29.5
413.4	11.3	468	41.4
424.2	10.8	736	68.2

wurde mit $\Delta S^\ddagger = -8.6 \pm 0.6 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{Grad})$ in analoger Weise ermittelt. Für die freie Aktivierungsenthalpie errechnet sich hieraus für 25°C in erster Näherung ein Betrag von $\Delta G^\ddagger = 27.00 \pm 0.02 \text{ kcal/mol}$.

Eine analoge Auswertung liefert für die Rückreaktion **2c** \rightarrow **1c** die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von $26.0 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$.

Wie Tab. 3 erkennen läßt, wird die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, ausgedrückt in E_T -Werten⁹⁾, nur wenig beeinflusst.

Tab. 3. Abhängigkeit der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k der Umlagerung **1c** \rightarrow **2c** vom Lösungsmittel bei 68.5°C

Lösungsmittel	E_T	$k \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	k_{relativ}
Cyclohexan	31.2	2.37	1.0
Decalin	—	2.52	1.1
Toluol	33.9	2.86	1.2
Benzol	34.5	2.83	1.2
1,4-Dioxan	36.0	3.47	1.5
Acetonitril	46.0	3.22	1.4

Die nur geringe Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten k beim Übergang von Cyclohexan zu Acetonitril spricht gegen einen polaren Übergangszustand. Es wird hierbei angenommen, daß die Gleichgewichtskonstante K ebenfalls nur wenig vom Lösungsmittel beeinflusst wird.

Die Auswahl an Lösungsmitteln ist dadurch eingeschränkt, daß **1c** mit allen Lösungsmitteln — untersucht wurden vor allem Alkohole — die nucleophile Eigenschaften besitzen, an der Carbonylgruppe oder am Phosphoratom reagieren, so daß die Reaktion in ganz anderer Richtung abläuft.

⁹⁾ Chr. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968).

7. Die Umlagerung von 1-Acetoxy-2-*tert*-butyl-1-isopropoxy-4,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (6) in 8

Wie aus $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Messungen hervorgeht, wandert die Acetylgruppe nur an das sterisch weniger gehinderte C-Atom 6 mit der Phenylgruppe. In Decalin wurden die Gleichgewichtskonstanten nach dem oben beschriebenen Verfahren bei verschiedenen Temperaturen gemessen und daraus die thermodynamischen Daten für diese Umlagerung mit $\Delta G^0 = -3.8 \pm 0.1$ kcal/mol, $\Delta H^0 = -3.4 \pm 0.1$ kcal/mol und $\Delta S^0 = +1.3 \pm 0.1$ e. U. berechnet.

8. Die Umlagerung der 1-Benzoyloxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine 7a–e in 9a–e

Die Bestimmung des Gleichgewichtes für die Verbindungen 7a–e wurde in der gleichen Weise, wie für die Umlagerung 1c \rightarrow 2c beschrieben, UV-spektroskopisch in Decalin bei 115°C vorgenommen (Tab. 4).

Tab. 4. Thermische Umlagerung der 1-Benzoyloxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine 7a–e in die 1- λ^5 -Phospha-2,4-cyclohexadiene 9a–e bei 115°C

Substituent im Benzoylrest	K	$1 + \log K$	$\sigma_p^{10)}$
<i>p</i> -CH ₃ O	0.86	0.935	-0.27
<i>p</i> -CH ₃	1.00	1.000	-0.17
<i>p</i> -H	1.10	1.041	0.00
<i>p</i> -Cl	1.33	1.124	0.23
<i>p</i> -NO ₂	1.92	1.283	0.78

Die Darstellung von $1 + \log K$ gegen die *Hammettschen* Reaktionskonstanten ergibt eine Gerade und die Korrelationsrechnung die folgenden Werte: Korrelationskoeffizient $r = 0.995$, Ordinatenabschnitt $1 + \log K_0 = 1.039$, Reaktionskonstante $\rho = +0.32$.

Alle in dieser Arbeit aufgeführten Daten, insbesondere für die am eingehendsten untersuchte thermische Umlagerung von 1c nach 2c und ihre Umkehrung, sprechen für eine pericyclische sigmatrope [1,3]- oder, da man das gesamte delokalisierte 6π -System des λ^5 -Phosphorins mit einbeziehen sollte, [1,7]-Umlagerung. Es sind dies:

1. Der vermutlich intramolekulare Verlauf der Reaktion.
2. Der Reaktionsverlauf nach 1. Ordnung.
3. Der geringe Einfluß des Lösungsmittels.
4. Die regiospezifische Wanderung des Acylrestes an den zum Phosphor benachbarten Ringkohlenstoff.
5. Die Stereoselektivität.
6. Die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie und des CIDNP-Experiments, die keinen Hinweis auf die Bildung freier Radikale während der Umlagerung ergeben haben.

¹⁰⁾ B. H. McDaniel und H. C. Brown, J. Org. Chem. 23, 420 (1958).

Nach den Regeln von *Woodward* und *Hoffmann*¹¹⁾ erfolgt die sigmatrope [1,3]- bzw. [1,7]-Wanderung suprafacial unter Inversion am wandernden C-Atom. Während uns der suprafaciale Ablauf durch die ausschließliche Bildung des „cis“-Produktes **2a** experimentell gesichert scheint, ist ein Nachweis der Inversion am C-Atom der wandernden Gruppe wegen der sp²-Hybridisierung des Carbonyl-C-Atoms nicht zu erbringen.

Wesentlich scheint uns, daß die photochemische Umlagerung von **1c** → **2c** und der übrigen in dieser Arbeit beschriebenen 1-Acyloxy-λ⁵-phosphorine, die nach den Regeln suprafacial unter Retention am wandernden C-Atom verlaufen sollte, wegen der Nichtunterscheidbarkeit zwischen Inversion und Retention am sp²-C-Atom genau zu den gleichen Umlagerungsprodukten wie die thermische Umlagerung führt. In einigen Fällen haben wir dieses zur präparativen Darstellung der Umlagerungsprodukte ausgenutzt.

Dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* danken wir für ein Stipendium, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Sodafabrik AG* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden für die meisten Versuche besonders gereinigt: *Cyclohexan* mit konz. Schwefelsäure und etwas SO₃, dann mit Wasser geschüttelt, mit CaCl₂ getrocknet und über P₂O₅ destilliert, über basischem Al₂O₃, Aktivitätsstufe I, filtriert, über Natrium im N₂-Strom sauerstofffrei destilliert und aufbewahrt. *Benzol* wurde über P₂O₅ destilliert, über eine Säule aus basischem Al₂O₃ filtriert und zweimal über Natrium unter N₂ destilliert und aufbewahrt, *1,4-Dioxan* 4 Tage mit KOH-Plättchen geschüttelt, über eine Säule mit basischem Al₂O₃ filtriert und zweimal unter N₂ über Natrium destilliert und *Decalin* zweimal über P₂O₅ im N₂-Strom destilliert, durch eine Al₂O₃-(basische)Säule chromatographiert und über Natrium und reinst-N₂ aufbewahrt.

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, nicht korrigiert. — ¹H-NMR-Spektren: Geräte S-60-T und Varian XL-100-15 (δ-Werte, TMS innerer Standard). — IR-Spektren: Perkin-Elmer 437 (KBr-Preßlinge). — UV-Spektren: Beckman-Acta-V-Spektrometer. — Massenspektren: Varian-MAT 711 mit dem Rechner Varian-Spektrosystem. Bei geringerer Auflösung Messungen mit dem Atlas CH 4.

1-Acetoxy-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin (1c): Zu 1.95 g (6.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-λ³-phosphorin in 100 ml trockenem, sauerstofffreiem Benzol werden unter N₂ in einem mit schwarzem Papier umwickelten Kölbchen innerhalb 1 h portionsweise 1.95 g (6.0 mmol) Quecksilber(II)-acetat und 0.54 g (9.0 mmol) in 20 ml Benzol gelöster Isopropylalkohol gegeben. Nach 18stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man von metallischem Quecksilber, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt mit wenig Benzol auf, chromatographiert an einer kleinen Säule (2 cm Durchmesser, 20 cm Länge) an Kieselgel der Aktivitätsstufe IV und eluiert mit reinem Benzol, wobei zuerst etwas 1,1-Diisopropoxy-2,4,6-triphenyl-λ⁵-phosphorin erscheint. Aus der folgenden Fraktion erhält man nach Umkristallisieren aus Aceton/Petroläther (40–60°C) (1:4) 1.76 g (65%) analysenreines **1c** vom Schmp. 121°C.

¹¹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

¹²⁾ O. Dimroth, *Habilitationschrift*, Univ. Tübingen 1900 [C. 1901, I, 449].

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.80$ ppm (6H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz), 1.50 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 1.5$ Hz), 4.30 [1H, m (14 Linien), $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 7.5$ Hz], 7.10–7.80 (15H, m), 8.10 ppm (2, d, $J_{\text{P-H}} = 40$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -53.0$ ppm (85proz. Phosphorsäure, äußerer Standard). — UV/Vis. (Dioxan): 419.7 nm ($\epsilon = 18600$), 280 (19200); in Decalin: 423 nm ($\epsilon = 15650$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$ (442.5) Ber. C 76.00 H 6.15 Gef. C 75.42 H 5.97

1-Acetoxy-2-tert-butyl-1-isopropoxy-4,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (**6**) wird analog aus 5.2 g (17 mmol) 2-tert-Butyl-4,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin mit 5.5 g (17 mmol) Quecksilber(II)-acetat und 1.4 g (24 mmol) Isopropylalkohol mit 35% Ausb. (2.52 g) erhalten. Schmp. 115–116°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.86$ ppm (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.03 (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.41 (9H, s); 1.54 (3H, s); 4.17 [1H, m (14 Linien), $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 10$ Hz]; 7.27 (10H, m), 7.85 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 40$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -52.8$ ppm (85proz. Phosphorsäure, äußerer Standard). — IR: 1750 (C=O), 980 cm^{-1} (P—O—Alkyl). — UV/Vis. (Decalin): 400 nm ($\epsilon = 12350$), 307 (16550); in Dioxan: 397 nm ($\epsilon = 14700$). — MS: $m/e = 423$ (M^+), 380, 338, 324, 282 (100%), 217.

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$ (422.5) Ber. C 73.91 H 7.39 Gef. C 74.14 H 7.56

1-Acetoxy-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**1a**) und *1-Acetoxy-1-äthoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin* (**1b**) werden analog hergestellt; die Daten sind in l. c.⁴⁾ angegeben.

Thermische Umlagerung von 1c in 6c-Acetyl-1-isopropoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (**2c**): 0.44 g **1c** werden in 20 ml Dioxan 10 h unter N_2 zum Rückfluß erhitzt, wobei die starke grüne Fluoreszenz erheblich schwächer wird. Nach Abdampfen des Lösungsmittels nimmt man in wenig Essigester auf und kristallisiert durch langsames Zugeben von Petroläther (40–60°C): 0.41 g (93%) **2c** vom Schmp. 180–181°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.61$ ppm (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 0.92 (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 2.32 (3H, s); 4.17 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 9$ Hz); 6.51 (1H an C-5, dd, $J_{\text{H-H}} = 2$, $J_{\text{P-H}} = 20$ Hz); 7.10 (1H an C-3, dd, $J_{\text{H-H}} = 2$, $J_{\text{P-H}} = 36$ Hz); 7.30–8.00 (15H, m). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -26.0$ ppm (85proz. Phosphorsäure, äußerer Standard). — IR: 1695 (C=O), 1235 cm^{-1} (P=O). — UV (1,4-Dioxan): 343 nm ($\epsilon = 6400$); 290 (8800).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$ (442.5) Ber. C 76.00 H 6.15 Gef. C 75.64 H 6.24

6t-Acetyl-1-isopropoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (**2c'**) durch säurekatalysierte Umlagerung von **2c**: 50 mg **2c** werden in einem NMR-Röhrchen in 0.4 ml CDCl_3 gelöst und mit 0.02 ml Trifluoressigsäure versetzt, wobei sich die Mischung schwach rosa färbt. Nach Aufnahme des Spektrums schüttelt man mit 0.2 ml D_2O . Die Spektren zeigen eine allmähliche Umwandlung, die nach 20 h vollständig ist: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.75$ ppm (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.00 (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 2.08 (3H, s); 4.31 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 9$ Hz); 6.27 und 6.65 (1H, dd, $J_{\text{H-H}} = 2$, $J_{\text{P-H}} = 23$ Hz); 6.97 (1H, Teil des dd); 7.40 (15H, m).

6c-Acetyl-1-methoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (**2a**) wird, wie bei **2c** beschrieben, durch Erhitzen von 500 mg **1a** in Dioxan erhalten und gereinigt. Ausb. 450 mg (87%), Schmp. 166–167°C. — MS (70 eV): $m/e = 414$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , XL-100): $\delta = 2.16$ ppm (3H, s); 2.84 (3H, d, $J_{\text{P-H}} = 12$ Hz); 6.38 (1H an C-5, dd, $J_{\text{H-H}} = 2$, $J_{\text{P-H}} = 20$ Hz); 6.86 (1H an C-3, dd, $J_{\text{H-H}} = 2$, $J_{\text{P-H}} = 35$ Hz); 7–8 (15H, m, arom. H). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = -31$ ppm (85proz. Phosphorsäure als äußerer Standard).

Thermische Umlagerung von 6 in 6c-Acetyl-2-tert-butyl-1-isopropoxy-1r-oxo-4,6-diphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (**8**): 500 mg **6** werden in 40 ml Toluol unter N_2 gelöst und im

Dunkeln 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird mit wenig Diäthyläther aufgenommen und durch etwas Petroläther (40–60°C) zur Kristallisation gebracht: Farblose Nadeln, Schmp. 128.5°C.

MS: $m/e = 422 \pm 1, 380, 338, 323$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.57$ ppm (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.08 (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.41 (9H, s); 2.10 (3H, s); 3.96 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{H-P}} = 8$ Hz); 6.40 (1H an C-5, m, $J_{\text{H-H}} = 2$, $J_{\text{H-P}} = 17$ Hz); 6.67 (1H an C-3, m, $J_{\text{H-H}} = 2$, $J_{\text{P-H}} = 38$ Hz); 7.20–7.60 (10H, m). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -31.2$ ppm protonenkoppelt; nicht entkoppelt 8 Linien durch Kopplung mit H an C-3 und C-5 und CH der Isopropoxygruppe (85proz. Phosphorsäure als äußerer Standard). — IR: 1700 (CO); 1230 cm^{-1} (PO). — UV (Dioxan): 333 nm ($\epsilon = 3680$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$ (422.5) Ber. C 73.91 H 7.39 Gef. C 73.90 H 7.30

p-Substituierte Quecksilber(II)-benzoate: Feingepulvertes Quecksilber(II)-oxid (6.0 g) in einer Soxhletöhse werden in eine Lösung der Benzoesäure (10.6 g) in 200 ml absol. Aceton eingetaucht. Man erhitzt unter Rückfluß, bis sich das HgO gelöst hat (1–3 Tage). Beim Einengen der Lösung beginnt das Quecksilbersalz auszukristallisieren.

	Schmp. (°C)	% Ausb. (bez. auf HgO)	Hg ber.	Hg gef. *)
Quecksilber(II)-benzoat ¹²⁾	164–165	34	45.3	42.6
Quecksilber(II)- <i>p</i> -methylbenzoat	190–193	30	42.5	39.3
Quecksilber(II)- <i>p</i> -methoxybenzoat	195–200	36	39.9	32.9
Quecksilber(II)- <i>p</i> -chlorbenzoat	220 (Umw.)	40	39.1	31.1
Quecksilber(II)- <i>p</i> -nitrobenzoat	über 300	61	37.6	38.6

*) Analysen: Routineanalytik Fachbereich Chemie, Marburg.

1-(*p*-substituierte)-Benzoyloxy-*l*-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorine **7a–e**: Zu 6.0 mmol 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin in 180 ml sauerstofffreiem reinem Benzol gibt man unter N_2 unter Rühren nach und nach abwechselnd insgesamt 6.0 mmol des entsprechenden *p*-substituierten Quecksilber(II)-benzoats und 8–9 mmol Isopropylalkohol in 20 ml absol. Benzol. Nach 1 bis 4 Tagen Rühren unter Lichtausschluß filtriert man vom Quecksilber, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und arbeitet durch Dünnschichtchromatographie, besser durch Säulenchromatographie und Umkristallisieren auf.

1-Benzoyloxy-*l*-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**7a**) wird durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Aceton/Petroläther (60–80°C) (1:3) von schneller wandernden, weniger polaren Anteilen (vorwiegend 1,1-Diisopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin und dem Ausgangsmaterial) und von nicht wandernden polaren Anteilen getrennt. Der mittlere Streifen wird mit Benzol eluiert und an einer kleinen Säule Kieselgel, Aktivitätsstufe IV (Woelm), mit Benzol chromatographiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird in wenig Aceton gelöst und mit Petroläther (60–80°C) kristallisiert: 2.0 g (66%) gelbe Kristalle, Schmp. 160–161°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.80$ ppm (6H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 4.33 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 11$ Hz); 7.0–8.1 (20H, m); 8.15 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 40$ Hz). — IR: 1730 (CO); 960 cm^{-1} (P–O–Alkyl). — UV (Cyclohexan): 421 nm ($\epsilon = 15000$); 284 (19500); in 1,4-Dioxan: 422 nm ($\epsilon = 16600$); 283 (20900).

$\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}$ (504.6) Ber. C 78.55 H 5.79 Gef. C 78.43 H 5.59

1-Isopropoxy-*l*-(*p*-methylbenzoyloxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**7b**) wird wie oben gereinigt. 56% Ausb. an analysenreinem Produkt vom Schmp. 153–154°C.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.82$ ppm (6H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.82 (3H, s); 4.45 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 11$ Hz); 6.6–8.1 (19H, m); 7.75 und 8.40 (2H, $J_{\text{P-H}} = 39$ Hz). — IR: 1725 (CO); 965 cm^{-1} (P—O—Alkyl). — UV (Cyclohexan): 420 nm ($\epsilon = 16600$), 280 (20000); in Dioxan: 424 nm ($\epsilon = 17400$), 283 (21100).

$\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$ (518.6) Ber. C 78.84 H 6.03 Gef. C 79.06 H 5.77

1-Isopropoxy-1-(p-methoxybenzoyloxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (7c): Es wurden 2 Fraktionen erhalten, die durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel, Aktivitätsstufe IV, mit sauerstofffreiem Benzol getrennt werden konnten. Nur aus der 2. Fraktion wurde **7c** mit 32% Ausb. vom Schmp. 161°C analysenrein erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.83$ ppm (6H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 3.07 (3H, s); 4.32 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 11$ Hz); 6.38–8.10 (19H, m); 8.17 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 39$ Hz). — IR: 1725 (CO); 967 cm^{-1} (P—O—Alkyl). — UV (Cyclohexan): 422 nm ($\epsilon = 15500$); in Dioxan: 424 nm ($\epsilon = 17500$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$ (534.6) Ber. C 76.39 H 5.85 Gef. C 75.98 H 6.10

Die erste Fraktion ergab nach Lösen in Aceton und Fällen mit Petroläther ($60\text{--}80^\circ\text{C}$) gelbe Kristalle vom Schmp. $164\text{--}165^\circ\text{C}$, die sich als *1-Isopropoxy-1-(p-methoxyphenoxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin* erwiesen. Es ist möglich, daß entweder das Quecksilber(II)-*p*-methoxybenzoat etwas Quecksilber(II)-*p*-methoxyphenolat enthielt oder sich das Phenolat erst während der Reaktion gebildet hat.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.69$ ppm (6H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.56 (3H, s); 4.10 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 10$ Hz); 6.95–7.66 (19H, m); 7.75 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 40$ Hz). — IR: 970 (P—O—Alkyl), 1255 cm^{-1} (P—O—Aryl). — UV (Cyclohexan): 427 nm ($\epsilon = 21600$); 284 (26000); 227 (32200); in Dioxan: 425 nm ($\epsilon = 21700$); 310 (23700); 283 (25200).

$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$ (506.6) Ber. C 78.24 H 6.16 Gef. C 78.44 H 6.11

1-(p-Chlorbenzoyloxy)-1-isopropoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (7d) wird aus Benzol/Petroläther ($60\text{--}80^\circ\text{C}$) (1:5) umkristallisiert, Ausb. 56%, Schmp. $147\text{--}149^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.83$ ppm (6H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 4.33 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 10$ Hz); 6.80–7.80 (19H, m); 8.20 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 40$ Hz). — IR: 1730 (CO); 965 cm^{-1} (P—O—Alkyl). — UV (Cyclohexan): 420 nm ($\epsilon = 16700$); 280 (22600); in Dioxan: 419 nm ($\epsilon = 17200$); 283 (22900).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{ClO}_3\text{P}$ (539.1) Ber. C 73.50 H 5.24 Gef. C 73.39 H 5.34

1-Isopropoxy-1-(p-nitrobenzoyloxy)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (7e) wird durch Umkristallisieren aus Aceton durch langsames Zugeben von Petroläther ($60\text{--}80^\circ\text{C}$) in ziegelroten Kristallen vom Schmp. 148°C mit 53% Ausb. erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.87$ ppm (6H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 4.42 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 11$ Hz); 7.0–7.8 (19H, m); 8.20 (2H, d, $J_{\text{P-H}} = 40$ Hz). — IR: 1730 (CO); 965 cm^{-1} (P—O—Alkyl). — UV (Cyclohexan): 412 nm ($\epsilon = 18900$); in Dioxan: 415 nm ($\epsilon = 17850$).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{NO}_5\text{P}$ (549.6) Ber. C 72.12 H 5.13 Gef. C 72.12 H 5.18

6c-(p-Chlorbenzoyl)-1-isopropoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (9d) durch thermische Umlagerung von 7d: Eine Lösung von 0.30 g (0.55 mmol) **7d** in 30 ml trockenem sauerstofffreiem Toluol wird unter N_2 8 h zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man mit wenig Aceton auf und kristallisiert durch Zugeben von etwas Petroläther ($60\text{--}80^\circ\text{C}$). Ausb. 100 mg (33%), Schmp. $185\text{--}188^\circ\text{C}$.

MS: $m/e = 539$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.78$ ppm (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 1.05 (3H, d, $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz); 4.30 (1H, m, $J_{\text{H-H}} = 6$, $J_{\text{P-H}} = 8$ Hz); 6.55 und 6.82 (1H an C-5, dd, $J_{\text{H-H}} =$

2, $J_{P-H} = 18$ Hz); 6.65 und 7.10 (1 H an C-3, Teil des dd, $J_{H-H} = 2$ Hz); 7.15–8.10 (19H, m). — IR: 1670 (CO); 1230 cm^{-1} (PO). — UV (1,4-Dioxan): 373 nm ($\epsilon = 4500$).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{ClO}_3\text{P}$ (539.0) Ber. C 73.50 H 5.24 Gef. C 73.25 H 5.36

Dieselbe Verbindung **9d** wird auch aus 0.55 g (1.02 mmol) **7d** mit 47% Ausb. durch 4 h Bestrahlen nach unten stehender allgemeinen Vorschrift erhalten.

1-Isopropoxy-6c-(p-nitrobenzoyl)-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (9e) durch thermische Umlagerung von **7e**: Die rote Lösung von 0.40 g (0.73 mmol) **7e** in 40 ml absol. Xylol wird 12 h unter N_2 zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Abdampfen i. Vak. wird aus Aceton/Petroläther (60–80°C) kristallisiert: 0.20 g (50%) gelbe analysenreine Kristalle vom Schmp. 179–180°C.

MS (75 eV): $m/e = 549$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.78$ ppm (3H, d, $J_{H-H} = 6$ Hz); 1.04 (3H, d, $J_{H-H} = 6$ Hz); 4.30 (1H, m, $J_{H-H} = 6$, $J_{P-H} = 8$ Hz); 6.48 und 6.78 (1H an C-5, dd, $J_{H-H} = 2$, $J_{P-H} = 18$ Hz); 6.63 und 7.23 (1H an C-3, dd, $J_{H-H} = 2$, $J_{P-H} = 36$ Hz); 7.2–8.2 (19H, m). — IR: 1675 (CO); 1240 cm^{-1} (PO). — UV (1,4-Dioxan): 381 nm ($\epsilon = 3800$).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{NO}_5\text{P}$ (549.6) Ber. C 72.12 H 5.13 Gef. C 72.04 H 5.05

Dieselbe Verbindung **9e** wird auch durch 1 h Bestrahlen nach unten stehender allgemeiner Vorschrift mit 96% Ausb. erhalten.

Allgemeine Vorschrift zur photochemischen Darstellung der Umlagerungsverbindungen 9a–e aus 7a–e: 1 mmol des entsprechenden λ^5 -Phosphorins **7a–e** wird in 800 ml absol. sauerstofffreiem Cyclohexan unter reinem N_2 gelöst und in einem langen bis 300 nm durchlässigen Duranglasrohr fest verschlossen. Man kühlt in einem thermostabilisierten Bad mit fließendem Wasser, sorgt mit einem Magnetrührer für gute Durchmischung und bestrahlt mit einer 1000 Watt-Lampe 1–4 h. Anschließend wird i. Vak. eingedampft, mit Diäthyläther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Aufnahme in wenig Aceton werden die Umlagerungsprodukte **9a–e**, die mit den durch thermische Umlagerung gewonnenen (**9d**, **e**) identisch sind, durch vorsichtiges Zugeben von etwas Petroläther (60 bis 80°C) zur Kristallisation gebracht.

6c-Benzoyl-1-isopropoxy-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (9a): Aus 0.505 g **7a** nach 3 h Bestrahlen, Ausb. 0.23 g (45%), Schmp. 189–190°C.

MS (75 eV): $m/e = 504–505$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.77$ ppm (3H, d, $J_{H-H} = 6$ Hz); 1.04 (3H, d, $J_{H-H} = 6$ Hz); 4.27 (1H, m, $J_{H-H} = 6$, $J_{P-H} = 8$ Hz); 6.53 und 6.84 (1H an C-5, dd, $J_{H-H} = 2$, $J_{P-H} = 19$ Hz); 6.60 und 7.20 (1H an C-3, dd, $J_{H-H} = 2$, $J_{P-H} = 34$ Hz). — IR: 1670 (CO); 1227 cm^{-1} (PO). — UV (1,4-Dioxan): 370 nm ($\epsilon = 4540$).

$\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}$ (504.6) Ber. C 78.55 H 5.79 Gef. C 78.38 H 5.76

1-Isopropoxy-6c-(p-methylbenzoyl)-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (9b): Ausb. 41% analysenreines Produkt, Schmp. 192–193°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.75$ ppm (3H, d, $J_{H-H} = 6$ Hz); 1.02 (3H, d, $J_{H-H} = 6$ Hz); 2.25 (3H, s); 4.27 (1H, m, $J_{H-H} = 6$, $J_{P-H} = 8$ Hz); 6.52 und 6.84 (1H an C-5, dd, $J_{H-H} = 2$, $J_{P-H} = 18$ Hz); 6.60 und 7.16 (1H an C-3, dd, $J_{H-H} = 2$, $J_{P-H} = 36$ Hz); 7.24–8.00 (19H, m). — IR: 1665 (CO); 1230 cm^{-1} (PO). — UV (1,4-Dioxan): 369 nm ($\epsilon = 3500$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$ (518.6) Ber. C 78.84 H 6.03 Gef. C 78.58 H 5.91

1-Isopropoxy-6c-(p-methoxybenzoyl)-1r-oxo-2,4,6-triphenyl-1 λ^5 -phospha-2,4-cyclohexadien (9c): Ausb. 55% nach 2 h Bestrahlen, Schmp. 183°C. — MS (75 eV): $m/e = 534$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.75$ ppm (3H, d, $J_{H-H} = 6$ Hz); 1.02 (3H, d, $J_{H-H} = 6$ Hz); 3.74 (3H, s);

4.24 (1H, m, $J_{H-H} = 6$, $J_{P-H} = 8$ Hz); 6.54 und 6.80 (1H an C-5, dd, $J_{H-H} = 2$, $J_{P-H} = 17$ Hz); 6.65 und 7.2 (2H, d, Teil des A_2B_2 -Systems); 7.15–7.88 (17H, m). – UV (1,4-Dioxan): 366 nm ($\epsilon = 5740$). – IR: 1665 (CO); 1245 cm^{-1} (PO).

$C_{34}H_{31}O_4P$ (534.6) Ber. C 76.39 H 5.85 Gef. C 76.27 H 5.80

Thermische Rückumlagerung von 9a in 7a: 0.13 g (0.26 mmol) **9a** werden in 50 ml absol. sauerstofffreiem Toluol 2 h zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung tief gelb färbt. Eindampfen i. Vak., Trennen an einer kleinen Säule mit Silicagel (Aktivitätsstufe IV) von nicht umgesetztem **9a** in Benzol und Umlösen der i. Vak. eingedampften Lösung aus Aceton mit Petroläther (60–80°C) ergeben 0.050 g Kristalle vom Schmp. 160°C, deren 1H -NMR-Spektrum identisch mit dem von **9a** ist.

1,1-Dibenzoyloxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin: Zu 0.97 g (3.0 mmol) 2,4,6-Tripheyl- λ^3 -phosphorin wird unter Rühren und Einleiten von reinst- N_2 in 100 ml trockenem, sauerstofffreiem Benzol innerhalb 1 h in Portionen eine Mischung von 1.33 g (3.0 mmol) trockenem Quecksilber(II)-benzoat und 0.73 g (6.0 mmol) trockener Benzoesäure gegeben. Nach 20 h filtriert man die Lösung auf eine 20 cm lange und 2 cm dicke Säule mit Kieselgel der Aktivitätsstufe IV (Woelm) und eluiert mit Benzol. Durch Eindampfen i. Vak., Aufnehmen mit wenig Aceton und vorsichtiges Zugeben von Petroläther (60–80°C) erhält man 0.82 g (48%) gelbe, durchsichtige Plättchen vom Schmp. 128–130°C.

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.8$ –8.2 ppm (25H, m); 7.75 und 8.47 (2H, an C-3 und C-5, d, $J_{P-H} = 44$ Hz deutlich erkennbar). – IR: 1740 (CO); 1730 (CO); 1230 und 1240 cm^{-1} (P–O–C). – UV (1,4-Dioxan): 403 nm (8830); in Cyclohexan: 397 nm ($\epsilon = 10100$); 280 (31400).

$C_{37}H_{27}O_4P$ (566.6) Ber. C 78.46 H 4.81 Gef. C 78.59 H 4.78

Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsmessungen

UV-Messungen: Die kinetischen und thermodynamischen Messungen wurden in 1-cm-Quarzküvetten Nr. 110 der Firma Hellma, Mühlheim, Baden, durchgeführt. Als Spektrophotometer wurde ein Beckman-Acta-V-Instrument mit heizbarem Küvettenhalter verwendet. Die Messungen wurden kontinuierlich ausgeführt, die Zeit wurde zweifach kontrolliert. Die Meßlösungen im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-5} M wurden bei Dunkelkammerlicht vor jeder Messung frisch bereitet. Das langwellige Absorptionsmaximum wurde für die Messungen verwendet. Vor jeder Messung wurde das Gerät geeicht. Die gewünschten Temperaturen wurden mittels FK-Thermostat der Firma Haake, Berlin, eingestellt (Toleranz ± 0.02 Grad)*). Der Thermostat ist für den Betrieb mit Paraffinöl und höhere Temperaturen umgebaut worden.

1H -NMR-Messungen: Die kinetischen und CINDP-Messungen wurden am Varian S-60-A-Gerät durchgeführt. Die Temperaturen wurden mit dem Stickstoffthermostaten eingestellt und die Messungen kontinuierlich alle 50 (CINDP-Experiment) oder alle 250 bzw. 125 s bei den kinetischen Experimenten über einen Schreiber aufgenommen.

*) Druckschrift 203/1 FS, FT, FK der Firma Haake, Berlin, S. 11.