

[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 $-\text{P}(\text{R}_1\text{R}_2)$ 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 $\text{N} > \text{P}$ 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 Kontaktionspaaren 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 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{H}$ hängt die Lage des Kernresonanzsignals von $-\text{Y}-\text{H}$ oft annähernd linear von der Hammett-Konstante σ von X ab ($-\text{Y}-\text{H} = -\text{CHO}$ ^[7], $-\text{OH}$ ^[8], $-\text{NH}_2$ ^[9]), so daß sich aus δ ($-\text{Y}-\text{H}$) σ -Werte für neue Substituenten X ermitteln lassen. Wir erhielten entsprechend für *para*-substituierte Toluole ($-\text{Y}-\text{H} = -\text{CH}_3$) in CDCl_3 eine „befriedigende“^[10] Korrelation zwischen δ und σ ^[11] von Gruppen X ohne freies Elektronenpaar [$\text{X} = \text{NO}_2$, SO_2CH_3 , CN , COOC_2H_5 , COCH_3 , COC_6H_5 , CHO , C_6H_5 , H , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; Gleichung (1)]^[10]. Die Meßpunkte für 16 Toluole, deren Substituenten X ein freies Elektronenpaar tragen, lagen sämtlich unter der besten Geraden ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NHCHO}$, 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.

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

$r = 0,960$, für δ $s = \pm 0,016$ ppm, für σ $s = \pm 0,11$ σ -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 ($\sigma_M^{\text{COOC}_2\text{H}_5} = +0,20$)^[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 $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (ca. 0,9 mol $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -Reste/1000 g CDCl_3 , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als innerer Standard) und Hammett-Konstanten der Substituenten X.

X [a]	δ [b]	σ [c]	σ_I [d]	δ_M [d]
$-\text{PCl}_2$	2,425	$> +0,65$		
$-\text{P}(\text{OH})_2$	2,383	$> +0,37$		
$-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	2,329	$> -0,02$		
$>\text{PCH}_3$	2,321	$> -0,09$		
$>\text{PC}_6\text{H}_5$	2,275	$> -0,41$		
$>\text{PC}_6\text{H}_5$	2,308	$> -0,16$		
$>\text{P}-$	2,308	$> -0,16$		
$-\text{SO}_2\text{Cl}$	2,504	+1,22		
$-\text{SO}_3\text{CH}_3$	2,463	+0,90		
$-\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$	2,458	+0,90		
$>\text{NH}$	2,292	$> -0,26$		
$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,279	$> -0,37$		
$>\text{NC}_6\text{H}_5$	2,283	$> -0,34$		
$>\text{N}-$	2,296	$> -0,26$		
$>\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	2,379	+0,34		
$>\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	2,367	+0,23		
$>\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,342	+0,05	+0,27	(-0)
$>\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	2,375	+0,30	+0,27	+0,03
$>\text{P}(\text{O})-$	2,375	+0,30	+0,27	+0,03
$>\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,342	+0,05	+0,25	(-0)
$>\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_5$	2,375	+0,30	+0,25	+0,05
$>\text{P}(\text{S})-$	2,367	+0,23	+0,25	-0,02
$>\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)_2 \text{ J}^\ominus$	2,454	+0,86	+0,65	+0,21
$>\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ J}^\ominus$	2,500	+1,18	+0,71	+0,47
$>\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5 \text{ J}^\ominus$	2,492	+1,11	+0,71	+0,40
$>\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)_2 \text{ J}^\ominus$	2,500	+1,18	+0,71	+0,47
$>\text{P}^\oplus(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{ J}^\ominus$	2,508	+1,25	+0,71	+0,54
$>\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ J}^\ominus$	2,558	+1,61	+0,76	+0,85

[a] Mehrwertige Gruppen tragen eine entsprechende Zahl von $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppen.

[b] 3. Dezimale geschätzt.

[c] Berechnet nach Gl. (1).

[d] Ungefähr 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] Vorgetragen 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 Chemiedozententagung, 5. April 1968).

[7] R. E. Klinck 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. 556ff., besonders S. 594ff.

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

Von G. P. Schiemenz^[*]

In *para*-tolyl-substituierten Phosphoniumsalzen

$\text{Ar}_2\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p \text{ J}^\ominus$ 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 Exner^[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*-X-C₆H₄CH₃ 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, NHCO₂H₅) 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 Molekelpartikel in der *para*- und *meta*-Reihe nicht mehr ganz gleich ist.)

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

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

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

$r = 0,996$, für $\delta s = \pm 0,018$ ppm, für $\sigma s = \pm 0,05$ σ -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*-X-C₆H₄CH₃ mit und ohne Elektronenpaar an X, darunter auch *o*-CH₃C₆H₄SO₂Cl 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 = NHCOCH₃, OCOCH₃, COOH, COOC₂H₅; bei den Anilinen^[5] fehlen solche Substituenten). Anders als bei den

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
-PS(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 ⁶ (CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂ J ⁶	2,492	+1,13	2,325	+0,01
>P ⁶ (CH ₃)C ₆ H ₅ J ⁶	2,483	+1,09	2,392	+0,22
>P ⁶ (CH ₃)- J ⁶	2,492	+1,13	2,421	+0,31
-NC ₆ H ₅	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.

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 Mesomeriehinderung 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] Auszugswise 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 Chemiedozententagung, 5. April 1968).

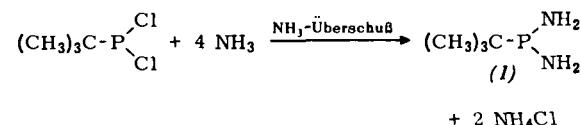
[8] E. J. Halpern u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 89, 5224 (1967).

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

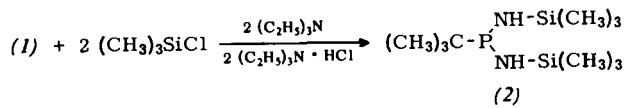
Von O. J. Scherer und P. Klusmann^[*]

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 Trimethylchlorsilan ergibt mit einer Ausbeute von 70% Bis(trimethylsilylamoxy)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-