

Zum Substituenteneinfluß der Guanidino- und der Guanidiniumgruppe,  
Teil II<sup>1)</sup>

**<sup>35</sup>Cl-NQR-Messungen an *N*-(Chlorphenyl)guanidinen,  
 $\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ , und *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-  
nitraten und -bromiden,  $[\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$  mit  
 $\text{X}^{\ominus} = \text{NO}_3^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}$**

Wolfgang Pies und Alarich Weiss\*

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 20, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 9. Februar 1977

Es wird an Hand der <sup>35</sup>Cl-NQR-Spektren von acht *N*-(Chlorphenyl)guanidinen,  $\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ , und von fünfzehn *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-nitrat- und -bromiden,  $[\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$  mit  $\text{X}^{\ominus} = \text{NO}_3^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}$ , der Substituenteneinfluß der Guanidino- und der Guanidiniumgruppe,  $-\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$  und  $-\text{NHC}(\text{NH}_2)_2^{\oplus}$ , auf die Ladungsverteilung im Benzolsystem untersucht. In den NQR-Spektren ist kein systematischer Einfluß der Guanidino-Gruppe erkennbar, dagegen erniedrigt die Guanidiniumgruppe durch ihren induktiven Effekt die Elektronendichte im Phenylring, was sich in einer allgemeinen Verschiebung der <sup>35</sup>Cl-NQR-Frequenzen zu höheren Werten zeigt. Für beide Gruppen werden NQR-Substituentenparameter  $\kappa$  abgeschätzt bzw. berechnet. Der Einfluß dieser Gruppen wird mit dem anderer stickstofffunktioneller Gruppen verglichen. NQR- und DTA-Messungen zeigen eine Phasentransformation von *N*-(2,3-Dichlorphenyl)guanidin bei  $T = (141 \pm 5)$  K.

**Substituent Effect of the Guanidino and of the Guanidinium Group, Part II<sup>1)</sup>**

**<sup>35</sup>Cl-NQR Spectroscopy of *N*-(Chlorophenyl)guanidines,  $\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ , and of its Salts  $[\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ , with  $\text{X}^{\ominus} = \text{NO}_3^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}$**

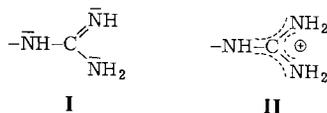
The <sup>35</sup>Cl-NQR spectra of eight *N*-(chlorophenyl)guanidines,  $\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ , and of fifteen *N*-(chlorophenyl)guanidinium nitrates and bromides,  $[\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ , with  $\text{X}^{\ominus} = \text{NO}_3^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}$ , are reported. The substituent influence of the guanidino and of the guanidinium group,  $-\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$  and  $-\text{NHC}(\text{NH}_2)_2^{\oplus}$ , with respect to the charge distribution within the benzene system, is estimated from these data. In the NQR spectra, although the guanidino group exerts no systematic effect as a substituent group, the guanidinium group generally reduces the charge density in the phenyl ring *via* its inductive effect as can be seen from the upward shift in frequency of the associated NQR resonances. Substituent parameters  $\kappa$  are derived for the two groups and the effect of both is compared with that of other nitrogen-containing groups. According to the NQR and DTA measurements, *N*-(2,3-dichlorophenyl)guanidine experiences a phase transformation at  $T = (141 \pm 5)$  K.

<sup>1)</sup> Teil I: A. Heesing und W. Schmaldt, Chem. Ber. 111, 320 (1978), vorstehend.

## 1. Einleitung

Kernquadrupolresonanz (NQR)<sup>2)</sup> beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment des dem Experiment unterworfenen Kerns und dem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort desselben Kerns im – in aller Regel – kristallinen Festkörper. Die Resonanzfrequenz ist für einen gegebenen Kern (hier: <sup>35</sup>Cl) proportional zum elektrischen Feldgradienten, der durch die Ladungsverteilung um diesen Kern bestimmt wird und der sich für Verbindungen, die in Molekülgittern kristallisieren, aus einem (intra-)molekularen Anteil und einem Anteil der das Molekül umgebenden Nachbarmoleküle („Kristallfeldeffekt“<sup>3)</sup>) zusammensetzt. Der Kristallfeldanteil ist in Molekulkristallen meist klein gegen den Molekülanteil (Größenordnung für die <sup>35</sup>Cl-NQR bei Chlorbenzolderivaten: 1–2%). Die quantitative Berechnung des Kristallfeldes ist bis heute nicht möglich, eine angenäherte, mit Hilfe eines Multipolmodells, ist schwierig und wurde daher bisher nur in einigen Modellfällen (z. B. Methylchlorid, 1,3,5-Trichlorbenzol<sup>3b)</sup>) durchgeführt. Der molekulare Anteil des EFG ist nach *Townes* und *Dailey* (siehe dazu Lit.<sup>2)</sup> in einer ersten groben Näherung (semiempirische MO-Theorie) für den Fall der hier interessierenden C–Cl-Bindung ein Maß für den homöopolaren Charakter dieser Bindung. Nimmt dieser zu, so steigt auch die Resonanzfrequenz  $\nu$ , mit wachsendem Ionencharakter  $i$  nimmt  $\nu$  ab. Es gilt:  $\nu \approx (1 - i)$ . Wegen dieser Beziehung sollte die Kernquadrupolresonanz eine geeignete Methode sein, Veränderungen der Ladungsverteilung im Benzolssystem, wie sie durch Einführung von Substituenten erfolgen, zu erfassen, soweit sie den Grundzustand des Moleküls betreffen.

Die Untersuchung des Einflusses der Guanidinogruppe (I) (abgekürzt: Gu) und der Guanidiniumgruppe (II) (abgekürzt: GuH<sup>⊕</sup>) mit Hilfe der <sup>35</sup>Cl-NQR erschien aus zwei



Gründen reizvoll. Zum einen liegen Studien zur Reaktivität verschiedener substituierter Phenyl- und Benzylguanidine vor, deren mechanistische Aspekte *Schmaldt* und *Heising* unter anderem mit Hilfe von Substituentenkonstanten, die aus <sup>19</sup>F-NMR-Messungen gewonnen worden waren, deuten (siehe Teil I<sup>1)</sup>). Die chemische Verschiebung der <sup>19</sup>F-Kernresonanzfrequenz ermöglicht nach *Taft* et al.<sup>4)</sup> eine Bestimmung der Substituentenparameter  $\sigma_I$  und  $\sigma_R$ . Danach ist der induktive Einfluß ( $\sigma_I$ ) auf *meta*- und *para*-Fluoratome nur gering, der mesomere Einfluß ( $\sigma_R$ ) auf das *para*-Fluoratom dagegen stark ausgeprägt. (Zur Problematik der Substituentenparameter siehe z. B. Lit.<sup>5)</sup>.) Im Gegensatz dazu ist die Frequenzverschiebung der <sup>35</sup>Cl-NQR-Frequenz nach *Biedenkapp* und *Weiss*<sup>6)</sup> in

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> *T. P. Das* und *E. L. Hahn*, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Suppl. I von *F. Seitz* und *D. Turnbull*, Solid State Physics, Academic Press, New York 1958. – <sup>2b)</sup> *E. A. C. Lucken*, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press, London 1969. – <sup>2c)</sup> *G. K. Semin*, *T. A. Babushkina* und *G. G. Jakobson*, Nuclear Quadrupole Resonance in Chemistry, J. Wiley & Sons, New York 1975 (Englische Übersetzung; russ. Original: 1972).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> *A. Weiss*, Fortschr. Chem. Forsch. **30**, 1 (1972). – <sup>3b)</sup> *R. Bersohn*, J. Appl. Phys. **33**, Suppl. 1, 286 (1962).

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> *R. W. Taft*, *E. Price*, *I. R. Fox*, *I. C. Lewis*, *K. K. Andersen* und *G. T. Davis*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 709 (1963); **85**, 3146 (1963). – <sup>4b)</sup> *H. Suhr*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 169 (1964).

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 347 ff., McGraw-Hill, New York 1970. – <sup>5b)</sup> *P. R. Wells*, Linear Free Energy Relationships, Academic Press, London 1968. – <sup>5c)</sup> *N. B. Chapman* und *J. Shorter* (Herausg.), Advances in Linear Free Energy Relationships, Plenum Press, London 1972; dort zahlreiche weitere Literaturzitate.

<sup>6)</sup> *D. Biedenkapp* und *A. Weiss*, J. Chem. Phys. **49**, 3933 (1968).

der Hauptsache durch den induktiven Effekt des Substituenten zu erklären. Diese Anschauung, die auch von anderen Autoren geteilt wird<sup>7)</sup>, ist das Ergebnis der Korrelation einer großen Zahl von <sup>35</sup>Cl-NQR-Frequenzen substituierter Chlorbenzole mit den Taft'schen Substituentenparametern  $\sigma_I$  und  $\sigma_R$ .

Beide Methoden, <sup>19</sup>F-NMR und <sup>35</sup>Cl-NQR, unterscheiden sich — außer dadurch, daß sie unterschiedliche physikalische Größen erfassen — auch darin, daß die Aggregatzustände der untersuchten Verbindungen verschieden sind. Bei der hochauflösenden <sup>19</sup>F-NMR liegt die Verbindung in flüssiger Phase (Lösung) vor, bei der NQR dagegen als (üblicherweise kristalliner) Festkörper. In beiden Fällen treten also unterschiedliche Umgebungseinflüsse (Lösungsmittelleffekt bzw. Kristallfeldeffekt) auf, die die durch die Substitution hervorgerufenen Änderungen von molekularen Eigenschaften überdecken können.

Ein Ziel dieser Arbeit war daher der Vergleich der aus diesen beiden Methoden gewonnenen Substituentenparameter. Zum anderen reiht sich die Untersuchung des Substituenteneinflusses der Guanidino- und der Guanidiniumgruppe auf die <sup>35</sup>Cl-NQR-Frequenzen chlorierter Benzole in eigene systematische Studien des Substituenteneffekts in der Kernquadrupolresonanz chlorierter aromatischer Systeme ein<sup>6, 8)</sup>. In diesem Zusammenhang war insbesondere der Vergleich der genannten Gruppen mit der Aminogruppe, —NH<sub>2</sub>, und der Ammoniumgruppe, —NH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>X<sup>⊖ 8c)</sup>, der Dimethylaminogruppe, —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, und der Trimethylammoniumgruppe, —N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>⊕</sup>X<sup>⊖ 8e)</sup>, sowie der Acetamidogruppe, —NHCOX<sub>3</sub><sup>8b)</sup>, von Interesse.

## 2. N-(Chlorphenyl)guanidine, Cl<sub>x</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5-x</sub>NHC(=NH)NH<sub>2</sub>

### 2.1 Ergebnisse

In Tab. 1 sind die <sup>35</sup>Cl-NQR-Frequenzen der acht untersuchten N-(Chlorphenyl)guanidine bei 77 K, 0°C und bei Raumtemperatur angegeben<sup>9)</sup>. Das Verhältnis Signal-zu-Rauschen, S/R, der einzelnen Resonanzen ist klein. Dies dürfte zumindest teilweise darauf zurückzuführen sein, daß die Proben feinkristallin waren und sich dadurch ein geringer Füllfaktor für die Meßspule ergab.

Das Temperaturverhalten der NQR-Frequenzen ist — mit Ausnahme der 2,3-Dichlorverbindung (4) — normal. Die Frequenzen fallen mit steigender Temperatur, wobei der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen —1.5 kHz K<sup>-1</sup> und —5 kHz K<sup>-1</sup> liegt. N-(2,3-Dichlorphenyl)guanidin (4) zeigt bei tiefen Temperaturen (77 K ≤ T ≤ 113 K) vier Resonanzlinien, bei höheren Temperaturen (149 K ≤ T ≤ 308 K) dagegen nur zwei Resonanzlinien (Abb. 1). Daraus folgt, daß bei dieser Verbindung eine Tieftemperaturphase (Modifikation II) und eine Hochtemperaturphase (Modifikation I) existieren. Mit Hilfe von DTA-Messungen konnte der Umwandlungspunkt zu T<sub>II-I</sub> = 141 K (geschätzter Fehler ± 5 K) bestimmt werden.

<sup>7)</sup> E. N. Tsvetkov, G. K. Semin, D. I. Lobanov und M. I. Kabachnik, Tetrahedron Lett. 1967, 2521.

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> W. Pies und A. Weiss, Z. Naturforsch., Teil B 24, 1268 (1969). — <sup>8b)</sup> W. Pies, H. Rager und A. Weiss, Org. Magn. Reson. 3, 147 (1971) (siehe dazu auch Lit. <sup>27)</sup>). — <sup>8c)</sup> W. Pies und A. Weiss, Z. Naturforsch., Teil B 26, 555 (1971). — <sup>8d)</sup> W. Pies und A. Weiss, Adv. Nucl. Quadrupole Reson. 1, 57 (1974). — <sup>8e)</sup> N. Nowak, W. Pies und A. Weiss, Proc. Int. Symp. Nucl. Quadrupole Reson. Spectrosc., 2<sup>nd</sup>, 1973, 165 (Publ. 1975); [Chem. Abstr. 84, 113922e (1976)]; N. Nowak, Diplomarbeit, Univ. Münster 1971.

<sup>9)</sup> Zur Verwendung von T = 77 K (siedender Stickstoff) als Bezugstemperatur siehe z. B. Lit. <sup>3a)</sup> (S. 36).

Tab. 1.  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen von *N*-(Chlorphenyl)guanidinen,  $\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ , bei  $T = 77\text{ K}$ ,  $0^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur (RT)

Nr.	$\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}$	Zuordnung	$\nu/\text{MHz}^{\text{a)}$	$\text{S/R}^{\text{b)}$	$\Delta\nu_{1/2}/\text{kHz}^{\text{b)}$	$\nu/\text{MHz}^{\text{a)}$	$\nu/\text{MHz}^{\text{a)}$	Bemerkung
			$T = 77\text{ K}$	$T = 0^\circ\text{C}$	$T = \text{RT}$			
1	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	ortho	34.965	5	17	34.113	33.945	RT = 30°C: (S/R) <sub>33.945</sub> = 4; (S/R) <sub>33.367</sub> = 3
		ortho	34.408	8	10	33.560	33.367	
2	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	meta	34.608	7	17	34.023	33.898	RT = 31...32°C
		meta	34.324	5	18	33.888	33.785	
3	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	para	34.255	11	11	33.806	33.713	RT = 30°C
4	2,3-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	?	35.979	6	11			RT = 30°C. Phasenumwandlung zwischen 77 K und 0°C (siehe Text); $\nu = \nu(T)$ siehe Abb. 1
		?	35.923	5	14	35.224	35.112	
		?	35.655	3	16	34.744	34.627	
		?	35.301	4	13			
		?	35.538	3	14	34.903	34.809	
5	2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	?	35.370	2-3	e)	34.868	34.760	RT = 29,5°C. $\nu = \nu(T)$ siehe Abb. 2
		?	35.355	2-3	e)	34.848	34.736	
		?	35.336	2-3	e)	34.829	34.736	
		?	35.296	2-3	e)	34.797	34.697	
		?	34.976	3	17	34.444	34.339	
6	2,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	?	34.850	7	15	34.259	34.150	RT = 29,5°C
		?	34.318	6	18	34.018	33.947	
7	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	?	—	—	—	—	Keine NQR-Signale bei 77 K und RT gefunden (Bereich $33,3 \leq \nu \leq 37,0\text{ MHz}$ ) RT = 28°C	
8	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	meta	35.494	3	14	34.863	34.753	RT = 28°C
		meta	35.115	2.5	13	34.571	34.483	
		meta	35.016	2	17	34.490	34.398	
		meta	34.881	2.5	12	34.326	34.220	

a) Geschätzter Fehler:  $\pm 0,005\text{ MHz}$ .b) S/R: Verhältnis Signal-zu-Rauschen bei Zeeman-Modulation und Zeitkonstante  $\tau = 10\text{ s}$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$ : Halbwertsbreite. Beide Werte bei  $T = 77\text{ K}$ .

c) Keine Angaben wegen teilweiser Überlappung der Signale.

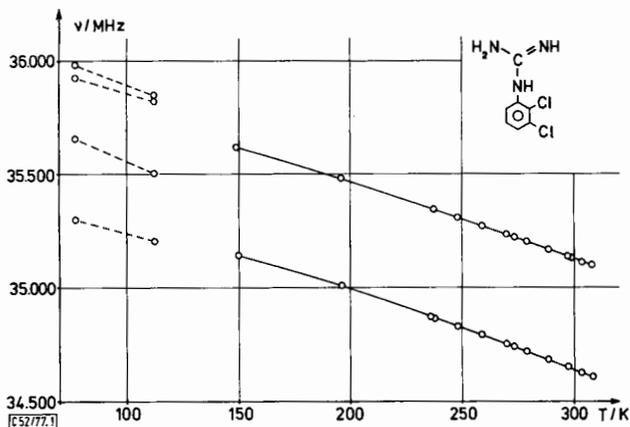


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen des *N*-(2,3-Dichlorphenyl)guanidins (4). Nach DTA-Messungen existiert ein Phasenübergang bei  $T = (141 \pm 5) \text{ K}$

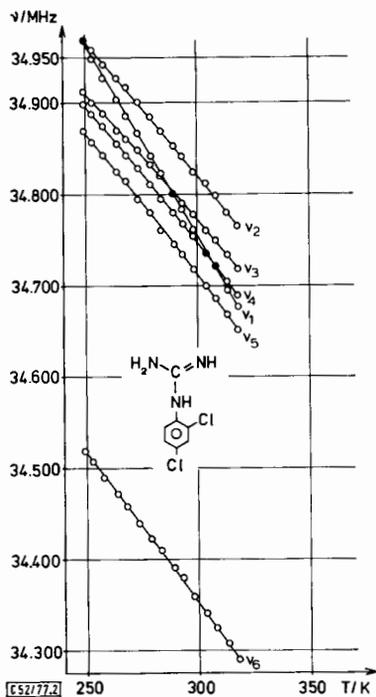


Abb. 2. Ausschnitt aus den Messungen der Temperaturabhängigkeit der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen des *N*-(2,4-Dichlorphenyl)guanidins (5). Die ausgefüllten Kreise markieren Messungen, bei denen sich zwei NQR-Signale überlagern. Werte bei  $T = 77 \text{ K}$ :  $\nu_1 = 35.538 \text{ MHz}$ ;  $\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5 = 35.370, 35.355, 35.336, 35.296 \text{ MHz}$ ;  $\nu_6 = 34.976 \text{ MHz}$

Die Verbindung *N*-(2,4-Dichlorphenyl)guanidin (5) zeigt bei Raumtemperatur nur fünf, bei 77 K dagegen sechs Resonanzen. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der NQR-Frequenzen im Bereich  $249 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$  (Abb. 2) ergibt, daß es sich hier um

eine zufällige Überlagerung von zwei Resonanzen bei Raumtemperatur handelt (für  $T = 29,5^\circ\text{C}$  bei 34.736 MHz) und daß in diesem Bereich wie auch bei  $T = 77\text{ K}$  (und daher auch mit hoher Wahrscheinlichkeit im nichtuntersuchten Zwischenbereich  $77\text{ K} < T < 249\text{ K}$ ) sechs kristallographisch verschiedene Chloratome vorliegen.

Die Temperaturabhängigkeit der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen wird für **4** und **5** gut mit einem Polynom:

$$\nu = a_0 + a_1 T + a_{-1} T^{-1}$$

beschrieben, das sich aus der Bayerschen Theorie der Temperaturabhängigkeit der NQR-Frequenzen ableiten läßt (siehe z. B. Lit. <sup>2b)</sup>, S. 153). Die Koeffizienten  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_{-1}$  des Polynoms sind für die verschiedenen Frequenzen des *N*-(2,3-Dichlorphenyl)guanidins (**4**) und des *N*-(2,4-Dichlorphenyl)guanidins (**5**) zusammen mit der Standardabweichung  $\sigma$  und dem untersuchten Temperaturbereich in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. Koeffizienten der Polynome vom Typ  $\nu \pm \sigma = a_0 + a_1 T^{-1}$ , die die Temperaturabhängigkeit der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen des *N*-(2,3-Dichlorphenyl)guanidins (**4**) und des *N*-(2,4-Dichlorphenyl)guanidins (**5**) beschreiben

	$^{35}\text{Cl}$ -Resonanz	$\sigma/\text{MHz}^{\text{a)}$	$a_0/\text{MHz}$	$a_1 \cdot 10^4/\text{MHz K}^{-1}$	$a_{-1}/\text{MHz} \cdot \text{K}$	Z <sup>b)</sup>	Temperaturbereich
<b>4</b>	$\nu_1$	0.0012	36.3485	-37.93	-24.62	12	$150 \leq T \leq 310\text{ K}$
	$\nu_2$	0.0017	35.9463	-40.07	-30.06	12	
<b>5</b>	$\nu_1$	0.0020	36.5569	-51.47	-77.91	16	$250 \leq T \leq 325\text{ K}$
	$\nu_2$	0.0016	36.2475	-39.12	-75.94	16	
	$\nu_3$	0.0014	36.1004	-36.68	-68.89	16	
	$\nu_4$	0.0009	36.0191	-36.72	-51.38	16	
	$\nu_5$	0.0013	36.1211	-39.81	-64.94	16	
	$\nu_6$	0.0017	35.8279	-41.49	-68.96	16	

<sup>a)</sup> Mittlerer Fehler.

<sup>b)</sup> Zahl der Meßpunkte.

Aus der Multiplizität der NQR-Linien läßt sich die Zahl der kristallographisch verschiedenen Moleküle in der Elementarzelle ermitteln. Beim *N*-(4-Chlorphenyl)guanidin (**3**), dem *N*-(2,5-Dichlorphenyl)guanidin (**6**) und bei der Hochtemperaturphase des *N*-(2,3-Dichlorphenyl)guanidins (**4**) besteht die asymmetrische Einheit der Elementarzelle aus *einem* Molekül; sie enthält dagegen *zwei* Formeleinheiten für die *ortho*-Chlor- und die *meta*-Chlorverbindung (**1** bzw. **2**) sowie für die Tieftemperaturmodifikation der 2,3-Dichlorverbindung (**4**). Beim *N*-(3,5-Dichlorphenyl)guanidin (**8**) ist das Auftreten von *zwei* kristallographisch verschiedenen Molekülen in der Elementarzelle wesentlich wahrscheinlicher als das von *vier* Molekülen. Die 2,4-Dichlorverbindung (**5**) schließlich enthält *drei* Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit.

## 2.2 Ermittlung von Substituentenparametern für die Guanidinogruppe -NHC(=NH)NH<sub>2</sub>

Aus der Betrachtung der Meßergebnisse folgt, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Guanidinogruppe nur eine sehr geringe mittlere Verschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen zur Folge hat. In Abb. 3 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt.

Zwar treten nach Frequenz und teilweise auch nach Anzahl deutlich unterschiedliche NQR-Signale auf (Linienbreite bei Aufnahme mit Zeeman-Modulation: 10–20 kHz), jedoch bewegen sich die Verschiebungen in der Größenordnung des Kristallfeldefeffekts (Frequenzverschiebungen bis zu etwa  $\pm 500\text{ kHz}$  für chemisch äquivalente, aber kristallographisch nichtäquivalente Chlor-

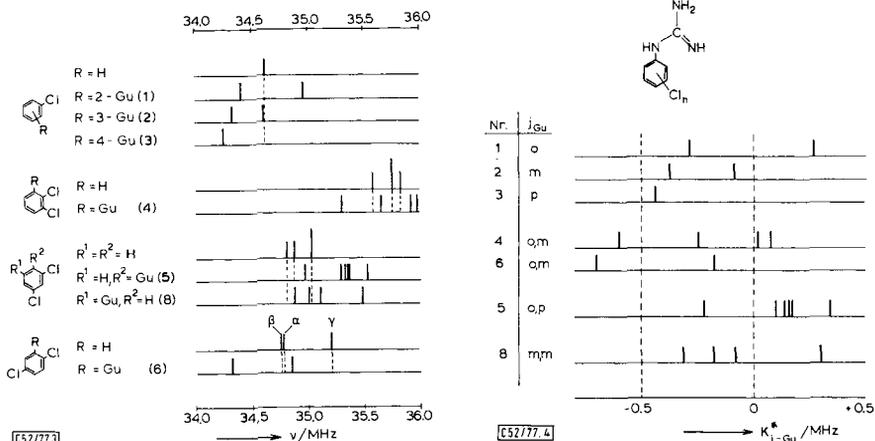


Abb. 3.  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Strichspektren der  $N$ -(Chlorphenyl)guanidine  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}_x\text{NHC(=NH)NH}_2$ , und der entsprechenden Chlorbenzol-Grundkörper. Die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen der Chlorbenzole sind Lit.<sup>(6)</sup> entnommen.  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  markieren die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen der drei Modifikationen des 1,4-Dichlorbenzols (Gu = Guanidinogruppe I)

Abb. 4. Verschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen durch Einführung der Guanidinogruppe (I) als Substituent, dargestellt durch die Inkremente  $\kappa_{j\text{-Gu}}^* = \nu - \nu_0 - \sum \kappa_{j\text{-Cl}}$  für die einzelnen, verschieden substituierten  $N$ -(Chlorphenyl)guanidine.  $\kappa_{j\text{-Gu}}^* = 0$  bedeutet: Keine Verschiebung gegenüber dem mit einem mittleren Kristallfeld behafteten (idealisierten) Chlorbenzol-Grundkörper ( $j\text{-Gu}$  gibt die Stellung der Guanidinogruppe zu den Chloratomen an.  $o$  = ortho,  $m$  = meta,  $p$  = para)

atome<sup>3a)</sup>. Eine Trennung des Substituenteneffekts vom Kristallfeldeffekt bereitet bei dieser Verbindungsreihe also besondere Schwierigkeiten. Sie könnte durchgeführt werden, indem für eine größere Anzahl von Verbindungen (mit gesicherter Zuordnung der NQR-Frequenzen zu bestimmten Chloratomen) die durch Substitution am Benzolsystem erzeugte Frequenzverschiebung als eine Summe von Verschiebungsincrementen  $\kappa_i$  dargestellt wird, die charakteristisch für die einzelnen Substituenten und ihre Stellung zum betrachteten Chloratom sind.

$$\Delta\nu^* = \nu^* - \nu_0^* = \sum \kappa_i^* \quad (1)$$

( $\Delta\nu^*$  = Frequenzverschiebung,  $\nu^*$  = gemessene  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenz,  $\nu_0^*$  = Bezugsfrequenz,  $\kappa_i^*$  = Substituentenparameter; Symbole mit Stern beziehen sich auf die einzelne Verbindung)

Mittelt man über die für die einzelnen Verbindungen erhaltenen  $\kappa_i^*$ , so mittelt man auch über die für die einzelnen Verbindungen spezifischen Kristallfeldbeiträge zur Resonanzfrequenz. Unterwirft man nicht nur die Substituenteninkremente  $\kappa_i^*$  einer Ausgleichsrechnung, sondern auch die Bezugsfrequenz  $\nu_0^*$ , so erhält man einen Satz von Substituentenkonstanten  $\kappa_i$ , die die mittlere Verschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenz durch einen Substituenten beschreiben, und eine neue Bezugsfrequenz  $\nu_0$ , die sich aus dem molekularen Anteil der NQR-Frequenz der Bezugs-substanz (bei Chlorbenzolderivaten also z. B. aus der um den Kristallfeldbeitrag verringerten NQR-Frequenz des Chlorbenzols) und dem mittleren Beitrag des Kristallfeldes zur NQR-Frequenz zusammensetzt. (Dabei ist es für die Ermittlung der Substituentenparameter müßig, darüber zu spekulieren, ob der mittlere Kristallfeldbeitrag für eine große Zahl von betrachteten Verbindungen einen endlichen Wert hat oder gegen Null geht.) Mit Hilfe des so erhaltenen Satzes von Substituentenparametern  $\kappa_i$  und der Bezugsfrequenz  $\nu_0$  läßt sich nach (2) eine mit einem mittleren Kristallfeldbeitrag behaftete NQR-Frequenz für eine Verbindung mit einem bestimmten Substitutions-

muster berechnen. Dieses Verfahren wurde von *Biedenkapp* und *Weiss*<sup>6)</sup> mit Erfolg zur Inkrementierung von NQR-Frequenzen und zur Bestimmung einer Reihe von NQR-Substituentenparametern angewandt.

$$\nu = \nu_0 + \sum \kappa_i \quad (2)$$

Geht man zur Ermittlung der Substituentenparameter der Guanidinogruppe bei den *N*-(Chlorphenyl)guanidinen auf diese Weise vor, so ermittelt man im ersten Schritt die Verschiebungsinkremente der Guanidinogruppe in den einzelnen Verbindungen, indem man Gl. (1) nach  $\kappa_{j-\text{Gu}}^*$  ( $j = \text{ortho, meta, para}$ ; Gu = Guanidinogruppe I) auflöst (Bezugstemperatur:  $T = 77 \text{ K}$ <sup>9)</sup>).

$$\kappa_{j-\text{Gu}}^* = \nu^* - \nu_0 - \sum \kappa_{j-\text{Cl}} \quad (3)$$

Da es sich um eine kleine Gruppe von Substanzen handelt, wurden hier die Bezugshäufigkeit und ebenso die Substituentenparameter, die die Beeinflussung der <sup>35</sup>Cl-Resonanz durch weitere Chlorsubstitution beschreiben, nicht in die Ausgleichsrechnung einbezogen, sondern als Konstanten von *Biedenkapp* und *Weiss*<sup>6)</sup> übernommen<sup>10)</sup> (daher  $\nu_0$ ,  $\kappa_{j-\text{Cl}}$  und nicht  $\nu_0^*$ ,  $\kappa_{j-\text{Cl}}^*$  in Gl. (3)). Dies ist gerechtfertigt, da sich gezeigt hat<sup>8)</sup>, daß sich die  $\kappa_{j-\text{Cl}}$  bei Hinzunahme einer neuen Verbindungsreihe nur unwesentlich ändern. Abb. 4 zeigt die so erhaltenen  $\kappa_{j-\text{Gu}}^*$ -Werte in Form eines Strichdiagramms für die einzelnen Verbindungen.

Der nächste Schritt ist die Bestimmung der Stellung des Chloratoms, dem eine bestimmte Frequenzverschiebung  $\kappa_{j-\text{Gu}}^*$  zugehört, d. h. die Identifizierung des „ $j$ “ in  $\kappa_{j-\text{Gu}}^*$  als  $j = \text{ortho, meta}$  oder  $\text{para}$ . Die Zuordnung ist trivial für die am Benzolring monochlorierten *N*-(Chlorphenyl)guanidine (**1**, **2**, **3**) und für das symmetrische *N*-(3,5-Dichlorphenyl)guanidin (**8**). Für diese Verbindungen ist sie in Spalte 3 der Tab. 1 aufgeführt.

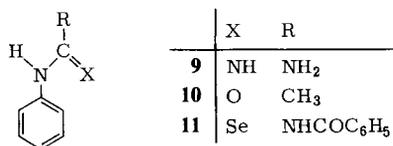
Die sich aus diesen sicheren Zuordnungen ergebenden vorläufigen Verschiebungsinkremente unterscheiden sich — insbesondere wenn man den Kristallfeldeffekt ( $\pm 0.5 \text{ MHz}$ ) bedenkt — nur sehr wenig (*o*-Gu:  $-0.01 \text{ MHz}$ , *m*-Gu:  $-0.12 \text{ MHz}$ , *p*-Gu:  $-0.44 \text{ MHz}$ ). Sie wurden dazu im Fall der *ortho*-Guanidinogruppe durch Mittelung über nur zwei Werte, bei der *para*-Guanidinogruppe gar nur aus einem Wert gewonnen. Daher eignen sie sich nicht als Startwerte für eine Zuordnung der <sup>35</sup>Cl-NQR-Frequenzen in den unsymmetrischen *N*-(Dichlorphenyl)guanidinen **4**, **5** und **6**. Da auch aus dem Aufspaltungsmuster der NQR-Spektren dieser letztgenannten Verbindungen von selbst keine zwingende Zuordnung erfolgt, muß nach einem anderen Weg der Zuordnung gesucht werden.

Welche Verschiebungen der <sup>35</sup>Cl-NQR-Frequenz erwartet man, wenn man die Modellvorstellungen „Induktiver Effekt“ und „Mesomerer Effekt“ auf *N*-(Chlorphenyl)guanidine anwendet? Beim Vorliegen einer rein induktiven Wechselwirkung („I“-Effekt) würde der Benzolring in Folge der größeren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber dem Kohlenstoff an Elektronen mehr oder weniger verarmen. Dieser Elektronenmangel nähme von der *ortho*- über die *meta*- zur *para*-Stellung hin ab. Allgemein verringerte er die Polarität der C—Cl-Bindung. Mit der Abnahme des Ionencharakters dieser Bindung verschöbe sich die NQR-Frequenz zu höheren Werten. Die Frequenzerhöhung müßte sich insbesondere an den 2,3- und 2,5-Dichlorphenylguanidinen **4** und **6** zeigen, die beide

<sup>10)</sup> Nach Lit.<sup>6)</sup> für  $T = 77 \text{ K}$ :  $\nu_0 = 34.695 \text{ MHz}$ ;  $\kappa_{o-\text{Cl}} = 1.206 \text{ MHz}$ ;  $\kappa_{m-\text{Cl}} = 0.499 \text{ MHz}$ ;  $\kappa_{p-\text{Cl}} = 0.329 \text{ MHz}$ .

je ein zur Guanidinogruppe *ortho*- und je ein *meta*-ständiges Chloratom haben. Gerade in diesen Verbindungen sind die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen jedoch im Mittel eher zu *niedrigen* Werten verschoben (Abb. 4).

Die Diskussion des mesomeren Effekts („M“-Effekt) verlangt eine Klärung der Geometrie der *N*-Phenylguanidine, da nur bei einer koplanaren oder nahezu koplanaren Anordnung der Guanidinogruppe und des Phenylrings eine mesomere Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme der beiden Gruppen zu erwarten ist. Kristallstrukturbestimmungen der hier untersuchten *N*-(Chlorphenyl)guanidine, des Grundkörpers oder anderer substituierter *N*-Phenylguanidine sind uns nicht bekannt<sup>11)</sup>. Da *N*-Phenylguanidin (**9**) verwandt ist mit Acetanilid (**10**)<sup>12)</sup> und mit *N*-Benzoyl-*N'*-phenylselenoharnstoff (**11**)<sup>13)</sup> (einem Derivat des *N*-Phenylharnstoffs) und da in diesen beiden Verbindungen die Koplanarität der NHCX-Gruppe mit dem Phenylring röntgenographisch gesichert ist, bestehen jedoch für das *N*-Phenylguanidin-System keine Bedenken, die Koplanarität der Guanidino-Gruppe mit der Phenylgruppe anzunehmen.



Eine mesomere Wechselwirkung zwischen beiden Gruppen scheint also prinzipiell möglich und wurde schon vorgeschlagen<sup>14)</sup>. Diese Mesomerie würde eine Erhöhung der Elektronendichte an den beiden *ortho*-Kohlenstoffatomen und am *para*-Kohlenstoffatom, damit eine Erhöhung der Polarität der *ortho*- und der *para*-C–Cl-Bindung und folglich eine Verschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen dieser beiden Chloratome zu *niedrigeren* Werten bedeuten. Die Resonanzfrequenz der *meta*-Chloratome bliebe im Mesomeriemodell unberührt. Da jedoch gerade in *N*-(2,4-Dichlorphenyl)guanidin (**5**) mit einem Chloratom in *ortho*- und einem zweiten in *para*-Stellung eher eine Verschiebung der NQR-Signale zu *höheren* Werten beobachtet wird, erscheint es äußerst zweifelhaft, ob mit der Annahme  $\kappa_{o-Gu} (< \kappa_{p-Gu}) < \kappa_{m-Gu}$  in der 2,3- und in der 2,5-Dichlor-Verbindung (**4** bzw. **6**) die niedrigeren Resonanzfrequenzen den beiden *ortho*-Chloratomen zugeschrieben werden dürfen. Dies ist umso mehr der Fall, als aus einer solchen Zuordnung Substituentenparameter folgen würden ( $\kappa_{o-Gu} = -0.19$  MHz,  $\kappa_{m-Gu} = -0.09$  MHz,  $\kappa_{p-Gu} = +0.06$  MHz), die untereinander annähernd gleich und jeder für sich nahezu gleich Null sind, und deren Werte außerdem auch nicht der oben angenommenen Reihenfolge entsprechen. Auch die Modellvorstellung „Mesomerer Effekt“ führt also nicht zu einer einigermaßen gesicherten Zuordnung der Resonanzfrequenzen zu bestimmten Chloratomen in der Reihe der un-

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> E. Schudt und G. Weitz, Strukturdaten organischer Kristalle, in: Landolt-Börnstein, Neue Serie (Herausg.: K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege), Bd. III/5, Springer-Verlag, Berlin 1971. –

<sup>11b)</sup> Structure Reports (Herausg.: J. Trotter), 60-Year Structure Index 1913–1973, Teil B: Organic and Organometallic Compounds, Bohn, Scheltema & Holkema, Utrecht 1976.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> C. J. Brown, Acta Crystallogr. **21**, 442 (1966):  $\text{X}$  (Benzol, NCO) = 17.6°. Zum Vergleich: <sup>12b)</sup> *p*-Chloracetanilid: 5° (E. Subramanian, Z. Kristallogr. **123**, 222 (1966)). – <sup>12c)</sup> *p*-Bromacetanilid: 5.8° (G. D. Andreotti, L. Cavalca, P. Domiano und A. Musatti, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 1195 (1968)). Aber: <sup>12d)</sup> *N*-Phenylurethan: 34° (Lit. <sup>17)</sup>).

<sup>13)</sup> H. Hope, Acta Crystallogr. **18**, 259 (1965).

<sup>14)</sup> A. Heising und U. Wernicke, Z. Naturforsch., Teil B **20**, 1165 (1965).

symmetrischen *N*-(Dichlorphenyl)guanidine; diese Zuordnung bleibt offen (siehe Tab. 1, Spalte 3).

Mittelt man über alle Frequenzverschiebungen  $\kappa_{j-\text{Gu}}^*$  ohne zwischen den unterschiedlichen Stellungen zum Chloratom ( $8 \times ortho$ ,  $9 \times meta$ ,  $4 \times para$ ) zu unterscheiden, so erhält man  $\bar{\kappa}_{j-\text{Gu}} = -0.10$  MHz. Diese geringfügige mittlere Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen zeigt möglicherweise eine geringe, modellmäßig bei dem zur Zeit vorliegenden nicht sehr umfangreichen Zahlenmaterial nur schwer zu erfassende, Erhöhung der Elektrodendichte im Benzolring durch Einführung der Guanidinogruppe an. Da das Zuordnungsproblem nicht befriedigend zu lösen war, können die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Substituentenparameter  $\kappa_{j-\text{Gu}}$  derzeit nur geschätzt werden:

$$\kappa_{j-\text{Gu}} \approx 0 \quad (j = ortho, meta, para)$$

Eine Untersuchung von *N*-(Monochlor-*X*-phenyl)guanidinen mit verschiedenen Substituenten *X*, deren Substituentenparameter  $\kappa_X$  bekannt sind, würde durch eine Vergrößerung des Zahlenmaterials bei eindeutiger Zuordnung eine genauere Bestimmung der  $\kappa_{j-\text{Gu}}$  ermöglichen.

### 3. *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-nitrate und -bromide, $[\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_5 - x\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^+\text{X}^-$ , mit $\text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$

#### 3.1 Ergebnisse

In Tab. 3 sind die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen der acht untersuchten *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-nitrate angegeben, in Tab. 4 die von sieben *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-bromiden. Diese Frequenzen wurden bei Raumtemperatur und 77 K gemessen.

Die S/R-Verhältnisse sind auch bei diesen Verbindungsreihen recht klein, wohl eine Folge des durch die feinkristalline Beschaffenheit bedingten geringen Füllfaktors der Meßspule. Hinzu kommt, daß es bei der Darstellung der Bromide durch Ausfällen zu einer erhöhten Anzahl von Kristallbaufehlern gekommen sein kann, durch die das S/R-Verhältnis ebenfalls erniedrigt wird. Mit steigender Temperatur sinkt für NQR-Signale allgemein das Verhältnis Signal-zu-Rauschen; dies führt bei *N*-(2,4-Dichlorphenyl)guanidinium-bromid (**16b**) dazu, daß die Resonanzen bei Raumtemperatur zwar noch gerade erkennbar, jedoch nicht mehr quantitativ auswertbar sind. Bei Raumtemperatur konnte für *N*-(4-Chlorphenyl)guanidinium-bromid (**14b**) ein  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Signal nicht mehr gefunden werden, wahrscheinlich auf Grund des beschriebenen S/R =  $f(T)$ -Verlaufes.

Der Temperaturkoeffizient der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen ist normal [ $\Delta\nu/\Delta T \approx -(1.5...6.5)\text{kHz K}^{-1}$ ]. Phasenumwandlungen wurden nicht beobachtet. Aus der Linienzahl der NQR-Spektren kann in gleicher Weise wie bei den *N*-(Chlorphenyl)guanidinen die Zahl der Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle der *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-Salze bestimmt werden.

#### 3.2 Ermittlung von Substituentenparametern für die Guanidiniumgruppe, $-\text{NHC}(\text{NH}_2)_2^{\oplus}$

Die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Spektren der *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-nitrate (**12a**–**19a**) und -bromide (**12b**–**19b**) sind in Abb. 5 als Strichdiagramme wiedergegeben.

Der Vergleich mit den in diese Darstellung einbezogenen Strichspektren des Monochlorbenzols und der drei isomeren Dichlorbenzole zeigt, daß durch die Einführung der Guanidiniumgruppe in das Benzolsystem – anders als im Fall der Guanidinogruppe – generell eine Verschiebung der Chlorresonanzen zu höheren Frequenzen stattfindet. Eine

Tab. 3.  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen von *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-nitrat,  $[\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_5-x\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^+\text{NO}_3^-$ , bei  $T = 77\text{ K}$  und bei Raumtemperatur (RT)

Nr.	$\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_5-x-$	Zuordnung	$\nu/\text{MHz}^{\text{a)}$ $T = 77\text{ K}$	S/R <sup>b)</sup>	$\Delta\nu_{1/2}/\text{kHz}^{\text{b)}$	$\nu/\text{MHz}^{\text{a)}$ $T = \text{RT}$	Bemerkung
<b>12 a</b>	2- $\text{ClC}_6\text{H}_4-$	<i>ortho</i>	35.301	12	20	34.141	RT = 26,5 °C
<b>13 a</b>	3- $\text{ClC}_6\text{H}_4-$	<i>meta</i>	34.948	2	16	34.258	RT = 35 °C
<b>14 a</b>	4- $\text{ClC}_6\text{H}_4-$	<i>para</i>	34.896	8	8	34.541	RT = 35 °C
<b>15 a</b>	2,3- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3-$	<i>ortho</i>	37.008	5	20	36.393	RT = 35 °C
		<i>meta</i>	36.168	5	20	35.532	
<b>16 a</b>	2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3-$	<i>ortho</i>	36.305	4	24	35.698	RT = 35 °C
		<i>para</i>	35.834	3	18	35.166	
<b>17 a</b>	2,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3-$	<i>ortho</i>	36.003	5	15	35.316	RT = 37 °C
		<i>ortho</i>	35.785	8	16	35.011	
		<i>meta</i>	35.737	5	15	34.750	
<b>18 a</b>	3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3-$	<i>meta</i>	35.307	6	18	34.614	Keine NQR-Signale bei 77 K und RT gefunden (Bereich $33 \leq \nu \leq 38\text{ MHz}$ ) RT = 35,5 °C
<b>19 a</b>	3,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3-$	<i>meta</i>	36.249	3	10	35.831	
		<i>meta</i>	35.797	3	7	35.400	

a) Geschätzter Fehler:  $\pm 0,005\text{ MHz}$ .b) S/R: Verhältnis Signal-zu-Rauschen bei Zeeman-Modulation und Zeitkonstante  $\tau = 10\text{ s}$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$ : Halbwertsbreite. Beide Werte bei  $T = 77\text{ K}$ .

Tab. 4.  $^{3,5}\text{Cl-NQR}$ -Frequenzen von  $N$ -(Chlorphenyl)guanidinium-bromiden,  $[\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$ , bei  $T = 77\text{ K}$  und Raumtemperatur (RT)

Nr.	$\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}$	Zuordnung	$\nu/\text{MHz}^a$ $T = 77\text{ K}$	S/R <sup>b)</sup>	$\Delta\nu_{1/2}/\text{kHz}^b$	$\nu/\text{MHz}^a$ $T = \text{RT}$	Bemerkung
<b>12b</b>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>ortho</i>	35.256	12	21	33.830	RT = 32 °C
<b>13b</b>	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>meta</i>	34.476	2.5	19	34.067	RT = 31 °C
<b>14b</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>para</i>	35.540	5	20	—	Kein Signal bei 0 °C und RT gefunden (Bereich 34.0 ≤ $\nu$ ≤ 35.7 MHz)
<b>15b</b>	2,3-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	<i>ortho</i> <i>meta</i>	36.596 36.412	6 9	22 22	35.923 35.595	RT = 31 °C
<b>16b</b>	2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	<i>ortho</i> <i>ortho</i> <i>para</i> <i>para</i>	36.254 35.868 35.691 35.349 35.305 34.936	2 1.2 1.5 1.5 1.5 2	20 28 22 17 17 22	— — — — — —	Bei $T = \text{RT}$ wurden sehr schwache Signale beobachtet, die wegen ihres geringen S/R nicht vermessen wurden.
<b>17b</b>	2,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	<i>ortho</i> <i>meta</i>	36.191 35.698	8 16	17 12	35.657 34.902	RT = 24 °C; $T = 0$ °C; $\nu_1 = 35.730\text{ MHz}$ ; $\nu_2 = 34.997\text{ MHz}$
<b>19b</b>	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	<i>meta</i> <i>meta</i>	36.154 35.533	9 7	18 23	35.381 34.613	RT = 27 °C

a) Geschätzter Fehler:  $\pm 0.005\text{ MHz}$ .b) S/R: Verhältnis Signal-zu-Rauschen bei Zeeman-Modulation und Zeitkonstante  $\tau = 10\text{ s}$ ;  $\Delta\nu_{1/2}$ : Halbwertsbreite. Beide Werte bei  $T = 77\text{ K}$ .

systematische Abhängigkeit der Frequenzverschiebung vom Anion  $X^\ominus$  des Guanidiniumsalzes wird nicht beobachtet. Daher kann der Substituenteneinfluß der Guanidiniumgruppe – zumindest soweit es die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Spektren der Ringchloratome betrifft – ermittelt werden, ohne daß zwischen verschiedenen Anionen  $X^\ominus$  unterschieden werden muß. Die Variation des Anions bewirkt lediglich eine Variation des Kristallfeldes; auf die Ladungsverteilung im Phenylguanidinium-Kation hat sie keinen erkennbaren Einfluß. Sollten zwischen der  $-\text{NHC}(\text{NH}_2)_2^\oplus$ -Gruppe und dem Anion  $X^\ominus$  besondere Wechselwirkungen, etwa in Form von Wasserstoffbrücken  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$ , bestehen, so beeinflussen diese für  $X^\ominus = \text{NO}_3^\ominus$  und  $X^\ominus = \text{Br}^\ominus$  die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Spektren der Ringchloratome in gleicher Weise.

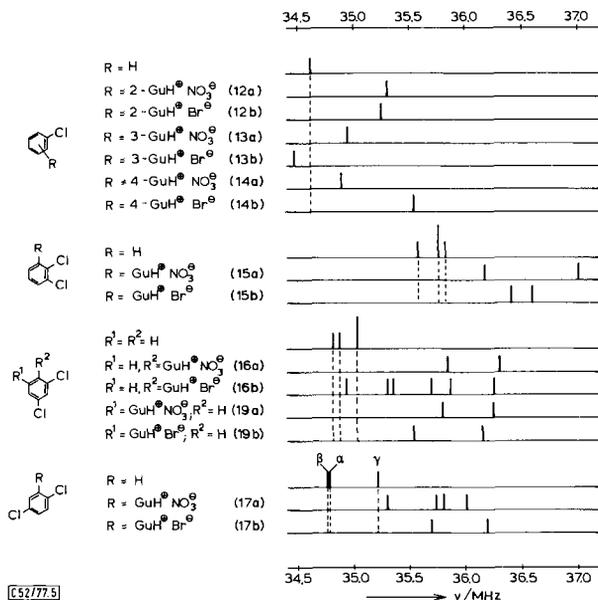


Abb. 5.  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Strichspektren der  $N$ -(Chlorphenyl)guanidinium-nitrate und -bromide,  $[\text{Cl}_x\text{C}_6\text{H}_{5-x}\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^\oplus X^\ominus$ , mit  $X^\ominus = \text{NO}_3^\ominus, \text{Br}^\ominus$ , und der entsprechenden Chlorbenzol-Grundkörper. Die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen der Chlorbenzole sind Lit.<sup>6)</sup> entnommen.  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$  markieren die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen der drei Modifikationen des 1,4-Dichlorbenzols ( $\text{GuH}^\oplus = \text{Guanidiniumgruppe II}$ )

Zur Ermittlung der Substituentenparameter  $\kappa_{j-\text{GuH}^\oplus}$  berechnet man nach Gl. (3) unter Berücksichtigung der Chlor-Chlor-Wechselwirkung die Verschiebungssinkremente  $\kappa_{j-\text{GuH}^\oplus}^*$  für die einzelnen  $N$ -(Chlorphenyl)guanidinium-Salze (Abb. 6).

Bei den Verbindungen 12a,b–14a,b und 19a,b lassen sich die Resonanzfrequenzen eindeutig Chloratomen in bestimmten Stellungen zur Guanidiniumgruppe zuordnen. Die sich daraus ergebenden Startwerte der Verschiebungssinkremente ( $o\text{-GuH}^\oplus$ : 0,584 MHz;  $m\text{-GuH}^\oplus$ : 0,499 MHz;  $p\text{-GuH}^\oplus$ : 0,523 MHz) zeigen zwar deutlich die schon oben erwähnte allgemeine Verschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen zu höheren Werten, sie erlauben aber noch keine Unterscheidung des Einflusses der Guanidiniumgruppe auf *ortho*-, *meta*- oder *para*-ständige Chloratome, insbesondere da die *ortho*- und *para*-Werte jeweils nur durch Mittelung über zwei  $\kappa_{j-\text{GuH}^\oplus}^*$  erhalten wurden. Eine vorläufige Zuordnung

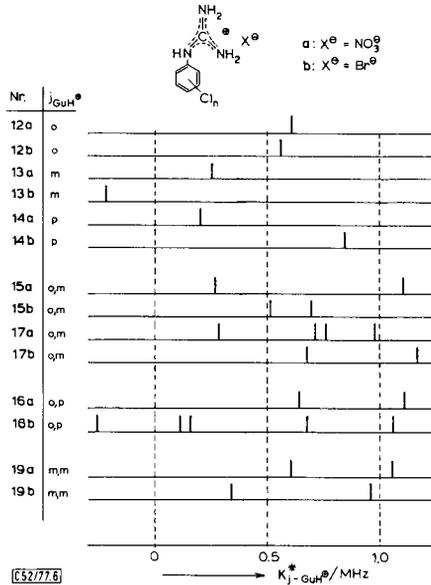


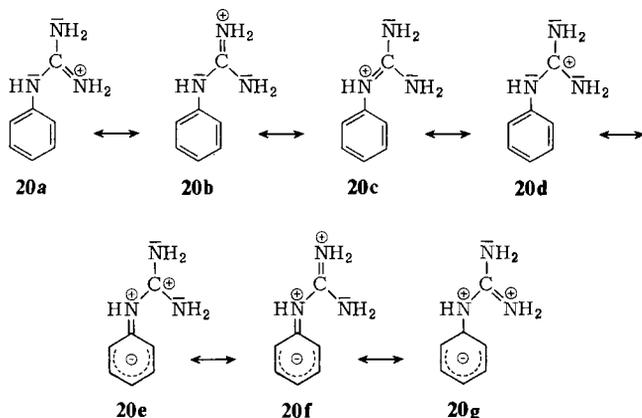
Abb. 6. Verschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen durch Einführung der Guanidiniumgruppe (II) als Substituent, dargestellt durch die Inkremente  $\kappa_{j\text{-GuH}}^* = \nu^* - \nu_0 - \sum \kappa_{j\text{-Cl}}$  für die einzelnen, verschieden substituierten *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-nitrate und -bromide.  $\kappa_{j\text{-GuH}}^* = 0$  bedeutet: Keine Verschiebung gegenüber dem mit einem mittleren Kristallfeld behafteten (idealisierten) Chlorbenzol-Grundkörper. ( $j_{\text{GuH}}^*$  gibt die Stellung der Guanidiniumgruppe zu den Chloratomen an. *o* = ortho, *m* = meta, *p* = para)

der  $\kappa_{j\text{-GuH}}^*$  der unsymmetrischen 2,3-, 2,4- und 2,5-Dichlorverbindungen **15a,b**–**17a,b** zu bestimmten Chloratomen am Benzolring läßt sich jedoch wie folgt erreichen.

Bei dem Startwert (0,499 MHz) der *m*-Guanidiniumgruppe, der aus sechs Resonanzfrequenzen erhalten wurde, kann am ehesten eine gewisse Mittelung über die Kristallfeldanteile angenommen werden. Daher ordnet man die  $\kappa_{j\text{-GuH}}^*$  der Verbindungen **15a,b** und **17a,b**, die dem Wert 0,499 MHz am nächsten kommen, dem zur  $\text{GuH}^+$ -Gruppe *meta*-ständigen Chloratom zu. Die verbleibenden  $\kappa_{j\text{-GuH}}^*$  dieser Verbindungen sind dann als  $\kappa_{o\text{-GuH}}^*$ -Inkremente aufzufassen. Aus nunmehr sieben Verschiebungsincrementen  $\kappa_{o\text{-GuH}}^*$  ergibt sich dann für die *ortho*-Guanidiniumgruppe als neuer Mittelwert 0,839 MHz. Davon ausgehend identifiziert man in einem analogen Verfahren die „*j*“ der  $\kappa_{j\text{-GuH}}^*$  der beiden 2,4-dichlorierten Salze **16b** und **16a**. Der Vorteil dieses ersten skizzierten Wegs ist, daß er keine Voraussetzungen über die Art der Wechselwirkung Substituent–Benzolring enthält und zu dem akzeptablen Ergebnis  $\kappa_{o\text{-GuH}}^* > \kappa_{m\text{-GuH}}^* > \kappa_{p\text{-GuH}}^*$  führt; seine große Schwäche ist dagegen die eher schmale Basis von sechs sicher zugeordneten *meta*-Chlorresonanzen bei gleichzeitiger anfänglicher Nichtbeachtung der sehr ähnlichen Verschiebungen für *ortho*- und *para*-Stellung.

Es erscheint daher sinnvoll, auf einem zweiten unabhängigen Weg eine Zuordnung der NQR-Frequenzen der unsymmetrisch dichlorierten Verbindungen **15a,b**–**17a,b** zu versuchen. Dazu bieten sich die schon bei den *N*-Phenylguanidinen angewandten Wechselwirkungsmodelle „Mesomerer Effekt“ und „Induktiver Effekt“ an. Voraussetzungen einer

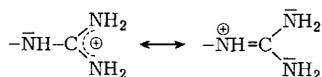
mesomeren Wechselwirkung sind die Verfügbarkeit eines freien Elektronenpaares am zum Phenylring benachbarten Stickstoffatom der Guanidiniumgruppe und die zumindest angenäherte Koplanarität der beiden Gruppen. Der ebene Bau des Guanidinium-Ions ist durch Röntgenstrukturanalysen von zahlreichen Guanidiniumsalzen (z. B. Guanidiniumchlorid <sup>15a</sup>), -bromid <sup>15b</sup>), -jodid <sup>15c</sup>), -carbonat <sup>15d</sup>), Methylguanidinium-nitrat <sup>15e</sup>), -dihydrogenphosphat <sup>15f</sup>) hinreichend gesichert. Betrachtungen an Kalottenmodellen lassen die Koplanarität der Guanidinium- und der Phenylgruppe zumindest nicht selbstverständlich erscheinen, da die Protonierung den Raumbedarf der Guanidiniumgruppe vergrößert. Kristallstrukturanalysen von *N*-Phenylguanidinium-Salzen (**20**) oder deren Derivaten sind uns nicht bekannt<sup>11</sup>), die Erörterung der Molekülgeometrie wäre auf Strukturanalogien angewiesen. Durch nachfolgende Überlegung kann der mesomere Einfluß auf die Verschiebung der Chlorquadrupolresonanzen jedoch auch so abgeschätzt werden. Im unsubstituierten Guanidinium-Ion ist die positive Ladung über das gesamte ebene System delokalisiert<sup>16</sup>). Gleiches darf für die Guanidiniumgruppe des *N*-Phenylguanidinium-Ions angenommen werden (**20a – d**).



Damit wäre aber das freie Elektronenpaar am Phenylstickstoff nur in verringertem Maße für eine Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System des Benzolrings verfügbar. Die kanonischen Strukturen **20e – g** des Valence-Bond-Modells dürften wegen der Ladungstrennung und der Nachbarschaft zweier positiver Ladungen nur wenig zur Beschreibung des Grundzustandes von **20** beitragen. Wie *Biedenkapp* und *Weiss*<sup>6)</sup> gezeigt haben, werden die <sup>35</sup>Cl-NQR-Frequenzen durch Mesomerieeffekte nur sehr wenig verschoben. Wenn aber schon bei der Guanidinogruppe,  $\text{-NHC(=NH)NH}_2$ , kein mesomere Einfluß in den <sup>35</sup>Cl-NQR-Spektren der Ringchloratome festgestellt werden konnte, dann ist bei der Guanidiniumgruppe wegen der beschriebenen Positivierung des Phenylstickstoffs ohnehin kein erkennbarer Effekt zu erwarten.

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> D. J. Haas, D. R. Harris und H. H. Mills, *Acta Crystallogr.* **19**, 676 (1965). – <sup>15b)</sup> W. Theilacker, *Z. Kristallogr.* **90**, 256 (1935). – <sup>15c)</sup> W. Theilacker, *Z. Kristallogr.* **90**, 51 (1935). – <sup>15d)</sup> J. M. Adams und R. W. H. Small, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 2191 (1974). – <sup>15e)</sup> R. M. Curtis und R. A. Pasternak, *Acta Crystallogr.* **8**, 675 (1955). – <sup>15f)</sup> F. A. Cotton, V. W. Day, E. E. Hazen und S. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4834 (1973).

<sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> L. Paoloni, *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 957 (1959) [*Chem. Abstr.* **54**, 19148f (1960)]. – <sup>16b)</sup> P. Grund, *J. Chem. Educ.* **49**, 100 (1972); weitere Literaturzitate siehe dort.



Ein induktiver Einfluß der Guanidiniumgruppe auf die Ladungsverteilung im Benzolring würde wegen der größeren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber dem Kohlenstoff eine Verringerung der Elektronendichte im Benzolring bewirken. Durch die positive Ladung der Guanidiniumgruppe würde dieser Effekt noch verstärkt. Die Folge wäre eine Erhöhung des homöopolaren Charakters der C–Cl-Bindungen und eine Verschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen zu höheren Werten. Wie Abb. 5 und 6 zeigen, ist dies der experimentelle Befund. Eine induktive Wechselwirkung ergibt – unabhängig davon, ob man ein statisches oder/und ein  $\pi$ -induktives Modell annimmt<sup>17)</sup> – eine stärkere Erhöhung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenz des *ortho*-ständigen gegenüber dem *meta*-ständigen Chloratom. Auch im Vergleich zur *para*-Stellung sollte die *ortho*-Stellung stärker positiviert werden. Bei den Verbindungen **15a,b**–**17a,b** wären also jeweils die höheren Frequenzen dem *ortho*-Chloratom, die niedrigeren dem *meta*- bzw. dem *para*-Chloratom zuzuordnen.

Es ergibt sich hier also die gleiche Zuordnung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen wie auf dem oben skizzierten ersten Weg; sie ist in Spalte 3 der Tab. 3 und 4 angegeben.

Davon ausgehend ergeben sich als arithmetisches Mittel für die Verschiebungsinkremente  $\kappa_{j\text{-GuH}^{\oplus}}$ :

$$\kappa_{ortho\text{-GuH}^{\oplus}} = (0.838 \pm 0.075) \text{ MHz}$$

$$\kappa_{meta\text{-GuH}^{\oplus}} = (0.494 \pm 0.109) \text{ MHz}$$

$$\kappa_{para\text{-GuH}^{\oplus}} = (0.282 \pm 0.162) \text{ MHz.}$$

Der angegebene Fehler ist der mittlere Fehler des Mittelwerts.

An dieser Stelle soll betont werden, daß es sich hier nur um eine vorläufige Zuordnung handeln kann. Dies wird klar, wenn man die oft nur geringen Unterschiede zwischen den einzelnen zuzuordnenden Frequenzen mit dem Kristallfeldanteil von bis zu  $\pm 500$  kHz vergleicht. Falsche Zuordnungen führen jedoch – gerade wegen dieser geringen Frequenzdifferenz der dann falsch zugeordneten NQR-Resonanzen – zu nur wenig abweichenden NQR-Substituentenparametern  $\kappa_i$ . Es fällt leicht, diesen möglichen kleinen Fehler in Kauf zu nehmen, wenn man bedenkt, daß sich die chemische Interpretation der Substituentenparameter  $\kappa_i$  durch eine kleine Verschiebung der  $\kappa_i$ -Werte nicht ändert und daß eine endgültige, gesicherte Zuordnung der Chlorresonanzen nur mit beträchtlichem Aufwand durch eine Untersuchung der *Zeeman*-Aufspaltung der NQR-Linien an Einkristallen (erforderliche Größe: einige  $\text{cm}^3$ ) zusammen mit einer Bestimmung der Kristallstruktur der Verbindung erfolgen kann.

### 3.3 Suche nach $^{79,81}\text{Br}$ -NQR-Signalen in *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-bromiden

Für ein rein ionisch vorliegendes Bromid-Ion sollte die Brom-NQR-Frequenz wegen der Kugelsymmetrie des molekularen Anteils des elektrischen Feldgradienten gleich Null oder, bei Abweichung des Kristallfeldes von der Kugelsymmetrie, nahezu Null sein. *Frausto da Silva* et al.<sup>18)</sup> konnten jedoch  $^{79}\text{Br}$ -NQR-Signale einiger Alkylammoniumbromide bei  $T = 33^\circ\text{C}$  im Frequenzbereich  $12 \text{ MHz} \leq \nu \leq 19 \text{ MHz}$  finden. Sie erklärten

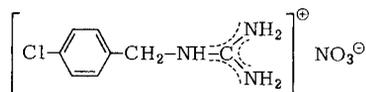
<sup>17)</sup> Siehe z.B.: *I. Ernest*, Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie, S. 34 f., Springer-Verlag, Wien 1972.

<sup>18)</sup> *J. J. R. Frausto da Silva* und *L. F. Vilas Boas*, *Rev. Port. Quim.* **14**, 115 (1972) [*Chem. Abstr.* **80**, 36592k (1974)].

diese Signale durch das Auftreten von  $N-H \cdots Br^{\ominus}$ -Wasserstoffbrücken, die die Abweichung des EFG von der Kugelsymmetrie hervorrufen sollen. Diese experimentellen Befunde und daraufhin unternommene eigene, positiv verlaufene Br-NQR-Messungen an Guanidinium-bromid <sup>19a</sup>),  $[C(NH_2)_3]^{\oplus} Br^{\ominus}$ , und Anilinium-bromid <sup>19b</sup>),  $C_6H_5NH_3^{\oplus} Br^{\ominus}$ , regten uns an, auch bei den *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-bromiden nach Brom-NQR-Signalen zu suchen. Bei Raumtemperatur konnte jedoch bei keiner der Verbindungen **12b–19b** im Frequenzbereich  $7 \text{ MHz} \leq \nu \leq 20 \text{ MHz}$  eine Bromquadrupolresonanz gefunden werden. Dies mag auf die schon oben erwähnte feinkristalline Beschaffenheit der Präparate zurückzuführen sein; auf das Fehlen von Wasserstoffbrücken in diesen Verbindungen kann daraus keinesfalls zwingend geschlossen werden.

#### 4. *N*-(Chlorbenzyl)guanidinium-nitrate

Um den Substituenteneinfluß einer durch eine  $-CH_2$ -Gruppe vom  $\pi$ -System des Benzolrings isolierten Guanidiniumgruppe zu erfassen, wurden auch zwei *N*-(Chlorbenzyl)guanidinium-nitrate mit Hilfe der <sup>35</sup>Cl-NQR untersucht. Da sich aber bei den Untersuchungen der *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-Salze herausstellte, daß eine mesomere Wechselwirkung Guanidiniumgruppe–Benzolring nicht nachgewiesen werden konnte und daß der induktive Substituenteneinfluß schwach war, wurde von einer Darstellung und Untersuchung weiterer *N*-(Chlorbenzyl)guanidinium-Salze abgesehen. Der erwartete Effekt sollte wegen der größeren Entfernung der positiven Ladung vom Ring- $\pi$ -System noch geringer sein als im Fall der *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-Salze. Die <sup>35</sup>Cl-NQR-Messungen ergaben:



$$T = 77 \text{ K}; \nu = 34,585 \text{ MHz}; S/R = 6; \Delta\nu_{1/2} = 20 \text{ kHz}$$

$$T = 35^{\circ}\text{C}; \nu = 33,530 \text{ MHz}; S/R = 2; \Delta\nu_{1/2} = 22 \text{ kHz}$$

Im Fall des *N*-(3-Chlorbenzyl)guanidinium-nitrats konnte im Bereich  $32.0 \text{ MHz} \leq \nu \leq 37.4 \text{ MHz}$  kein NQR-Signal bei  $T = 77 \text{ K}$  gefunden werden. Eine Diskussion dieses Einzelergebnisses muß sich auf die Feststellung beschränken, daß die Frequenzverschiebung gegenüber Monochlorbenzol ( $\nu = 34.622 \text{ MHz}$  bei  $T = 77 \text{ K}$  <sup>6</sup>) durch die Einführung der  $-CH_2-NHC(NH_2)_2^{\oplus}$ -Gruppe erwartungsgemäß gering ist und sich in der Größenordnung des Kristallfeldeffekts bewegt.

#### 5. Diskussion

Die <sup>35</sup>Cl-NQR-Untersuchung der *N*-(Chlorphenyl)guanidine ergibt, daß die Einführung der Guanidino-Gruppe,  $-NHC(=NH)NH_2$ , als Substituent keinen oder nahezu keinen

<sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> H. M. Maurer, W. Pies und A. Weiss, Kurzvortrag, 75. Hauptversammlung Dt. Bunsenges. Phys. Chem., 27. – 29. 5. 1976, Saarbrücken [Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **80**, 1242 (1976)]. –

<sup>19b)</sup> W. Pies und A. Weiss, Bull. Chem. Soc. Jpn., im Druck.

Tab. 5. Vergleich der NQR-Substituentenparameter  $\kappa^a$ ) und der „Hammett- $\sigma$ -Konstanten“<sup>b)</sup> für verschiedene neutrale und positiv geladene stickstoff-funktionelle Gruppen

Z	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2$	$-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}_2$	$-\text{NH}_3^{\oplus}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$	$-\text{N}\equiv\text{N}^{\oplus}$
$\kappa_{ortho}/\text{MHz}$	$0.336^e)$ $\pm 0.052$	$-0.534$ $\pm 0.119$	$0.667^e)$ $\pm 0.101$	$0.838$ $\pm 0.075$	$1.213$ $\pm 0.047$	$(1.56)^b)$	$3.024$ $\pm 0.095$	
$\kappa_{meta}/\text{MHz}$	$-0.380$ $\pm 0.066$	$-0.103$ $\pm 0.130$	$0.343^e)$ $\pm 0.106$	$0.494$ $\pm 0.109$	$0.705$ $\pm 0.065$	$0.679$ $\pm 0.142$	$1.910$ $\pm 0.092$	
$\kappa_{para}/\text{MHz}$	$-0.550$ $\pm 0.150$	$-0.119$ $\pm 0.133$	$0.056^e)$ $\pm 0.162$	$0.282$ $\pm 0.162$	$0.469$ $\pm 0.062$	$0.495$ $\pm 0.070$	$0.824$ $\pm 0.112$	
$\sigma_{meta}$	$-0.21$	$-0.16$	$0.21$	—	$0.64^{g,h)}$	$0.90$	$1.8$	
$\sigma_{para}$	$-0.60$	$-0.66$	$-0.02$	$0.38^f)$	$0.49^h)$	$0.86$	$1.9$	
$\sigma_I$	$0.11$	$0.11$	$-0.02^d)$	$0.34^d)$	$0.60^j)$	$0.99$	$1.53^j)$	
$\sigma_R$	$-0.94$	$-0.78$	$-0.37^d)$	$-0.14^d)$	$0^j)$	$0^j)$	$1.10^j)$	

a) Die  $\kappa$ -Werte sind folgenden Quellen entnommen:  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; Lit. <sup>8e)</sup>;  $-\text{NH}_2$ ; Lit. <sup>6)</sup>;  $-\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$ ; diese Arbeit;  $-\text{NHCOC}_2\text{H}_5$ ; Lit. <sup>8b)</sup>;  $-\text{NHC}(\text{NH}_2)_2$ ; diese Arbeit;  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ ; Lit. <sup>8a)</sup>;  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$ ; Lit. <sup>8a)</sup>;  $-\text{N}\equiv\text{N}^{\oplus}$ ; Lit. <sup>8a)</sup>. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um den mittleren Fehler des Mittelwerts.

b) Die  $\sigma$ -Werte sind, soweit nicht anders vermerkt, Lit. <sup>20a)</sup> entnommen.

c) Zur Diskussion des positiven  $\kappa_{ortho-\text{N}(\text{CH}_3)_2}$ -Wertes siehe Lit. <sup>8a)</sup>.

d) Nach Lit. <sup>1)</sup>.

e) Für  $-\text{NHCOC}_2\text{H}_5$  ( $X = \text{H}, \text{Cl}$ ):  $\kappa_{ortho} = 0.773 \pm 0.053$  MHz;  $\kappa_{meta} = 0.406 \pm 0.060$  MHz;  $\kappa_{para} = 0.211 \pm 0.067$  MHz.

f) Mittel aus  $\sigma_{para}$ -Werten nach H. Koike, Nippon Kagaku Zasshi **83**, 917 (1962) [Chem. Abstr. **58**, 13 301 e (1963)].

g) H. H. Jaffé, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

h) A. V. Wilit und W. Meier, Helv. Chim. Acta **39**, 318 (1956).

i) C. D. Ritchie und W. F. Sager, Prog. Phys. Org. Chem. **2**, 323, und zwar 335 (1964).

j) Per definitionem.

k) Mittelwert aus zwei Meßwerten.

l) Nach Lit. <sup>4b)</sup>.

Einfluß auf die Ladungsverteilung im Grundzustand des Benzolsystems hat. Die Amino- und die Dimethylaminogruppe,  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , erhöhen dagegen, wenn auch nur schwach, die Elektronendichte im Benzolring, wie die leicht negativen  $\kappa$ -Werte zeigen (Tab. 5). Dies dürfte wohl in erster Näherung eine Folge der Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome der beiden Aminogruppen sein („+M“-Effekt).

Die mesomere Wechselwirkung überwiegt anscheinend ein wenig den in entgegengesetzter Richtung wirkenden „-I“-Effekt der Aminogruppen, der sich aus der größeren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber dem Kohlenstoff ergibt. Man sollte bei der Diskussion von  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Daten beachten, daß nach *Biedenkapp* und *Weiss*<sup>6)</sup> der induktive Effekt mit wesentlich größerem Gewicht die Resonanzfrequenz bestimmt als der mesomere Effekt. Bei der Guanidinogruppe heben sich – soweit es die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Spektren betrifft – beide Einflüsse gerade auf. Dies kann daher kommen, daß die p-Elektronen des phenylständigen Stickstoffs stärker im Guanidino-System delokalisiert sind und daher weniger zur Erhöhung der Elektronendichte des Benzolsystems beitragen. Geht man von der Guanidinogruppe zur Acetamidogruppe,  $-\text{NHCOCH}_3$ , über, so verstärkt sich offenbar dieser Trend, die  $-\text{NHCOCH}_3$ -Gruppe zeigt die typische Abfolge  $\kappa_{ortho} > \kappa_{meta} > \kappa_{para}$ , die die Abnahme des „-I“-Effekts mit zunehmender Entfernung vom Substitutionszentrum widerspiegelt. Der induktive Effekt bestimmt die Verschiebung der NQR-Frequenzen dieser Gruppe, ein mesomeres Einfluß ist in den  $\kappa_{\text{NHCOCH}_3}$ -Werten nicht mehr zu erkennen.

Zum Vergleich mit den aus  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Messungen gewonnenen  $\kappa$ -Werten sind in Tab. 5 auch die entsprechenden „Hammett- $\sigma$ -Konstanten“ aufgeführt. Um einen homogenen Parametersatz zu verwenden, wurden diese  $\sigma$ -Werte, soweit es möglich war, der kritischen Sammlung von *Exner*<sup>20a)</sup> entnommen. Sie basieren auf der Reaktivität aliphatischer wie aromatischer Verbindungen sowie auf  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen. Diese Werte, insbesondere die  $\sigma_I$  und  $\sigma_R$ , stützen die für die  $\kappa$ -Werte gegebene Interpretation. Der den induktiven Effekt wiedergebende  $\sigma_I$ -Wert ist für die Dimethylamino- und die Aminogruppe klein und positiv, was eine schwache Elektronenanziehung durch den Substituenten anzeigt. Nach den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen von *Heesing* und *Schmaldt*<sup>1)</sup> ist der „-I“-Effekt für die Guanidinogruppe nahezu Null. Demgegenüber steht ein wesentlich stärkerer Mesomerieffekt ( $\sigma_R$ ; kritische Diskussion zur Interpretation von  $\sigma_R$ -Werten siehe z. B. *Exner*<sup>20b, 21)</sup>), das negative Vorzeichen von  $\sigma_R$  zeigt eine elektronenspendende Wirkung des Substituenten an. Aus den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen ergibt sich für die Guanidinogruppe eine gewisse Abnahme dieses „+M“-Effekts gegenüber der  $-\text{NH}_2$  oder  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Bei der Acetamidogruppe ist der „-I“-Effekt erstarkt. Die Diskussion dieser aus unterschiedlichsten Quellen stammenden Substituentenparameter  $\kappa$  und  $\sigma$  führt also, wenn man die Ungleichgewichtigkeit von Mesomerieeffekt und induktivem Effekt in bezug auf die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzverschiebung beachtet, zu einem durchaus einheitlichen Bild des Substituenteneinflusses der Gruppen  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$  und  $-\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3$ .

Bei den positiv geladenen Substituenten  $-\text{NHC}(\text{NH}_2)_2^{\oplus}$ , Guanidiniumgruppe,  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ , Ammoniumgruppe,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$ , Trimethylammoniumgruppe, und  $-\text{N}\equiv\text{H}^{\oplus}$ , Diazoniumgruppe, setzt sich die im letzten Abschnitt beschriebene Abstufung fort (Tab. 5). Der mesomere Einfluß der Guanidiniumgruppe ist, wie der aus  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen

<sup>20)</sup> O. Exner in Lit.<sup>5c)</sup>, S. 1 ff. – <sup>20a)</sup> S. 28/29 und 37/38. – <sup>20b)</sup> S. 30f., 38/39.

<sup>21)</sup> O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun. 31, 65 und zwar 87 (1966).

von Heesing und Schmaldt<sup>1)</sup> erhaltene  $\sigma_R$ -Wert zeigt, von gleichem Vorzeichen wie bei den schon behandelten stickstofffunktionellen Gruppen mit freiem Elektronenpaar, aber er ist nur noch schwach ausgeprägt. Der induktive Einfluß der Guanidiniumgruppe ist nach Maßgabe des in Lit.<sup>1)</sup> erhaltenen  $\sigma_I$ -Wertes gegenüber dem der Acetamidogruppe etwa gleich geblieben, vielleicht ein wenig gewachsen. Die aus NQR-Messungen erhaltenen  $\kappa$ -Werte sind für beide Gruppen von etwa gleicher Größe und Abstufung. Auch hier mag die Verschiebung der Frequenzen durch die positiv geladene Guanidiniumgruppe etwas größer sein. Allerdings sollte diesem geringen Unterschied keine allzugroße Signifikanz zugerechnet werden, insbesondere wenn man die Schwierigkeiten der Zuordnung der Chlorresonanzen, die nicht allzugroße Zahl der Daten und die Größe des Kristallfeldeffekts bedenkt. Der mesomere Einfluß ist bei den beiden Ammoniumgruppen,  $-\text{NH}_3^{\oplus}$  und  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$ , gleich Null (per definitionem), die elektronenanziehende Wirkung über den induktiven Effekt ist gegenüber der Guanidiniumgruppe gewachsen. Die Entwicklung des  $\sigma_I$ -Wertes und der  $\kappa$ -Werte läuft parallel für den Übergang von der Guanidiniumgruppe zur Ammoniumgruppe, das weitere Ansteigen des  $\sigma_I$  von der  $-\text{NH}_3^{\oplus}$ -Gruppe zur  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$ -Gruppe wird bei den  $\kappa$ -Werten nicht beobachtet.

Die Diazoniumgruppe,  $-\text{N}\equiv\text{N}^{\oplus}$ , mit einem gleichgerichteten starken induktiven und mesomeren Effekt bewirkt als Substituent eine extrem große Verschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Frequenzen, wobei die Abstufung  $\kappa_{ortho}:\kappa_{meta}:\kappa_{para} \approx 3:2:1$  klar den „-I“-Effekt als den die Chlorquadrupolresonanz prägenden Einfluß ausweist. Auch die Hinzunahme der positiv geladenen stickstofffunktionellen Gruppen erlaubt also eine einheitliche Diskussion des Substituenteneffektes, wie er sich in den Reaktivitätsparametern  $\sigma_I$  und  $\sigma_R$  und in den NQR-Parametern  $\kappa$  ausdrückt.

Zum Abschluß der Diskussion sei darauf hingewiesen, daß bei der Untersuchung der Ladungsverteilung in Molekülonen mit Hilfe der Kernquadrupolresonanz die Variation des nicht untersuchten oder nicht untersuchbaren Gegenions eine wertvolle Methode dafür darstellt, den Kristallfeldbeitrag zum EFG über die Schwankungsbreite in der NQR-Frequenz abzuschätzen und vom molekularen Anteil des EFG durch Mittelung über ein umfangreicheres statistisches Material abzutrennen. Die systematische Variation des Gegenions bei gleichem Molekülon<sup>8c, 8e, 22)</sup> verhilft bei der Interpretation zu einem kritischeren Verständnis der Frequenzverschiebungen in der NQR-Spektroskopie.

Wir sind Herrn Prof. Dr. A. Heesing für die Anregung zur Untersuchung der *N*-(Chlorphenyl)guanidine und deren Salzen, für die Überlassung der Präparate und für die Durchsicht des Manuskripts zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. W. Schmaldt sei auch an dieser Stelle für die Zusammenarbeit und die Darstellung der untersuchten Verbindungen gedankt. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Experimenteller Teil

Zur Darstellung der *N*-(Chlorphenyl)guanidine und der *N*-(Chlorphenyl)guanidinium-Salze siehe Teil I<sup>1)</sup>.

Die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Spektren wurden mit einem Zeeman-modulierten Decca-Radar-NQR-Spektrometer aufgenommen. Die angegebenen Verhältnisse Signal-zu-Rauschen beziehen sich auf eine

<sup>22)</sup> A. V. Upadyшева, T. A. Babushkina, E. V. Bryukhova, V. I. Robas, L. A. Kazitsyna und G. K. Semin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1969, 2068 [Chem. Abstr. 72, 21076f (1970)].

Zeitkonstante von 10 s. Die Frequenzmessung erfolgte mit Hilfe des internen Frequenzmarkensystems, das, wie schon beschrieben<sup>23)</sup>, überprüft wurde. Der geschätzte Fehler in der Frequenzmessung ist kleiner als  $\pm 0.005$  MHz. Die Proben­temperatur wurde für  $T > -25^\circ\text{C}$  mit Hilfe eines Lauda-Kryostaten „TUK 30 D“, für  $T < -25^\circ\text{C}$  mit Hilfe von verschiedenen Schmelzgleichgewichts-Bädern<sup>24)</sup> variiert. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement unmittelbar neben der Probe. Die Genauigkeit der Temperaturmessung ist  $\pm 1$  K und durch eine Referenzmessung an 1,4-Dichlorbenzol überprüft<sup>23)</sup>.

Die Differentialthermoanalyse wurde mit Hilfe einer einfachen Apparatur, bestehend aus Zweikanalschreiber, Thermoelementkombination, Gleichspannungsverstärker und Vergleichsprobe (NaCl) durchgeführt.

<sup>23)</sup> W. Pies und A. Weiss, *J. Magn. Reson.* **21**, 377 (1976).

<sup>24)</sup> R. E. Rondeau, *J. Chem. Eng. Data* **11**, 124 (1966).