

Günter Paulus Schiemenz<sup>1)</sup> und Kai Röhlk<sup>2)</sup>

Spektroskopische Substituentenkonstanten, IV<sup>3)</sup>

## UV-Spektren *para*-phosphor-substituierter Aniline

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 14. Dezember 1970)

In *para*-phosphor-substituierten Anilinen und Dimethylanilinen ist die Hauptbande gegenüber den Grundkörpern stark bathochrom verschoben, wie es für — M-Substituenten typisch ist. In beiden Reihen wird der Effekt mit sinkender Elektronendichte am Phosphor größer.

Spectroscopic Substituent Constants, IV<sup>3)</sup>

U. V. Spectra of *para*-Phosphorus Substituted Anilines

The main absorption band of aniline and dimethylaniline is strongly shifted towards longer wavelengths by *para*-substituents containing phosphorus in a way typical for — M substituents. In both series of compounds the effect increases with decreasing electron density on phosphorus.

Quantenchemische Rechnungen haben sich bei relativ einfachen Verbindungen wie Kohlenwasserstoffen sehr bewährt und in vielen Fällen zu einem vertieften Verständnis geführt. Bei Organophosphorverbindungen ist ihr Wert dagegen umstritten. Während einerseits die Ergebnisse von Rechnungen an komplizierten Molekeln, zum Teil mit mehreren Sorten von Heteroatomen<sup>4,5)</sup>, für signifikant gehalten werden<sup>6)</sup>, wurde andererseits die Ansicht geäußert, daß schon bei einfacheren Systemen wie Phosphonium-Kationen bereits der Grundzustand sich mit einfachen MO-Näherungen nicht angemessen beschreiben lasse<sup>7,8)</sup>. Für optische Anregungszustände wird man kaum optimistischer sein dürfen. Da die experimentell zugänglichen elektronischen Effekte phosphorhaltiger Gruppen am Benzolring ohnehin auf der Basis der derzeitigen Theorien kaum verständlich sind<sup>9)</sup>, zogen wir es vor, auf die möglichen Phänomene ohne Rückgriff auf spezielle Theorien zu prüfen. Um die in verschiedenen Stoffklassen

1) Auszugsweise vorgetragen am 9. 4. 1970 in Köln (Westdeutsche Chemiedozententagung) und am 14. 7. 1970 in Leicester (International Symposium on Ylides).

2) Großenteils aus der Dissertation, Univ. Kiel 1970.

3) III. Mitteil.: G. P. Schiemenz, Spectrochim. Acta A 25, 439 (1969).

4) HMO-Methode: z. B. H. Goetz und B. Klabuhn l. c.<sup>26)</sup>, sowie Liebigs Ann. Chem. 724, 18 (1969); H. Goetz, B. Klabuhn und H. Juds l. c.<sup>27)</sup>.

5) Vgl. Berechnungen mit Hilfe des Elektronengasmodells: H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. 698, 18 (1966); 701, 1 (1967); H. Goetz und D. Probst l. c.<sup>25)</sup>.

6) H. Goetz, H. Hadamik und H. Juds, Liebigs Ann. Chem. 737, 132 (1970).

7) H. Goetz und A. Sidhu, Liebigs Ann. Chem. 682, 71 (1965).

8) H. Goetz und S. Domän, Liebigs Ann. Chem. 704, 1 (1967).

9) G. P. Schiemenz, Tetrahedron Letters [London] 1970, 4309.

erhaltenen Ergebnisse vergleichen zu können, bedienten wir uns zunächst empirisch gefundener (später auch theoretisch gestützter<sup>10)</sup> Beziehungen wie der Hammett- und Doub-Vandenbelt-Gleichung (DVGl.)<sup>11,12)</sup>. So drückten sich in der Lage der Hauptbande *para*-phosphor-substituierter Dimethylaniline mesomere Akzeptorqualitäten des Phosphors aus, die mit sinkender Elektronendichte am Phosphor anstiegen<sup>12)</sup>. Die größten Effekte hatten wir früher<sup>12)</sup> bei Alkyl-(einschl. Benzyl-)diarylphosphonium-Gruppen gefunden; z. B. weist das Kation **1a** die Hauptbande gegenüber dem Kohlenstoffanalogon **1b** um 44 m $\mu$  bathochrom verschoben auf (vgl. Tab. 1). Im Kation (*p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup> ( $\lambda_{\max}$  301 m $\mu$ ) ist die Verschiebung nicht stärker, vermutlich weil der Ersatz der Alkyl- durch eine weitere elektronenreiche Arylgruppe die Elektronendichte am Phosphor nicht nennenswert verändert. Größer als bei Ar<sub>2</sub>(Alkyl)P<sup>⊕</sup>— und (*p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sup>⊕</sup>— sollte der —M-Effekt von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>— sein. Entsprechend konnten wir jetzt die maximale Bandenverschiebung gegenüber dem Dimethylanilin abermals vergrößern: Im Kation **2a** liegt die Dimethylanilin-Hauptbande bei 307 m $\mu$ , d. h. um 55.5 m $\mu$  längerwellig als beim Dimethylanilin (vgl. Tab. 1); (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>— leistet mehr als —CO<sub>2</sub>H.

Tab. 1. Lage der Hauptbande in *p*-phosphorsubstituierten Anilinen und ihren Stickstoff- und Kohlenstoff-Analoga

Nr.	Formel	a: X	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	b: X	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\Delta\lambda$ (m $\mu$ )
—	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P <sup>⊕</sup> (J <sup>⊕</sup> )	282.5	N <sup>⊕</sup> (J <sup>⊕</sup> ) <sup>13)</sup>	263	19.5
<b>1</b>	( <i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> X(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P <sup>⊕</sup> (J <sup>⊕</sup> )	304	C <sup>a)</sup>	260	44
<b>2</b>	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	P <sup>⊕</sup> (Br <sup>⊕</sup> )	307	C <sup>b,c)</sup>	266	41
—	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	P(O)	284	CH <sup>c,d)</sup>	259.5	24.5
—	( <i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> XC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(O)	284	CH <sup>c,e)</sup>	261	23
—	( <i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> X	P(O)	284	CH <sup>f)</sup>	263	21
<b>3</b>	<i>p</i> -H <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	P <sup>⊕</sup> (J <sup>⊕</sup> )	288	C <sup>c,g)</sup>	244	44

<sup>a)</sup> Schmp. 137–138° (aus CH<sub>3</sub>OH), Lit.<sup>14)</sup>: 134°. <sup>b)</sup> Schmp. 210° (aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), Lit.<sup>15)</sup>: 208°, Schwingungsmaxima der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Reste bei ca. 254?, 262?, 272 m $\mu$ , sehr wenig ausgeprägt wegen starker Überlagerung. <sup>c)</sup> Zum Vergleich: <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH  $\lambda_{\max}$  256, 262.5, 269.5 m $\mu$  (in Cyclohexan), von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>C  $\lambda_{\max}$  262 (in Cyclohexan und Äthanol), 272.5 m $\mu$  (in Cyclohexan)<sup>16)</sup>. <sup>d)</sup> Schmp. 132–133° (aus CH<sub>3</sub>OH), Lit.<sup>17)</sup>: 132°, Schwingungsmaxima der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Reste bei 252.5, 258.5, 263 m $\mu$ . <sup>e)</sup> Leukomalachitgrün, Schmp. 96–98° (aus CH<sub>3</sub>OH), Lit.<sup>18)</sup>: 93–94°, Schwingungsmaxima der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Reste bei 255, 259.5, 265 m $\mu$ . <sup>f)</sup> Leukokristallviolett, Schmp. 173–176° (aus Benzol, dann aus Isopropylalkohol), Lit.<sup>19)</sup>: 173°. <sup>g)</sup> Schmp. 260–261° (aus Benzol), Lit.<sup>20)</sup>: 256° (korr.); andeutungsweise Schwingungsmaxima der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Reste bei 254, 264, 272 m $\mu$ .

- 10) S. Ehrenson, Progress in Physical Organic Chemistry **2**, 195 (1964); P. E. Stevenson, J. molecular Spectroscopy **15**, 220 (1965).  
 11) G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **78**, 145, 605, 777 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 129, 595, 731 (1966); Angew. Chem. **80**, 559 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 544 (1968); Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3023.  
 12) G. P. Schiemenz, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2729.  
 13) Hergestellt nach C. Wurster, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 522 (1879), vgl. I. c.<sup>29)</sup>.  
 14) J. von Braun, Liebigs Ann. Chem. **472**, 1 (1929).  
 15) H. Fischer und V. Luckmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **115**, 77 (1921).  
 16) A. E. Gillam und D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1170; G. Kortüm und G. Dreesen, Chem. Ber. **84**, 182 (1951).  
 17) O. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **206**, 83 (1881).  
 18) E. Fischer und O. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 796 (1879).  
 19) O. Fischer und L. German, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 706 (1883).  
 20) F. Ullmann und A. Münzhuber, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 404 (1903).

Das Spektrum liefert weitere Beweise<sup>12)</sup> dafür, daß der Phosphor zwischen den Ringen als strenger Isolator wirkt: Auf der kurzwelligen Flanke der Hauptbande erscheinen ähnlich scharf wie beim Methyl-triphenyl-phosphonium-Kation<sup>21)</sup> die Schwingungsfinestruktur-Maxima des  ${}^1L_b$ -Übergangs der unsubstituierten Arylreste, und zwar wegen der stärkeren Bathochromverschiebung der Hauptbande und dadurch geringerer Überlagerung sowie wegen der größeren Zahl der  $C_6H_5$ -Ringe deutlicher als in allen früheren Beispielen<sup>12)</sup> und aus dem ersten Grund auch ausgeprägter als im Kohlenstoffanalogon **2b**, für das die Isolatorfunktion des  $sp^3$ -Kohlenstoffs<sup>16)</sup> nicht bezweifelt werden dürfte. Der Befund macht es zwingend, in der Hauptbande die bathochrom verschobene Dimethylanilin-C-Bande<sup>22)</sup> zu sehen<sup>9)</sup>, die ähnlich in allen  $p$ -( $CH_3$ )<sub>2</sub>N- $C_6H_4$ P-Verbindungen erkennbar ist und von uns<sup>9,12)</sup> auch bei anderen derartigen Oniumsalsen sowie den entsprechenden Phosphinen und Chalkogeniden, von anderer Seite zwar nicht hier<sup>23)</sup>, jedoch bei Verbindungen mit komplizierteren Spektren ebenfalls in diesem Sinne aufgefaßt wurde<sup>24-27)</sup>.

Der Charakter des elektronischen Effekts der P-haltigen Gruppen folgt aus dem Vergleichsmaterial, nicht aus der Anwendung der DVGL.<sup>28)</sup>, die indessen den Anschluß an das theoretisch gut untersuchte Benzolspektrum bringen würde, sofern die Erfüllung der DVGL durch die Dimethylaniline nicht auf einer zufälligen Koinzidenz beruht und die  $C_6H_5N(CH_3)_2$ -C-Bande als Analogon der  ${}^1L_a$ -Benzolbande angesehen werden darf<sup>9,29)</sup>. Hierüber besteht jedoch kein Einvernehmen; seitdem wir unsere Argumente für diese Zuordnung mitgeteilt hatten<sup>29,30)</sup>, wurde die Bande teils als Entsprechung der  ${}^1L_a$ -<sup>25)</sup>, teils aber auch wie bereits vorher<sup>24,31)</sup> als Analogon der  ${}^1L_b$ -Benzolbande betrachtet<sup>26,27)</sup>. Wir umgingen nun dieses Problem, indem wir die entsprechenden Aniline untersuchten; für die  $C_6H_5NH_2$ -Hauptbande wurden unseres Wissens bislang keine Zweifel an der Anwendbarkeit der DVGL geäußert. Wir stellten die benötigten Phosphorverbindungen durch Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindungen<sup>32,33)</sup> her und maßen die UV-Spektren in Methanol, für das die DVGL ebenfalls gilt<sup>3)</sup>.

Wie angesichts des gleichen  $\pi$ -Orbitalsystems zu erwarten<sup>9)</sup>, verhalten sich — bei etwas kleineren Effekten — die Aniline ebenso wie die Dimethylaniline. Zur Probe auf den Einfluß anderer als mesomerer Akzeptor-Effekte auf die Bandenlage zogen wir Aniline heran, deren *para*-Substituenten zusammen mit einem — I-Effekt einen mäßigen (—OCH<sub>3</sub>, —Cl, —Br) und starken + M-Effekt (—NH<sub>2</sub>) bzw. allein einen starken — I-Effekt ausüben (—N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), leicht polarisierbar sind (—Br) und außerdem über freie d-Orbitale verfügen (—Cl, —Br) oder aber räumlich anspruchsvoll sind (—CR<sub>3</sub>, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und dabei benachbarte, aber isolierte<sup>16)</sup> weitere  $\pi$ -Orbitalsysteme enthalten (—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, —C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>). In keinem Fall ist  $\lambda_{max} > 250$  m $\mu$ , während selbst die schwächsten — M-Gruppen weitaus

21) H. Schindlbauer, *Spectrochim. Acta A* **20**, 1143 (1964).

22) H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, 1. Aufl., S. 411, John Wiley & Sons, Inc., New York/London 1962.

23) H. Goetz, F. Nerdel und K.-H. Wiechel, *Liebigs Ann. Chem.* **665**, 1 (1963); vgl. i. c. 6).

24) H. Goetz und H. Juds, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 1 (1966).

25) H. Goetz und D. Probst, *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 1 (1968). *Ann. b. d. Korr.* (29. 4. 1971): Neucrdings auch von H. Goetz, H. Hadamik und H. Juds, *Liebigs Ann. Chem.* **742**, 59 (1970).

26) H. Goetz und B. Klabuhn, *Liebigs Ann. Chem.* **724**, 1 (1969).

27) H. Goetz, B. Klabuhn und H. Juds, *Liebigs Ann. Chem.* **735**, 88 (1970).

28) Vgl. i. c. 6) mit i. c. 9).

29) G. P. Schiemenz, *Spectrochim. Acta A* **24**, 1735 (1968).

30) G. P. Schiemenz, Vortrag auf der Chemiedozententagung, Saarbrücken, 12. 4. 1967.

31) Vgl. auch die von G. P. Schiemenz<sup>29)</sup> angegebene Literatur.

32) G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.* **99**, 514 (1966).

33) G. P. Schiemenz und K. Röhlk, *Chem. Ber.* **104**, 1219 (1971).

größere Verschiebungen bewirken<sup>34)</sup> (vgl. Tab. 2). Bandenlagen oberhalb ca. 250 m $\mu$  können mithin vermutlich, oberhalb ca. 260 m $\mu$  sicher — M-Qualitäten zugeschrieben werden; die Interpretation ist unausweichlich, solange kein anderer Effekt bekannt ist, der nachweislich gleiches leistet, und unwiderlegbar selbst für den bislang unbekanntem Fall, daß es zwar einen solchen Effekt gäbe, sofern nicht ein — M-Effekt als mögliche Ursache bindend ausgeschlossen worden wäre.

Tab. 2. Die Anilin-Hauptbande in phosphorfreien Anilinen  $p$ -X—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>

Verbindungen zur Berechnung von Gl. 1				Sonstige Verbindungen		
X	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon_{\max}$	$\delta\lambda_0$ (X)	X	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon_{\max}$
H	233.5	8900	24.05 <sup>34)</sup>	OCH <sub>3</sub>	234.5	10000
SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	262.5	19000	37.5 <sup>34)</sup>	CH <sub>3</sub>	235	8700
CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	269	11 100	40.99 <sup>29)</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	234.5	10 150
COO <sup>⊖</sup>	270	14000	44.7 <sup>34)</sup>	—CH <sub>2</sub> —	242.5	11 500 <sup>a)</sup>
CN	275	24600	43.9 <sup>34)</sup>	NH <sub>2</sub>	243.5	10 500
CONH <sub>2</sub>	283	14 500	50.56 <sup>35)</sup>	N <sup>⊕</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (J <sup>⊖</sup> )	249.5	18 100
CO <sub>2</sub> H	290	20200	50.0 <sup>34)</sup>	Cl	243.5	12 300
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	291	21200	49.28 <sup>35)</sup>	Br	244	13 600
COCH <sub>3</sub>	315	23 500	63.3 <sup>34)</sup>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	291.5	20 800
NO <sub>2</sub>	370	17 500	91.6 <sup>34)</sup>			

a) Bezogen auf einen H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Rest.

Alle Phosphorverbindungen zeigen eine Hauptbande, die nach Lage und Intensität für Aniline mit mittelstarken — M-Substituenten typisch ist. Die Abstufung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P— ≈ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O)— ≈ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(S)— < (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P<sup>⊕</sup>(CH<sub>3</sub>)— < (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>— ist die gleiche wie bei den Dimethylanilinen<sup>12)</sup>; das Tetraarylphosphonium-Kation **3a** absorbiert um 44 m $\mu$  längerwellig als das Kohlenstoffanalogon **3b**. Die Schwingungsmaxima der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande der unsubstituierten Ringe treten bei den beiden Salzen (aus den oben diskutierten Gründen bei **3a** am ausgeprägtesten) klar hervor und sind auch beim Oxid zwar von der kürzerwelligen Hauptbande stärker verdeckt, aber noch erkennbar. Auch hier ist der Phosphor mithin ein Isolator zwischen den Ringen und die Zuordnung der Hauptbande dadurch gesichert. Beim Sulfid ist diese Feinstruktur nicht mehr zweifelsfrei identifizierbar, wohl weil hier wie bereits im Triphenylphosphinsulfid die Schwingungsmaxima weniger scharf sind<sup>36)</sup>. Das Phosphin schließt sich mit einem relativ stark aufgefüllten Minimum zwischen der Hauptbande und der kurzwelligen Absorption der Dimethylamino-Verbindung eng an, bei der wir die Erscheinung einem unabhängigen Übergang etwa von der Art dessen der Triphenylphosphin-Hauptbande zuschrieben<sup>37)</sup>.

$$\delta\lambda_0 = 0.490 \cdot \lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{OH}) - 90.36 \text{ (Gl. 1, } r = 0.995, s = \pm 1.80 \text{ m}\mu\text{)}$$

<sup>34)</sup> L. Doub und J. M. Vandenbelt, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2714 (1947).

<sup>35)</sup> G. P. Schiemenz, Spectrochim. Acta A **24**, 465 (1968).

<sup>36)</sup> Vgl. H. Schindlbauer, Mh. Chem. **96**, 1793 (1965).

<sup>37)</sup> G. P. Schiemenz, Vortrag auf der Chemiedozententagung, Würzburg, 28. 4. 1966, wo der ursprüngliche Vorschlag<sup>12)</sup> entsprechend modifiziert wurde.

Tab. 3. Daten der

Formel	Hergestellt aus in Solvens	H <sub>2</sub> -Aufnahme (%)	Ausb. % umkrist. aus
$p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{ Br}^\ominus \text{ (2a)}$	$p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{BrC}_6\text{H}_5$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	—	57 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$
$p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2$ in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	88	78 —
$p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2$ in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	96	82 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
$p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2$ in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	94	58 subl., dann aus $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
$p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}^\ominus(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ J}^\ominus$	$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}^\ominus(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ J}^\ominus + \text{H}_2$ in $\text{CH}_3\text{OH}$	99	92 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3/$ $n\text{-Pentan}$
$p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{ J}^\ominus \text{ (3a)}$	$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{P}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{ J}^\ominus + \text{H}_2$ in $\text{CH}_3\text{OH}$	a)	a) $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

a) Literaturpräparat<sup>42)</sup>, in l. c.<sup>2)</sup> nicht notiert.

b) Kation charakterisiert als Trijodid, vgl. Versuchsbeschreibung.

c) Bei nicht kristallinen Verbindungen nicht bestimmt.

d) Lit.<sup>42)</sup>: 235°.

e) Bei bekannten Stoffen nicht bestimmt.

f) Lit.<sup>42)</sup>: 321–323° (Zers.-P.).

g) Zum Vergleich Werte aus den Daten der entsprechenden Dimethylaniline.

h) Im Spektrum von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\ominus\text{CH}_3 \text{ J}^\ominus$ : 254.5, 260.5, 266.5, 274  $\mu\text{m}$ .<sup>12)</sup>

Zehn phosphorfreie Verbindungen  $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  mit bekannten Doub-Vandenberg-Konstanten  $\delta\lambda_0(\text{X})$  erfüllten die DVGl. nach Maßgabe des Korrelationskoeffizienten  $r > 0.99$  „ausgezeichnet“<sup>38)</sup>; mit der besten linearen Gleichung (Gl. 1) können für die P-haltigen Gruppen  $\delta\lambda_0$ -Werte berechnet werden, die näherungsweise<sup>39)</sup> das Ausmaß des –M-Effekts beschreiben. Die neuen  $\delta\lambda_0$ -Werte (Tab. 3) stimmen mit denen gut überein, die aus den Meßdaten der Dimethylaniline<sup>12)</sup> mit Hilfe der andernorts abgeleiteten Gleichung<sup>40)</sup> gewonnen wurden. Die Bindungsverhältnisse sind mithin in beiden Verbindungsklassen praktisch identisch und unsere Ergebnisse von den gegenüber der Anwendung der DVGl. auf die Dimethylaniline<sup>29)</sup> geäußerten Zweifeln<sup>6,8)</sup> unberührt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ihre Unterstützung, den Firmen *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, *Farbenfabriken Bayer AG* und *Farbwerke Hoechst AG* für Chemikalienspenden.

<sup>38)</sup> H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

<sup>39)</sup> Nur näherungsweise, weil nach der Aussage der Vergleichsverbindungen ohne –M-Substituenten in untergeordnetem Maße auch andere Ursachen die Bandenlage beeinflussen und in  $\delta\lambda_0$  eingehen, und zwar nicht notwendig stets in gleichem Maße bzw. vielleicht bei Substituenten mit geringer Elektronendichte am ringgebundenen Atom am stärksten (vgl.  $p\text{-(CH}_3)_3\text{XC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ , X = C, N<sup>⊕</sup>, wo die extremen Unterschiede zwischen den Substituenten auch etwa die maximale Größe solcher Fremdeinflüsse markieren dürften).

<sup>40)</sup> G. P. Schiemenz l. c.<sup>3)</sup>, Gl. 38.

## Phosphorverbindungen

Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		UV-Spektrum Hauptbande $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) $\epsilon_{\max}$	$\delta\lambda_0$ (nach Gl. 1)	$\delta\lambda_0$ g)	Schwingungs- maxima der ${}^1L_b$ -Bande der C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Gruppen (m $\mu$ )
		Ber.	Gef.				
274 – 290° (gelbes Öl)	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> NP]Br (462.4)	b)		307 27200	—	51.51	255?, 260, 268, 276 <sup>h)</sup>
	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NP (277.3)	c)		267 18600	40.47	39.16	—
238 – 239° <sup>d)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> NOP (293.3)	e)		267.5 21100	40.72	39.92	259, 266, 272
168 – 173°	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> NPS (309.4)	N 4.53 S 10.37	N 4.52 S 9.57	268 16400	40.96	40.67	260?, 272?
219 – 220°	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> NP]J (419.3)	N 3.34	N 3.23	278 24000	45.86	47.73	266, 273
321 – 324° <sup>f)</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> NP]J (481.3)	e)		288 21900	50.76	51.51	260?, 268, 275

## Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium *Beller*/Göttingen ausgeführt und die UV-Spektren in Methanol mit dem Gerät Zeiss RPQ 20A gemessen.

1. *Triphenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphonium-Salze*<sup>41)</sup>: 3.05 g (10 mMol) *Diphenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin*, 3.00 g (19 mMol) *Brombenzol*, 3 ccm *Benzonitril* und 5.8 g konz. wäbr. *Nickelbromid*-Lösung wurden 3 Stdn. so zum Sieden erhitzt, daß das Wasser und ein Teil der flüchtigen organischen Verbindungen abdestillierten. Nach Abkühlen wurde der zähe, grüne, in Benzol schwer lösliche Kolbeninhalt mit Chloroform ausgekocht, das Ungelöste abfiltriert, die CHCl<sub>3</sub>-Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, über Kohle filtriert und eingedampft. Es hinterblieben 2.634 g (57%) des *Bromids* als leicht graue Kristalle, Schmp. 274 – 290° (zweimal aus Methanol/Wasser). Aus der heißen wäbr. Lösung des *Bromids* fällt wäbr. Kaliumjodid das hellgraue *Jodid*, Schmp. 295 – 305°. Die Chloroform-Lösungen äquimolarer Mengen des *Jodids* und von *Jod* wurden vereinigt; es bildete sich sofort das braune *Trijodid*, das nach Eindunsten kristallin zurückblieb, Schmp. 154 – 156° (aus Äthanol).

C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>NP]J<sub>3</sub> (763.2) Ber. J 49.89 Gef. J 50.47

2. *p-Aminophenyl-phosphorverbindungen* (vgl. Tab. 3): 0.3 bis 1 mMol der entsprechenden *Nitroverbindung* wurden in der Hydrierapparatur nach *R. Grewe* bei Raumtemp. und Normaldruck an Raney-Nickel hydriert<sup>42)</sup>, der Katalysator abfiltriert, mit dem verwendeten Solvens, bei den Chalkogeniden mit Aceton gewaschen, die gesammelten Filtrate eingedampft und der Rückstand umkristallisiert. Das Phosphin kristallisierte nicht.

41) Zur Methode vgl. *L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser* und *P. Beck*, Chem. Ber. **99**, 2782 (1966). *Ann. b. d. Korr.* (29. 4. 1971); **2a** wurde inzwischen auf dem gleichen Wege auch von *L. Horner* und *U.-M. Duda*, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 5177, hergestellt.

42) Vgl. *L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel* und *G. Hassel*, Chem. Ber. **91**, 52 (1958).