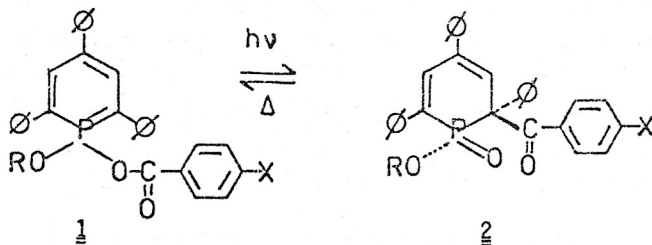


CINETICA Y MECANISMO DE LA TRANSPOSICION FOTOQUIMICA DE  
BENZOILOXIFOSFORINAS

Manuel A. Constenla<sup>1</sup>

Química Orgánica, Escuela de Química  
2060-Universidad de Costa Rica  
Costa Rica

Al irradiar los compuestos organofosforados del tipo 1 (benzoiloxifosforinas) con luz visible de 380 nm hasta 760 nm en ciclohexano y en ausencia de oxígeno, se obtienen con buenos rendimientos los fosfaciclohexadienos de tipo 2, como sustancias puras y cristalinas. Esta reacción tiene por lo tanto importancia preparativa. En este trabajo se quiere informar sobre la cinética y el mecanismo que rige este proceso fotoquímico. Sobre otras propiedades de las fosforinas hemos informado en otros lugares<sup>2-5</sup>).



$\emptyset$  = fenil;  $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ;  $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}, \text{NO}_2$

La estequiometría de la reacción se estableció según el método reportado por Mauser<sup>6</sup>). La cinética de la reacción es de primer orden, y se siguió mediante espectroscopía UV-Visible (Cuadro 1).

Cuadro 1: Constantes de velocidad y vidas medias de la transposición fotoquímica Benzoiloxifosforinas en ciclohexano, 465+5nm\*

| Sustituyente       | $k \cdot 10^{-5} s^{-1}$ | $k_r$ | $t_m$ |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|
| Benzoiloxi         | 587                      | 6,1   | 118   |
| p-Metilbenzoiloxi  | 547                      | 5,6   | 127   |
| p-Metoxibenzoiloxi | 448                      | 4,6   | 156   |
| p-Clorobenzoiloxi  | 372                      | 3,8   | 186   |
| p-Nitrobenzoiloxi  | 97                       | 1,0   | 716   |

\*) a 23°C

La relación de energía libre de Van Bekkum correlaciona bien los efectos de los sustituyentes sobre la cinética de esta nueva transposición fotoquímica. Los siguientes son los valores para la constante de reacción  $\rho$  y del coeficiente de correlación  $r$  :

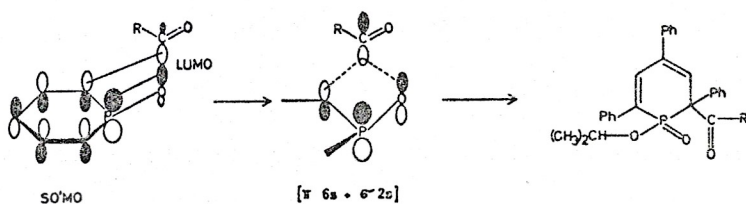
$$\rho = -0,81 \quad r = 0,957$$

Se estudió la dependencia de las constantes de velocidad de la polaridad de 5 disolventes, observándose que no existe solvato-cromía del máximo de absorción de los compuestos de partida. La ecuación correspondiente usando los parámetros  $E_T$  de Dimroth<sup>7)</sup> se encuentra acorde con las dependencias de polaridad de disolventes observadas en otras activaciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

#### Mecanismo

La poca dependencia de la velocidad de reacción de la polaridad del disolvente indica que existe poca polarización de la molécula en el estado de transición. La dependencia de la reacción con respecto de la longitud de onda indica que el proceso fotoquímico primario es una activación  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La reacción es estereoselectiva, es decir que se obtiene únicamente los compuestos 1-isopropoxi-1r-oxo-6-cis-(p-X-benzoil)-2,4,6-trifenil- $\lambda^5$ -fosfaciclohexadienos-(2,4). Además la reacción es regioespecífica, puesto que el grupo benzoilo no migra a la posición 4 del anillo fosforínico. La regioespecificidad es esperada, puesto que transposiciones (1,5) exigen un estado de transición con interacciones supra-antara, geoméricamente no realizables. Todos los resultados indican un mecanismo sincrónico

correspondiente a una migración de grupo acilo sigmatrópica (1,7) o también (1,3). Los grupos benzoilo migran fotoquímicamente supra-supra o antara-antara al sistema electrónico  $\pi$  conservando la configuración. Para esta reacción se puede considerar una interacción del SO'MO del sistema electrónico  $6\sigma'$  de la fosforina con el LUMO del grupo aciloxi en el estado de transición:



### Referencias

- 1) Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT), San José, Costa Rica.
- 2) M.A. Constenla, "Thermische und photochemische Umlagerungen an  $\lambda^5$ -Phosphorinen", Marburg, BRD, 1973.
- 3) M.A. Constenla, K. Dimroth, Chem. Ber., **107**, 3501-3517(1974).
- 4) M.A. Constenla, K. Dimroth, Chem. Ber., **109**, 3099-3107(1976).
- 5) K. Dimroth et al., Fortschritte der chemischen Forschung, **38**(1973).
- 6) H. Mauser, Z. Naturforsch., **23b**, 1021-1025(1968).
- 7) Chr. Reihardt, Lösungsmittelleffekte in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1969, p.141.