

Aromatische Phosphine mit Substituenten zweiter Ordnung, V
DER DONATOREFFEKT DES PHOSPHINPHOSPHORS

Günter Paulus Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Received 25 April 1966)

Der elektronische Effekt des Phosphinphosphors auf einen aromatischen Kern kann sich aus einem +M-Anteil (durch Beteiligung des freien Elektronenpaars), einem -M-Anteil (durch Beteiligung leerer d-Orbitale) und induktiven Anteilen zusammensetzen¹⁾, deren Richtung nicht sicher bekannt ist²⁾. Die aus reaktionskinetischen Daten³⁾ ableitbaren Hammett-Konstanten σ phosphorhaltiger Gruppen drücken die algebraische Summe aller Effekte in σ -Einheiten ($\sigma = \sigma_{+M} + \sigma_{-M} + \sigma_I$) aus und liefern daher keine direkte Information über die Größe der einzelnen Komponenten. $\sigma_{(C_6H_5)_2P}$ ist im p-Diphenylphosphino-dimethylanilin, der p-Diphenylphosphino-benzoesäure und Derivaten von ihr positiv¹⁾ und erlaubt lediglich die Aussage, daß der +M-Anteil kleiner sein muß als die Summe der Akzeptoreffekte. Hierfür sprechen auch die Reaktivität des Triphenylphosphins⁴⁾ und die Dipolmomente aromatischer Phosphine^{5,6)}. Ob er überhaupt zum elektronischen Gesamteffekt nennenswert beiträgt, ist nicht sicher⁷⁾.

Hammett-Konstanten lassen sich auch aus den Frequenzen und Intensitäten der Valenzschwingungsbanden geeigneter Zweitsubstituenten gewinnen⁸⁾. Für die Frequenz $\tilde{\nu}$ wird meist eine lineare Funktion von σ angenommen⁸⁾, jedoch ist aus theoretischen Gründen damit zu rechnen, daß die Zweitsubstituenten von den verschiedenen elektronischen Effekten nicht gleich stark beeinflusst werden⁹⁾. Deswegen läßt sich Gl. 1 formulieren, wobei das induktive Glied $c \cdot \sigma_I$ mögli-

cherweise¹⁰⁾ weiter zu unterteilen ist.

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

Für $a = b = c$ geht Gl. 1 in die der Hammett-Beziehung analoge Gleichung $\tilde{\nu} = a \cdot \sigma + \text{const.}$ über; dieser Sonderfall ist mit gewissen Streuungen gelegentlich verwirklicht⁸⁾, z. B. bei der Amid-I-Bande p-substituierter N,N-Dimethyl-benzamide (Tab. 1). Aus der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechneten Gleichung ergibt sich für die Diphenylphosphino-Gruppe $\sigma = +0.21$ und für den Diphenylphosphinyl-Rest $\sigma = +0.59$ ¹¹⁾.

Für Zweitsubstituenten, die ihrerseits einen -M-Effekt ausüben, fanden wir jedoch häufiger $a > b \approx c$ ¹²⁾. In p-substituierten Benzonitrilen sind b und c so klein, daß die Frequenz der Nitril-Valenzschwingungsbande fast nur noch von σ_{+M} der p-Substituenten abhängt. Die aus den Daten von Vergleichsverbindungen errechneten besten Gleichungen erlauben dann näherungsweise die Bestimmung von σ_{+M} weiterer Gruppen. Für die Halogene ergeben sich Werte, die gut mit den aus den Taft'schen σ_I -Konstanten¹³⁾ abgeschätzten Maßzahlen ihres +M-Effekts¹⁴⁾ übereinstimmen (aus $\tilde{\nu}$ in KBr: $\sigma_{+M}(\text{Br}) = \sigma_{+M}(\text{Cl}) = -0.0$. Lit.¹⁴⁾; -0.22 bzw. -0.24 , $\sigma_{+M}(\text{J}) = -0.14$, Lit.¹⁴⁾: -0.10). σ_{+M} der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe ist (absolut) um etwa 0.1 größer als die von uns früher¹²⁾ aus dem pK_a -Wert¹⁵⁾ gewonnene Gesamt-Hammett-Konstante $\sigma_{\text{para}} = -0.36$; der Unterschied entspricht dem -I-Effekt des Stickstoffs, für den bei der H_2N - und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe $\sigma_I = +0.10$ angegeben wird¹³⁾.

Die Diphenylphosphino-Gruppe besitzt einen kleineren mesomeren Elektronendonatoreffekt, der durch $\sigma_{+M} \approx -0.2$ beschrieben wird.

*Intensitätsmessungen an der CN-Valenzschwingungsbande bestätigen diese Ergebnisse. Wiederholte Messungen bei verschiedenen Konzentrationen gaben für eine Reihe p-substituierter Benzonitrile in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff die Nitrilbanden im $\frac{I_{\text{absorb.}}}{I_0} / \tilde{\nu}$ -Diagramm, aus denen durch gravimetrische Integration¹⁶⁾, Auftragen von $\frac{\int (I_{\text{absorb.}}/I_0) d\tilde{\nu}}{c \cdot d}$ gegen $c \cdot d$ und Extrapolation auf $c \cdot d = 0$ die "wahren Intensitäten" $A = \int \epsilon_{\text{nat}} d\tilde{\nu}$ ¹⁷⁾ gewonnen

Tabelle 1: IR-Frequenzen der Amid-I- und Nitril-Bande in p-substituierten

N,N-Dimethyl-benzamiden ($p\text{-X.C}_6\text{H}_4\text{CON(CH}_3)_2$) und Benzonitrilen
($p\text{-X.C}_6\text{H}_4\text{CN}$) (cm^{-1}).

Substituent X	σ^a	(Amid I) $\tilde{\nu}$ in KBr	$\tilde{\nu}(\text{CN})$ in KBr	$\tilde{\nu}(\text{CN})$ in CCl_4	$\tilde{\nu}(\text{CN})$ in CHCl_3
$\text{H}_2\text{N-}$	- 0.660	--	2213 ^{c)}	--	--
$(\text{CH}_3)_2\text{N-}$	- 0.600	ca.1610	2205	2221	2217
HO-	- 0.357	--	2233 ^{c)}	-- ^{e)}	2229
$\text{CH}_3\text{O-}$	- 0.268	--	2218	2231	2230
$\text{CH}_3\text{-}$	- 0.170	1618	2226	2233	2233
H-	0.0	1624	-- ^{d)}	2234	2234
Cl-	+ 0.227	1626	2225	2236	2235
Br-	+ 0.232	1621	2225	2236	2235
J-	+ 0.276	--	2226	2234	2234
$\text{CH}_3\text{COO-}$	+ 0.31 ²²⁾	--	2230	2235	2235
OH-	+ 0.43 ²³⁾	--	--	2236	2236
$\text{CH}_3\text{OC-}$	+ 0.516	--	2229	2237	2237
$\text{CH}_3\text{OOC-}$	+ 0.522 ^{b)}	--	2230	2237	2237
NC-	+ 0.628	1632	2232	-- ^{e)}	2239
$\text{O}_2\text{N-}$	+ 0.778	1637	2233	2240	2241
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-}$		--	2211	2226	2224
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-}$		1625	2224	2233	2232
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)-}$		1637	2233	2235	2236
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)-}$		1632	2231	2237	2237

a) Wenn nicht anders angegeben, nach loc. cit.³⁾.

b) Wert für $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ³⁾.

c) Ausreißer, vermutlich durch die in KBr starken Wasserstoffbrücken, zur Gewinnung der Umrechnungsgleichung nicht benutzt.

d) Flüssigkeiten wurden in KBr nicht untersucht. e) Sehr schwer löslich.

Tabelle 2: Intensität der Nitril-Bande p-substituierter Benzonitrile

(p-X.C₆H₄CN).

Substituent X	A _{rel.} ^{a)}	A _{rel.} ^{a)}	η (%) ^{b)}	η (%) ^{b)}
	in CCl ₄	in CHCl ₃	in CCl ₄	in CHCl ₃
(CH ₃) ₂ N-	5.50	4.67	+ 134.5	+ 198.8
CH ₃ -	1.65	1.42	+ 28.6	+ 64.9
H-	1	1	0	+ 38.2
O ₂ N-	ca. 0.21 ^{c)}	0.50	- 53.8	- 24.4
(C ₆ H ₅) ₂ N-	4.46	3.60	+ 111.3	+ 162.2
(C ₆ H ₅) ₂ P-	1.61	1.58	+ 27.0	+ 73.9
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)-	-- ^{c)}	0.76	-- ^{c)}	+ 20.6

a) Relative "wahre Intensität", bezogen auf A (C₆H₅CN) = 1 im gleichen Lösungsmittel.

b) Bezogen auf C₆H₅CN in CCl₄, vgl. loc. cit.²⁰⁾.

c) Sehr schwer löslich.

Gleichungen:

Dimethylamide, in KBr, über den ganzen σ -Bereich: $\tilde{\nu} = 18.385 \cdot \sigma + 1621.12$

($r = 0.965$ "befriedigend", 7 Werte)

Nitrile, in KBr, für $\sigma < 0$: $\tilde{\nu} = 46.369 \cdot \sigma + 2232.38$

($r = 0.985$ "befriedigend", 3 Werte)

Nitrile, in KBr, für $\sigma > 0$: $\tilde{\nu} = 7.406 \cdot \sigma + 2226.7$

($r = 0.679^a)$, 5 Werte^{b)})

Nitrile, in CCl₄, für $\sigma \leq 0$: $\tilde{\nu} = 22.797 \cdot \sigma + 2235.67$

($r = 0.975$ "befriedigend", 4 Werte)

Nitrile, in CCl₄, für $\sigma \geq 0$: $\tilde{\nu} = 5.584 \cdot \sigma + 2234.07$

($r = 0.703^a)$, 9 Werte)

Nitrile, in CHCl₃, für $\sigma \leq 0$: $\tilde{\nu} = 28.618 \cdot \sigma + 2236.58$

($r = 0.939$ "fair", 5 Werte)

Nitrile, in CHCl_3 , für $\sigma \geq 0$: $\tilde{\nu} = 9.278 \cdot \sigma + 2235.94$

($r = 0.933$ "fair", 10 Werte)

- a) Gleichungen, bei denen sowohl der Koeffizient bei σ als auch r klein ist, können nach H. H. Jaffé³⁾ als Ausdruck einer praktisch fehlenden Substituentenabhängigkeit aufgefaßt werden.
- b) Ohne die Werte der Halogene, die bei positiver Hammett-Konstante einen +M-Effekt ausüben.

Tabelle 3: Hammett-Konstanten als Maßzahlen für den +M-Effekt

Gewonnen aus:	$\tilde{\nu}(\text{KBr})$	$\tilde{\nu}(\text{CCl}_4)$	$\tilde{\nu}(\text{CHCl}_3)$	$A(\text{CCl}_4)$	$A(\text{CHCl}_3)$	$\eta_{\text{CHCl}_3} - \eta_{\text{CCl}_4}$
$\sigma_{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-}$	- 0.46	- 0.42	- 0.44	- 0.52	- 0.51	ca.- 0.38
$\sigma_{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-}$	- 0.18	- 0.12	- 0.16	- 0.17	- 0.21	ca.- 0.30

wurden. Die Werte von Vergleichssubstanzen gaben im Diagramm $\log A$ vs. σ ¹⁸⁾ eine nichtlineare Eichkurve, der die neuen σ -Werte entnommen wurden. Diese repräsentieren, da auch A überwiegend von +M-Effekten bestimmt wird^{19,20)}, im wesentlichen σ_{+M} ; die Werte für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-$ stimmen gut mit den aus den Frequenzen gewonnenen Maßzahlen überein. Etwas abweichende, aber wegen einer unzureichend belegten Eichkurve²¹⁾ weniger sichere Werte lieferte die Lösungsmittelabhängigkeit $\eta_{\text{CHCl}_3} - \eta_{\text{CCl}_4}$ ²⁰⁾ der Intensität. Die Daten sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Mesomere Effekte von der für die p-Diphenylphosphinyl-Gruppe gefundenen Größe sind erfahrungsgemäß praktisch nicht zweitsubstituentenempfindlich³⁾; ein ähnlicher Wert sollte daher auch in anderen Phosphinen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{X}(p)$, z. B. dem Dimethylamid ($X = \text{CON}(\text{CH}_3)_2$) gelten. Mit $\sigma_{\text{Gesamt}} = +0.21$ ergibt sich dann für die Summe der Akzeptoranteile $\sigma_{\text{Akzeptor}} \approx +0.4$. Dieser Wert ist etwas kleiner, jedoch von ähnlicher Größe wie $\sigma_{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(O)-}$. Abgesehen vom Donatoreffekt des Phosphinphosphors dürften daher in den Phosphinen und Phosphinoxiden etwa die gleichen Bindungsverhältnisse herrschen.

Literaturverzeichnis.

1. G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 77, 593, 1089 (1965), 78, 145 (1966). Die folgende Diskussion betrifft nur den Grundzustand.
2. Vgl. einerseits z. B. die Elektronegativitäten (L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2nd edition, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1945), andererseits D. J. Martin und C. E. Griffin, J. org. Chemistry 30, 4034 (1965) und R. W. Bott, B. F. Dowden und C. Eaborn, J. chem. Soc. (London) 1965, 4994.
3. Bei Reaktionen an Zweitsubstituenten und (mit Einschränkungen) am Ring (H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953)). Reaktionen am Phosphor erfassen lediglich den elektronischen Effekt der Zweitsubstituenten.
4. G. P. Schiemenz, Chem. Ber. 99, 514 (1966).
5. G. Klages und R. Langpape, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 533 (1959), H. Schindlbauer und G. Hajek, Chem. Ber. 96, 2601 (1963).
6. Vgl. H. Goetz, F. Nerdel und K.-H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. 665, 1 (1963).
7. Aus Dipolmomentmessungen wurde beim Triphenylphosphin auf einen Anteil polarer Grenzstrukturen mit Beteiligung des Elektronenpaares in ähnlicher Stärke (4%)⁶⁾ wie im p-Nitro-dimethylanilin und p-Nitranilin (4.4 bzw. 3.2 %, F. Moll und E. Lippert, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 853 (1954)), also stärker als z. B. im Anilin, geschlossen. Vgl. jedoch hierzu die Diskussion in loc. cit.⁵⁾.
8. H. H. Jaffé³⁾, L. J. Bellamy, J. chem. Soc. (London) 1955, 4221, H. W. Thompson und G. Steel¹⁸⁾, R. N. Jones, W. F. Forbes und W. A. Mueller, Canad. J. Chem. 35, 504 (1957), C. N. R. Rao, J. Ramachandran und A. Balasubramanian, Canad. J. Chem. 39, 171 (1961) sowie die in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
9. Experimentell sprechen hierfür Daten von M. S. C. Flett, Trans. Faraday Soc. 44, 767 (1948).
10. Vgl. z. B. R. N. Jones, W. F. Forbes und W. A. Mueller⁸⁾ und zuletzt M. J. S. Dewar und A. P. Marchand, J. Amer. chem. Soc. 88, 354 (1966).

11. Aus der unerwartet hohen Frequenz der Amid-I-Bande des Sulfids errechnet sich $\sigma_{(C_6H_5)_2P(S)-} = + 0.86$. Dieser Wert ist im Lichte anderer eigener Ergebnisse zu hoch.
12. G. P. Schiemenz, Vortrag auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung, Clausthal-Zellerfeld, Juni 1965, vgl. loc. cit.¹⁾.
13. R. W. Taft, jr. und I. C. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2436 (1958).
14. H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 586, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
15. In 67-proz. wäbr. Methanol mit 0.02 n NaOH: $pK_a' = 5.95$, empirische Umrechnungsgleichung $pK_a' = - 1.169 \cdot \sigma' + 5.53$ (correlation coefficient $r = 0.987$, standard deviation $s = 0.071$ bei $\rho = 1.169$ "befriedigend"³⁾) aus 5 Bestimmungspunkten: p-X.C₆H₄COOH, X = CH₃O-: $pK_a' = 5.80$, X = CH₃CONH-: $pK_a' = 5.59$, X = J-: $pK_a' = 5.28$, X = OHC-: $pK_a' = 4.95$, X = CH₃OC-: $pK_a' = 4.93$.
16. R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir und K. Dobriner, J. Amer. chem. Soc. **74**, 80 (1952).
17. D. A. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 (1952).
18. H. W. Thompson und G. Steel, Trans. Faraday Soc. **52**, 1451 (1956). Zu den gleichen Werten führt die empirische Eichkurve im Diagramm $\eta^{20})/\sigma'$.
19. Vgl. L. J. Bellamy⁸⁾, R. N. Jones, W. F. Forbes und W. A. Mueller⁸⁾.
20. E. Lippert und W. Vogel, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.) **9**, 133 (1956); vgl. auch E. Lippert, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 534 (1955).
21. Die Intensitätsmessungen werden zur Gewinnung einer besser belegten Eichkurve an weiteren Vergleichsverbindungen fortgesetzt.
22. D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. org. Chemistry **23**, 420 (1958).
23. A. A. Humffray, J. J. Ryan, J. P. Warren und Y. H. Yung, Chem. Comm. **1965**, 610.