

[3] E. E. Havinga, K. H. Boswijk u. E. H. Wiebenga, Acta crystallogr. 7, 487 (1954); vgl. auch G. H. Cheeseman u. E. K. Nunn, J. chem. Soc. (London) 1964, 2265.

[4] A. Schmidpeter u. H. Brecht, Angew. Chem. 79, 946 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 945 (1967).

Hammett-Konstanten phosphorhaltiger Gruppen aus Kernresonanzspektren *para*-phosphor-substituierter Toluole^[1]

Von G. P. Schiemenz^[*]

Für Substituenten $-PR_2$ am aromatischen Ring hatten wir früher^[2] Hammett-Konstanten um +1 gefunden. Der Onium-Phosphor erwies sich damit als ein stärkerer Elektronenacceptor als der positive Stickstoff^[3,4]. Wegen der Elektronegativitätsfolge $N > P$ war dieser Befund nicht allein mit einem induktiven Effekt zu erklären.

Fraenkel^[5] zeigte an den Protonenresonanzspektren von Aniliniumsalzen, daß sich der induktive Effekt des Onium-Atoms durch Ionenpaarbildung praktisch vollständig ausschalten läßt. Wir fanden – ebenfalls kernresonanzspektroskopisch –, daß Methyltriaryl-phosphoniumsalze in Chloroform zu Kontaktionenpaaren assoziieren, in denen das Anion am Phosphor lokalisiert ist^[6]. Im gleichen Medium und mit der gleichen Methode bestimmte Hammett-Konstanten sollten daher Aufschlüsse über nicht-induktive Anteile am elektronischen Effekt des Onium-Phosphors liefern.

In Verbindungen $X-C_6H_4-Y-H$ hängt die Lage des Kernresonanzsignals von $-Y-H$ oft annähernd linear von der Hammett-Konstante σ von X ab ($-Y-H = -CHO$ ^[7], $-OH$ ^[8], $-NH_2$ ^[9]), so daß sich aus $\delta(-Y-H)$ σ -Werte für neue Substituenten X ermitteln lassen. Wir erhielten entsprechend für *para*-substituierte Toluole ($-Y-H = -CH_3$) in $CDCl_3$ eine „befriedigende“^[3] Korrelation zwischen δ und σ ^[3] von Gruppen X ohne freies Elektronenpaar [$X = NO_2$, SO_2CH_3 , CN , $COOC_2H_5$, $COCH_3$, COC_6H_5 , CHO , C_6H_5 , H , $Si(CH_3)_3$, $CH(CH_3)_2$, CH_3 , $C(CH_3)_3$; Gleichung (1)]^[10]. Die Meßpunkte für 16 Toluole, deren Substituenten X ein freies Elektronenpaar tragen, lagen sämtlich unter der besten Geraden ($X = F$, Cl , Br , J , NH_2 , $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, $NHCHO$, $NHCOCH_3$, $NHCOC_6H_5$, OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_6H_5 , SH , SCH_3)^[10]. Mit Gleichung (1) können demnach neue Substituentenkonstanten berechnet werden, die jedoch für Gruppen mit Elektronenpaar nur Minimalwerte darstellen.

$$\delta = 0,142 \cdot \sigma + 2,332 \quad (1)$$

$$r = 0,960, \text{ für } \delta s = \pm 0,016 \text{ ppm, für } \sigma s = \pm 0,11 \text{ } \sigma\text{-Einheiten}$$

Auf diese Weise bestimmten wir die σ_{para} -Werte von 28 Gruppen X , die Phosphor und zum Vergleich Schwefel und Stickstoff enthalten (Tabelle 1). Bei allen Phosphonium-Gruppen ist σ_{para} wieder ≈ 1 ; σ_{para} wird größer, wenn elektronenspendende Methylgruppen durch elektronenziehende Arylgruppen ersetzt werden. Hammett-Konstanten um 1 haben auch die drei schwefelhaltigen Gruppen, während der Phosphinyl- und Thiophosphinyl-Phosphor sich meist in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen^[2] wie ein mäßig starker Elektronenacceptor verhält (in zwei Fällen ist σ_{para} nicht signifikant von 0 verschieden).

Martin und Griffin^[11] bestimmten die Taft-Konstanten σ^* einiger phosphorhaltiger Gruppen, die unseren Substituenten zum Teil so ähnlich sind, daß für sie aus σ^* nach Taft^[12] der induktive Anteil σ_I der Hammett-Konstanten abgeschätzt werden kann (siehe Tabelle). Nach $\sigma = \sigma_I + \sigma_M$ ergibt sich hieraus für den Phosphonium-Phosphor ein Mesomerieanteil σ_M , der den der Äthoxycarbonyl-Gruppe ($\sigma_M^{COOC_2H_5} = +0,20$)^[12] weit übersteigt. Der Onium-Phosphor verhält sich also wie ein starker ($-M$)-Substituent, während sich bei den Chalkogeniden kein Hinweis auf einen ($-M$)-Effekt des Phosphors ergibt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ (ppm) der NMR-Signale der CH_3 -Protonen von $p-X-C_6H_4CH_3$ (ca. 0,9 mol $p-CH_3C_6H_4$ -Reste/1000 g $CDCl_3$, $(CH_3)_4Si$ als innerer Standard) und Hammett-Konstanten der Substituenten X .

X [a]	δ [b]	σ [c]	σ_I [d]	δ_M [d]
$-PCl_2$	2,425	$> +0,65$		
$-P(OH)_2$	2,383	$> +0,37$		
$-P(CH_3)_2$	2,329	$> -0,02$		
$>PCH_3$	2,321	$> -0,09$		
$-P(C_6H_5)_2$	2,275	$> -0,41$		
$>PC_6H_5$	2,308	$> -0,16$		
$>P-$	2,308	$> -0,16$		
$-SO_2Cl$	2,504	$+1,22$		
$-SO_3CH_3$	2,463	$+0,90$		
$-SO_3C_2H_5$	2,458	$+0,90$		
$>NH$	2,292	$> -0,26$		
$-N(C_6H_5)_2$	2,279	$> -0,37$		
$>NC_6H_5$	2,283	$> -0,34$		
$>N-$	2,296	$> -0,26$		
$>P(O)CH_3$	2,379	$+0,34$		
$>P(O)C_2H_5$	2,367	$+0,23$		
$-P(O)(C_6H_5)_2$	2,342	$+0,05$	$+0,27$	(-0)
$>P(O)C_6H_5$	2,375	$+0,30$	$+0,27$	$+0,03$
$>P(O)-$	2,375	$+0,30$	$+0,27$	$+0,03$
$-P(S)(C_6H_5)_2$	2,342	$+0,05$	$+0,25$	(-0)
$>P(S)C_6H_5$	2,375	$+0,30$	$+0,25$	$+0,05$
$>P(S)-$	2,367	$+0,23$	$+0,25$	$-0,02$
$>P^{(9)}(CH_3)_2 J^\ominus$	2,454	$+0,86$	$+0,65$	$+0,21$
$-P^{(9)}(CH_3)(C_6H_5)_2 J^\ominus$	2,500	$+1,18$	$+0,71$	$+0,47$
$>P^{(9)}(CH_3)C_6H_5 J^\ominus$	2,492	$+1,11$	$+0,71$	$+0,40$
$>P^{(9)}(CH_3)- J^\ominus$	2,500	$+1,18$	$+0,71$	$+0,47$
$>P^{(9)}(C_2H_5)- J^\ominus$	2,508	$+1,25$	$+0,71$	$+0,54$
$>P^{(9)}(C_6H_5)- J^\ominus$	2,558	$+1,61$	$+0,76$	$+0,85$

[a] Mehrwertige Gruppen tragen eine entsprechende Zahl von $p-CH_3C_6H_4$ -Gruppen. [b] 3. Dezimale geschätzt. [c] Berechnet nach Gl. (1). [d] Ungefähre Werte.

Eingegangen am 7. Mai 1968 [Z 784a]

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

[1] Vortragen auf dem International Symposium on Valence and Reactivity, Oxford, am 11. Jan. 1968.

[2] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

[3] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

[4] J. D. Roberts, R. A. Clement u. J. J. Drysdale, J. Amer. chem. Soc. 73, 2181 (1951).

[5] G. Fraenkel, J. chem. Physics 39, 1614 (1963).

[6] G. P. Schiemenz, Vorträge in Kiel (GDCh-Ortsverband, 2. Nov. 1967) und Hamburg (Westdeutsche Chemiedozenten-tagung, 5. April 1968).

[7] R. E. Kline u. J. B. Stothers, Canad. J. Chem. 40, 1071 (1962); G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 77, 1089 (1965); 79, 1016 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1093 (1965); 6, 996 (1967).

[8] J. G. Traynham u. G. A. Knesel, J. org. Chemistry 31, 3350 (1966).

[9] B. M. Lynch, B. C. Macdonald u. J. G. K. Webb, Tetrahedron 24, 3595 (1968).

[10] G. P. Schiemenz, Vortrag in Berlin (GDCh-Hauptversammlung, 22. Sept. 1967); Angew. Chem. 79, 1016 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 996 (1967).

[11] D. J. Martin u. C. E. Griffin, J. org. Chemistry 30, 4034 (1965).

[12] R. W. Taft jr. in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, S. 556 ff., besonders S. 594 ff.

Hammett-Konstanten phosphorhaltiger Gruppen aus Kernresonanzspektren *meta*- und *ortho*-phosphor-substituierter Toluole^[1]

Von G. P. Schiemenz^[*]

In *para*-tolyl-substituierten Phosphoniumsalzen $Ar_2P^+(CH_3)C_6H_4CH_3-p J^\ominus$ hatten wir NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$ für den Phosphor Hammett-Konstanten $\sigma > 1$ gefunden, obwohl für einen induktiven Effekt wegen der

Bildung von Kontaktionenpaaren keine guten Voraussetzungen bestehen sollten^[2]. Wir wollten diesen bemerkenswerten Befund mit der gleichen Methode an den *meta*- und *ortho*-Isomeren überprüfen.

Für die *meta*-Verbindungen sollte Exners^[3] Gleichung

$$\sigma_{\text{para}} - \sigma_{\text{meta}} = 0,12 \cdot \sigma_{\text{para}}$$

gelten, d.h. σ_{meta} des Onium-Phosphors zwar etwas kleiner als σ_{para} sein, aber immer noch um +1 liegen. 11 phosphorfreie *meta*-Toluole $m\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ohne Elektronenpaar an X (X = NO₂, CN, CHO, COOC₂H₅, COOCH₃, COOH, COCH₃, CH=CH-C₆H₅, H, CH₃, C(CH₃)₃) gaben im Diagramm $\delta(\text{CH}_3)/\sigma_{\text{meta}}$ von X eine merklich schlechtere Korrelation als die *para*-Verbindungen; die beste lineare Gleichung [Gleichung (1)] ist mit $r = 0,850$ nach Jaffé^[4] schlechter als „ausreichend“ und ergibt mithin für neue Substituenten nur orientierende σ_{meta} -Werte; im Rahmen ihrer geringen Genauigkeit ist sie praktisch mit der entsprechenden Beziehung für die *para*-Reihe identisch. Die Punkte für Substituenten mit Elektronenpaar (X = F, Cl, Br, J, OH, OCH₃, NH₂, NHCOC₆H₅) lagen wiederum unter der besten Geraden, so daß Gleichung (1) für solche Gruppen nur Minimalwerte liefert. σ_{meta} ist bei allen untersuchten Substituenten etwas kleiner als σ_{para} , hat jedoch beim Onium-Phosphor die erwartete Größe von etwa +1. (Bei den Verbindungen mit mehreren Tolyresten ist zu berücksichtigen, daß der als Substituent einer CH₃C₆H₄-Gruppe betrachtete Molekelteil in der *para*- und *meta*-Reihe nicht mehr ganz gleich ist.)

$$\delta = 0,135 \cdot \sigma_{\text{meta}} + 2,338 \quad (1)$$

$$r = 0,850, \text{ für } \delta \text{ s } = \pm 0,024 \text{ ppm, für } \sigma \text{ s } = \pm 0,15 \text{ } \sigma\text{-Einheiten}$$

$$\delta = 0,323 \cdot \sigma_{\text{ortho}} + 2,321 \quad (2)$$

$$r = 0,996, \text{ für } \delta \text{ s } = \pm 0,018 \text{ ppm, für } \sigma \text{ s } = \pm 0,05 \text{ } \sigma\text{-Einheiten}$$

Lynch, Macdonald und Webb^[5] fanden bei Anilinen X-C₆H₄NH₂ eine ausgezeichnete Korrelation zwischen $\delta(\text{NH}_2)$ und σ von X, in die sich *ortho*-substituierte Verbindungen einordneten, wenn $\sigma_{\text{ortho}} = \sigma_{\text{para}}$ gesetzt wurde. Entsprechend gaben 11 Toluole $o\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ mit und ohne Elektronenpaar an X, darunter auch $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ mit dem für das *para*-Isomer NMR-spektroskopisch erhaltenen σ -Wert^[2], eine „ausgezeichnete“^[4] Regressionsgerade (Gleichung (2), X = SO₂Cl, NO₂, CN, J, Br, Cl, H, CH₃, OCH₃, OH, NH₂), der jedoch alle C=O-Verbindungen nicht folgten (X = NHCOC₆H₅, OCOCH₃, COOH, COOC₂H₅; bei den Anilinen^[5] fehlen solche Substituenten). Anders als bei den

Anilinen^[5] ist die Gerade für die *ortho*-Verbindungen steiler als die der *para*- und *meta*-Verbindungen. Mit Gleichung (2) ergeben sich für den Phosphin-, Phosphinoxid- und Phosphinsulfid-Phosphor positive Hammett-Konstanten, die gut mit den früher^[6] aus den pK-Werten *para*-phosphor-substituierter Benzoesäuren ermittelten σ_{para} -Werten übereinstimmen. Unerwartet klein ist σ dagegen beim Onium-Phosphor. Die *ortho*-Tolylphosphonium-Salze unterscheiden sich von den *para*- und *meta*-Isomeren nicht in der Ionenpaarassoziation^[7], sondern ebenso wie Tri-*ortho*-tolylphosphin^[8] in einer Verdrillung der Tolyreste^[7]. In dem Rückgang könnte sich mithin eine sterische Mesomeriehemmung ausdrücken.

Eingegangen am 7. Mai 1968 [Z 784b]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[1] Auszugsweise vorgetragen auf dem International Symposium on Valence and Reactivity, Oxford, am 11. Jan. 1968.

[2] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 80, 559 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 7 (1968).

[3] O. Exner, Collect. czechoslov. chem. Commun. 31, 65 (1966).

[4] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

[5] B. M. Lynch, B. C. Macdonald u. J. G. K. Webb, Tetrahedron 24, 3595 (1968).

[6] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

[7] G. P. Schiemenz, Vorträge in Kiel (GDCh-Ortsverband, 2. Nov. 1967) und Hamburg (Westdeutsche Chemiedozenten-tagung, 5. April 1968).

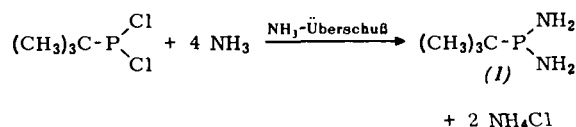
[8] E. J. Halpern u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 89, 5224 (1967).

Diamino-tert.-butylphosphin. Synthese und Überführung in N-silylierte Amino-phosphinimine mit unterschiedlicher Wasserstoff-Beweglichkeit

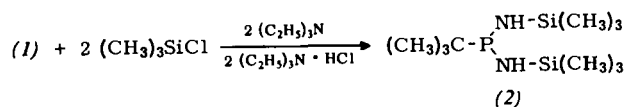
Von O. J. Scherer und P. Klusmann[*]

Diamino-alkyl- oder -arylphosphine^[1] waren bisher unbekannt, und Diaminophosphorigsäure-Derivate^[2] sind polymere Substanzen.

Die Ammonolyse des tert.-Butyldichlorphosphins^[3] in Äther bei –50 °C führt mit ca. 60% Ausbeute zum Diamino-tert.-butylphosphin (1).



(1): Farblose, bei 75–85 °C/12 Torr sublimierende, äußerst sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Kristalle vom Fp = 77–79 °C, die in Äther und Benzol gut löslich sind. ¹H-NMR: J³¹PCCH = 12,5 Hz (δ NH₂, breites Signal, das nur beim Integrieren auffindbar ist). Umsetzung von (1) mit Trimethyl-chlorsilan ergibt mit einer Ausbeute von 70% Bis(trimethyl-silylamino)tert.-butylphosphin (2).



(2): Kp = 51–55 °C/0,1 Torr; J³¹PCCH = 12,7 Hz, J³¹PNSiCH = 0,75 Hz, sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich, löst sich in Äther und Benzol gut, reagiert mit CCl₄ zum P-Chlor-N-trimethylsilyl-P-trimethylsilylamino-tert.-butylphosphinimin (3)^[4], das mit Dimethylamin zu (4) um-

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ (ppm) der NMR-Signale der CH₃-Protonen von *m*- und *o*-X-C₆H₄CH₃ (ca. 0,9 mol CH₃C₆H₄-Reste/1000 g CDCl₃, (CH₃)₄Si als innerer Standard) und Hammett-Konstanten der Substituenten X.

X [a]	<i>m</i> -X-C ₆ H ₄ CH ₃		<i>o</i> -X-C ₆ H ₄ CH ₃	
	δ [b]	σ_{meta}	δ [b]	σ_{ortho}
–P(C ₆ H ₅) ₂	2,242	>–0,72	2,385	+0,20
>PC ₆ H ₅	2,279	>–0,43	2,394	+0,23
>P–	2,308	>–0,21	2,402	+0,25
–P(O)(C ₆ H ₅) ₂	2,325	–0,09	2,454	+0,41
>P(O)C ₆ H ₅	2,354	+0,13	2,521	+0,61
>P(O)–	2,358	+0,17	2,521	+0,61
–P(S)(C ₆ H ₅) ₂	2,296	–0,32	2,392	+0,22
>P(S)C ₆ H ₅	2,350	+0,09	2,475	+0,47
>P(S)–	2,367	+0,20	2,390	+0,21
–P [⊕] (CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂ J [⊖]	2,492	+1,13	2,325	+0,01
>P [⊕] (CH ₃)C ₆ H ₅ J [⊖]	2,483	+1,09	2,392	+0,22
>P [⊕] (CH ₃)– J [⊖]	2,492	+1,13	2,421	+0,31
–N(C ₆ H ₅) ₂	2,208	>–0,94	2,029	–0,89
>NC ₆ H ₅	2,238	>–0,72		
>N–	2,250	>–0,65		
>NH	2,292	>–0,35		

[a] Mehrwertige Gruppen tragen eine entsprechende Zahl von CH₃C₆H₄-Resten.
[b] 3. Dezimale geschätzt.