

AROMATISCHE PHOSPHINE MIT SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG—VII*

SUBSTITUENTEN- UND SOLVENSEINFLÜSSE AUF DIE KERNMAGNETISCHE NICHTÄQUIVALENZ BEI *para*-SUBSTITUIERTEN DIMETHYLBENZAMIDEN†

G. P. SCHIEMENZ und G. STEIN

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Received in Germany 2 December 1969; Received in the UK for publication 29 December 1969)

Abstract—The NMR non-equivalence of the Me groups in *para*-substituted dimethylbenzamides depends on the solvent and the substituent: Rotation around the C—N bond is increasingly hindered with growing polarity of the solvent (and even more by its ability to form H-bonds) and with increasing electron attracting properties of the substituent, the mesomeric effect being much more efficient than the inductive one. Chalcogenide and onium phosphorus, according to this method, exerts a —M effect which is comparable to that of a nitro group.

PHOSPHOR übt auf benachbarte aromatische Ringe einen Elektronenakzeptoreffekt aus.¹⁻⁵ Für die Frage nach der Beteiligung leerer d-Orbitale am π -Bindungssystem wäre es zu wissen wichtig, ob dieser Effekt mindestens zum Teil mesomerer Natur ist. Hierfür können zwar die Hammett-Konstanten in induktive und mesomere Anteile zerlegt werden,^{3a, g, 4b, 5} jedoch sind so gewonnene Aussagen nicht sehr sicher, da in die Rechnung jeweils mehrere Sätze von Hammett-Konstanten eingehen (z.B. σ_{para} und σ_{meta} , σ_{para} und σ^-), die ihrerseits wegen der zum Teil nur mässigen Qualität der Bestimmungsgleichungen nicht sehr zuverlässig sind. Wir hatten deshalb bereits früher nach Messgrössen gesucht, die wenn nicht ausschliesslich, so doch bevorzugt auf einen mesomeren Effekt ansprechen. In der Frequenz und Intensität der IR-Valenzschwingungsbanden einiger Gruppen $Y = Z$ in Systemen $p-X \cdot C_6H_4 \cdot Y = Z$ hatten wir solche Grössen gefunden^{3d}; die Abhängigkeit der Frequenz vom elektronischen Effekt von X beruht auf der Änderung der Bindungsordnung der $Y = Z$ -Bindung, in die ein mesomere Effekt naturgemäss wirksamer eingreifen kann als

TABELLE I. MOLGEWICHTE VON $X \cdot C_6H_4 \cdot CON(CH_3)_2$ IN ACETON, BEI *m*-X AUCH IN CHLORFORM

X	Molgew. ber.	Molgew. gef. in Aceton (Konz. 0.025 Mol/l)	Molgew. gef. in Chloro- form (Konz. 0.022 Mol/l)		
		<i>para</i> -X	<i>ortho</i> -X		
			<i>meta</i> -X		
H ₂ N	164.2	156 (−5%)	159 (−3%)	167 (+2%)	174 (+6%)
HO	165.2	164 (−1%)	167 (+1%)	169 (+2%)	216 (+31%)
CH ₃ CO·NH	206.2	208 (+1%)	205 (−1%)	199 (−3%)	240 (+17%)
H ₂ N·OC	192.2	193 (±0%)	—	193 (±0%)	224 (+17%)
HOOC	193.2	—	196 (+1%)	—	—
<i>p</i> -HO·C ₆ H ₄ ·CO·O	285.3	278 (−2%)	—	—	—

(Fortsetzung der Anmerkungen zu Tabelle 2)

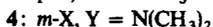
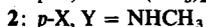
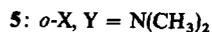
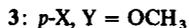
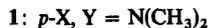
TABELLE 2. DATEN DER DIMETHYLBENZAMIDE 1, 5

Nr.	X	σ von X ^a	umkrist. aus	Schmp. (°)	Schmp. (Lit.) (°)	ber.	gef. (osmometrisch in CHCl ₃ , Konz. 0.022 Mol/l)	Molgewicht
1a	(CH ₃) ₂ N	-0.600	Wasser	93-94	94-95 ²¹	192.3	188 (-2%)	
1b	H ₂ N	-0.660	(subl. 150°/12 Torr)	153-156	153 ²²	164.2	174 (+6%)	
1c	(C ₆ H ₅) ₂ N	-0.36 ³⁴	Aceton/Wasser	134-135	— ^b	316.4	315 (±0%)	
1d	oO (Na [⊖])	-0.519	nur in Lösung hergestellt			—	—	
1e	HO	-0.357	Acetonitril	160-162 ^c	(204-205.5 ¹⁴)	165.2	217 (+32%)	
1f	CH ₃ O	-0.268	(Sdp. 0.15 124-126)	29-32	42.2 ¹ fl. 8.23	179.2	182 (+2%)	
1g	CH ₃	-0.170	Ligroin	37-40	41 ²⁴	163.2	158 (-3%)	
1h	(CH ₃) ₃ C	-0.197	Ligroin	87-88	— ^c	205.3	212 (+3%)	
1i	(C ₆ H ₅) ₂ CH	—	Tetrachlorkohlenstoff/ Petroläther	94-96	— ^d	315.4	324 (+3%)	
1j	(C ₆ H ₅) ₃ C	—	Methanol	177-180	— ^e	391.5	146 (-2%)	
1k	H	±0.000	Äther/Petroläther	43-44	41-42 ²⁵	149.2	240 (+17%)	
1l	CH ₃ CO-NH	-0.015	Ligroin	138-143	—	206.2	168 (+1%)	
1m	F	+0.062	Ligroin	65-67	66-67 ^{8,6}	167.2	185 (+1%)	
1n	Cl	+0.227	Äther/Petroläther	58-59	59 ²⁶	183.6	231 (+1%)	
1o	Br	+0.232	Ligroin	71-72	72 ²⁷	228.1	217 (+13%)	
1p	H ₂ N-OC	—	Chloroform/Benzol	159-160	— ^b	192.2	218 (-1%)	
1q	(CH ₃) ₂ N-OC	—	Benzol	200-202	200-201 ²⁸ 207-208 ¹⁴	220.3	171 (-2%)	
1r	NC	+0.628	Ligroin oder Tetra- chlorkohlenstoff	98-99	96-96.5 ⁸	174.2	189 (-3%)	
1s	O ₂ N	+0.778	Ligroin	95-97	97 ²²	194.2	—	
1t	(CH ₃) ₃ N [⊖] (I [⊖])	+0.859	nicht umkrist.	200-203	—	334.2	—	
1u	(CH ₃) ₃ N [⊖] (I [⊖])	+0.859	Methanol	118-120	— ^k	588.0	—	
1v	p-HOC ₆ H ₄ CO-O	—	Methanol	204-207	—	285.3	379 (+33%)	
1w	p- [⊖] OC ₆ H ₄ CO-O(Na [⊖])	—	nur in Lösung hergestellt			—	—	
5a	H ₂ N	—	nicht umkrist.	60-62	38-39 ^{18b} 61-62 ⁸	164.2	170 (+4%)	
5e	HO	—	Acetonitril	164-166	164-166 ¹⁴	165.2	165 (±0%)	
5f	CH ₃ CO-NH	—	Ligroin	103-106	94-96 ²⁹	206.2	210 (+2%)	

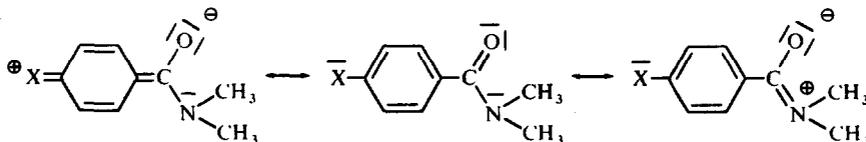
Sx	HOOC	—	Benzol	119–123	124–125 ³⁰	193-2	248 (+29%)
1A	(C ₆ H ₅) ₂ P	+0-19 ^{3b}	Benzol/Ligroin	109–111	109–111 ¹¹	333-4	357 (+7%) ^m
1B	(C ₆ H ₅) ₂ P(S)	+0-49 ^{3b}	Benzol/Ligroin	149–153	149–153 ¹¹	365-4	365 (±0%)
1C	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)	+0-50 ^{3b}	Aceton	157–158	157–158 ¹¹	349-4	358 (+2%)
1D-G	(C ₆ H ₅) ₂ P [⊕] (CH ₃)	+1-01 ^{3b}					
1D	(Br [⊖])		nicht umkrist.	172–179	—	428-3	—
1E	(J [⊖])		nicht umkrist.	167–174	—	475-3	—
1F	(J [⊖])		Äthanol	161–163	—	729-1	—
1G	(Br [⊖] /J [⊖] 1:1)		nur in Lösung hergestellt				
1H-L	(C ₆ H ₅) ₃ P [⊕]	—					
1H	(Br [⊖])		nicht umkrist.	120–124	—	490-4	—
1I	(J [⊖])		Methanol/Wasser	208–210	—	537-4	—
1J	(BF ₄ [⊖])		nicht umkrist.	154–191	—	497-3	—
1K	(J [⊖])		Äthanol	145–147	—	791-2	—
1L	(Br [⊖] /J [⊖] 1:1)		nur in Lösung hergestellt				
1M-P	(C ₆ H ₅) ₂ P [⊕] (CH ₂ C ₆ H ₅)	—					
1M	(Cl [⊖])		nicht umkrist.	zerfliesslich	—	460-0	—
1N	(J [⊖])		nicht umkrist.	228–231	—	551-4	—
1O	(J [⊖])		Äthanol	139–141	—	805-2	—
1P	(Cl [⊖] /J [⊖] 1:1)		nur in Lösung hergestellt				
1Q-S	(C ₆ H ₅) ₂ P [⊕]	+1-10 ^{3b}					
	p-O ₂ N-C ₆ H ₄ CH ₃						
1Q	(Cl [⊖])		nicht krist.	—	—	505-0	—
1R	(J [⊖])		nicht krist.	—	—	596-4	—
1S	(J [⊖])		Aceton	151–155	—	850-2	—

^a Wenn nicht anders vermerkt, nach H. H. Jaffé:^{31b} C₂₃H₂₀N₂O: N Ber: 8-85, Gef: 8-98; ^c 1e: C₉H₁₁NO₂: C Ber: 65-44, Gef: 65-34; H Ber: 6-71, Gef: 6-49, N Ber: 8-48, Gef: 8-78; 1h: C₁₃H₁₉NO: N Ber: 6-82, Gef: 6-75; ^d C₂₂H₂₁PO: N Ber: 4-44, Gef: 4-58; ^e C₂₈H₂₃NO: N Ber: 3-58, Gef: 3-13; ^f C₁₁H₁₄N₂O₂: N Ber: 13-58, Gef: 13-63; ^g C₉H₁₀FNO: N Ber: 8-38, Gef: 8-38; ^h C₁₀H₁₂N₂O₂: N Ber: 14-58, Gef: 14-50; ⁱ Kation durch Analyse des Trijodids charakterisiert. /Schwer löslich. ^k C₁₃H₁₉N₂O: J Ber: 64-75, Gef: 64-59; ^l C₁₆H₁₅NO₄: C Ber: 67-36, Gef: 67-16, H Ber: 5-30, Gef: 5-26, N Ber: 4-91, Gef: 4-92; IR (0-02 molar in CHCl₃): CO: 1619, 1725 cm⁻¹. ^m In Aceton Gef: 333 (±0%). ⁿ Assoziation in Chloroform. ^{7,10} ° C₂₃H₂₃J₃NOP: J Ber: 52-22, Gef: 51-87. ^p C₂₇H₂₃J₃NOP: J Ber: 48-12, Gef: 48-12; ^q C₂₈H₂₇J₃NOP: J Ber: 47-28, Gef: 46-89; ^r C₂₈H₂₆J₃N₂O₂P: J Ber: 44-78, Gef: 44-59. Daten sonstiger Verbindungen: ^s (C₆H₅)₂P(O)C₆H₄CONHCH₃: C₂₀H₁₈NO₂P (335-3); N Ber: 4-18, Gef: 3-97, Schmp. 177–178° (aus Benzol, hergestellt aus dem Säurechlorid¹¹ und Methylamin); (C₆H₅)₃P[⊕]—CH₂CO-C₆H₄CH₃Br[⊖]: Schmp. 285° (hergestellt aus Triphenylphosphin und *p*-Methylphenacylbromid in Benzol, nicht umkrist.)

ein induktiver. Bei den Dimethylbenzamidien 1 macht sich der Unterschied zwischen M- und I-Effekt IR-spektroskopisch nur sehr wenig bemerkbar,^{3d} jedoch liegt hier in der NMR-spektroskopischen Nichtäquivalenz der N-Methylgruppen eine weitere Eigenschaft vor, auf die die beiden elektronischen Effekte unterschiedlich



einwirken könnten: Die Mesomerie zwischen Ring und Carbonylgruppe steht in Konkurrenz zur Amidmesomerie, die der C—N-Bindung in aliphatischen Dimethylamidien einen solchen Doppelbindungscharakter gibt, dass die Rotation behindert wird und die beiden Methylgruppen kernresonanzspektroskopisch nichtäquivalent werden.⁶ Ein elektronenarmer Ring ist für die Mesomerie mit der CO-Gruppe ungünstig, und die Amid-Mesomerie wird wenig beeinträchtigt. Ein elektronenreicher Ring beansprucht, besonders bei Durchkonjugation zwischen X und CO, die Carbonylgruppe stärker; sie steht entsprechend weniger für die Amid-Mesomerie zur Verfügung, und die Bedingungen für die Nichtäquivalenz werden ungünstiger:



Lösungsmittel können durch Solvatation von —CON(CH₃)₂ und von X in dieses Wechselspiel der kreuzkonjugierten Gruppen eingreifen.

1967 waren wir beiläufig auf derartige Phänomene gestossen.⁷ Um sie auf ihren Wert zur Aussage über mesomere Effekte zu prüfen, untersuchten wir zunächst den Einfluss von 20 phosphorfreien *para*-Substituenten in acht Lösungsmitteln. Die Substituenten reichen von den besten mesomeren Donatoren (R₂N-, R = H, CH₃, C₆H₅; [⊖]O-) bis zu den stärksten Akzeptoren (NC-, O₂N-, (CH₃)₃N[⊖]-) und schliessen einen rein induktiv wirksamen Akzeptor ((CH₃)₃N[⊕]-), drei Halogene mit einem grossen -I- und einem kleineren +M-Effekt und mehrere zu Wasserstoffbrücken befähigte Substituenten (H₂N-, HO-, CH₃CO·NH-) ein. In drei Fällen ((C₆H₅)₂Z-, Z = N, CH, C(C₆H₅)) trägt das ring-gebundene Atom zwei bzw. drei Phenylreste wie in den phosphorhaltigen Substituenten.

An sich wäre die Bestimmung der freien Aktivierungsenergie der Rotation wünschenswert. Darauf mussten wir jedoch verzichten, wenn wir unsere gegenüber anderen Autoren^{8,9} breitere experimentelle Basis nicht aufgeben wollten: Die Amide mit starken *para*-Elektronendonatoren geben selbst bei sehr tiefen Temperaturen keine Aufspaltung,⁹ und die drastische Variation der Substituenten führte zu Stoffen sehr unterschiedlicher Löslichkeit, so dass *alle* Verbindungen bereits bei ca. 40° lediglich in (CD₃)₂SO gemessen werden konnten. Fälle unzureichender Löslichkeit bei den Salzen liessen sich durch Abänderung des Anions umgehen, jedoch mussten dafür Anioneneffekte^{7,10} in Kauf genommen werden. Bei tiefen Temperaturen wurden die Ausfälle durch geringe Löslichkeit gerade bei den wichtigsten Substituenten so häufig, dass die Temperaturabhängigkeit der Signalform nicht mehr mit der notwendigen Vollständigkeit zugänglich war. Wir können deshalb keine ΔG‡-Werte angeben und müssen uns mithin auf eine qualitative Diskussion beschränken.

TABELLE 3. NMR-DATEN VON $p\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_3$ (2) IN CD_3OD (KONZ. CA. 0.25 MOL/1000 g)

Verbindung Nr.	X	Amid- CH_3	
		Lage (δ , Halb- werts- ppm)	breite (Hz)
2f	CH_3O	2.56	1.0
2k	H	2.93	0.8
2n	Cl	2.94	0.8
2o	Br	2.93	0.8
2s	O_2N	2.97	1.4
2C	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	2.95	0.8

Ein Teil der Phosphorverbindungen stand uns von früheren Untersuchungen zur Verfügung.¹¹ 1A gab mit Methyl-bromid und -jodid, Benzyl- und *p*-Nitrobenzylchlorid die Salze 1D, E, M, Q. Aus den Wasserlösungen von 1M, Q fielen bei Zugabe von KJ die Jodide 1N, R aus, die ebenso wie 1E mit molaren Mengen Jod in Chloroform zu den Trijodiden 1F, O, S reagierten. 1o lieferte mit Triphenylphosphin in Gegenwart von Nickelbromid¹² 1H, aus dessen wässriger Lösung KJ und NaBF_4 1I bzw. 1J fällten; 1I lagerte J_2 zu 1K an. Zur Darstellung der übrigen Dimethylamide wurden meist die Säurechloride, im Falle der gegen siedendes Thionylchlorid empfindlichen Acetaminobenzoensäuren das gemischte Anhydrid mit Äthylkohlen-säure¹³ mit Dimethylamin umgesetzt. 1b wurde durch katalytische Hydrierung von 1s, 1p durch Behandlung von 1r^{3b, d} mit kalter konz. Schwefelsäure hergestellt. 1a lieferte mit CH_3J 1t und dieses mit Jod 1u. 1e sollte nach Schindlbauer¹⁴ aus der Säure und Dimethylformamid/Diphosphorpentoxid hergestellt werden. Während sich das Verfahren beim *ortho*- und *meta*-Isomeren bewährte, erhielten wir aus *p*-Hydroxybenzoensäure zwei Produkte. Das eine hatte zwar den für 1e angegebenen

TABELLE 4. NMR-DATEN VON $p\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ (3) IN CDCl_3 (KONZ. CA. 0.15 MOL/1000 g, SOFERN NICHT ANDERS VERMERKT)^a

Verbin- dung Nr.	X	Ester- CH_3		Verbin- dung Nr.	X	Ester- CH_3	
		Lage (δ , ppm)	Halb- werts- breite (Hz)			Lage (δ , ppm)	Halb- werts- breite (Hz)
3a	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	3.88	0.6	J		3.93	0.6
3b	H_2N	3.87	1.2	3y	CH_3OOC	3.97	1.0
3c	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$	3.88	0.6	3r	NC	3.98	1.2
3e	HO	3.92	0.8	3s	O_2N	4.00	0.8
3f	CH_3O	3.91	0.8	3A	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	3.92	0.6
3g	CH_3	3.91	1.2	3B	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$	3.95	0.8
3k	H	3.93	1.2	3C	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	3.95	0.6
3l	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$	3.92	0.8	3D-E	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)$		
3n	Cl	3.94	0.8	3D	$(\text{Br}^\ominus)^\oplus$	3.95	0.8
3o	Br	3.93	1.0	3E	$(\text{J}^\ominus)^\oplus$	3.95	1.2
				(3Q)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^\oplus(\text{Br}^\ominus)$ $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	3.96	1.4

^a Zu wenig löslich in CDCl_3 : 3d, 3f.

^b Konz. ca. 0.30 Mol/1000 g.

2012 TABELLE 5. HALBWERTSBREITEN (Hz) DER SIGNALE VON METHYL-PROTONEN IM SUBSTITUENTEN Y IN VERBINDUNGEN $p\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ (IN KLAMMERN KONZ. IN MOL/1000 g SOLVENS OHNE ANGABE: CDCl_3 , I: CD_3OD , II: $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, III: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, IV: $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{D}_2\text{O}$)

Kennbuchstabe	Substituent X	Kennbuchstabe				
		a (CH_3) ₂ N	f CH_3O	g CH_3	h (CH_3) ₃ C	l $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$
a	(CH_3) ₂ N		0.6 (0.94)	1.4 (1.04)		2.0 (0.17) ^a
b	H_2N		1.2 (0.76)	1.4 (0.78)		
c	(C_6H_5) ₂ N		0.6 (0.87)	0.8 (0.85)		
e	HO		0.8 (0.87)	1.4 (ca. 1)	0.6 (0.19)	
f	CH_3O	0.8 (0.94)	0.8 (0.92)	1.4 (0.91)		1.2 (0.70)
g	CH_3	1.2 (1.04)	1.4 (0.91)	1.2 (0.89)	0.8 (0.86)	1.4 (ca. 1)
h	(CH_3) ₃ C			1.4 (0.86)		
j	(C_6H_5) ₃ C			1.4 (0.16)		
k	H	0.6 (0.14)	0.8 (0.95)	1.0 (ca. 1)	0.6 (0.10)	0.6 (0.17)
l	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$		0.8 (0.70)	1.4 (ca. 1)		
m	F		1.0 (0.91)	1.8 (0.88)		
n	Cl		1.2 (1.02)	1.4 (0.78)		
o	Br	1.0 (0.17)	0.6 (0.91)	1.4 (ca. 1)		1.5 (0.15) ^b
p	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OC}$				1.0 (0.16)	
r	NC	1.0 (0.17)	0.8 (1.12)	1.6 (0.95)		
s	O_2N	1.0 (0.17)	0.8 (0.90)	1.6 (0.92)		
t	(CH_3) ₃ N [⊕] (J [⊖])	I: 0.6 (0.08)	I: 0.6 (0.22)			I: 0.6 (0.12)
x	HOOC			1.8 (ca. 1)		
y	CH_3OOC	1.2 (0.18)	0.8 (1.08)	1.4 (0.86)		0.8 (0.15)
A	(C_6H_5) ₂ P	1.2 (0.16)	0.6 (1.00)	1.4 (ca. 1)		
B	(C_6H_5) ₂ P(S)	0.8 (0.18)	0.8 (0.88)	2.2 (ca. 1) ^f		
C	(C_6H_5) ₂ P(O)	0.8 (0.16)	1.2 (0.90)	2.2 (0.89) ^f		
D	(C_6H_5) ₂ [⊕] P(CH ₃) (Br [⊖])	(1.2 ^d (0.17))	0.8 (0.87)	2.2 (0.17 und ca. 1) ^f		
		I: 1.0 (0.24)	I: 0.6 (0.25)	I: 2.2 (0.29) ^f		
E	(C_6H_5) ₂ [⊕] P(CH ₃) (J [⊖])	1.4 (0.17)	1.2 (0.99)	1.8 (0.83) ^f		
		I: 1.2 (0.24)	I: 0.6 (0.30)	2.6 (0.17) ^f		
F	(C_6H_5) ₂ [⊕] P(CH ₃) (J ₃ [⊖])			I: 1.8 (0.25) ^f		
				2.2 (0.18) ^f		
M	(C_6H_5) ₂ [⊕] P(Cl [⊖])	1.8 (0.50)		II: 1.8 (0.19) ^f		
				2.4 (0.15) ^f		
N	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (C_6H_5) ₂ [⊕] P(J [⊖])	1.6 (0.52)		2.4 (0.17) ^f		
O	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (C_6H_5) ₂ [⊕] P(J ₃ [⊖])	0.8 (0.17)		2.4 (0.17) ^f		
(Q)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (C_6H_5) ₂ [⊕] P(Br [⊖]) ^g	1.0 (0.17)				
R	$p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (C_6H_5) ₂ [⊕] P(J [⊖])	1.2 (0.17)				
	$p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$					

y	t	D	E	F
CH_3OOC	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus(\text{J}^\ominus)$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)(\text{Br}^\ominus)$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)(\text{J}^\ominus)$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)$ (J_3^\ominus)
0·6 (0·14)	I: 0·6 (0·08)	rechts 1·8 (0·17) ^e I: 0·6/0·6 (0·24)	rechts 1·8 (0·17) ^e I: 0·8/0·8 (0·24) III: 1·7/1·7 (0·17) ³⁶	
1·2 (0·16)				
0·8 (0·14)				
0·8 (0·15 und 1·08)	I: 0·6 (0·22)	1·2/1·2 (0·15) I: 1·2/1·2 (0·25)	1·0/1·0 (0·16) I: 0·8/0·8 (0·30)	
1·2 (0·16)		1·6/1·6 (0·17), I: 0·8/1·0 (0·25), II: 1·6/1·4 (0·27)	1·8/1·8 (0·17), I: 0·8/0·8 (0·25), II: 2·0/2·0 (0·26)	0·8/0·8 (0·18) II: 0·6/0·6 (0·19)
1·2 (0·21)	I: 0·8 (0·19)	1·0/1·0 (0·16), I: 1·0/1·2 (0·29), IV: 1·0/1·0 (ca. 0·14)	1·0/1·0 (0·17), I: 0·8/0·8 (0·25), IV: 0·8/0·8 (ca. 0·14)	0·8/0·8 (0·15) II: 0·6/0·6 (0·28)
0·8 (0·15)	I: 0·6 (0·12)			
0·8 (0·14)		1·6/1·8 (0·21), I: 0·8/0·8 (0·30), II: 0·6/0·8 (0·26)	1·6/1·4 (0·18), I: 1·0/1·0 (0·24), II: 0·8/1·0 (0·27)	II: 0·8/0·8 (0·26)
1·0 (0·14)		1·2/1·2 (0·18), I: 0·6/0·6 (0·24), II: 1·0/1·0 (0·25)	1·2/1·0 (0·16), I: 0·8/0·8 (0·21), II: 1·2/1·5 (0·23)	II: 0·8/0·8 (0·26)
1·2 (0·15)		I: 0·8/0·8 (0·26)	I: 1·0/1·0 (0·24)	
0·8 (0·13)		2·4/2·6 (0·18), I: 0·8/0·8 (0·24) 1·6/1·6 (0·27), I: 0·8/0·8 (0·35)	1·0/1·0 (0·19), I: 0·8/0·8 (0·20) 1·4/1·6 (0·29), I: 0·8/0·8 (0·33)	
1·0 (0·14)		I: 0·8/0·8 (0·25) 1·8/1·6 (0·29), I: 0·8/0·8 (0·31), IV: 1·4/1·4 (ca. 0·14)	I: 0·8/1·0 (0·26) 1·8/1·5 (0·29), I: 0·8/0·8 (0·30), IV: 1·0/0·8 (ca. 0·14)	
0·6 (0·14)			I: 1·4/1·4 (0·25) ^f	
0·8 (0·15)			I: 1·2/1·4 (ca. 0·25) ^f	
0·6 (0·16)			I: 1·0/1·0 (0·24) ^f	
0·8 (0·29)				
IV: 1·4 (ca. 0·14)				
1·2 (0·29)			I: 1·0/1·2 (0·11)	
IV: 0·8 (ca. 0·14)				

^a Verbreitert vermutlich durch Amid-Rotamerie.

^b Kristallisierte während der Messung aus; vielleicht dadurch Signalverbreiterung.

^c Signalverbreiterung durch ^{31}P - ^1H -long-range-Kopplung über 6 Bindungen; vgl. loc. cit.¹⁵; im Phosphin 1A noch nicht merkbar wegen kleinerer Kopplungskonstanten.

^d Zusammen mit $\frac{1}{2} \text{P}^\oplus\text{CH}_3$.

^e Das andere Signal ist überlagert.

^f Präparat von Y. Hartleben.³⁵

^g Q sonst Chlorid.

Schmelzpunkt (204–207°, Lit.¹⁴ 204–205.5°), unterschied sich aber in der Löslichkeit drastisch von den Isomeren. Das IR-Spektrum zeigte eine HO- sowie neben der Amid—CO- noch eine Ester—CO-Gruppe, das NMR-Spektrum die Amid-Methylgruppen (6 Protonen) und im Aromatenbereich zwei A₂B₂-Systeme mit zusammen 8 Protonen an. Eine osmometrische Molmassebestimmung in Aceton, in dem auch Dimethylbenzamide mit Wasserstoffbrücken-Substituenten nicht assoziieren (s. Tab. 1), gab den Wert 278, die Elementaranalyse die Formel C₁₆H₁₅NO₄. Nach allem handelt es sich um **1v** (Molgew. ber. 285.3). Das zweite Produkt schmolz bei 160–162°, ähnelte in der Löslichkeit dem *m*- und *o*-Hydroxy-dimethylbenzamid (**4**, **5e**) und ist nach den Spektren (IR: HO, Amid-CO, kein Ester-CO, NMR: CON(CH₃)₂-Methylgruppen, ein arom. A₂B₂-System, rel. Intensität 6:4), der Molmasse in Aceton (Gef: 164, Ber: 165.2) und der Elementaranalyse das gesuchte Amid **1e**. Die Molmasse in Chloroform fiel zwar bei beiden Produkten zu hoch aus, jedoch verhielten sich ebenso alle anderen Dimethylbenzamide mit Wasserstoffbrücken-substituenten in *para*- oder *meta*-Stellung (s. Tab. 1, 2). Offenbar liegen hier Assoziate vor. Beim Erhitzen von **1v** in Dimethylformamid ohne P₂O₅ wurde kein **1e** gebildet;

TABELLE 6. NMR-DATEN VON X-C₆H₄CON(CH₃)₂ IN CCl₄ UND Cl₂FC-CF₂Cl (KONZ. CA. 0.15 MOL/1000 g, SOWEIT LÖSLICH^a)

Verbindung Nr.	Tetrachlorkohlenstoff ^b			1,1,2-Trifluortrichloräthan		
	Lage (δ, ppm)	Halbwertsbreite (Hz)	CH ₃ -Protonen in X, Halbwertsbreite (Hz)	Lage (δ, ppm)	Halbwertsbreite (Hz)	CH ₃ -Protonen in X, Halbwertsbreite (Hz)
1a	2.99	(1.7/2) ^c	(1.7/2)	2.99	0.8	0.6
1b	Zu wenig löslich			2.98	0.6	
1c	3.03	1.3		3.00 ^d	0.6	
1f	3.00	0.6	0.6	2.98	0.6	0.6
1g	2.99	0.8	1.4	2.97	0.6	1.6
1h	3.01	0.8	0.8	2.97	0.8	1.0
1i	2.98	0.6		2.93	0.6	
1j	2.99	0.6		2.93 ^d	0.6	
1k	3.00	0.6		2.96	0.8	
1m	3.00	0.8		2.98	0.6	
1n	3.00	1.3		2.97	1.2	
1o	2.99	1.2		2.97	0.6	
1q	3.02 ^d	0.8	0.8	2.98 ^d	1.0	1.0
1r	3.00	1.2		2.98 ^d	0.8	
1s	3.03	1.0		2.99 ^d	1.0	
5b	3.02	0.8		2.99 ^e	1.2	
5e	3.15 ^d	0.6		Zu wenig löslich		
5l	3.05	0.6	0.6	3.03 ^d	0.6	0.6
5x	2.71/3.04 ^d	0.6/0.8		Zu wenig löslich		
1A	2.98	0.8		2.96 ^d	0.6	
1B	2.97 ^e	1.4		2.96 ^d	1.0	
1C	2.99 ^d	1.0		Zu wenig löslich		

^a Zu wenig löslich: Alle Salze und **1e**, **l**, **p**, **v**.—Alle Signale spitz.

^b DK = 2.2, μ = 0.0 D.³²

^c Zusammen mit (CH₃)₂N (arom).

^d Schwer löslich, gesättigte Lösung.

^e Geringere Konzentration.

TABELLE 7. NMR-DATEN VON $X \cdot C_6H_4CON(CH_3)_2$ IN CCl_3CN UND $(CD_3)_2CO$ (KONZ. CA. 0.18 BZW. 0.27 MOL/1000 g, SOWEIT LÖSLICH^d)

Verbin- dung Nr.	Trichloracetonitril ^b			Hexadeuteroaceton ^c		
	Lage (δ , ppm)	Halbwerts- breite (Hz)	CH ₃ -Protonen in X, Halbwertsbreite (Hz)	Lage (δ , ppm)	Halbwerts- breite (Hz)	CH ₃ -Protonen in X, Halbwertsbreite (Hz)
	2.98 oder 2.99	(1.5/2) ^f	(1.5/2)	3.01 oder 3.02	(1.7/2) ^f	(1.7/2)
1b	2.98	0.6		3.02	0.6	
1c	3.01	1.2		3.04	0.6	
1e	3.04	0.6		3.03	1.3	
1f	2.98	1.0	0.6	3.03	0.8	0.6
1g	2.97	0.6	0.8	3.01	0.8	0.8
1h	2.98	0.6	1.0	3.02	0.6	0.8
1i	2.97	0.6		3.00	0.8	
1j	2.98 ^e	1.2		3.01	0.8	
1k	2.98	1.2		3.01	1.0	
1l	3.01	1.8	1.6	3.04	0.8	0.8
1m	2.98	0.8		3.02	0.6	
1n	2.97	1.2		3.02	1.0	
1o	2.97	1.2		3.02	0.8	
1p	Zu wenig löslich			3.03	0.8	
1q	3.00	1.0	1.0	3.03	1.0	
1r	2.98	2.4		3.03	1.8	
1s	2.98	3.2		3.05	2.2	
1u	Zu wenig löslich			3.07	1.2	1.2
5b	2.99	1.2		3.02	0.8	
5e	3.13	0.8		3.11	0.6	
5l	3.03	0.6	0.6	3.04	0.8	0.8
5x	2.71/3.04	1.0/1.2		2.78/3.03	0.6/0.6	
1A	(3.04) ^f	(1.8) ^f		3.01	0.8	
1B	2.97	1.8		3.01	1.2	
1C	2.97	1.6		3.00	1.2	
1D	2.98	2.2	2.2/2.4	3.03 ^g	2.2	1.2/1.2
1E	2.99	2.0	links: 1.8 ^h	Zu wenig löslich		
1F	Zu wenig löslich			3.05	1.8	1.0/1.0
1H	Zu wenig löslich			3.05 ^e	0.8	
1I	3.02	1.4		3.07 ^e	1.2	
1J	3.01 ^g	1.4		3.04	1.6	
1K	3.04	1.6		3.07	0.8	
1M	2.94	4.4		Zu wenig löslich		
1N	2.98	2.6		Zu wenig löslich		
1O	3.01	2.2		3.05	1.8	
1P	2.99	2.8		Chlorid zu wenig löslich		
1R	2.99 ^e	3.0		3.04	2.2	
1S	Zu wenig löslich			3.12	2.6	

^a In beiden Solventien zu wenig löslich: 1d, t, v, w, Q—Alle Signale spitz.^b DK = 7.9, μ = 2.0 D.³²^c $(CH_3)_2CO$: DK = 20.7, μ = 2.8 D.³²^d Zusammen mit $(CH_3)_2N$ (arom).^e Geringere Konzentration.^f Zersetzung.^g Schwer löslich, gesättigte Lösung.^h Das andere Signal ist überlagert.

TABELLE 8. NMR-DATEN VON $X \cdot C_6H_4CON(CH_3)_2$ IN $(CD_3)_2SO$ UND $CDCl_3$ (KONZ. CA. 0-18 BZW. 0-16 MOL./1000 g)

Verbindung Nr.	Lage (δ , ppm)	Hexadeuterodimethylsulfoxid ^a		Minimum (% vom Maximum)	CH ₃ -Protonen in X, Halbwerts- breite (Hz)	Lage (δ , ppm)	Halbwerts- breite (Hz)	Deuteriochloroform ^b		CH ₃ -Protonen in X, Halbwerts- breite (Hz)
		Halbwerts- breite (Hz)	Banden- spitze					Halbwerts- breite (Hz)	Banden- spitze	
1a	2.98	(1.5/2) ^f	spitz	(79) ^d	(1.5/2)	3.08	1.2	spitz	1.2	1.0
1b	2.96	0.6	spitz	—	—	3.07	0.6	spitz	0.6	—
1c	2.99	1.2	spitz	—	—	3.09	1.6	spitz	1.6	—
1e	2.97	0.8	spitz	—	—	3.09	0.6	spitz	0.6	—
1f	2.98*	1.0	spitz	—	0.6	3.15	1.2	spitz	1.2	0.6
1g	2.96	0.8	spitz	—	1.2	3.06	1.4	spitz	1.4	1.5
1h	2.97	1.3	spitz	—	1.2	3.07	1.2	spitz	1.2	1.2
1i	2.95	1.2	spitz	—	—	3.05	0.8	spitz	0.8	—
1j	2.96	1.8	spitz	—	—	3.05	2.0	spitz	2.0	—
1k	2.97	1.2	spitz	—	—	3.06	2.2	spitz	2.2	—
1l	2.96	1.2	spitz	—	1.2	3.07	1.8	spitz	1.8	1.2
1m	2.98	0.6	spitz	—	—	3.07	1.2	spitz	1.2	—
1n	2.97	1.2	spitz	—	—	3.06	1.8	spitz	1.8	—
1o	2.97	1.4	spitz	—	—	3.06	2.2	spitz	2.2	—
1p	2.97	3.2	spitz	—	—	3.03	9.8	gerundet	gerundet	—
1q	2.98	1.8	spitz	—	1.8	3.08	4.4	spitz	4.4	4.4
1r	2.95	9.3	rund	—	—	3.05	8.3	etwas gerundet	etwas gerundet	—
1s	2.94/3.02	10.2	etwas gerundet	82	—	3.05	11.4	rund	rund	—
1t	2.98	4.8	ziemlich spitz	—	1.4	Zu wenig löslich	Zu wenig löslich	—	—	—
1u	2.98	5.2	spitz	—	1.3	Zu wenig löslich	Zu wenig löslich	—	—	—
1v	3.00	1.6	spitz	—	—	Zu wenig löslich	Zu wenig löslich	—	—	—
5b	2.95	0.6	spitz	—	—	3.07	1.4	spitz	1.4	—
5e	2.92	0.8	spitz	—	—	3.18	1.2	spitz	1.2	—

5I	2-90	8-8	rund	—	0-6	3-10	1-2	spitz	0-6
5X	2-72/2-99	0-8/0-8	spitz	1	0-8/0-8	2-78/3-13	0-8/0-8	spitz	
1A	2-96	1-6	spitz	—	3-05	3-04	1-0	spitz	
1B	2-95	5-0	spitz	—	3-04	3-04	8-0	etwas gerundet	
1C	2-95	4-5	spitz	—	3-04	3-04	9-3	etwas gerundet	
1D	2-99	8-4	gerundet	89	rechts: 1-6 ^f rechts: 2-2 ^f links: 2-0 ^f	ca. 3-07 ^g ca. 3-08 ^g	8-0	gerundet	links: 2-2 ^f links: 1-8 ^f
1E	2-98	8-0	rund	—	links: 2-0 ^f	3-11	(6-3) ^h (4-0) ^h	gerundet	rechts: 1-2 ^f links: 1-4 ^f
1F	3-00	(9-3) ^h	rund	—		3-10	(8-2) ^h	gerundet	
1G	Nicht gemessen					3-14	1-8	spitz	
1H	3-00	6-6	rund	—		3-14	1-8	spitz	
1I	3-01	6-4	rund	—		3-14 ⁱ	1-8	spitz	
1J	3-00	6-8	gerundet	88		3-09	4-6	ziemlich spitz	
1K	3-00	6-0	rund	—		3-15	2-2	spitz	
1L	Nicht gemessen					3-14	2-0	spitz	
1M	2-98	9-3	rund	—		3-04	10-4 ^j	gerundet ^k	
1N	2-99	8-8	rund	—		3-06	7-3	gerundet	
1O	2-96 ^l	8-6	spitz	85		3-10	4-4	spitz	
1P	Nicht gemessen					3-08	7-4	gerundet	
1Q	2-99	8-8	rund	—		3-03	7-0	etwas gerundet	
1R	2-97/3-03	8-4	gerundet	86		3-08	7-4	rund	
1S	2-98	8-2	rund	—		3-10 ^k	4-7	ziemlich spitz	

^a (CH₃)₂SO: DK = 46-6,³³ μ = 4-3 D.³⁴ b CHCl₃: DK = 4-8, μ = 1-1 D.³² c Zusammen mit (CH₃)₂N (arom.). ^d Minimum zwischen CON(CH₃)₂ und (CH₃)₂N (arom.). ^e Doppelte Konzentration. ^f Das andere Signal ist überlagert. ^g Ungenau durch Signalüberlagerung. ^h Zusammen mit ⁱ P^oCH₃. ⁱ Geringere Konzentration (nicht gut löslich). ^j Aufgespalten; Minimum 90%.

der Phenolester ist also kein Zwischenprodukt auf dem Wege zum *p*-Hydroxydimethylbenzamid.

Über die Signaltbreite ohne Nichtäquivalenz informierten uns in Methanol die 60 MHz-Spektren ausgewählter Monomethylbenzamide **2** (Tab. 3), in Chloroform die der besser löslichen Methylester **3** (Tab. 4). Obwohl Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen wurde, lagen die Halbwertsbreiten fast nie über 1.2 Hz, meist um oder unter 1.0 Hz, auch bei den Phosphorverbindungen. Eine ^{31}P - ^1H -long-range-Kopplung über acht Bindungen, die im Triphenyl-*p*-methylphenacyl-phosphoniumbromid ($p\text{-CH}_3$: 1.6 Hz in CDCl_3) nicht ausgeschlossen ist,¹⁵ macht sich also hier nicht mehr bemerkbar. Ähnlich schlank waren bei den Dimethylamiden **1** in allen Lösungsmitteln die Signale von Methylprotonen der Substituenten X ($\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, CH_3O , CH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus$), merklich breiter zwar bei $\text{X} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{P}^\oplus$, jedoch schliessen sich die Amide **1** repräsentativen Vergleichsverbindungen $p\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Y}$ mit den gleichen Gruppen X in CD_3OD und CDCl_3 stets an (s. Tab. 5). Luftausschluss war bei den Messungen mithin entbehrlich, und Halbwertsbreiten von eindeutig mehr als 1 Hz bei den $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ -Signalen dürfen einer (ggf. beginnenden) Nichtäquivalenz zugeschrieben werden. Die Signallage ist bei **2** und **3** merklich substituentenabhängig, bei den Estern ($p\text{-H}_2\text{N}/p\text{-O}_2\text{N}$: $\Delta\delta = 0.13$ ppm bei $\Delta\sigma = 1.44$) trotz des um zwei Bindungen vergrösserten Abstands zwischen Substituent und Messstelle noch etwa 2/3 so stark wie in den *para*-substituierten Toluolen,^{3e} bei den Methylamiden noch stärker ($p\text{-CH}_3\text{O}/p\text{-O}_2\text{N}$: $\Delta\delta = 0.41$ ppm bei $\Delta\sigma = 1.05$).

In den unpolaren, nicht zu Wasserstoffbrücken befähigten Solventien Tetrachlorkohlenstoff und 1,1,2-Trifluor-trichloräthan (Tab. 6) setzt sich die Mesomerie zwischen Ring und CO von **1** am deutlichsten durch: Während aliphatische Dimethylamide durchweg zwei schlanke Signale zeigen, haben alle aromatischen Vertreter nur ein Singulett sehr kleiner Halbwertsbreite. In den vom Solvens unbeeinflussten aromatischen Molekeln ist also im Gegensatz zu den aliphatischen die Rotation praktische frei. Ob eine geringfügige Signalverbreiterung bei den Elektronenakzeptoren signifikant ist, sei dahingestellt. Die Signallage ist praktisch konstant.

Auch im stärker polaren Trichloracetonitril (Tab. 7) ist die Halbwertsbreite nur selten nennenswert grösser als 1 Hz. Eindeutige Verbreiterungen bewirken der Wasserstoffbrückensubstituent $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ sowie ausgeprägter die starken Akzeptoren (NC , O_2N); dieser Effekt findet sich in Aceton wieder (Tab. 7), allerdings abgeschwächt trotz der grösseren Polarität. Kaum verbreitert ist das Signal bei **1u**, obwohl $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus$ nach den Hammett-Konstanten ein stärkerer Akzeptor ist als O_2N , jedoch rein induktiv. Hier deutet sich eine Abhängigkeit überwiegend vom mesomeren Effekt von X an. Wenn dieser stärker zur Geltung kommt als der induktive, sollten sich die Halogene, am stärksten Fluor,¹⁶ ungeachtet ihrer positiven σ -Werte eher bei den Donatoren einreihen. In der Tat hat vor allem **1m** in CCl_3CN und $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ein besonders schlankes Signal.

Deutlicher sind alle diskutierten Effekte im noch polarerem Dimethylsulfoxid (Tab. 8). Während Cl, Br und die elektronisch ähnliche $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ -Gruppe im Bereich von H und $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ liegen und sich F sogar bei den starken Donatoren einordnet, verbreitern bereits die mässig starken Akzeptoren $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{OC}$ vielleicht wegen des Elektronendrucks der Methylgruppen weniger als $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OC}$ —die Signale merklich, sehr viel stärker NC, während es bei $\text{X} = \text{O}_2\text{N}$ bereits zur Auf-

spaltung kommt. Die Werte für $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus$ zeigen, dass der induktive Effekt zwar nicht unwirksam ist, aber weit weniger Einfluss hat als der mesomere.

In Chloroform (Tab. 8) sind Säurespuren fast unvermeidlich. Wenn diese die Rotation katalysieren,¹⁷ sollten die Signale schlanker werden, zumal das Solvens weniger polar ist als $(\text{CD}_3)_2\text{ZO}$, $\text{Z} = \text{C}, \text{S}$. Dennoch sind die Signale ähnlich breit wie in Dimethylsulfoxid; lediglich ist es bei **1s** noch eingipflig. Alle Substituenteneffekte kehren gleichartig wieder; die intermolekulare Beanspruchung von H_2N , HO und $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ durch Wasserstoffbrückenbindungen, die sich in den Molmassen ausdrückt (Tab. 2), führt zu keiner Signalverbreiterung.

Die Leistungsfähigkeit von Chloroform könnte auf der Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken beruhen. Methanol sollte dann noch wirksamer sein. Dies ist der Fall (Tab. 9): Es wird gesamte Bereich von *einem* sehr schlanken Signal bei den starken Donatoren bis zu einer Aufspaltung mit tief liegendem Minimum überstrichen. Die vergleichsweise kleinen Signalbreiten bei $\text{X} = \text{Hal}$ (besonders F), $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus$ machen wieder das Überwiegen mesomereffekte deutlich. Der relativ grosse Wert des sehr starken Donators $^\ominus\text{O}$ dürfte darauf beruhen, dass gerade diese Gruppe durch H-Brücken sehr stark solvatisiert wird und dabei die Elektronenpaare auf Kosten des intramolekularen elektronischen Effekts in Anspruch genommen werden.

Wasser als Solvens ist erwartungsgemäss das wirksamste Medium (Tab. 9). Während die N-haltigen Donatoren und $^\ominus\text{O}$ (dieses anders als in Methanol) noch immer *ein* schlankes, die übrigen O-haltigen Donatoren *ein* verbreitertes Signal bewirken, führen schon Alkylgruppen zur Aufspaltung. $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}$ liegt mit einem hoch liegenden Minimum noch zwischen CH_3O und Alkyl; gemessen an σ liegt das Minimum sehr hoch auch bei den Halogenen und $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus$ (vgl. **1t** mit **1k**!).

Der Einfluss des Wassers lässt sich auch an den Lösungen in $(\text{CD}_3)_2\text{ZO}$, $\text{Z} = \text{C}, \text{S}$, zeigen (Tab. 10): Bereits bei Zusatz eines Tropfens D_2O werden die Signale meist verbreitert oder aufgespalten. In Aceton/Wasser 1:1 beginnt die Aufspaltung bei $\text{X} = \text{H}$, in Dimethylsulfoxid/Wasser 1:1 bei $\text{X} = \text{CH}_3$. Die Signalformen von **1l-o**, **t**, **u** belegen erneut die Abhängigkeit vor allem vom M-Effekt von X .

Die Amide **5b**, **e**, **l** können intramolekulare Sechsring-Wasserstoffbrücken ausbilden; anders als die Isomeren **1**, **4b**, **e**, **l** assoziieren sie deswegen in Chloroform nicht (Tab. 1). Wenn die Rolle der protischen Solventien auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht, so sollten die Signalbreiten bei **5b**, **e**, **l** bereits in den aprotischen Medien relativ gross sein und beim Übergang zu den protischen nicht mehr sprunghaft anwachsen. Ein solcher Effekt kommt zwar in den halogenhaltigen Solventien und $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, wohl wegen ihrer zu kleinen Polarität, und wegen des starken +M-Effekts des Substituenten bei **5b**, **e** erwartungsgemäss auch in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ nicht zum Zuge. Bei **5l** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ist das Signal dagegen (anders als selbst in CDCl_3) bereits stark verbreitert, wenngleich es noch nicht (wie in CD_3OD) zur Aufspaltung kommt. In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, CD_3OD und D_2O (hier auch bei **5b**, **e**) ist aber der Grad der Nichtäquivalenz stärker als beim *para*-Isomeren. Hier deutet sich der Einfluss weiterer Parameter an, z. B. der einer Mesomeriehinderung zwischen Ring und CO durch beginnende Verdrillung. Ohne die einebnende Wirkung einer Sechsring-Wasserstoffbrücke führt sie bei *ortho*-substituierten Dimethylbenzamidin (auch **5x**, vgl. Tab. 6–10) bereits zur fast völligen Signalaufspaltung.^{8, 18a}

In den Solventien, in denen keine oder nur eine geringe Substituentenabhängigkeit

TABELLE 9. NMR-DATEN VON X · C₆H₄CON(CH₃)₂ IN CD₃OD UND D₂O^a

Verbindung Nr.	Lage (δ, ppm)	Tetraederomethanol ^b				Deuteriumoxid ^c					
		Halbwerts- breite (Hz)	Banden- spitze	Minimum (% vom Maximum)	CH ₃ - Protonen in X, Halbwerts- breite (Hz)	Signal- abstand (Hz)	Halbwerts- breite (Hz)	Banden- spitze	Minimum (% vom Maximum)	CH ₃ - Protonen in X, Halbwerts- breite (Hz)	
1a	3.09	0.8	spitz	(8°)	1.0	33	0	0.6	spitz	—	0.6
1b	3.07	0.6	spitz	—	—	33	0	0.6	spitz	—	—
1c	3.08	0.6	spitz	—	—	75 ^f	0	0.8	spitz	—	—
1d	3.11	1.3	spitz	—	—	0; 33	0	0.6	spitz	—	—
1e	3.08	0.6	spitz	—	—	33	0	1.6	spitz	—	—
1f	3.07	1.2	spitz	—	—	33 ^g	0	3.7	spitz	—	0.8
1g	3.07	1.8	spitz	—	—	33	6.0	2.0/2.2	spitz	—	0.8
1h	3.07	1.8	spitz	—	—	33	5.5	2.2/1.8	spitz	—	0.8
1i	3.02	3.2	spitz	—	—	80 ^f	Zu wenig löslich	—	spitz	—	0.8
1j	3.04 ^h	2.0	spitz	—	—	—	Zu wenig löslich	—	spitz	—	—
1k	3.05	4.8	spitz	—	—	33	6.8	0.8/1.0	spitz	6	0.8
1l	3.06	1.3	spitz	—	—	33	3.8	6.0	spitz	55	—
1m	3.07	1.4	spitz	—	—	33	5.3	1.4/1.4	spitz	20	—
1n	3.07	3.2	spitz	—	—	33	6.5	1.2/1.2	spitz	12	—
1o	3.06	3.5	spitz	—	—	33	7.0	1.4/1.4	spitz	13	—
1p	3.03/3.11	9.4	gerundet	80	—	33	8.0	1.2/1.2	spitz	8	—
1q	3.09	5.8	ziemlich spitz	—	5.8	0	6.8	1.2/1.2	spitz	10	1.2/1.2
1r	2.98/3.12	11.3	ziemlich spitz	54	—	33	9.0	0.8/0.6	spitz	2	—
1s	3.01/3.15	3.4/3.4	spitz	33	—	33	9.0	0.6/0.6	spitz	1	—
1t	3.03/3.12	9.3	etwas gerundet	70	—	0	7.8	1.2/1.2	spitz	7	—
1u	3.07/3.14	7.0	ziemlich spitz	80	1.2	—	Zu wenig löslich	—	spitz	—	—
1v	3.09 ⁱ	1.8	spitz	—	—	—	Nicht gemessen	—	—	—	—
1w	3.10 ⁱ	1.4	spitz	—	—	—	Nicht gemessen	—	—	—	—
5b	3.05	1.2	spitz	—	—	33	0	7.0	gerundet	—	—
5e	3.04	0.6	spitz	—	—	33	0	2.0	spitz	—	—

5I	2-99/3-06	8-6	etwas gerundet	91	0-6	33	8-0	0-8/0-8	spitz	3	1-0
5x	2-82/3-12	0-6/0-6	spitz	0		35	16-8	1-2/1-2	spitz	0	
1A	3-05	5-6	ziemlich spitz	—			Zu wenig löslich				
1B	2-96/3-08	11-6	ziemlich spitz	58		33	10-5	1-2/1-4	spitz	5	1-2/1-4
1C	2-99/3-09	10-4	ziemlich spitz	61	rechts: 1-6/	33	8-3	1-2/1-4	spitz	ca. 6 ¹	1-2/1-2
1D	3-03/3-13	10-0	spitz	50	0-8/0-8	25	8-0	1-0/1-2	spitz	8	
1E	3-02/3-12	3-4/2-8	spitz	43		33	7-5	1-2/1-4	spitz	3	
1H	3-07/3-15	7-0	spitz	63		33	6-8	1-0/1-2	spitz	10	
1I	3-08/3-13	6-3	ziemlich spitz	76		33	7-5	1-4/1-4	spitz	7	
1J	3-05/3-13	7-4	spitz	61		50	8-0	1-2/1-4	spitz	7	
1M	3-04/3-14	9-4	ziemlich spitz	51		50	7-8	1-6/1-8	spitz	3	
1N	3-05/3-13	8-4	ziemlich spitz	55		33	8-3	1-2/1-2	spitz	7	
1Q	3-03/3-13	9-3	ziemlich spitz	50		50	7-5	1-2/1-4	spitz	7	
1R	3-04/3-13	3-0/ca. 2-6	ziemlich spitz	49							

^a Konz. in CD₃OD ca. 0-25 Mol/1000 g. Zur Messung in D₂O/CD₃OD (ohne inneren Standard) wurden die CD₃OD-Messlösungen mit D₂O, meist dem doppelten Volumen, verdünnt. Salzmischungen wurden nicht gemessen, die Phosphoniumtrijodide waren zu wenig löslich.

^b CH₃OH: DK = 32-6³³, μ = 1-7 D.³²

^c H₂O: DK = 78-4³³, μ = 1-8 D.³²; D₂O: DK = 77-9³³, μ = 1-8 D.³².

^d Zur Erhöhung der Löslichkeit.

^e Minimum zwischen CON(CH₃)₂ und (CH₃)₂N (arom.).

^f Bei geringerem CD₃OD-Zusatz nicht hinreichend löslich.

^g 45%: Halbwertsbreite 2-2 Hz.

^h Geringere Konzentration (nicht gut löslich).

ⁱ Konzentration halb so gross.

^j Das andere Signal ist überlagert.

^k Unter 13%, durch P^oCH₃ aufgefüllt.

^l Durch P^oCH₃ aufgefüllt.

TABELLE 10. NMR-DATEN VON X · C₆H₄CON(CH₃)₂ IN (CD₃)₂CO/D₂O UND (CD₃)₂SO/D₂O 1:1^a

Verbin- dung Nr.	Hexadeuteroacetone/Deuteriumoxid				Hexadeuterodimethylsulfoxid/Deuteriumoxid				CH ₃ - Protonen in X, Halbwerts- breite (Hz)
	Signal- abstand (Hz)	Halbwerts- breite (Hz)	Banden- spitze	Minimum (% vom Maximum)	Protonen in X, Halbwerts- breite (Hz)	Signal- abstand (Hz)	Halbwerts- breite (Hz)	Banden- spitze	
1a	0	1.0	spitz	—	1.0	0	0.8	spitz	0.6
1b	0	0.6	spitz	—	—	0	0.6	spitz	—
1c	0 ^{c,d}	0.6	spitz	—	—	Zu wenig löslich ^e	—	—	—
1d	0	0.8	spitz	—	—	0	0.6	spitz	—
1e	0	1.0	spitz	—	—	0	1.2	spitz	—
1f	0	0.6	spitz	—	0.8	0	1.6	spitz	0.6
1g	0	4.2	ziemlich spitz	—	1.2	2.8	5.4	ziemlich spitz	0.8
1h	0	3.0	spitz	—	0.6	0	4.4	gerundet	1.4
1k	5.0	7.3	spitz	57	—	5.5	1.8/2.1	spitz	—
1l	0	2.0	spitz	—	1.6	0	4.2	ziemlich spitz	1.4
1m	0	4.7	gerundet	—	—	3.8	6.4	spitz	—
1n	4.8	6.6	spitz	57	—	5.5	2.4/2.4	spitz	32
1o	4.8	6.8	ziemlich spitz	69	—	5.3	1.3/1.5	spitz	19
1p	6.5	1.8/1.5	spitz	19	—	7.3	1.8/1.8	spitz	17
1q	4.8	3.0/3.3	spitz	46	3.0/3.3	5.5	1.8/1.5	spitz	23
1r	7.8	1.2/1.2	spitz	7	—	8.8	1.3/1.1	spitz	6
1s	8.0	1.2/1.2	spitz	5	—	8.8	0.8/0.8	spitz	1
1t	5.3	2.0/1.8	spitz	30	0.6	7.0	1.0/1.0	spitz	8
1u	6.0	1.4/1.4	spitz	15	0.6	6.0	1.9/1.7	spitz	21
5b	0	2.2	spitz	—	—	0	2.0	spitz	—

Se	0	0-6	spitz	—	0	2-4	ziemlich spitz	—
5I	7-8	1-2/1-2	spitz	5	1-0	1-2/1-2	spitz	10
5x	17-5	0-6/0-6	spitz	0		1-8/1-6	spitz	2
IB	8-0 ^{d, f}	11-2	ziemlich spitz	51		3-6/3-8	etwas gerundet	40
IC	7-8	1-7/1-5	spitz	10		1-2/1-7	spitz	7
1D	6-8	1-2/1-2	spitz	9	1-2/1-2	rechts: 1-3 ^h	spitz	7
1E	6-0	1-7/1-7	spitz	14	1-6/1-6	rechts: 1-6 ⁱ	spitz	15
1H	6-3	1-0/1-2	spitz	9		1-4/1-6	spitz	11
1I	5-5	1-0/1-2	spitz	6		1-8/2-2	spitz	17
1J	6-8	2-2/2-0	spitz	14		1-4/2-2	spitz	20
1M	6-5	2-0/2-2	spitz	19		1-8/2-2	spitz	13
1N	6-3	2-2/2-6	spitz	31		2-2/2-2	spitz	23
1O	4-5 ^k	7-3	spitz	64		6-5 ^k	spitz	34
1Q	6-5	1-4/1-6	spitz	11		1-8/1-8	spitz	13
1R	6-3	1-4/1-4	spitz	13		2-2/2-4	spitz	20

^a Die (CD₃)₂CO- und (CD₃)₂SO-Messlösungen der Tabellen 7 und 8 wurden mit dem gleichen Vol. D₂O verdünnt. Wegen der geringen Löslichkeit von TMS wurden die Spektren ohne inneren Standard aufgenommen. Zu wenig löslich: 1I, j, v, A, F, K, S, nicht gemessen: 1W und Salzmischungen.

^b Minimum zwischen CON(CH₃)₂ und (CH₃)₂N (arom.).

^c (CD₃)₂CO/D₂O 3:1.

^d Zu wenig löslich im Gemisch Solvens/D₂O 1:1.

^e Schon im Gemisch Solvens/D₂O 4:1.

^f (CD₃)₂CO/D₂O 2:1.

^g (CD₃)₂SO/D₂O 3:1.

^h Links 1:7 zusammen mit $\frac{1}{2}$ P^oCH₃.

ⁱ Links 3:2 zusammen mit $\frac{1}{2}$ P^oCH₃.

^j Links überlagert.

^k Solvens/D₂O 4:1, bei Zusatz von mehr D₂O zu wenig löslich.

deutlich wird, spielen die Gruppen $p\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{Z}$, $\text{Z} = \text{N, CH, C(C}_6\text{H}_5), \text{P, P(O), P(S)}$, keine Sonderrolle. $p\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{Z}$, $\text{Z} = \text{N, CH, C(C}_6\text{H}_5)$, reihen sich auch sonst an den erwarteten Stellen ein. Die Phenylreste stören also nicht, so dass die Methode auf die P-haltigen Gruppen anwendbar ist. Die Diphenylphosphino-Gruppe verhält sich im Gegensatz zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ in der Regel nicht wie ein +M-Substituent: In CCl_4 , $\text{Cl}_2\text{FC}\cdot\text{CF}_2\text{Cl}$, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und wegen Zersetzung auch in CCl_3CN sind die Werte uncharakteristisch, in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und CD_3OD typisch für einen schwachen bis mässig starken Akzeptor. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ nimmt damit etwa den gleichen Platz ein wie in der Skala der Hammett-Konstanten;^{2,3} anders als bei den Halogenen bewirkt das freie Elektronenpaar keine Verschiebung. Ein +M-Effekt lässt sich demnach nicht erkennen. Lediglich in Chloroform ist das Signal auffallend schlank.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(Y)}$, $\text{Y} = \text{O, S}$, ordnen sich in CCl_3CN , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ zwischen den mässig starken und den starken Elektronenakzeptoren, in CDCl_3 und CD_3OD bei den letzteren ein. Trotz sehr viel kleinerer Hammett-Konstanten^{2,3} leisten die Gruppen ähnliches wie $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus$. Damit ist ein -M-Effekt für sie gesichert. Für einen solchen sollten wegen der verringerten Ladungsdichte am Phosphor bei den Phosphoniumsalzen noch bessere Voraussetzungen bestehen,¹⁹ und zwar abhängig von der Natur der weiteren Reste am Phosphor. Tatsächlich bewirkt der Onium-Phosphor eine abermals verstärkte Rotationshemmung. In Aceton, Dimethylsulfoxid, Methanol und Wasser sind die Salze weitgehend dissoziiert.^{10,20} Ein nennenswerter Anioneneinfluss ist deshalb nicht zu erwarten und wird auch nicht beobachtet. Die Reste am Phosphor wirken sich nur teilweise gemäss ihren Gruppenelektronegativitäten aus: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus$ gibt durchweg die kleinsten Effekte, und in der Reihe $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{R})\text{P}^\oplus$, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$, ist meist keine Steigerung deutlich. Alle vier Gruppen sind (mit Ausnahme des uncharakteristischen Falles $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) deutlich wirksamer als $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus$; die letzteren drei verhalten sich ähnlich wie NC und O_2N .

In Chloroform assoziieren Phosphoniumsalze zu Ionenpaaren (und Dimeren), in denen sich das Anion in der Nähe des Phosphors aufhält.¹⁰ Dadurch wird die positive Ladung am Phosphor in einem von der Natur des Anions abhängigen Ausmass kompensiert; die Voraussetzungen nicht nur für einen induktiven,^{3e} sondern auch für einen mesomeren Akzeptoreffekt¹⁹ werden entsprechend schlechter. Diese Verhältnisse spiegeln sich in den Signalformen wider: Die Halbwertsbreiten sind nicht mehr grösser als bei den Chalkogeniden und überdies anionenabhängig. Ausser bei den auch sonst unregelmässigen Tetraarylphosphoniumsalzen werden die Signale mit wachsender Elektronegativität und sinkendem Radius des Anions breiter. Die NMR-Signale von Protonen in α -Stellung zum Phosphor verschieben sich bei gleichartiger Variation des Anions zu tieferem Feld,¹⁰ d. h. die Elektronendichte am Phosphor nimmt dadurch ab. Der Anioneneffekt kehrt in gleicher Weise in CCl_3CN wieder, in dem Phosphoniumsalze anders als in CH_3CN ²⁰ ebenfalls assoziieren,¹⁰ jedoch sind hier die Benzyl- und p -Nitrobenzyl-Salze den Chalkogeniden überlegen.

Das vorgelegte Material zeigt eindeutig, dass der Phosphor einen -M-Effekt nennenswerter Grösse ausüben kann. Vor allem der Onium-Phosphor gehört zu den stärksten bekannten mesomeren Elektronenakzeptoren. Fraglich bleibt, ob der Phosphin-Phosphor mit Hilfe seines Elektronenpaares auch einen +M-Effekt entfaltet. Der auch nach unserer Methode von Null nur wenig verschiedene elektronische

Gesamteffekt könnte darauf beruhen, dass sich ein +M- und ein -M-Effekt etwa kompensieren.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Verbindungen wurden nach allgemeinen Verfahren für die entsprechende Stoffklasse hergestellt und auf die in Tab. 2 angegebene Weise gereinigt. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Mikroheiztisch bestimmt, die Elementaranalysen im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden bei ca. 40° mit dem Gerät Varian A-60 gemessen, und zwar in Stichproben wiederholt mit derselben Lösung oder neuen Lösungen, teilweise in erheblich veränderten Konzentrationen (vgl. auch Tab. 5). Der Einfluss der Konzentration auf die Halbwertsbreiten ist demnach sehr gering; dennoch wurde innerhalb jeder Messreihe die Konzentration etwa konstant gehalten, soweit die Löslichkeit es zuließ. Mehrere Spektren einer Verbindung im gleichen Solvens unterschieden sich in Signallage und Halbwertsbreite meist um 0.3 oder weniger. Beim Ausmessen der Signale wurde die Dezimalstelle bei den Hz-Angaben geschätzt; die Toleranz beträgt hier etwa 0.2 Hz.

ANMERKUNGEN UND LITERATUR

- *VI. Mitteil.: G. P. Schiemenz und H.-U. Siebeneick, *Chem. Ber.* **102**, 1883 (1969).
 †Teil von Vorträgen in Kiel (4.7.1969, Kolloquium in memoriam R. Grewe) und Sydney (21.8.1969, XII ICCS); vgl. G. P. Schiemenz, *Proceedings XII. Internat. Conference Coordination Chemistry* 21 (1969).
- ¹ Z. B. H. H. Jaffé, L. D. Freedman und G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2209 (1953); L. D. Freedman und H. H. Jaffé, *Ibid.* **77**, 920 (1955); L. D. Quin und M. R. Dysart, *J. Org. Chem.* **27**, 1012 (1962).
 - ² Z. B. E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov und M. I. Kabačnik, *Teor. eksper. Khim.* **1**, 729 (1965), **2**, 458 (1966); E. N. Tsvetkov, M. M. Machamatchanov und M. I. Kabačnik, *Ibid.* **3**, 824 (1966); J. J. Monagle, J. V. Mengenhauser und D. A. Jones, jr., *J. Org. Chem.* **32**, 2477 (1967); R. A. Baldwin, M. T. Cheng und G. D. Homer, *Ibid.* **32**, 2176 (1967).
 - ³ G. P. Schiemenz, ^a *Angew. Chem.* **78**, 145 (1966), *Internat. Edit.* **5**, 129 (1966); ^b *Ibid.* **78**, 605 (1966); *Internat. Edit.* **5**, 595 (1966); ^c *Ibid.* **78**, 777 (1966), *Internat. Edit.* **5**, 731 (1966); ^d *Ibid.* **77**, 1089 (1965); *Internat. Edit.* **4**, 1093 (1965), *Tetrahedron Letters* 3023 (1966); ^e *Angew. Chem.* **80**, 559 (1968), *Internat. Edit.* **7**, 544 (1968); ^f *Ibid.* **80**, 559–560 (1968), *Internat. Edit.* **7**, 545 (1968); ^g *Abstracts, Symposium on Valence and Reactivity* p. 57. Oxford, (1968), vgl. *Angew. Chem.* **80**, 492 (1968), *Internat. Edit.* **7**, 476 (1968).
 - ⁴ ^a H. Schindlbauer, *Chem. Ber.* **100**, 3432 (1967), H. Schindlbauer und W. Prikoszovich, *Ibid.* **102**, 2914 (1969); ^b W. Prikoszovich und H. Schindlbauer, *Ibid.* **102**, 2922 (1969).
 - ⁵ J. W. Rakshys, R. W. Taft und W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5236 (1968); A. W. Johnson und H. L. Jones, *Ibid.* **90**, 5232 (1968).
 - ⁶ Z. B. J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* Vol. 1, p. 553–556. Pergamon Press, Oxford (1965).
 - ⁷ G. P. Schiemenz, Vortrag am 2.11.1967 in Kiel (GDCh-Ortsverband, vgl. *Nachr. Chem. Techn.* **15**, 380 (1967)).
 - ⁸ L. M. Jackman, Vortrag am 12.8.1969 in Clayton, Victoria (ESR/NMR-Symposium), L. M. Jackman, T. E. Kavanagh und R. C. Haddon, *Org. Magnetic Resonance* **1**, 109 (1969).
 - ⁹ G.-E. Matsubayashi und T. Tanaka, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **31**, 1963 (1969).
 - ¹⁰ G. P. Schiemenz, Vorträge in Kiel,⁷ am 5.4.1968 in Hamburg (Westdeutsche Chemiedozententagung, Kurzreferat: Informationen zur Kernforschung und Kerntechnik, Frankfurt, Juni 1968, S. 74, Titel 06-8603, AED-Conf. 68-036-009), am 14.8.1969 in Clayton, Victoria (ESR/NMR-Symposium, Summaries C13), am 21.8.1969 in Sydney (XXII IUPAC Congress, Abstracts 21 (1969)); G. P. Schiemenz und H. Rast, *Tetrahedron Letters* 2165 (1969).
 - ¹¹ G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.* **99**, 504 (1966).
 - ¹² Verfahren von L. Horner, G. Mummmenthey und P. Beck, *Ibid.* **99**, 2782 (1966).
 - ¹³ Vgl. G. P. Schiemenz,¹¹ *Angew. Chem.* **72**, 578 (1960); G. P. Schiemenz und H. Engelhard, *Chem. Ber.* **92**, 857 (1959), **93**, 1751 (1960).

- ¹⁴ H. Schindlbauer, *Mh. Chem.* **99**, 1799 (1968).
- ¹⁵ Vgl. C. E. Griffin und M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4427 (1967).
- ¹⁶ H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl. S. 586, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- ¹⁷ L. M. Jackman, persönl. Mitteil.
- ¹⁸ ^a A. H. Lewin, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2303 (1964), ^b A. H. Lewin, A. H. Dinwoodie und T. Cohen, *Tetrahedron* **22**, 1527 (1966)
- ¹⁹ Vgl. z. B. H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* S. 466 ff., Wiley, New York/London (1962); R. F. Hudson, *Pure Appl. Chem.* **9**, 371 (1964).
- ²⁰ H. Schindlbauer und A. Höniger, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **68**, 597 (1964), A. Höniger und H. Schindlbauer, *Ibid.* **69**, 138 (1965).
- ²¹ H. Staudinger und N. Kon, *Liebigs Ann.* **384**, 38 (1911).
- ²² H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1081 (1938), vgl. loc. cit.²⁹
- ²³ K. Kindler, *Arch. Pharmaz.* **265**, 389 (1927).
- ²⁴ L. van Scherpenzeel, *Rec. Trav. chim.* **20**, 149 (1901).
- ²⁵ R. Gnehm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **9**, 844 (1876).
- ²⁶ P. J. Montagne, *Rec. Trav. chim.* **19**, 46 (1900).
- ²⁷ J. von Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 2812 (1904).
- ²⁸ H. B. Kostenbauder und T. Higuchi, *J. Am. Pharm. Assoc.* **45**, 518 (1956).
- ²⁹ T. Takahashi, I. Satoda, T. Fukui und Y. Matsuo, *Yakugaku Zasshi* **80**, 1579 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 7343 (1961).
- ³⁰ R. L. Frank und F. E. Boettner, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1624 (1945).
- ³¹ H. H. Jaffé, *Chem. Revs* **53**, 191 (1953).
- ³² Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, Bd. I/3, S. 386 ff. (1951); Bd. II/6, S. 614 ff. (1959).
- ³³ R. G. Bates in: J. F. Coetzee und C. D. Ritchie, *Solute-Solvent Interactions*, S. 52. Marcel Dekker, New York/London (1969).
- ³⁴ H. L. Schläfer und W. Schaffernicht, *Angew. Chem.* **72**, 618 (1960).
- ³⁵ Y. Hartleben, Dipl.-Arbeit, Univ. Kiel (1968).
- ³⁶ Aus der geplanten Dissertation von K. Röhlk, Univ. Kiel.