

# SUBSTITUENTENEINFLUSS DER PHOSPHINO- UND DER PHOSPHINYLGRUPPE AUF DIE REAKTIVITÄT AROMATISCHER VERBINDUNGEN<sup>1</sup>—II

## STÖRUNGSTHEORETISCHE DISKUSSION DES SUBSTITUENTENEINFLUSSES

B. KLABUHN\*

Organ.-Chem.-Institut, Lehrgebiet 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 discuss the reactivities of some aromatic compounds substituted by the phosphino ( $\text{Y}_2\text{P}$ ) or the phosphinyl group ( $\text{Y}_2\text{P}=\text{O}$ ) the MO's of the unsubstituted compounds were calculated by an SCF- $\pi$ -MO-method. This was done for the ground state as well as for some transition-state like structure. Perturbation theory was used to analyze the effect of the substituents in question on both states. There are the following results. (1) The phosphino and the phosphinyl group stabilize electron rich transition states relative to neutral ground states by interactions of the non-bonding unoccupied d-orbitals on phosphorus with the occupied orbitals of the rest, the phosphinyl group being more effective by an extra stabilizing charge interaction. (2) The phosphinyl group destabilizes electron deficient transition states relative to neutral ground states by charge interactions, while the phosphino group slightly stabilizes those states by weak interactions of the hybrid orbital on phosphorus with unoccupied orbitals of the rest.

### 1. ALLGEMEINES ZUR DISKUSSION VON REAKTIVITÄTEN IM RAHMEN DER MO-THEORIE

Um Reaktivitäten von ungesättigten organischen Verbindungen mit Hilfe der MO-Theorie abzuschätzen, kann man so vorgehen, dass man den Energieunterschied  $\Delta E_0$  zwischen einem System, das ein vernünftiges Modell für den Übergangszustand (ÜZ) der betrachteten Reaktion darstellt, und den Reaktanden berechnet. Für Kohlenwasserstoffe (KWS), vor allem für alternierende KWS,<sup>2</sup> liefert dann schon die Hückel-MO-Methode (HMO) brauchbare Ergebnisse. Für Heteroatome enthaltende Verbindungen, die man in der Praxis oft als substituierte KWS betrachten kann, ist es günstiger, die benötigte Energiedifferenz  $\Delta E_s$  relativ zur unsubstituierten Verbindung durch störungstheoretische Betrachtungen zu ermitteln.

Die Energieniveaus und Eigenfunktionen der ungestörten Systeme erhält man aus HMO oder bei Verbindungen mit ungleichmässiger Ladungsverteilung besser aus SCF- $\pi$ -MO-Berechnungen. Aus dem Schema in Abb. 1 ergibt sich Gleichung (1).

$$\Delta E_s - \Delta E_0 = \Delta E_R - \Delta E_A. \quad (1)$$

Bei Vernachlässigung von Entropie und Lösungsmittelleffekten erhält man aus der "Transition State Theory" für das in der Praxis meist interessierende Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von

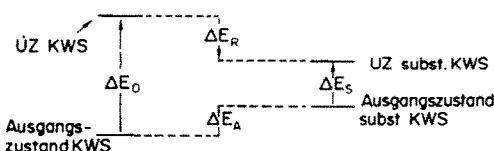


Abb. 1. Schema zur Berechnung der Energiedifferenzen zwischen Übergangszustand und Reaktanden bei substituierten KWS aus den Werten der unsubstituierten KWS ( $\Delta E_R < 0, \Delta E_A > 0$ ).

unsubstituierter zu substituierter Verbindung ( $k_0/k_s$ ) den folgenden Ausdruck:<sup>3</sup>

$$\ln(k_0/k_s) = \frac{\Delta E_s - \Delta E_0}{RT} = \frac{\Delta E_R - \Delta E_A}{RT}. \quad (2)$$

Die Werte für  $\Delta E_R$  und  $\Delta E_A$  können durch Störungsrechnung ermittelt werden. Der Substituenteneinfluss ergibt sich also nach Gleichung (2) aus der unterschiedlichen Beeinflussung der Reaktanden bzw. des ÜZ durch den Substituenten. ( $(k_0/k_s) \neq 1$ , wenn  $\Delta E_R \neq \Delta E_A$ ).

Die Störungsenergie bei Wechselwirkung zweier  $\pi$ -Elektronensysteme R und S durch Knüpfung einer Bindung zwischen den Atomen r von R und s von S ist im Rahmen der HMO-Theorie durch Gleichung (3) gegeben.<sup>4</sup>

$$\Delta E = \sum_m \sum_n \frac{q_m q_n}{D_{mn}} + 2 \sum_j^{\text{bes}} \sum_k^{\text{unbes}} \frac{(c_{jr} c_{sk} \beta_{rs})^2}{\epsilon_j - \epsilon_k} + 2 \sum_k^{\text{bes}} \sum_j^{\text{unbes}} \frac{(c_{rj} c_{sk} \beta_{rs})^2}{\epsilon_k - \epsilon_j}. \quad (3)$$

Dabei bezeichnen die Indizes j und m Größen des Systems R, die Indizes k und n Größen des Systems S und laufen in der ersten Doppelsumme über alle Atome, in den folgenden Summen über die besetzten (bes) bzw. die unbesetzten (unbes) Molekülorbitale. ( $c$  = MO-Koeffizient,  $\epsilon$  = MO-Eigenwert,  $\beta$  = Resonanzparameter,  $D$  = Abstand zwischen zwei Atomen,  $q_m = \pi$ -Elektronennettoladung =  $2 \sum_i^{\text{bes}} c_{mj}^2 - A_m$ , wobei  $A_m$  die Zahl der Elektronen ist, die das Atom m zum  $\pi$ -System beisteuert). Die erste Doppelsumme ist eine grobe Abschätzung der durch Ladungswechselwirkung zwischen den Systemen auftretenden Störung, die folgenden Doppelsummen beschreiben die Orbitalwechselwirkung.

## 2. QUALITATIVE DISKUSSION DER SUBSTITUENTENEFFEKTE DER PHOSPHINO- UND DER PHOSPHINYLGRUPPE

(a) *Phosphinogruppe*. Zur  $\pi$ -MO-Beschreibung der Phosphinogruppe  $\text{Y}_2\text{P}$  unter Vernachlässigung der Reste Y muss man mindestens zwei Orbitale verwenden, nämlich ein unbesetztes d-Orbital und das doppelt besetzte nichtbindende  $3\text{sp}$ -Hybridorbital. Da nur die Wechselwirkung des besetzten Orbitals am Phosphor mit unbesetzten Orbitalen eines KWS-Restes, bzw. die Wechselwirkung des leeren d-Orbitals mit besetzten Orbitalen des Restes eine Veränderung der Gesamtenergie liefert, (siehe Gleichung (3)) sieht man aus Abb. 2, dass bei Systemen mit Ladungsüberschuss (im Extremfall C) das d-Orbital den entscheidenden Faktor bei der Diskussion des Substituenteneinflusses darstellt, bei Systemen mit Elektronendefizit (im Extremfall C\*) aber das Hybridorbital. Bei neutralen Verbindungen wird aufgrund des grossen energetischen Abstands der wechselwirkenden Orbitale der Einfluss prinzipiell geringer sein.

Nun ist experimentell eine Wechselwirkung der Phosphinogruppe mit elektronenreichen Systemen in vielen Fällen beobachtet worden, z.B. beim Deuteriumtausch an substituierten Toluolen, ( $\text{ÜZ}$  entspricht substituiertem Benzylanion  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2^-$ ) der bei  $\text{X} = \text{p-Y}_2\text{P}$  schneller als bei  $\text{X} = \text{m-Y}_2\text{P}$  verläuft.

Komplizierter ist das Problem der Wechselwirkung elektronenärmer Systeme mit dem Hybridorbital, und zwar sowohl aus experimenteller als auch aus theoretischer Sicht. Zum experimentellen Nachweis einer solchen Wechselwirkung muss eine Reaktion mit einer Phosphor(III)-Verbindung kinetisch verfolgt werden, deren  $\text{ÜZ}$  kationischen Charakter hat und in dem das Hybridorbital am Phosphor erhalten geblieben ist. Dies ist uns kürzlich gelungen.<sup>1</sup> Theoretisch muss die Frage beantwortet werden, ob das nichtbindende Orbital überhaupt  $\pi$ -Charakter hat, das heisst, ob der p-Anteil des Hybrids so gross ist, dass beobachtbare Wechselwirkungseffekte auftreten. In der Literatur<sup>5</sup> wurde der p-Anteil des Hybrids zu ungefähr 50% abgeschätzt. Unter Übernahme dieser Angabe und mit Hilfe kinetischer Untersuchungen und MO-Berechnungen wird abzuschätzen versucht, welchen Effekt die Wechselwirkung eines solchen Hybridorbitals mit unbesetzten KWS-Orbitalen auf die Reaktivität ungesättigter Phosphor(III)-Verbindungen hat.

(b) *Phosphinylgruppe*. Bei der  $\pi$ -MO-Diskussion der Phosphinylgruppe  $\text{Y}_2\text{P} = 0$  sind die bindende ( $d\pi - p\pi$ ) und die antibindende ( $d\pi - p\pi^*$ ) Linearkombination eines Sauerstoff-p<sub>n</sub>-Orbitals mit einem  $d\pi$ -Orbital am Phosphor und ein weiteres aber unbesetztes  $d\pi$ -Orbital (nd) am Phosphor zu berücksichtigen.

Gleichung (3) zeigt, dass neutrale KWS durch die Phosphinylgruppe nur wenig beeinflusst werden aus den bei der Phosphinogruppe erwähnten Gründen. Bei elektronenarmen Systemen sollte die Ladungswechselwirkung auf Grund der hohen positiven Ladung am Phosphor eine starke Destabilisierung bewirken, die Wechselwirkung der Phosphinylgruppe mit elektronenreichen Systemen dagegen sollte zu einer Stabilisierung durch die Orbital- und durch die Ladungswechselwirkung führen.

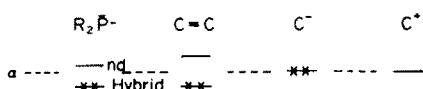


Abb. 2. MO-Schema zur Diskussion des Substituenteneinflusses der Phosphinogruppe.

Offen ist wegen der in Abb. 3 nur grob geschätzten MO-Energien und Koeffizienten, ob das nichtbindende d-Orbital oder das ( $d\pi - p_n^*$ )-Orbital stärker mit den besetzten Orbitalen elektronenreicher Systeme in Wechselwirkung tritt, das heisst, ob die ( $\text{P} = \text{O}$ )-Bindung durch eine solche Wechselwirkung beeinflusst wird oder diese sich vor allem auf den Phosphor beschränkt. Zur Beantwortung der in (a) und (b) aufgeworfenen Fragen wurde eine störungstheoretische Diskussion der schon beschriebenen Reaktivitäten<sup>1</sup> vorgenommen.

## 3. THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

(a) *SCF- $\pi$ -MO-Berechnungen* der Grundsysteme. Zur Berechnung der für die Störungsrechnung benötigten  $\pi$ -Systeme wurde das SCF- $\pi$ -MO-Verfahren nach POPLE<sup>6</sup> herangezogen. Die verwendeten Einzentrenparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Zweielektronenzweizentrenintegrale wurden nach dem "point-charge"-Modell<sup>10</sup> bestimmt. Die Resonanzintegrale wurden aus  $\beta_{ij} = K_{ij} \cdot S_{ij}$  ermittelt, wobei die Überlappungssumme  $S_{ij}$  aus Slaterorbitalen mit effektiven Kernladungszahlen  $Z_{eff}$  nach Burns<sup>11</sup> berechnet wurden.  $K_{ij}$  ist ein empirisch an Dipolmomenten justierter Parameter, der nur von den an der Bindung beteiligten Atomen i und j abhängt.<sup>12</sup>

Die berechneten  $\pi$ -Systeme der Verbindungen des Typs 1, 2 und 3 und die als Modelle für die Übergangszustände verwendeten  $\pi$ -Systeme zeigt die Abb. 4. Die Auswahl der Modelle für den  $\text{ÜZ}$  soll im folgenden begründet werden.

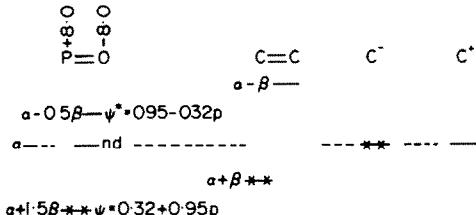


Abb. 3. MO-Schema zur Diskussion des Substituenteneinflusses der Phosphinylgruppe (Die MO-Energien und Koeffizienten für  $\text{P} = \text{O}$  ergeben sich aus einer HMO-Berechnung mit  $\alpha_p = \alpha$ ,  $\alpha_0 = \alpha + 0.5\beta$  und  $\beta_{p0} = 1.5\beta$ ).

Tabelle 1. Einzentrenparameter der SCF- $\pi$ -MO-Berechnung. Die Valenzzustandsionspotentiale  $I_p$  und die Zweielektroneneinzentrenintegrale (i/ii) wurden der Literatur entnommen.<sup>7,8</sup> Durch Berücksichtigung von  $\sigma$ -Polarisation<sup>9</sup> ergaben sich daraus die hier aufgeführten Tabellenwerte. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]:  $r(\text{C-C}) = 1.4$ ,  $r(\text{C=C}) = 1.2$ ,  $r(\text{C-CO}) = 1.46$ ,  $r(\text{C-F}) = 1.3$ ,  $r(\text{C-N}) = 1.47$ ,  $r(\text{N-O}) = 1.2$ ,  $r(\text{C-P}) = 1.8$ ,  $r(\text{P=O}) = 1.48$ . Alle Bindungswinkel ausser CPO (110°) 120°, planare Anordnung der Atome

Atome	$I_p$ [eV]	(iiii) [eV]	$Z_{eff}$
C (aromat.)	10.62	10.39	1.40
C (Carbonyl)	12.61	11.33	1.53
C (C-N)	11.04	10.61	1.43
C (C-F)	10.88	10.54	1.43
O (Carbonyl)	14.49	13.59	1.90
O (Nitro)	15.01	13.80	1.93
O (P=O)	14.51	13.57	1.90
N (Nitro)	29.72	15.72	1.85
F	37.18	19.09	2.45
P (P=O)	2.22	4.30	0.99
P (nd)	-2.10	1.76	0.67
P (Hybrid)	24.05	11.96	1.30

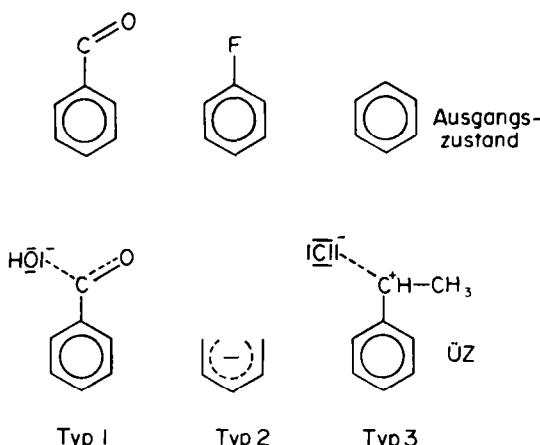


Abb. 4. Für die störungstheoretische Diskussion des Substituenteneinflusses berechnete  $\pi$ -Systeme.

(a) Esterverseifung: Aus kinetischen Untersuchungen folgt, dass man bei der alkalischen Esterverseifung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Anlagerung von  $\text{OH}^-$  an das Carbonyl-C-Atom annehmen kann.<sup>15</sup> Im ÜZ sollte also das angreifende Anion bereits mit dem  $\pi$ -System des Esters in Wechselwirkung getreten sein, ohne eine vollwertige kovalente Bindung zum C-Atom ausgebildet zu haben. Da sowohl das angreifende  $\text{OH}^-$  als auch die Carbonylfunktion sehr polar sind, kann man annehmen, dass im ÜZ kovalente Wechselwirkungen zwischen  $\text{OH}^-$  und C-Atom gegenüber Coulombwechselwirkungen vernachlässigt werden können ( $\beta_{\text{CO}} \approx 0$ ). Die Einbeziehung der OR-Gruppe in die SCF- $\pi$ -Berechnung war leider nicht möglich, da diese bisher noch nicht mit demselben Verfahren<sup>12</sup> parametrisiert werden konnte wie die anderen hier verwendeten Substituenten und durch Benutzung von Literaturparametern die Geschlossenheit unserer Modellberechnungen in Frage gestellt worden wäre.

(b) Nukleophile aromatische Substitution: Als ge-

schwindigkeitsbestimmender Schritt gilt hier die Bildung eines anionischen Zwischenprodukts,<sup>15</sup> so dass man das Pentadienylanion als  $\pi$ -Modell des ÜZ bei der nukleophilen aromatischen Substitution verwenden kann.

(c) Methanolysen: Die Methanolysen der Verbindungen des Typs 3 ist kinetisch 1. Ordnung. Die Ablösung des Chloridanions und die Ausbildung des Benzylkations ist also der entscheidende Schritt der Reaktionsfolge. Im ÜZ sollte die C-Cl-Bindung bereits soweit gelöst sein, dass ein Modell vernünftig erscheint, bei dem das Chloridanion nur noch aufgrund seiner negativen Ladung auf das Benzylkation wirkt ( $\beta_{\text{CCl}} \approx 0$ ).

(d) SCF- $\pi$ -MO-Berechnungen der Phosphinylgruppe und die vollständige SCF- $\pi$ -MO-Berechnung von Phosphinylverbindungen. Bei der SCF- $\pi$ -MO-Berechnung der Gruppierung  $\text{Y}_2\text{P} = 0$  bzw. der Verbindungen des Typs  $\text{Y}_2\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-X}$  unter Vernachlässigung der Reste Y zeigen die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale am Phosphor das gleiche Symmetrieverhalten in bezug auf die Molekülebene (x, y-Ebene). Dadurch treten Probleme bezüglich der Invarianz der Gesamt- $\pi$ -Energie bei Koordinatentransformationen auf, die Pople<sup>16</sup> bei Einführung der CNDO-Näherung für Allvalenzelektronenberechnungen diskutiert hat. Die dadurch notwendige Modifizierung der Berechnungsmethode haben wir in einer früheren Arbeit<sup>17</sup> beschrieben. Parameter, die zusätzlich zu den in Abschnitt 3a beschriebenen erforderlich sind, kann man den Tabellen 1 und 2 entnehmen.

Tabelle 2. Resonanzparameter der SCF- $\pi$ -MO-Berechnung

Bindung	$-K_{ij}$ [eV]	Literatur
C-C	5.2	12
C-O	4.4	12
C-N	5.5	13
N-O	6.5	13
C-F	6.0	13
P-O	5.0	14
C-P	2.5	14

Tabelle 3. Ergebnisse der Störungsrechnung. Die Buchstaben R bzw. A beziehen sich auf Größen des Übergangs- bzw. des Ausgangszustands. Alle Energiewerte in  $[10^{-3} \text{ eV}]$

Typ.	$E_{1i}$	$E_{2i}$	$\Sigma_{1i}$	$\Sigma^R - \Sigma^A$	$E_{3i}$	$E_{4i}$	$E_{5i}$	$E_{6i}$	$\Sigma_{2i}$	$\Sigma^R - \Sigma^A$
1 R	-92	-18	-110	-10	-16	-106	-2	-56	-180	-110
	A	-74	-26		-10	-84	-2	+26	-70	
2 R	-268	-8	-276	-178	-40	-392	-2	-352	-786	-683
	A	-76	-22		-12	-92	-2	+3	-103	
3 R	-38	-62	-100	-2	-2	-46	-26	+172	+96	+206
	A	-76	-22		-12	-92	-2	0	-106	

$E_{1i}$  = Summe der Wechselwirkungen des nichtbesetzten d-Orbitals (Phosphinogruppe) mit besetzten Orbitalen des Restes.

$E_{2i}$  = Summe der Wechselwirkungen des besetzten Hybridorbital (Phosphinogruppe) mit unbesetzten Orbitalen des Restes.

$\Sigma_{1i} = E_{1i} + E_{2i}$ .

$E_{3i}$  = Summe der Wechselwirkungen ( $d_{xz} - p_{xz}$ )\*-Orbital (Phosphinylgruppe) mit besetzten Orbitalen des Restes.

$E_{4i}$  = Summe der Wechselwirkungen nd-Orbital (Phosphinylgruppe) mit besetzten Orbitalen des Restes.

$E_{5i}$  = Summe der Wechselwirkungen ( $d_{\pi} - p_{\pi}$ )-Orbital (Phosphinylgruppe) mit unbesetzten Orbitalen des Restes.

$E_{6i}$  = Ladungswechselwirkungsterm der Phosphinylgruppe mit dem Rest.

$\Sigma_{2i} = E_{3i} + E_{4i} + E_{5i} + E_{6i}$ .

#### 4. ERGEBNISSE DER SCF- $\pi$ -MO-BERECHNUNGEN

Die Ergebnisse der Störungsrechnung mit Hilfe von Gleichung 3 sind in Tabelle 3, die aus den vollständigen SCF-MO-Berechnungen erhaltenen Gesamt- $\pi$ -Energien in Tabelle 4 zusammengefasst.

#### 5. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

*Diskussion der Störungsrechnung für den Substituenteneinfluss der Phosphino- und der Phosphinylgruppe (siehe Tabelle 3).* Im Ausgangszustand der drei betrachteten Reaktionstypen überwiegt die Wechselwirkung des unbesetzten nichtbindenden d-Orbitals der Phosphino- bzw. der Phosphinylgruppe mit den besetzten Orbitalen

des Restes. ( $|E_{11}^{\kappa}|$  gross gegenüber  $|E_{12}^{\kappa}|$  bzw.  $|E_{41}^{\kappa}|$  gross gegenüber  $|E_{31}^{\kappa}|$ ,  $|E_{51}^{\kappa}|$ ,  $|E_{61}^{\kappa}|$ ).

Bei den Reaktionen, bei denen im ÜZ die Ladungsdichte durch Angriff eines Anions erhöht wird (Typ 1 und 2), kommt es zu einer Verstärkung der Wechselwirkung des unbesetzten nichtbindenden d-Orbitals mit den besetzten Orbitalen des Restes, so dass der ÜZ durch die Orbitalwechselwirkung stärker stabilisiert wird als der Ausgangszustand. ( $|E_{11}^{\kappa}| > |E_{12}^{\kappa}|$ ,  $|E_{12}^{\kappa}| > |E_{11}^{\kappa}|$ , entsprechendes gilt für die Werte  $|E_{41}^{\kappa}|$ ). Bei der Phosphinylgruppe wird dieser Effekt durch zusätzlich stabilisierende Ladungswechselwirkung ( $|E_{61}^{\kappa}|$  und  $|E_{62}^{\kappa}|$ ) noch vergrössert. Dieser Befund erklärt die beobachtete Beschleunigung dieser Reaktionen durch die Phosphino-

Tabelle 4. Zusammenstellung der mit der SCF- $\pi$ -MO-Methode berechneten Gesamtenergien. (Phenyl = *p*-substituierter Phenylkern, Pentadienyl = 3-substituiertes Pentadienyliwanion, AZ = Ausgangszustand, ÜZ = Übergangszustand)

Struktur	Zustand	Reaktionstyp	$-E_{\pi}$ [eV]
O=C-Phenyl	AZ	1	100.56
O=C-Phenyl	ÜZ	1	100.70
F-Phenyl	AZ	2	127.96
Pentadienyl	ÜZ	2	60.38
H-Phenyl	AZ	3	72.44
${}^{\oplus}\text{CH}_2$ -Phenyl	ÜZ	3	77.44
P=O			
O=C-Phenyl-P=O	AZ	1	124.03
O=C-Phenyl-P=O	ÜZ	1	124.27
O=C-Phenyl-NO <sub>2</sub>	AZ	1	174.88
O=C-Phenyl-NO <sub>2</sub>	ÜZ	1	175.16
F-Phenyl-P=	AZ	2	151.46
Pentadienyl-P=O	ÜZ	2	84.45
F-Phenyl-NO <sub>2</sub>	AZ	2	202.21
Pentadienyl-NO <sub>2</sub>	ÜZ	2	136.35
H-Phenyl-P=O	AZ	3	95.94
${}^{\oplus}\text{CH}_2$ -Phenyl-P=O	ÜZ	3	100.73
H-Phenyl-NO <sub>2</sub>	AZ	3	146.80 <sup>18</sup>
$\text{CH}_2^{\oplus}$ -Phenyl-NO <sub>2</sub>	ÜZ	3	151.30

Tabelle 5. Relative Energiedifferenzen zwischen ÜZ und Ausgangszustand aus den SCF- $\pi$ -Berechnungen ( $\Delta E_R - \Delta E_A$ ) (s. Tabelle 4) und aus den störungstheoretischen Berechnungen ( $\Delta E_R - \Delta E_A$ )\* (s. Tabelle 3). Vergleich der daraus bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten ( $k_s/k_{11}$ ) und ( $k_s/K_{11}$ ) und ( $k_s/k_{tt}$ )\* [ $(k_s/k_p)$  bei Typ 2] mit experimentellen Werten.<sup>1</sup> (Energiewerte in [eV])

Reaktionstyp		Substituent			
		H	Y <sub>2</sub> P	Y <sub>2</sub> P=O	NO <sub>2</sub>
1	$(\Delta E_R - \Delta E_A)$	0		-0.10	-0.14
	$(\Delta E_R - \Delta E_A)^*$	0	-0.01	-0.11	
	$\lg(k_s/k_{11})_{ber}$	0		1.66	2.33
	$\lg(k_s/k_{11})_{ber}^*$	0	0.2	1.83	
	$\lg(k_s/k_H)_{exp}$	0	0.3	1.08	1.98
2	$(\Delta E_R - \Delta E_A)$	0		-0.58	-1.62
	$(\Delta E_R - \Delta E_A)^*$	0	-0.18	-0.68	
	$\lg(k_s/k_p)_{ber}$		0	6.2	22.5
	$\lg(k_s/k_p)_{ber}^*$	-2.81	0	7.8	
	$\lg(k_s/k_p)_{exp}$	< 0	0	2.58	4.14
3	$(\Delta E_R - \Delta E_A)$	0		+0.21	+0.50
	$(\Delta E_R - \Delta E_A)^*$	0	-0.002	+0.206	
	$\lg(k_s/k_{11})_{ber}$	0		-3.18	-7.58
	$\lg(k_s/k_{11})_{ber}^*$	0	0.03	-3.12	
	$\lg(k_s/k_H)_{exp}$	0	0.60	-1.52	< -1.52

und die Phosphinylgruppe. (siehe Gleichung (2)). Auch die experimentell gefundene Abstufung<sup>1</sup> des Effektes (Phosphiny verbindingen reagieren schneller als Phosphinoverbindungen) erfährt so eine theoretische Deutung. Beim Reaktionstyp 3 sind die Verhältnisse nicht so eindeutig. Hier ist die Wechselwirkung des nichtbindenden d-Orbitals der Phosphino- bzw. der Phosphinylgruppe mit den besetzten Orbitalen des Restes im ÜZ kleiner als im Ausgangszustand. ( $|E_{13}^R| < |E_{13}^A|$ ,  $|E_{43}^R| < |E_{43}^A|$ ). Bei der Phosphinogruppe wird das durch die Wechselwirkung des Hybridorbitals mit den unbesetzten Orbitalen des Restes überkompensiert. ( $|E_{23}^R| > |E_{23}^A|$ ). Die Phosphinogruppe beschleunigt also auf Grund der Beteiligung des Hybridorbitals an der Stabilisierung des ÜZ die untersuchte Methanolysen. ( $\Sigma^R - \Sigma^A < 0$  und damit nach Gleichung (2)  $k_s > k_0$ ).

Bei der Phosphinylgruppe ergibt sich zusätzlich zur schwächeren nd-Wechselwirkung im ÜZ noch eine des stabilisierende Ladungswechselwirkung ( $E_{64}^R > 0$ ) zwischen der P=O-Gruppierung und dem Rest. Daraus resultiert die beobachtete Verlangsamung der Methanolysen durch die Phosphinylgruppe. ( $\Sigma^R - \Sigma^A > 0$  und damit nach Gleichung (2)  $k_s < k_0$ ).

*Diskussion der vollständigen SCF- $\pi$ -MO-Berechnungen.* Für die Phosphinylverbindungen lassen sich die aus Tabelle 4 zu berechnenden Energiedifferenzen  $\Delta E_s - \Delta E_0 = \Delta E_R - \Delta E_A$  mit den durch Störungsrechnung erhaltenen Werten ( $\Sigma^R - \Sigma^A$ ) aus Tabelle 3 vergleichen. Die Unterschiede sind klein, so dass keine neuen Gesichtspunkte auftreten (siehe Tabelle 5). Die in Tabelle 5 ebenfalls aufgeführten Ergebnisse für die Nitrogruppe zeigen, dass die SCF- $\pi$ -MO-

Berechnungen den Einfluss auch dieses Substituenten auf die Reaktivität in der Tendenz richtig wiedergeben, denn die berechneten Energiedifferenzen korrelieren mit den bei Reaktionstyp 1, 2 und 3 beobachteten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>B. Klabuhn, P. Steirl, D. Alischer und H. Coetz, *Tetrahedron* vorstehend.
- <sup>2</sup>M. J. S. Dewar *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, S. 199. McGraw-Hill, New York (1969).
- <sup>3</sup>M. J. S. Dewar, *Ibid.* S. 280.
- <sup>4</sup>R. F. Hudson und G. Klopman, *Tetrahedron Letters* **12**, 1103 (1967); R. F. Hudson, *Angew. Chem.* **85**, 63 (1973); *Angew. Chem. Int. Edit.* **12**, 36 (1973).
- <sup>5</sup>E. N. Tsvetkov und M. K. Kabachnik, *Russ. Chem. Rev.* **40**, 97 (1971); S. 109.
- <sup>6</sup>J. A. Pople *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- <sup>7</sup>T. Anno, *Theoret. Chim. Acta* **18**, 223 (1970).
- <sup>8</sup>L. C. Cusachs und J. R. Linn, *J. Chem. Physics* **46**, 2919 (1967).
- <sup>9</sup>M. J. S. Dewar und T. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 796 (1969).
- <sup>10</sup>M. J. Bielefeld und D. D. Fitts, *Ibid.* **88**, 4804 (1966).
- <sup>11</sup>D. M. Burns, *J. Chem. Physics* **41**, 1521 (1963).
- <sup>12</sup>B. Klabuhn, E. Clausen und H. Goetz, *Tetrahedron* **29**, 1153 (1973).
- <sup>13</sup>E. Clausen, Diplomarbeit TU Berlin (1972).
- <sup>14</sup>Private Mitteilung von Herrn Diplom-Chemiker E. Clausen.
- <sup>15</sup>E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, S. 372, 536 Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- <sup>16</sup>J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 129 (1965).
- <sup>17</sup>B. Klabuhn, *Tetrahedron* **30**, 2327 (1974).
- <sup>18</sup>A. J. Owen, *Ibid.* **23**, 1857 (1967).