

U/279

Nikitin, E.V., Romachin, A.S., Parakin, O.V.,

Romanov, G.V., Kosačev, I.P., Kargin, Ju.M.,

Pudovik, A.N. (korrespondierendes Mitglied der Akad. d. Wiss. der UdSSR)

DIE REAKTIVITÄT VON RADIKALKATIONEN DER TRIALKYLPHOSPHITE

Deutsche Vollübersetzung aus:

Doklady. Akademiya nauk. (Fizičeskaja chimija). Moskva, 266
(1982). Nr 2, S. 402 - 405.

Russ.: **РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ**
Reakcionnaja sposobnost' kation-radikalov trialkilfosfitov

Die Radikalkationen der Trialkylphosphite, die sich durch anodische Oxydation der entsprechenden Phosphorigsäureester bilden, reagieren bei elektrophilen aromatischen Substitutionen zu den entsprechenden Arylphosphonsäureestern [1, 2]. Für eine vergleichende Abschätzung dieser neuen elektrophilen Spezies innerhalb der bekannten Elektrophile sowie zum Verständnis der Einflüsse verschiedener Substituenten im aromatischen Ring auf Geschwindigkeit und Selektivität dieser Reaktion sind quantitative Untersuchungen der Reaktivität dieser elektrochemisch erzeugten Radikalkationen der Phosphite unabdingbar. Hinweise darüber fehlen in der einschlägigen Literatur.

In der vorliegenden Arbeit wurden unter Verwendung der Methode der Konkurrenzreaktionen [3] Werte ermittelt, die die Substratselektivität (Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Alkylbenzol und Benzol, $K_{\text{PhR}}/K_{\text{PhH}}$) und die Positionselektivität (Selektivitätsfaktor S_f , entspricht dem Logarithmus des Verhältnisses der partiellen Substitutionsgeschwindigkeitsfaktoren in para- und meta-Stellung, $\lg(f_p/f_m)$) der Radikal-

kationen von Triethylphosphit und Tri-n-butylphosphit in Reaktion mit einer Reihe von Alkylbenzolen charakterisieren. Außerdem wurden die partiellen Substitutionsgeschwindigkeitsfaktoren bei Substitution in ortho-, meta- und para-Stellung der Alkylbenzole ermittelt.

Die Durchführung der Elektrolyse ist in [1] beschrieben. Die Reaktionsgemische wurden gaschromatographisch analysiert.

T a b e l l e 1

Ergebnisse der Konkurrenzreaktion des Radikalkations $(EtO)_3P^{+}$ mit Alkylbenzolen

PhR	$\frac{k_{PhR}}{k_{PhH}}$	Isomerenverteilung %			partielle Geschwindigkeitsfaktoren			S_f
		ortho	meta	para	f_o	f_m	f_p	
PhMe	1,46	41,5	27,6	30,9	1,82	1,21	2,71	0,35
PhEt	1,44	31,5	33,2	35,3	1,36	1,43	3,05	0,33
PhPr-i	1,09	19,7	40,5	39,8	0,64	1,32	2,60	0,29
PhBu-t	1,06	8,8	51,3	39,9	0,28	1,64	2,54	0,19

T a b e l l e 2

Ergebnisse der Konkurrenzreaktion des Radikalkations $(n-BuO)_3P^{+}$ mit Alkylbenzolen

PhR	$\frac{k_{PhR}}{k_{PhH}}$	Isomerenverteilung %			partielle Geschwindigkeitsfaktoren			S_f
		ortho	meta	para	f_o	f_m	f_p	
PhMe	1,67	38,5	28,6	32,9	1,93	1,43	3,23	0,36
PhEt	1,52	31,3	34,1	34,6	1,43	1,56	3,16	0,31
PhPr-i	1,18	20,2	41,7	38,1	0,72	1,48	2,70	0,26
PhBu-t	1,06	7,6	52,4	40,0	0,24	1,67	2,54	0,18

In den Tab. 1 und 2 sind die Werte für die Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten K_{PhR}/K_{PhH} der Umsetzung der Alkylbenzole mit den Radikalkationen $(EtO)_3P^{+}$ und $(n-BuO)_3P^{+}$, Angaben über die Isomerenverteilung der gebildeten Alkylphenylphosphonate, die Werte der Faktoren der partiellen Geschwindigkeitsfaktoren (f_o , f_m , f_p) und die Selektivitätsfaktoren (S_f) wiedergegeben.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß die partiellen Geschwindigkeitsfaktoren bei Substitution in ortho-Stellung am Phenylring mit zunehmender Größe des Alkylsubstituenten abnehmen. Dieses Ergebnis stimmt mit der bekannten Beobachtung [3] überein, daß sich der induktive Einfluß verschiedener Alkylgruppen nur wenig unterscheidet und daß deren Hauptwirkung auf die Substitutionsgeschwindigkeit in ortho-Position auf ihrem sterischen Anspruch beruht.

Bei den untersuchten Reaktionen der elektrochemischen Phosphorylierung nehmen die Werte f_m beim Übergang von Toluol zu tert-Butylbenzol zu. Die in der Literatur auffindbaren Angaben beweisen auch, daß eine Vergrößerung des Alkylsubstituenten am aromatischen Ring zu einer Steigerung der Substitutionsgeschwindigkeit in meta-Stellung führt [4].

Die relativen Geschwindigkeiten der elektrochemischen Phosphorylierung der Alkylbenzole, bezeichnet durch das Verhältnis K_{PhR}/K_{PhH} , und die partiellen Geschwindigkeitsfaktoren bei Substitution in para-Stellung nehmen beim Übergang von Toluol zu tert-Butylbenzol ab. Dies läßt sich damit erklären, daß mit zunehmender Größe des Alkylsubstituenten die sterische Hinderung gegenüber einem Angriff des Elektrophils am Reaktionszentrum zunimmt. Diese sterischen Hinderungen müssen hauptsächlich im Bildungsstadium des π -Komplexes auftreten. Deshalb ist ihr Einfluß bei Reaktionen mit frühem Übergangszustand, d.h. er liegt auf der Reaktionskoordinate näher am π -Komplex am größten. Andererseits nimmt die Fähigkeit zur Stabilisierung eines elektronenarmen Reaktionszentrums in der Substituentenreihe Me, Et, i-pr, t-Bu ab [4]. Berücksichtigt man jene Tatsache, daß bei den meisten elektrophilen Aromatensubstitutionen beim Übergang von Toluol zu tert. Butylbenzol auch eine Abnahme der Werte K_{PhR}/K_{PhH} und f_p beobachtet wird [4], kann man annehmen, daß ein Hauptgrund für die Abnahme dieser Größen bei der elektrochemischen Phosphorylierung die abnehmende Stabilisierung durch den Alkylsubstituenten ist.

Die Abnahme von f_p für tert-Butylbenzol im Vergleich zum Substituenten in Toluol (Nathan-Baker-Effekt), ausgedrückt durch die Größe $\lg f_p^{t-Bu} / \lg f_p^{Me}$, ist ausreichend konstant [4]. Bei 15 elektrophilen Substitutionen an Toluol und tert-Butylbenzol beträgt diese Größe $0,932 \pm 0,131$. Bei Reaktionen der Radikalka-

tionen von Triethyl- und Tributylphosphit betragen diese Werte 0,94 und 0,80, d.h. sie stimmen mit den oben genannten Werten gut überein.

Die Logarithmen der partiellen Geschwindigkeitsfaktoren in para- und meta-Stellung der Alkylbenzole (Tab. 1 und 2) korrelieren mit den elektrophilen σ^+ -Konstanten von Brown und Okamoto [4]. Nachstehend werden die Regressionsgleichungen $\lg f_{p,m} = \rho(\sigma^+)$ bei der Reaktion der Radikalkationen $(EtO)_3P^{+\cdot}$ (1) und $(n-BuO)_3P^{+\cdot}$ (2) mit den Alkylbenzolen angegeben (r Korrelationskoeffizient, n Anzahl der Serienglieder):

$$(1) \quad \lg f_{p,m} = (1,46 \pm 0,20)\sigma^+, \\ r = 0,986, \quad n = 10;$$

$$(2) \quad \lg f_{p,m} = (1,50 \pm 0,21)\sigma^+, \\ r = 0,986, \quad n = 10.$$

Die relativ niedrigen Werte der Winkelkoeffizienten dieser Abhängigkeiten geben die geringe Empfindlichkeit der elektrochemischen Phosphorylierung gegenüber den Einfluß der Alkylsubstituenten des Phenylringes wieder, d.h. sie geben die geringe Selektivität der Radikalkationen der Trialkylphosphite an.

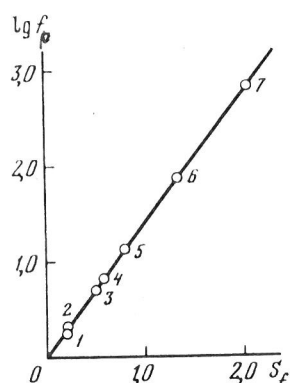
Die Existenz dieser linearen Abhängigkeit ist die notwendige und hinreichende Bedingung für die Erfüllung der Selektivitätsbeziehung von Stock und Brown [4]

$$(3) \quad \lg f_p = \frac{\sigma_p^+}{\sigma_p^+ - \sigma_m^+} \lg \frac{f_p}{f_m} \equiv mS_f.$$

Die meisten experimentellen Ergebnisse, die durch diese Beziehung erfaßt werden, wurden bei elektrophilen Substitutionen an Toluol erzielt. In Abb. 1 ist die Beziehung zwischen den Logarithmen der partiellen Geschwindigkeitsfaktoren para-Stellung des Toluols und den Selektivitätsfaktoren graphisch dargestellt. Diese Graphik wurde von Stock und Brown [4] für verschiedene elektrophile Substitutionen mit Toluol aufgestellt, wobei die Punkte in der Abbildung den Umsetzungen der Radikalkationen $(EtO)_3P^{+\cdot}$ und $(n-BuO)_3P^{+\cdot}$ mit Toluol entsprechen. Der Durchschnittswert des Verhältnisses $\lg f_p / S_f$ beträgt bei 47 elektrophilen Substitutionen $1,316 \pm 0,102$ [4]. Bei den Radikalkationen des Triethyl- und Tributylphosphits betragen die entsprechende Werte 1,24 und 1,41. Sie entsprechen somit sehr gut den oben genannten Werten.

A b b. 1. Beziehung zwischen Reaktion und Selektivität bei elektrophilen Substitutionen an Toluol.

1) Phosphorylierung $(EtO)_3P^{+}$, 2) Phosphorylierung $(n-BuO)_3P^{+}$, 3) Isopropylierung, 4) Ethylierung, 5) Methylierung, 6) Nitrierung, 7) Acylierung.



Aus Abb. 1 geht hervor, daß die untersuchten elektrochemischen Phosphorylierungen von Toluol sich durch sehr niedrige Werte für S_f und f_p auszeichnen. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Radikalkationen der Trialkylphosphite die reaktivsten Elektrophile sind, die mit den in [4] beschriebenen Methoden untersucht wurden.

T a b e l l e 3
Verhältnis lgf_p / lgf_m bei Acylierung, Merkurierung, Bromierung und elektrochemischer phosphorylierung

PhR	Bromierung ⁺	Acylierung ⁺	Merkurierung ⁺	$(EtO)_3P^{+}$	$(n-BuO)_3P^{+}$
PhMe	4,06	4,22	4,12	5,25	3,32
PhEt	2,71	2,83		3,09	2,60
PhPr- <i>i</i>	2,60	2,71		3,41	2,55
PhBu- <i>t</i>	2,46	2,53	2,44	1,90	1,83

⁺ Aus [4]

Nach [4] ist das Verhältnis der Logarithmen der partiellen Geschwindigkeitsfaktoren bei Substitution in para- und meta-Stellung das Maß für die Befolgung der Selektivitätsbeziehung:

$$(4) \quad \lg f_{\text{P}} / \lg f_{\text{M}} = \sigma_{\text{P}}^+ / \sigma_{\text{M}}^+$$

Die Werte dieser Größen einiger elektrophiler Substitutionen von Aromaten [4] und Werte, die von uns ermittelt wurden, sind in Tab. 3 angegeben. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, daß die Ergebnisse der konkurrierenden elektrochemischen Phosphorylierung der Alkylbenzole innerhalb der experimentellen Fehlergröße der Selektivitätsbeziehung von Stock und Brown entsprechen.

Der Grund für die hohe Reaktionsfähigkeit der elektrochemisch erzeugten Elektrophile ist offensichtlich die geringe Stabilisierungsmöglichkeit der positiven Ladung. Die Übereinstimmung der erzielten Ergebnisse mit der Selektivitätsbeziehung von Stock und Brown macht deutlich, daß der verfälschende Einfluß von Elektrode und von Oberflächeneffekten gering ist.

V.I. Ul'janov-Lenin-Universität
Kazan

A.E. Arbuzov-Institut für
organische und physikalische Chemie
der Kazaner Filiale der
Akademie der Wissenschaften der UdSSR

Redaktionseingang
26.4.1982

L i t e r a t u r

1. *Kargin Ю.М., Никитин Е.В. и др.* - ДАН, 1978, т. 242, с. 1108. 2. *Ohmori H., Nakai S., Masui M.* - J. Chem. Soc., Perkin I, 1979, p. 2023. 3. *Ингольд Д.* Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 260. 4. *Stock L.M., Brown H.C.* In: Advances in physical organic chemistry. N.Y.: Acad. Press, 1963, vol. 1, p. 35.

1. Kargin, Ju.M., Nikitin, E.V., Parikin, O.V., Romanov, G.V., Pudovik, A.N.: Elektrochimičeskij variant reakcii Arbuzova.
In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 242 (1978), Nr 5, S. 1108 - 1110.
Engl.: Electrochemical variant of the Arbuzov reaction.
In: doklady physical chemistry. New York, 242 (1978), S. 868 bis 870.

2. Ohmori, Hidenobu, Nakai, Shiro, Masui, Masaichiro: Anodic oxidation of organophosphorus compounds. part 2. Formation of dialkyl arylphosphonates via arylation of trialkyl phosphites.
In: Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions I. London, 1979, Nr 8, S. 2023 - 2026.
 3. Ingol'd, D. - In: Teoretičeskie osnovy organičeskoj chimii. Moskva: Verlag "Mir", 1973, S. 260ff.
[russ. - nicht zu ermitteln]
 4. Stock, Leon M., Brown, Herbert C.: A quantitative treatment of directive effects in aromatic substitution.
In: Advances in physical organic chemistry. London: Academic Press, 1 (1963), S. 35 - 154.
-

Stuttgart, den 15. Februar 1985

übersetzt von:

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer