

Mechanismus der thermischen Isomerisierung von Thiophosphorsäure-*O*-2-butenylester-*O,O*-dimethylester. Kinetische Untersuchung

Anna Markowska* und Tomasz Nowicki

Institut für Organische Chemie, Technische Universität (Politechnika Łódzka),
Zwirki 36, 90-924 Łódź, Polen

Eingegangen am 23. Februar 1977

Die thermische Isomerisierung von Thiophosphorsäure-*O*-2-butenylester-*O,O*-dimethylester (**1b**) (Schema 3) verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Polarität des Mediums beeinflusst nicht die Aktivierungsparameter und übt lediglich einen minimalen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten aus. Die kinetischen Daten und der festgestellte „spezielle“ Salzeffekt lassen den Schluß zu, daß diese Isomerisierung einem intramolekularen ionischen Mechanismus folgt. Als ionische Zwischenstufe werden Ionenpaare postuliert.

Mechanism of the Thermal Isomerisation of *O*-2-Butenyl *O,O*-Dimethyl Thiophosphate.

Kinetic Study

The thermal isomerisation of *O*-2-butenyl *O,O*-dimethyl thiophosphate (**1b**) (scheme 3) obeys first order rate law. Solvent polarity does not affect the parameters of activation, but influences a little the rate constants. The kinetic data and the observed "special" salt effect lead to the conclusion that the isomerisation proceeds by a dissociative mechanism. Ion pairs as intermediates are proposed.

Thiophosphorsäure-triester, die als Esterrest eine 2-(Alkylthio)ethyl-, 2-(Dialkylamino)ethyl-¹⁻³⁾, Allyl-, 1-Methylallyl- und 2-Butenyl-Gruppe enthalten⁴⁾, isomerisieren verhältnismäßig leicht und quantitativ zu den entsprechenden Thiophosphorsäure-triestern. Für die thermische Isomerisierung von Thiophosphorsäure-*O,O*-diethylester-*O*-[2-(ethylthio)ethylester] und -*O*-[2-(diethylamino)ethylester] wurde ein intramolekularer ionischer Mechanismus mit kinetischen Methoden bewiesen^{2,3)}. Ein intramolekularer cyclischer Mechanismus dagegen wurde im Falle von entsprechenden Allylestern postuliert, da aus der thermischen Isomerisierung von Thiophosphorsäure-*O*-2-butenylester-*O,O*-dimethylester und -*O,O*-dimethylester-*O*-(2-methylallylester) die Produkte mit voller Inversion des substituierten Allylrestes isoliert wurden⁴⁾. Die Inversion der Allylreste kann jedoch nicht als Beweis für einen cyclischen Mechanismus dienen, denn es sind in einer Richtung verlaufende Reaktionen bekannt, in denen das Allyl-Kation als Zwischenprodukt auftritt⁵⁾. So soll auch Phenylphosphonsäure-methylester-(2-methylallylester) thermisch unter heterolytischer Spaltung der *O*-Allyl-Bindung in Phenylphosphonsäure-2-butenylester-methylester übergehen⁶⁾.

¹⁾ G. Schrader, *Angew. Chem.* **62**, 234 (1952).

²⁾ T. R. Fukuto und R. L. Metcalf, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5103 (1954).

³⁾ T. R. Fukuto und E. M. Stafford, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6083 (1957).

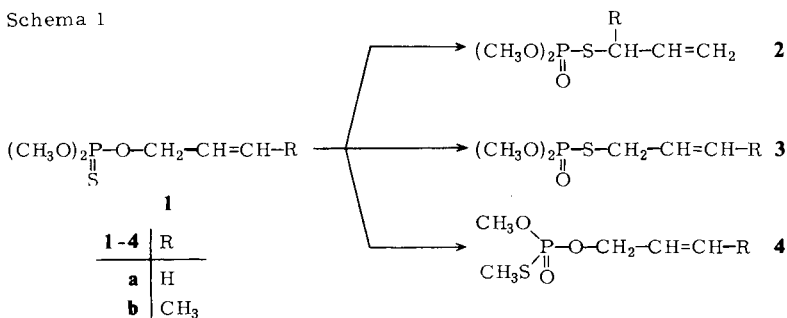
⁴⁾ A. N. Pudovik und I. M. Aladzheva, *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 2617 (1960) [*C. A.* **55**, 17474h (1961)].

⁵⁾ B. Pocker, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4318.

⁶⁾ A. W. Herriot, *J. Org. Chem.* **40**, 801 (1975).

Diese widerspruchsvollen Daten haben uns zur Untersuchung der Kinetik der thermischen Isomerisierung von Thiophosphorsäure-*O*-allylester-*O,O*-dimethylester (**1a**) und Thiophosphorsäure-*O*-2-butenylester-*O,O*-dimethylester (**1b**) angeregt.

Schema 1



Wir haben anhand der ¹H-NMR-Spektren bestätigt, daß als Hauptprodukt der thermischen Isomerisierung von **1a** (ohne Lösungsmittel und in allen untersuchten Lösungsmitteln) Verbindung **2a** ≡ **3a** entsteht. Spuren von **4a** konnten erst nach 60% Umsatz festgestellt werden (Exp. Teil 3.2.). Die thermische Isomerisierung von **1b** führt in Decalin ausschließlich zu **2b**, während in Nitrobenzol und ohne Lösungsmittel daneben in kleinen Mengen **3b** entsteht (6% nach 70% Umsatz). **4b** bildet sich in diesem Fall überhaupt nicht (Exp. Teil 3.3.). Die Kinetik beider Reaktionen wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt und dabei die erste Reaktionsordnung gefunden (lineare Abhängigkeit von lg c von t). Für die thermische Isomerisierung von **1b** wurde sie zusätzlich in Nitrobenzol nach der Methode der Anfangskonzentrationen ermittelt (siehe Tab. 7). Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sowie die Aktivierungsparameter sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und die Arrhenius-Aktivierungsparameter haben wir nach *Margerison*⁷⁾ mit einem Konfidenzkoeffizienten 0,95 berechnet.

Diskussion der Ergebnisse

Die erste Reaktionsordnung für die thermische Isomerisierung von **1a** und **b**, die Unabhängigkeit der Aktivierungsparameterwerte von der Polarität des Mediums, ein geringer Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskonstanten sowie die Ähnlichkeit der von uns bestimmten Aktivierungsparameter mit denen vieler pericyclischer Umlagerungen⁸⁾ scheinen den von *Pudovik*⁴⁾ vorgeschlagenen intramolekularen cyclischen Mechanismus ([3,3]-sigmatrope Umlagerung) zu unterstützen. Die bei **1b** beobachtete Bildung von zwei isomeren Estern, **2b** und **3b**, könnte als Folge zweier paralleler sigmatroper Umlagerungen [3,3] und [1,3] betrachtet werden (Schema 2).

⁷⁾ *Comprehensive Chemical Kinetics*, Ed. C. H. Bamford und D. F. H. Tipper, Vol. 1, The Practice of Kinetics, Chapter 5, D. Margerison, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1969.

⁸⁾ S. I. Rhoads, *Molecular Rearrangements*, Ed. P. de Mayo, Vol. 1, p. 666, Interscience, New York 1963.

Tab. 1. Kinetische Daten der thermischen Isomerisierung von Thiophosphorsäure-*O*-allylester-*O*,*O*-dimethylester (**1a**); $[\mathbf{1a}]_0 = 0.525 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$

Lösungsmittel	Temp. [°C]	$10^5 k$ [s ⁻¹]	ΔH_{130}^\ddagger [kcal · mol ⁻¹]	ΔS_{130}^\ddagger [cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹]
Decalin	125.3	2.4 ± 0.1	29.3 ± 0.9	-6.6 ± 2.3
	130.2	3.8 ± 0.1		
	131.6	4.4 ± 0.1		
	136.8	6.9 ± 0.1		
	149.8	21.9 ± 0.4		
Ohne Lösungsmittel	122.0	3.6 ± 0.1	29.1 ± 0.8	-5.8 ± 2.1
	130.4	8.1 ± 0.1		
	131.0	8.5 ± 0.1		
	137.0	15.0 ± 0.3		
	140.2	19.1 ± 0.4		
	146.0	32.3 ± 0.7		
Nitrobenzol	120.8	3.9 ± 0.1	27.9 ± 0.8	-8.3 ± 2.6
	128.8	8.0 ± 0.2		
	128.8	8.0 ± 0.2		
	131.0	9.9 ± 0.1		
	141.8	24.7 ± 0.4		
	141.8	24.1 ± 0.8		
Propylencarbonat	130.6	12.9 ± 0.6		

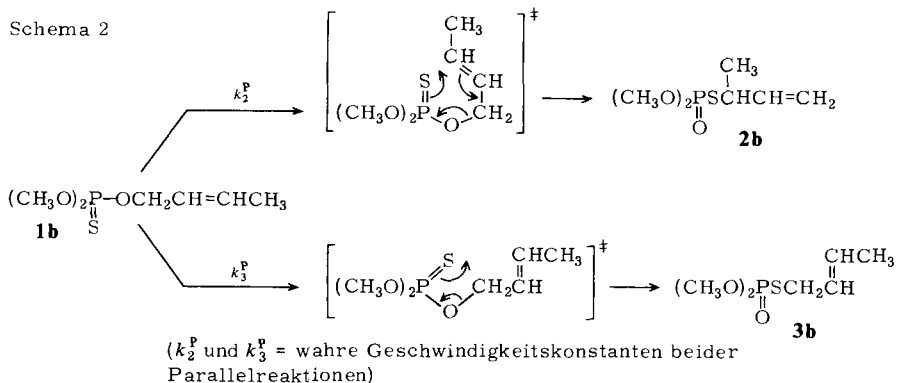
Tab. 2. Kinetische Daten der thermischen Isomerisierung von Thiophosphorsäure-*O*-2-butenylester-*O*,*O*-dimethylester (**1b**); $[\mathbf{1b}]_0 = 0.525 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$

Lösungsmittel	Temp. [°C]	$10^5 k$ [s ⁻¹]	ΔH_{130}^\ddagger [kcal · mol ⁻¹]	ΔS_{130}^\ddagger [cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹]
Decalin	108.7	4.1 ± 0.1	28.9 ± 0.9	-3.5 ± 2.3
	117.0	9.3 ± 0.1		
	130.8	35.3 ± 0.5		
	142.0	95.4 ± 3.6		
Ohne Lösungsmittel	105.0	9.0 ± 0.1	28.6 ± 1.0	-1.9 ± 2.0
	110.1	15.1 ± 0.2		
	118.3	34.6 ± 0.6		
	131.0	112.3 ± 2.2		
Nitrobenzol	109.8	16.0 ± 0.1		
Propylencarbonat	109.8	28.3 ± 0.7		

In diesem Fall sollte die von uns ermittelte Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung k (Tab. 2) der Summe der Geschwindigkeitskonstanten beider Parallelreaktionen gleich sein: $k = k_2^p + k_3^p$.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2^p wurde experimentell ermittelt und k_3^p berechnet (siehe Exp. Teil 3.3.). Das Verhältnis k_2^p/k_3^p ist von der Temperatur unabhängig (Tab. 3). Dies würde bedeuten, daß die Übergangszustände beider Parallelreaktionen dieselbe Energie haben. Aus geometrischen Gründen ist das jedoch kaum wahrscheinlich.

Schema 2


 Tab. 3. Thermische Isomerisierung von **1b**. Geschwindigkeitskonstanten der Parallelreaktionen k_2^P und k_3^P . $[\mathbf{1b}]_0 = 0.525 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$

Lösungsmittel	Temp. [°C]	$10^5 k_2^P$ [s ⁻¹]	$10^5 k_3^P$ [s ⁻¹]	k_2^P/k_3^P
Ohne Lösungsmittel	105.0	8.18	0.78	10.45
	110.1	13.8	1.20	11.34
	118.3	31.5	3.10	10.22
	131.0	103.2	9.10	11.34
Nitrobenzol	109.8	14.6	1.40	10.49

 Tab. 4. Einfluß von Lithiumperchlorat auf Geschwindigkeitskonstanten und Verlauf der thermischen Isomerisierung von Thiophosphorsäure-*O*-allylester-*O*,*O*-dimethylester (**1a**) und -*O*-2-butenylester-*O*,*O*-dimethylester (**1b**) in Nitrobenzol. $[\mathbf{1a}]_0 = [\mathbf{1b}]_0 = 0.525 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$

Ester	Temp. [°C]	$[\text{LiClO}_4]$ [mol · Liter ⁻¹]	$10^5 k$ [s ⁻¹]	2b/3b
1a	131.0	0	9.9 ± 0.1	
		0.100	13.5 ± 0.2	
		0.201	18.0 ± 0.5	
1b	109.8	0	16.0 ± 0.1	10.49
		0.007	21.8 ± 0.5	9.09
		0.024	31.2 ± 0.6	7.30
		0.075	47.4 ± 1.8	2.38
		0.140	61.9 ± 1.3	1.71
		0.201	76.1 ± 2.5	1.64

Bei Annahme einer sigmatropen Umlagerung von **1b** ist auch der verschiedene Verlauf der Isomerisierung im polaren Medium und im nicht polaren Decalin nicht verständlich. Es besteht kein Grund dafür, daß der viergliedrige Übergangszustand im polaren Medium stabilisiert werden sollte (unter Bildung des zweiten Produktes **3b**).

Mit einer sigmatropen Umlagerung kann man weiterhin nicht die größere Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von **1b** im Vergleich zu **1a** (13 mal) erklären.

Unsere kinetischen Daten lassen aber einen intramolekularen ionischen Mechanismus unter Bildung von Ionenpaaren zu.

Um zwischen diesen beiden Mechanismen zu entscheiden, haben wir den Einfluß von Lithiumperchlorat auf den Ablauf und auf die Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Isomerisierung von **1a** und **b** untersucht. In beiden Fällen wird eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet (Tab. 4). Bei **1a** beobachtet man einen normalen und bei **1b** einen „speziellen“ Salzeffekt (Abb. 1), der von *Winstein*⁹⁾ nur für die Solvolysereaktion der Benzolsulfonsäure-ester beschrieben wurde.

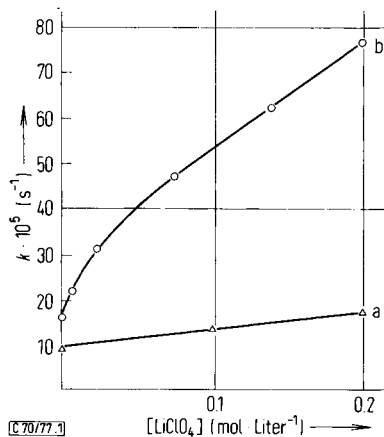
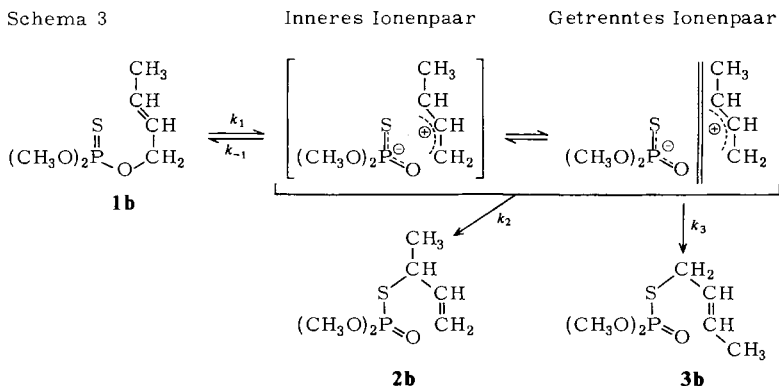


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der thermischen Isomerisierung von **1a** (Temp. 131.0°C, Kurve a) und von **1b** (Temp. 109.8°C, Kurve b) von der Lithiumperchlorat-Konzentration

Der Mechanismus der thermischen Isomerisierung von **1b** läßt sich in Übereinstimmung mit allen unseren Daten am besten nach Schema 3 formulieren.

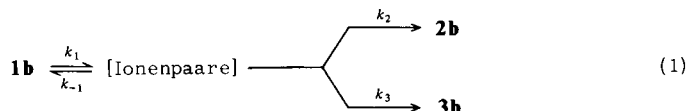


Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die reversible Bildung von Ionenpaaren. **2b** kann sowohl aus dem inneren Ionenpaar als auch aus dem getrennten Ionenpaar

⁹⁾ S. *Winstein* und G. G. *Robinson*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 169 (1958).

im zweiten irreversiblen Schritt entstehen. **3b** kann sich nur aus dem getrennten Ionenpaar bilden, da nur in diesem Fall eine Änderung der Geometrie des Ionenpaares möglich ist. Im unpolaren Decalin bildet sich deshalb nur das Isomere **2b**, während im polaren Medium neben **2b** (Hauptprodukt) auch **3b** entsteht.

Den von uns vorgeschlagenen Mechanismus kann man schematisch wie in (1) beschreiben:



Die Anwendung der *Bodensteinschen* Stationaritätsmethode führt zur Gleichung (2).

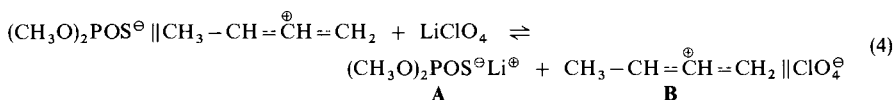
$$-\frac{d[\mathbf{1b}]}{dt} = \left[\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 + k_3} + \frac{k_1 k_3}{k_{-1} + k_2 + k_3} \right] \cdot [\mathbf{1b}] \quad (2)$$

Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k und die von uns für die beiden parallelen Reaktionen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_2^p und k_3^p (Tab. 3) sind unter der Voraussetzung, daß $k_{-1} \ll k_2 + k_3$ ist, mit den obigen Geschwindigkeitskonstanten wie in (3) verbunden:

$$k = k_1; k_2^p = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3}; k_3^p = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}; \frac{k_2^p}{k_3^p} = \frac{k_2}{k_3} \quad (3)$$

Die Unabhängigkeit des Verhältnisses k_2^p/k_3^p von der Temperatur bedeutet, daß $\Delta\Delta G^\ddagger$ für die beiden Konkurrenzwege sehr klein ist; dies ist zu erwarten, da es sich bei diesen beiden Reaktionen um sehr rasche Schritte handeln dürfte (ΔG^\ddagger jeweils sehr klein) (Schema 3).

Der „spezielle“ Salzeffekt im Falle der Isomerisierung von **1b** läßt sich wie folgt erklären: Das zugesetzte Lithiumperchlorat reagiert mit den getrennten Ionenpaaren gemäß Gleichung (4).



Das gebildete ambidente Anion **A** greift das mesomere Kation **B** an zwei elektrophilen Zentren an und bildet **2b** und **3b**. Kleine Lithiumperchlorat-Konzentrationen erhöhen wie bei einer Reihe von Solvolysen die Geschwindigkeit der thermischen Isomerisierung von **1b** sehr stark, bei höheren ist die Geschwindigkeitsänderung der Konzentration des Salzes proportional (siehe Abb. 1). Diese Geschwindigkeitsänderungen sind mit entsprechenden Änderungen des Konzentrationsverhältnisses der isomeren Produkte **2b** und **3b** verbunden. Wir beobachteten bei kleinen Lithiumperchlorat-Konzentrationen eine schnelle Änderung des Konzentrationsverhältnisses zugunsten des Umlagerungsproduktes **3b** (Tab. 4). Dieses Verhältnis bleibt im Bereich größerer LiClO_4 -Konzentrationen praktisch konstant und beträgt ca. 3:2 (ohne Zusatz von LiClO_4 $[\mathbf{2b}]:[\mathbf{3b}] = 11:1$). Der Unterschied zwischen dem „speziellen“ Salzeffekt bei der Solvolyse der Tosylate⁹⁾ und der thermischen Isomerisierung von **1b** liegt darin, daß

das Abfangen der getrennten Ionenpaare durch Lithiumperchlorat im ersten Falle mit der Reaktion dieser Paare mit dem Lösungsmittel und im zweiten Falle mit der Isomerisierung der getrennten Ionenpaare (Angriff vom Schwefelatom des ambidenten Anions **A** auf das mesomere Butenyl-Kation **B**) konkurriert.

Der Mechanismus der thermischen Isomerisierung von **1a** konnte von uns nicht eindeutig entschieden werden, da in diesem Fall ein „spezieller“ Salzeffekt fehlt. Es erscheint jedoch wahrscheinlich, daß **1a** nach demselben Mechanismus wie **1b** isomerisiert. Das Fehlen des „speziellen“ Salzeffektes ist auf die geringere Stabilität des Allyl-Kations im Vergleich zum Butenyl-Kation zurückzuführen⁹⁾. Die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von **1a** und **b** folgt unter Berücksichtigung des gemeinsamen Mechanismus (Schema 3) aus der verschiedenen Stabilität der entsprechenden Kationen.

Für Diskussion der kinetischen Probleme danken wir Herrn Doz. Dr. *W. Reimschüssel*, Institut für Strahlenchemie der Technischen Universität Łódź. Unserem spektroskopischen Laboratorium unter Leitung von Doz. Dr. *S. Musierowicz* verdanken wir die enorme Zahl von ausgezeichneten ¹H-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

1. Ausgangsprodukte

1.1. *Thiophosphorsäure-O-allylester-O,O-dimethylester (1a) und -O-2-butenylester-O,O-dimethylester (1b)* wurden aus (MeO)₂P(S)Cl und den entsprechenden Alkoholaten in Benzol erhalten⁴⁾.

1a: Sdp. 88–89°C/10 Torr, $n_D^{20} = 1.4685$ (Lit.⁴⁾ $n_D^{20} = 1.4683$. – ³¹P-NMR (100proz. H₃PO₄): $\delta = -74.5$. – ¹H-NMR (CCl₄, i-TMS): $\delta = 5.80$ (m, 1H, CH=), 5.30 (m, 2H, =CH₂), 4.50 (dd, 2H, OCH₂), 3.65 (d, 6H, CH₃O).

1b: Sdp. 53°C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.4713$ (Lit.⁴⁾ $n_D^{20} = 1.4706$. – ³¹P-NMR (100proz. H₃PO₄): $\delta = -74.0$. – ¹H-NMR (CCl₄, i-TMS): $\delta = 5.70$ (m, 2H, (CH=CH)), 4.50 (dd, 2H, OCH₂), 3.65 (d, 6H, CH₃O), 1.70 (d, 3H, CH₃C).

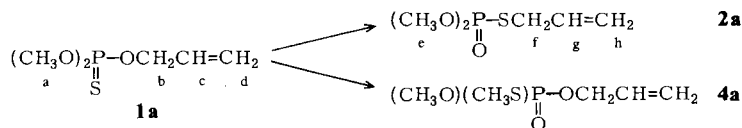
1.2. *Lithiumperchlorat* wurde nach Literaturangaben⁹⁾ hergestellt und gereinigt.

2. *Reinigung der Lösungsmittel*: Bei der Auswahl der Lösungsmittel (Decalin, Nitrobenzol, Propylencarbonat) wurden zunehmende Polarität, hohe Siedepunkte und günstig liegende ¹H-NMR-Signale berücksichtigt. Die Lösungsmittel rein pro Anal. wurden über CaH₂ destilliert.

3. Kinetische Messungen

3.1. Die thermische Isomerisierung von **1a** und **b** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung wurde aufgrund der Konzentrationsabnahme des Ausgangsproduktes zur Zeit *t* bestimmt.

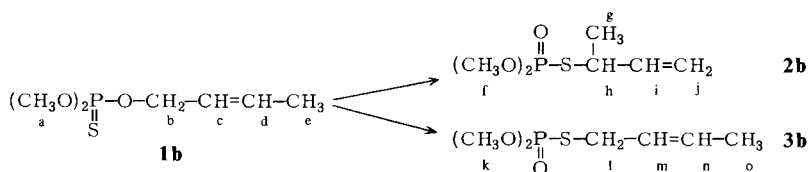
Allgemeine Arbeitsweise: In Ampullen (1 ml) wurden je 0.1 ml **1a** (**1b**) bzw. 0.3–0.4 ml der Lösung von **1a** (**1b**) im entsprechenden Lösungsmittel bestimmter Konzentration eingesetzt (Tabellen 1–3). Die zugeschmolzenen Ampullen wurden thermostatisiert ($\pm 0.2^\circ\text{C}$). Zu bestimmten Zeiten wurden nach Kühlung für jede Probe die NMR-Signale bestimmt (80-MHz-Spektrometer „Tesla 487C“). Zu den Proben ohne Lösungsmittel wurden vor Spektrenaufnahme je 0.3 ml CCl₄ gegeben.

3.2. Thermische Isomerisierung von **1a**:Tab. 5. ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄, i-TMS) einer typischen Probe von **1a** nach 180 min Erwärmen ohne Lösungsmittel bei 131.0°C (60% Umsatz)

δ	Multiplizität der Signale	Zuordnung der Signale	Verbindung
5.80	m	c, g	1a, 2a
5.25	m	d, h	1a, 2a
4.50	dd	b	1a
3.70	d	a	1a
3.65	d	e	2a
3.40	dd	f	2a
2.25 ^{a)}	d	SCH ₃	4a

^{a)} Sehr schwaches Signal, das erst nach 60% Umsatz erscheint.

Die Konzentration von **1a** wurde aufgrund des Verhältnisses der Signalfächen $\frac{a+e+f}{b}$ berechnet. Nur im Falle von Propylencarbonat als Lösungsmittel wurde sie aus $\frac{a+e+f}{a+e}$ ermittelt, da das Signal b durch die Signale des Lösungsmittels überlagert ist. Die Geschwindigkeitskonstante *k* der Isomerisierung von **1a** wurde aus der Gleichung $\lg c = -kt + \lg c_0$ ermittelt. Alle kinetischen Daten sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

3.3. Thermische Isomerisierung von **1b**:Tab. 6. ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄, i-TMS) einer typischen Probe von **1b** nach 120 min Erwärmen ohne Lösungsmittel bei 110.1°C (70% Umsatz)

δ	Multiplizität der Signale	Zuordnung der Signale	Verbindung
5.70	m	c, d, i, m, n	1b, 2b, 3b
5.10	m	j	2b
4.50	dd	b	1b
4.00	m	h, k	2b, 3b
3.75	d	f	2b
3.70	d	a	1b
3.45	dd	l	3b
1.70	d	e, o	1b, 3b
1.50	d	g	2b

Das schwache doppelte Dublett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 3.45$ kann nur von Protonen der Gruppierung PSCH_2 in **3b** stammen. Auf diese Verbindung weist auch die systematische Zunahme des Signalfächenverhältnisses bei $\delta = 1.70$ und 4.50 während der Isomerisierung von **1b** hin, das im Falle von reiner Verbindung **1b** beständig und gleich 1.5 sein sollte.

Die Konzentration von **1b** wurde aufgrund des Verhältnisses der Signalfächen $\frac{e+g+o}{b}$ berechnet. k wurde wie oben erhalten.

Die Konzentration von **2b** wurde aufgrund des Verhältnisses der Signalfächen b/j oder b/g , die Konzentration von **3b** nach $[\mathbf{3b}] = [\mathbf{1b}]_0 - ([\mathbf{1b}] + [\mathbf{2b}])$ berechnet. Zu jedem Zeitpunkt war $([\mathbf{1b}] + [\mathbf{2b}]) < [\mathbf{1b}]_0$.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2^p wurde nach Gleichung (5)⁷⁾

$$[\mathbf{2b}] = \frac{k_2^p [\mathbf{1b}]_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

die Geschwindigkeitskonstante k_3^p auf indirektem Wege nach $k_3^p = k - k_2^p$ berechnet.

Die oben angegebenen Rechenmethoden betreffen die Isomerisierung von **1b** ohne Lösungsmittel und in Nitrobenzol.

In Decalin (20 min Erwärmen auf 142°C , 80% Umsatz) fehlt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Dublett bei $\delta = 3.45$ (PSCH_2) und der Wert von $[\mathbf{1b}]_0 - ([\mathbf{1b}] + [\mathbf{2b}])$ geht gegen 0. Diese Daten zeugen davon, daß sich die Verbindung **3b** in meßbarer Konzentration nicht bildet. In Decalin wurde die Konzentration von **1b** aufgrund des Verhältnisses der Signalfächen $\frac{e+g}{b}$ oder $\frac{a+f}{e+g}$ und die Konzentration von **2b** nach $\frac{b}{j}$ oder $\frac{a+f}{j}$ berechnet. Die gewonnenen kinetischen Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Probe von **1b**, die in der Tab. 6 beschrieben ist (100proz. H_3PO_4 , Heteroentkopplung): $\delta = -74.0$ (**1b**), -29.2 (**2b**), -30.5 (**3b**); $[\mathbf{2b}] : [\mathbf{3b}] = 11 : 1$.

Tab. 7. Ermittlung der Reaktionsordnung „ n “ der thermischen Isomerisierung von **1b** in Nitrobenzol bei 109.8°C

1b [mol · Liter ⁻¹]	$10^5 k$ [s ⁻¹]	„ n “
0.275	16.03 ± 0.35	
0.361	16.17 ± 0.35	
0.525	16.05 ± 0.12	1.06 ± 0.04
0.963	16.27 ± 0.37	

3.4. *Einfluß von LiClO_4 auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von **1a** und **b***: Lithiumperchlorat (in Tab. 4 $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ g) wurde in 10 ml Nitrobenzol warm gelöst und die noch warme Lösung je 1 ml in die Ampullen (Vol. 2 ml) einpipettiert. Die Ampullen wurden gekühlt (die Volumenänderung nach Kühlung konnte vernachlässigt werden) und 0.1 ml **1a** bzw. **b** wurde zugesetzt. Dann wurden die kinetischen Messungen analog zur allg. Arbeitsweise in 3.1. ausgeführt (Resultate in Tab. 4 und in der Abb.). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach 60 min Erwärmen der Ampulle mit **1b** ohne Lösungsmittel auf 109.8°C ($[\text{LiClO}_4] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$, 96% Umsatz) findet man die Signale, die die Bildung von **3b** bestätigen: die Protonen H^i werden als doppeltes Dublett bei $\delta = 3.45$ und die Protonen H^k als zusätzliches Dublett bei 3.95 gut erkennbar. Besonders gut illustrieren die Bildung von **3b** neben **2b** die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Proben ohne und mit Zusatz von LiClO_4 .