

zum Spiran nur bei Kondensationsprodukten vom Typ (3) erwartet werden kann; sie wurde jedoch auch bei diesen nicht beobachtet.

[*] Dr. C. Schiele
AEG-Telefunken, Forschungsinstitut
79 Ulm, Postfach 627

- [1] C. Schiele, M. Ruch u. D. Hendriks, *Tetrahedron* 23, 3733 (1967).
[2] R. Wizinger u. H. Wenning, *Helv. chim. Acta* 23, 247 (1940).
[3] C. Schiele u. D. Staudacher, *Tetrahedron*, im Druck.

Zur Berechnung von Substituentenkonstanten aus spektroskopischen Daten

Von G. P. Schiemenz [*]

Die σ -Konstanten der Hammett-Beziehung sind Maßzahlen für den elektronischen Gesamteffekt von Substituenten X am aromatischen Ring. Sie werden aus den Logarithmen der Gleichgewichts- (lg K) oder Geschwindigkeitskonstanten (lg k) von Reaktionen an einem Zweitsubstituenten Y gewonnen, d.h. aus Differenzgrößen, in welche die Eigenschaften zweier Spezies eingehen (Edukt und Produkt bzw. Edukt und Übergangszustand). Die Gültigkeit der Hammett-Beziehung setzt einen gleichartigen Einfluß von X in beiden Spezies voraus. Notwendigerweise müssen sich dann σ -Werte für X auch aus den Eigenschaften der Gruppen Y in nur einer Spezies gewinnen lassen. Hierzu wurde wiederholt die Lage einer IR-Valenzschwingungsbande oder eines NMR-Signals von Y herangezogen [1] und dabei meist eine Linearfunktion zwischen $\tilde{\nu}$ bzw. δ und σ von X postuliert. Bei *p*-X-substituierten Benzoesäuren [2,3], ihren Estern [3] und Nitrilen [2-4] sowie Benzaldehyden [3] und Nitrobenzolen [3] bilden jedoch die Meßpunkte keine Gerade über den gesamten σ -Bereich.

Die numerischen Werte von σ sind so gewählt, daß der induktive und der mesomere Effekt per Definition lg K (k) gleich stark beeinflussen. Dies kann für andere Meßgrößen nicht vorausgesetzt werden. In die Bindungsordnung und damit Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einer Valenzschwingungsbande von $-M$ -Substituenten greifen $+M$ -Substituenten andersartig – und zwar wohl stärker – ein als nur induktiv wirksame Gruppen, denen sich die $-M$ -Substituenten näherungsweise anschließen. Postuliert man eine jeweils lineare, aber unterschiedlich starke Abhängigkeit von $\tilde{\nu}$ von den Teilgliedern σ_{+M} , σ_{-M} und σ_I der Konstante σ , so ist Gl. (1) mit $a > b \approx c$ anzusetzen.

$$\tilde{\nu} = a \cdot \sigma_{+M} + b \cdot \sigma_{-M} + c \cdot \sigma_I + d \quad (1)$$

Für $\sigma < 0$ gilt $\sigma_{-M} = 0$ sowie außer bei Alkylgruppen meist $|\sigma_{+M}| > |\sigma_{-I}|$, also $|a \cdot \sigma_{+M}| \gg |c \cdot \sigma_{-I}|$. σ_{-I} ist bei den gängigen $+M/-I$ -Gruppen von ähnlicher Größe und kann daher in einen konstanten und einen kleineren variablen Anteil zerlegt werden ($\sigma_{-I} = \sigma_I^\circ + \Delta \sigma_I$); σ_I° sei als Mittel aller σ_{-I} -Werte

definiert, so daß $\Delta \sigma_I$ von wechselndem Vorzeichen ist. Gl. (1) nimmt dann die Form

$$\tilde{\nu} = a \cdot \sigma_{+M} + c \cdot \Delta \sigma_I + c \cdot \sigma_I^\circ + d$$

an. $c \cdot \sigma_I^\circ$ kann in die Konstante d einbezogen und $c \cdot \Delta \sigma_I$ neben dem sehr viel größeren $a \cdot \sigma_{+M}$ vernachlässigt werden. Für $\sigma < 0$ ist demnach außer für Alkylgruppen eine Gerade der Steigung a zu erwarten. Die Bedingungen für $\sigma > 0$ ($\sigma_{+M} = 0$, $b \approx c$, $\sigma_{-M} + \sigma_I = \sigma$) liefern näherungsweise die Gleichung $\tilde{\nu} = b \cdot \sigma + d$, d.h. eine Gerade mit der geringeren Steigung b. Bei den Halogenen ist $|\sigma_{+M}| < |\sigma_{-I}|$ und folglich $|a \cdot \sigma_{+M}| \approx |c \cdot \sigma_{-I}|$, so daß $\tilde{\nu}$ besonders niedrig liegen sollte. Die Ableitung fordert also eine steile Gerade im Bereich $\sigma < 0$ und eine flachere Gerade für $\sigma > 0$, die sich gegen $\sigma = 0$ schneiden; die Meßpunkte der Halogene liegen nennenswert, die von Alkylgruppen geringfügig unter den Geraden. Diesem Bild entsprechen – mit eigenen Werten für a und b für jede Stoffklasse – im wesentlichen die experimentellen Befunde. Ähnliches gilt für NMR-Signale.

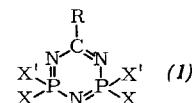
[*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Schiemenz
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

- [1] Beispielsweise H. H. Jaffé, *Chem. Reviews* 53, 191 (1953); C. N. R. Rao u. R. Venkataraghavan, *Canad. J. Chem.* 39, 1775 (1961) (IR-Spektren); R. E. Klinck u. J. B. Stothers, *Canad. J. Chem.* 40, 1071 (1962) (NMR-Spektren).
[2] M. S. C. Flett, *Trans. Faraday Soc.* 44, 767 (1948).
[3] G. P. Schiemenz, Vorträge in Clausthal (12. Juni 1965), Mülheim/Ruhr (30. April 1966) und Halle/Saale (25. Nov. 1966).
[4] O. Exner u. K. Boček, *Tetrahedron Letters* 1967, 1433.

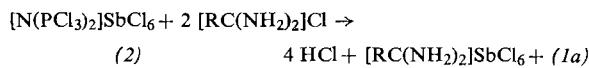
Substituierte Diphospho-1,3,5-triazine

Von A. Schmidpeter (Vortr.), J. Ebeling und N. Schindler [*]

P-alkyl- und -arylstituierte Diphospho-1,3,5-triazine (1) werden durch Cyclo kondensation von Imidodiphosphinsäure-trichloriden mit Amidiniumchloriden [1] oder Transaminierung von Diphenylamidinen mit Aminodiphosphazenen [2] erhalten, tetrachlorsubstituierte Diphosphatriazine (1a) am besten durch Zusammenschmelzen oder -sintern von Bis(trichlorphosphor)nitrid-hexachloroantimonaten (2) mit überschüssigem Amidiniumchlorid.



- (a) $X = X' = Cl$; R = Alkyl, Aryl
(b) $X = X' = OR'$; R = Alkyl, Aryl
(c) $X = R = C_6H_5$; $X' = Cl$



Das Ringgerüst (1) ist gegen nucleophilen Angriff stabil; mit Aminen bzw. Alkoholaten können die Chloratome am Phosphor gegen Amino-, Alkoxy- oder Aryloxyreste ausgetauscht werden. Bei der Substitution mit Alkohol/Pyridin kann der Ring alkoholisiert werden. Erster Schritt ist eine Protonenübertragung vom Pyridiniumchlorid.

Die verschiedenen substituierten Derivate von (1) scheinen durchweg in 3-Stellung protoniert zu werden, jedenfalls weisen 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren die Diphospho-1,3,5-triazinium-Ionen als symmetrisch aus. Die kinetisch kontrollierte Methylierung tritt dagegen regelmäßig in 1-Stellung ein.

(1c) entsteht bei der Cyclo kondensation als Gemisch der *cis*- und *trans*-Form. Bei der nucleophilen Substitution bleibt das Isomerenverhältnis im allgemeinen innerhalb der NMR-