

## ZUR PROTONIERUNG VON TRIARYLPHOSPHINEN<sup>1</sup>

G. P. SCHIEMENZ

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Germany

(Received in Germany 22 February 1971; Received in UK for publication 22 March 1971)

**Abstract**—Diphenyl (*p*-dimethylamino-phenyl) phosphine, contrary to previous reports, is first protonated at the nitrogen rather than phosphorus. The protonation of the phosphines 5 in ethanol/water does not follow the Hammett equation. In chloroform/acetic acid, an excellent Hammett correlation is obtained which includes halogen substituents. The implications of this result on bonding in phosphonium cations are discussed.

ÜBER Art und Ausmass der Beteiligung des Phosphors an benachbarten aromatischen  $\pi$ -Bindungssystemen geben zwar nicht Reaktionen am Phosphor,<sup>2-5</sup> jedoch solche an einem Zweitsubstituenten Auskunft.<sup>6</sup> Zur Bestimmung der  $\sigma^-$ -Konstanten phosphorhaltiger Gruppen hatten wir deswegen früher Dimethylaniline  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  in Chloroform/Eisessig mit Perchlorsäure titriert,<sup>7</sup> bei einer Reihe von Referenzverbindungen die relativen Halbneutralisationspotentiale (HNP) gegen  $\sigma^-$  von X aufgetragen, durch Regressionsanalyse die beste lineare Gleichung (Gl.1) ermittelt<sup>8</sup> und mit ihr aus den HNP entsprechender Phosphorverbindungen 1-4a-c<sup>9</sup>  $\sigma^-$ -Werte der phosphorhaltigen Gruppen berechnet.<sup>7,8</sup>

$(p\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_n\text{X}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , n: 1: X = P, 2: X = P(O), 3: X = P(S), 4: X = P(R) Hal<sup>⊖</sup>  
a: n = 1, b: n = 2, c: n = 3

$$\sigma^- = 6.571 \times 10^{-3} \text{HNP} + 4.095 \quad (\text{Gl.1, } r = 0.971, s = \pm 0.11 \text{ } \sigma\text{-Einheiten})$$

$$pK'_a = -4.369 \times \sigma^- + 4.082 \quad (\text{Gl.2, } r = 0.980, s = \pm 0.19 \text{ pK-Einheiten})$$

$$pK'_a = -3.787 \times \sigma^- + 4.150 \quad (\text{Gl.3, } r = 0.992, s = \pm 0.10 \text{ pK-Einheiten})$$

$$pK'_a = -2.871 \times 10^{-2} \text{HNP} - 13.809 \quad (\text{Gl.4})$$

$$pK'_a = -2.488 \times 10^{-2} \text{HNP} - 11.358 \quad (\text{Gl.5})$$

Zu Vergleichszwecken wollten wir die HNP mit der pK-Skala korrelieren. Aus den  $pK'_a$ -Werten von  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , X = OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, F, NO, Cl, Br, J, in 50proz. wässr. Äthanol<sup>10</sup> und den  $\sigma$ -Werten von X von Jaffé<sup>11\*</sup> erhielten wir Gl.2. Im Korrelationsdiagramm liegen zwei Messpunkte (X = Br, J) überdurchschnittlich und einseitig abseits. Da nach Goetz und Sidhu<sup>4</sup> *p*-halogensubstituierte Aniline entsprechende Anomalien zeigen sollen (vgl. unten), schieden wir zunächst versuchsweise diese Werte aus und erhielten Gl.3, die mit  $r > 0.99$  "ausgezeichnet"<sup>11</sup> ist.

\* Die reagierende (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppe erfordert an sich die  $\sigma^-$ -Werte, die sich jedoch bei diesen Substituenten von  $\sigma$  nicht unterscheiden. Jaffé<sup>11</sup> verwertete zusätzlich die von W. C. Davies, *J. Chem. Soc.* 1865(1938) mitgeteilten  $pK'_a$ -Werte weiterer *para*-alkyl-substituierter Dimethylaniline und gab als Hammett-Gleichung an:  $pK'_a = -4.191 \cdot \sigma^- + 2.065$ . Hier ist  $\rho$  ähnlich, jedoch offenbar die additive Konstante falsch. Da sich die  $\sigma$ -Konstanten verschiedener Alkylgruppen nicht signifikant unterscheiden,<sup>11</sup> wird die Aussagekraft der Gleichung durch Einschluss der späteren Werte nicht erhöht (vgl. allerdings die Bedeutung der Zahl der Messpunkte, J. Shorter, *Chem. in Britain* 5, 269 (1969)). Für die postulierte Sonderrolle von *p*-Cl vgl. den hier angegebenen  $\sigma^-$ -Wert, der sich von  $\sigma$  nicht sehr stark unterscheidet und noch positiv ist.

Beide Gleichungen zeigen mit  $\rho \approx 4$  eine sehr starke Substituentenempfindlichkeit der Reaktion an. Kombination von Gl.2 bzw. Gl.3 mit Gl.1 gibt Gl.4 und Gl.5 und mit ihnen aus HNP die in Tab. 1 aufgeführten  $pK'_a$ -Werte.

Bei allen Phosphorverbindungen beobachteten wir nur *einen* Potentialsprung, der bei den Chalkogeniden **2**, **3** und den Salzen **4** nur von der Protonierung des Stickstoffs herrühren kann. Die Phosphine **1** enthalten zwar im Phosphor ein weiteres basisches Zentrum, jedoch sind Phosphine in der Regel sehr viel schwächer basisch als Amine,<sup>12, 13</sup> so dass auch hier zunächst der Stickstoff protoniert werden sollte. Für **1b**, **c** ist dies durch das nicht dem Molgewicht (wie für die P-Protonierung erwartet), sondern seinem  $n$ -ten\* Teil entsprechende Äquivalentgewicht gesichert (Tab. 1) und für **1a** dann per Analogie anzunehmen. Hierfür spricht auch der aus HNP (**1a**) abgeleitete  $\sigma^-$ -Wert der Diphenylphosphino-Gruppe, der mit dem später aus der Phenol-Dissoziation von  $p$ -(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH gewonnenen Wert<sup>14</sup> befriedigend übereinstimmt. HNP (**1a**) lieferte mit der (nur für die Dimethylanilin-, nicht die Phosphin-Protonierung anwendbaren) Gl.5  $pK'_a = 2.92$ . Hiermit stimmt der Messwert in 80proz. wässr. Äthanol ( $pK'_a = 2.95^4$ ) vorzüglich (angesichts der Streugrenzen der Umrechnungsgleichungen und des Unterschieds beim Solvens—50- bzw. 80proz. Äthanol—sicher zufällig gut) überein†. Entsprechend den  $pK'_a$ -Werten von Dimethylanilin<sup>15</sup> und Triphenylphosphin<sup>13</sup> wird demnach auch im wässr. Medium zuerst der Stickstoff, nicht der Phosphor protoniert.

(p-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> Z(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3-n</sub> <b>5</b> : Z = P. <b>6</b> : Z = P <sup>⊕</sup> (H) <b>5, 6</b> n X                    n X                    n X					
<b>a</b>	1H	<b>d</b>	1 Br	<b>g</b>	2 OCH <sub>3</sub>
<b>b</b>	1 OCH <sub>3</sub>	<b>e</b>	1 Cl	<b>h</b>	1 N <sup>⊕</sup> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>c</b>	3 OCH <sub>3</sub>	<b>f</b>	3 Cl		

Goetz und Sidhu<sup>4</sup> diskutierten diese Möglichkeit nicht und schrieben den Potentialsprung der P-Protonierung zu. Sie stützten sich auf eine ausgezeichnete Hammett-Korrelation der  $pK'_a$ -Werte der drei Phosphine **5a–c**, der sich (mit  $\sigma(\text{N}(\text{CH}_3)_2) = -0.600^{11}$ ) der Messpunkt für **1a** sehr gut, der für **5d** befriedigend, der für **5e** mässig, der für **5f** dagegen überhaupt nicht einordnete: **5f** sollte danach das weitaus am wenigsten basische Phosphin sein, ist jedoch eines der stärksten.

Goetz und Sidhu<sup>4</sup> sahen in den Abweichungen eine Sonderrolle der Halogene, für die sie auf Parallelen bei  $p$ -halogensubstituierten Benzoesäuren, Phenylborsäuren, Phenolen und Anilinen verwiesen, und glaubten deswegen die Halogen-Werte ausscheiden zu dürfen. Die Abweichungen wurden damit erklärt, dass der Grundzustand der von ihnen untersuchten Verbindungen anders als bei komplizierteren Organophosphor-Systemen<sup>16–18</sup> mit der einfachen LCAO-Näherung der MO-Theorie nicht vollständig beschreibbar sei und in den Phosphinen **5** der –I-, in den

\* Nicht seinem  $(n + 1)$ -ten Teil im Sinne der Protonierung *aller* basischen Zentren.

† Für die Änderung von  $pK'_a$  aliphatischer Amine in H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH mit steigendem Methanolgehalt vgl. Streuli,<sup>13</sup> für  $pK'_a$  von Phosphinen die Werte von Streuli<sup>13</sup> (**5a**: 2.73, **5c**: 4.46) mit denen von Goetz und Sidhu<sup>4</sup> (**5a**: 2.30, **5c**: 3.15). Bei den auf Messungen in Nitromethan beruhenden  $pK'_a$ -Werten Streulis handelt es sich wegen der Natur der Umrechnungsgleichungen um  $pK'_a$  in Wasser. Goetz und Sidhu<sup>4</sup> interpretierten die **5a**-Werte im Sinne einer befriedigenden Übereinstimmung und deuteten die Differenz mit unterschiedlicher Solvation; der sehr viel grössere Unterschied bei **5c** wurde übergangen.<sup>4</sup>

Kationen **6** dagegen der +M-Effekt des Halogens dominiere, dem hier der Phosphor durch Oktettaufweitung unterliege.

Dieser Deutung können wir uns aus mehreren Gründen nicht anschliessen.

1. Die vorgeschlagene Erklärung (Sonderrolle des Onium-Phosphors) ist zwar mit Überlegungen über die Rolle der Elektronendichte am Phosphor für die Möglichkeit zur 3d-Orbitalbeteiligung<sup>19</sup> qualitativ in Einklang, lässt sich aber nicht auf die herangezogenen Parallelen anwenden.

2. Liegt die Ursache beim Phosphor, so ist nicht plausibel, wieso der Effekt auf Halogen-Substituenten (mit +M/–I-Effekt) beschränkt sein soll und sich bei anderen +M/–I-Gruppen wie OCH<sub>3</sub> auch nicht andeutungsweise zeigt. Von den beiden Chlor-phosphinen steht **5e** nach dem induktiven, **5f** nach dem mesomeren Effekt der Substituenten zwischen **5b** und **5c**,<sup>20</sup> die beide keinerlei Anomalie aufweisen. Andererseits sollten von den im Onium-Kation **6** verbesserten Mesomeriebedingungen gerade die Verbindungen mit dem grössten auf den Phosphor ausgeübten +M-Effekt am meisten profitieren. Dies ist nicht der Fall. Überdies zeigen die Halogene bei Reaktionen an anderen aromatisch gebundenen –M-Substituenten (also mit ähnlich vorteilhaften Bedingungen einer Durchkonjugation) keine Anomalie, indem ihre konventionellen  $\sigma$ -Werte gelten.<sup>11</sup>

3. Die Deutung trägt dem überaus grossen Unterschied zwischen **5e** und **5f** nicht Rechnung. Die Basizität von Triphenylphosphin wird durch *ein* *p*-Cl erniedrigt, durch *drei* *p*-Cl erheblich erhöht.<sup>4</sup> Der mit der angegebenen Gleichung<sup>4</sup> berechnete  $pK'_a$ -Wert weicht vom Messwert bei **5e** nur um *ca* 0.1  $pK$ -Einheiten, bei **5f** dagegen um mehr als den insgesamt von den untersuchten Verbindungen überstrichenen  $pK$ -Bereich ab.

4. Ähnliche Erscheinungen in anderen (phosphorfreien) Halogenverbindungen würden andeuten, dass die Ursache vielmehr beim Halogen zu suchen ist. Die Durchsicht der an der angegebenen Stelle<sup>21</sup> zitierten Originalarbeiten lässt jedoch für *p*-Cl, *p*-Br in keiner der genannten Stoffklassen irgendwelche Anomalien erkennen; Jaffé<sup>11</sup> schied bei der statistischen Auswertung dieser Reaktionen keine Werte aus. Nach Hartman und Borders<sup>22</sup> soll sich eine Anomalie para-ständigen Halogens ferner bei der Bromierung substituierter Acetophenone<sup>23</sup> zeigen. Dies trifft jedoch ebenfalls nicht zu; besonders die Werte des hier interessierenden *p*-Chlor- und *p*-Brom-acetophenons<sup>23</sup> liegen unter allen Messbedingungen sogar sehr gut auf den von Jaffé<sup>11</sup> berechneten Geraden. Im Bereich der Phosphorverbindungen lassen sich zwar die Hammett-Korrelationen der Phosphinsulfid-<sup>2</sup> und der Phosphazin-Bildung<sup>3</sup> durch Ausschneiden der Halogenwerte verbessern, jedoch wurden diese Reaktionen nicht als Stütze der Halogen-Sonderrolle, sondern umgekehrt im Sinne eines Substituenteneffekts "normaler" Richtung interpretiert.<sup>4</sup> Die Daten von Bartlett und Meguerian<sup>24</sup> zeigen für die Sulfide überdies, dass es sich nicht um systematische Abweichungen, sondern um Streuungen handelt. Bei den weniger detailliert untersuchten Phosphazinen besteht kein Anlass, andere Verhältnisse anzunehmen, zumal ihre Bildung nur sehr wenig substituentenempfindlich ist und der Korrelationskoeffizient der besten Gleichung auch bei Einschluss der Halogene sich noch im üblichen Rahmen bewegt<sup>11</sup> und deshalb keine Wertung der Messpunkte rechtfertigt.

Wir sehen mithin keine Möglichkeit, die Halogenwerte zu verwerfen.\* Mit ihnen.

\* GL3 bleibt davon unberührt, da die Werte der schwächsten Basen wegen des ungünstigen Solvens als unzuverlässig gelten können und *deswegen* ausgeschieden werden dürfen.

jedoch ohne den kontroversen Wert von **1a**, ergibt sich Gl.6. Die sehr kleinen Werte von  $\rho$  und  $r$  reihen die Protonierung nach Jaffé<sup>11</sup> bei den praktisch substituenten-unabhängigen Reaktionen ein; die gefundenen  $pK'_a$ -Unterschiede sind als Streuungen zu betrachten<sup>11</sup> und die Lage des Messpunkts von **1a** auf der angegebenen Geraden<sup>4</sup> für die Frage nach dem Ort der Protonierung irrelevant.

$$pK'_a = -0.364 \cdot \sum\sigma + 2.531 \quad (\text{Gl.6, } r = 0.444, s = \pm 0.42 \text{ pK-Einheiten})$$

Eine Parallele bietet die  $H^+$ -katalysierte Veresterung von Benzoesäuren in Methanol, bei der zunächst die *para*-(nicht *meta*-)Halogene, aber auch *p*-CH<sub>3</sub> und *p*-NO<sub>2</sub> abweichen<sup>22</sup>, später aber noch stärker divergierende Fälle gefunden (*p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *p*-F) und aus der postulierten Hammett-Korrelation ausgeschieden wurden;<sup>23</sup> Jaffé<sup>11</sup> schloss sich dieser ad hoc getroffenen Auswahl nicht an und beschrieb das Gesamtmaterial durch Gl.7, die mit ähnlich kleinen  $\rho$ - und  $r$ -Werten ebenfalls nicht mehr der Hammett-Beziehung gehorcht.<sup>11</sup>

$$\lg k = -0.229 \cdot \sigma - 3.841 \quad (\text{Gl.7, } r = 0.457, s = \pm 0.141)^{26}$$

Es fällt auf, dass in Äthanol/Wasser sowohl bei den Dimethylanilinen als auch bei den Phosphinen die Punkte der mutmasslich schwächsten Basen am stärksten abweichen. Die von Huber<sup>12</sup> angegebenen Messbereichsgrenzen lassen vermuten, dass sich im wässr. Medium derart kleine  $pK'_a$ -Werte nicht mehr zuverlässig bestimmen lassen und die Anomalien auf dem demnach ungünstig gewählten Solvens beruhen. Wir prüften deshalb im System Chloroform/Eisessig/Perchlorsäure an den Phosphinen **5a–g**, ob die Substituenten die Basizität im Sinne der Hammett-Gleichung beeinflussen. Wir erhielten bei den stärker basischen Phosphinen **5a–c, g** gute Titrationskurven. Bei den schwächeren Basen **5d, e** waren die Potentialsprünge (wie bereits beim *p*-Nitro-dimethylanilin und den Methojodiden **4a, b** als besonders schwach basischen Dimethylanilinen) wenig ausgeprägt, jedoch liessen sich mit Hilfe der berechneten Äquivalentgewichte den Kurven die HNP entnehmen. Das analog gewonnene HNP des abermals weniger basischen **5f** liegt bereits an der Grenze des Messbereichs und ist entsprechend weniger sicher, jedoch ist **5f** eindeutig das am wenigsten basische Phosphin.

Im Diagramm HNP vs  $\Sigma\sigma$  ordnen sich die Messpunkte gut längs einer Geraden an, die für die zuverlässigsten Werte (**5a–c, g**) durch Gl.8, für alle Verbindungen ausser **5f** durch Gl.9 beschrieben wird. Beide Gleichungen sind "ausgezeichnet"; die gute Übereinstimmung der mit Gl.8 aus  $\Sigma\sigma$  berechneten mit den gefundenen HNP von **5d–f** rechtfertigt das für sie gewählte Auswertverfahren und zeigt überdies, dass die Halogene bei der Phosphin-Protonierung keine Sonderrolle spielen, d.h. dass keine unkonventionellen Substituenteneffekte vorliegen und es entsprechend endgültig unzulässig ist, die Halogen-Messwerte in Äthanol/Wasser auszuschneiden. Der Vergleich mit Gl. 1. lehrt ferner, dass die Phosphin- und die Dimethylanilin-Protonierung hier etwa gleich stark substituentenabhängig sind.\*

$$\begin{aligned} \sum\sigma &= +6.746 \times 10^{-3} \text{ HNP} + 2.910 \quad (\text{Gl.8, } r = 0.995, s = \pm 0.04 \sigma\text{-Einheiten}) \\ \sum\sigma &= +6.586 \times 10^{-3} \text{ HNP} + 2.829 \quad (\text{Gl.9, } r = 0.997, s = \pm 0.04 \sigma\text{-Einheiten}) \end{aligned}$$

\* Vgl. dagegen die unterschiedlichen  $\rho$ -Werte von Gl.2 und der für die Phosphine in Äthanol/Wasser angegebenen<sup>4</sup> Gleichung.—Schlüsse auf die Natur der elektronischen Effekte lassen sich aus dem grossen  $\rho$  unseres Erachtens nicht sicher ziehen.<sup>6</sup> Der Vergleich der HNP von **5a, d** mit denen von *p*-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, X = H, Br, zeigt unmittelbar, dass die Dimethylaniline stärker basisch sind als die Triarylphosphine.

Für **1a** errechnet sich mit  $\sigma[\text{N}(\text{CH}_3)_2] = -0.600^{11}$  und Gl.8 HNP =  $-520$  mV, d.h. in dem durch die übrigen Messpunkte abgesteckten und deswegen nachweislich zuverlässigen Bereich von Gl.8. Der Messwert von  $-574$  mV zeigt ein stärker basisches Zentrum an, bei dem es sich nur um die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe handeln kann. Ist diese protoniert, so lässt  $\sigma[\text{N}^{\oplus}\text{H}(\text{CH}_3)_2] \approx +0.85^*$  die Phosphin-Protonierung erst bei ca  $-305$  mV erwarten. d.h. bereits ausserhalb des Messbereichs.

Für die P-Protonierung von **1b, c** werden analog HNP-Werte berechnet, die ebenfalls nicht mit den Messwerten übereinstimmen, aber (absolut) *grösser* sind als die Messwerte. Diese Diskrepanz dürfte darauf beruhen, dass  $\sigma[\text{N}(\text{CH}_3)_2] = -0.600$   $\sigma^+$ -Charakter hat und deswegen für die Phosphin-Protonierung nicht zutrifft.† Wählt man den beim Tetramethyl-*p*-phenylendiamin bewährten Wert  $\sigma = -0.205^{11}$  so vergrössert sich bei **1a** die Differenz zwischen dem gemessenen und dem für die P-Protonierung berechneten HNP; bei **1b, c** stimmen beide Werte praktisch überein. Diese Systeme könnten demnach sowohl am N wie am P protoniert werden; die Äquivalentgewichte zeigen, dass sie sich—vielleicht aus statistischen Gründen—für den Stickstoff entscheiden. Ist dieser protoniert, so kommt wegen des Elektronenzugs von  $\text{N}^{\oplus}\text{H}(\text{CH}_3)_2$  die P-Protonierung innerhalb des Messbereichs nicht mehr zum Zuge. Wir werten die Befunde als Hinweis dafür, dass  $\sigma[\text{N}(\text{CH}_3)_2] = -0.600$  hier nicht gilt und der Messpunkt für **1a** in Äthanol/Wasser im Falle der Protonierung am Phosphor selbst dann nicht auf der angegebenen Geraden<sup>4</sup> zu suchen wäre, wenn diese durch die übrigen Punkte sinnvoll definiert wäre. ‡

In Äthanol/Wasser lässt sich der Ort der Protonierung unmittelbar sichtbar machen. Reaktion am Stickstoff würde das Kation **5h** geben, dessen UV-Spektrum mit dem des Triphenylphosphins (**5a**) übereinstimmen würde. Tritt das Proton an den Phosphor, so entsteht das Kation **7a**, das die gleichen Chromophore enthält wie das Methojodid **7b**. Das UV-Spektrum von **1a** sollte sich also bei der Titration entweder dem von **5a** oder dem von **7b** sowie bei hohen Säurekonzentrationen infolge von Bisprotonierung dem von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}_3$  (als Modell für **6h**) angleichen. Alle drei Spektren sind voneinander und vom **1a**-Spektrum charakteristisch verschieden.<sup>27-29</sup>



Die Protonierung an sämtlichen basischen Zentren scheinen bei **1c** und  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  auch Goetz *et al.*<sup>18,30</sup> beobachtet zu haben. Sie berichteten, dass beim Ansäuern die Intensität der (in unseren Augen der Dimethylanilin-C-Bande<sup>31</sup> analogen<sup>27,§</sup>) Hauptbande unter Gewinn an "Benzol-Feinstruktur" sinke.<sup>18</sup> Entgegen der Auffassung der Autoren<sup>18</sup> entspricht dieser Befund vollständig unserem Konzept,<sup>27</sup> ebenso die Intensitätssteigerung und Bathochromverschiebung der Anisol-Hauptbande bei der Protonierung von **5c** und  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , die wir bereits früher bei **5c** und seinem Methojodid analog konstatiert und mit der Vergrösserung des  $-M$ -Effekts des Phosphors beim Übergang in die Onium-Form erklärt hatten.<sup>32</sup>

\* Vgl.  $\sigma(\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3) = +0.859^{11}$ .

† Die erhöhten Substituentenkonstanten  $\sigma^-$  und  $\sigma^+$  sind (je nach der Natur der reagierenden Stelle) nur anwendbar, wenn (bei Gleichgewichtsprozessen) mindestens bei einer der beteiligten Formen der aromatischen Komponente eine Durchkonjugation zwischen dem reagierenden Orbital des Reaktionszentrums und dem beeinflussenden Substituenten besteht. Das ist bei den freien Elektronenpaaren der Substituenten von  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{PR}_2$  nicht der Fall.

‡ Dieser Gesichtspunkt ist bei der durch unsere Ergebnisse nahegelegten Überprüfung der Titration von Dialkyl-aryl-phosphinen in Äthanol/Wasser<sup>5</sup> zu berücksichtigen. Die hier gefundenen Abweichungen der Halogenwerte liegen im Bereich der bei Hammett-Korrelationen üblichen Streuungen<sup>11</sup> und rechtfertigen es unseres Erachtens ebenfalls nicht, eine spezielle Mesomerie zu postulieren.

§ An der Alternativ-Zuordnung der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -C-Bande als Analogon der Benzol-<sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande (H. B. Kleven's und J. R. Platt, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1714 (1949)) sollen nach H. Goetz, H. Hadamik und H. Juds, *Liebigs Ann.* **742**, 59 (1970) bereits H. Goetz und H. Juds, *Ibid.* **698**, 1 (1966) Zweifel geäussert haben. Vgl. dazu jedoch Goetz und Juds, *lc.*, S. 6.

Das UV-Spektrum von **7b** in 80proz. wässr. Äthanol bleibt bei HCl-Zugabe bis zur Konzentration 0,8n HCl unverändert. Bei 1,6n HCl ist partielle N-Protonierung eingetreten: Die Intensität der dimethylanilin-analogen Hauptbande ist bei unveränderter Lage (301 nm) auf die Hälfte gesunken, dafür sind die Schwingungsmaxima der Benzol- $^1L_b$ -Bande<sup>27</sup> deutlicher hervorgetreten: Die Absorption der  $C_6H_5$ -Reste<sup>27</sup> ist von der Hauptbande weniger stark zugedeckt und zudem durch die etwa lagegleiche  $^1L_b$ -Bande der  $(CH_3)_2HN^{\oplus}C_6H_4$ -Gruppe verstärkt (Abb.1). Da der stärker elektro-nenziehende Onium-Phosphor die Basizität von  $N(CH_3)_2$  mehr schwächt als die Diphenylphosphino-Gruppe (vgl. die  $\sigma^-$ -Werte), ist damit der Konzentrationsbereich abgesteckt, in dem **1a** am Stickstoff protoniert werden sollte. Die Indifferenz des **7b**-Spektrums gegen HCl bis 0,8n macht zudem sicher, dass eine etwaige P-Protonierung in diesem Konzentrationsbereich nicht infolge von Doppelprotonierung übersehen werden kann.

**5a** zeigt auch in 80proz. Äthanol die bekannte Doppelbande<sup>28,33</sup> weniger intensiv und kürzerwellig als die Hauptbande von **1a**. Bei 0,8n HCl ist der Beginn der P-Protonierung durch Absinken der Intensität und das Auftreten der  $^1L_b$ -Schwingungsmaxima von **6a** erkennbar; bei 1,6n HCl ist die Salzbildung stärker, aber ebenfalls noch unvollständig (Abb.1).

Bei **1a** bewirkt bereits 0,016n HCl eine partielle Protonierung; mit steigender Säurekonzentration entwickelt sich das Spektrum stetig auf das von **5a** zu; bei 1,60n HCl ist es im relevanten Spektralbereich mit dem von **5a** in 0,80n HCl fast deckungsgleich. Beide Verbindungen haben hier praktisch identische Chromophore, während sich das **1a**-Spektrum dem von **7b** in keiner Phase angleicht, sondern ständig unähnlicher wird. Dass die Spektren von **1a** und **5a** bei unterschiedlicher Säurekonzentration konvergieren, entspricht den Erwartungen, indem die Basizität des Phosphors durch eine  $(CH_3)_2N^{\oplus}H$ -Gruppe herabgesetzt wird. In konz. wässr. Salzsäure gaben **1a** und **5a** im gleichen Spektralbereich die viel schwächere  $^1L_b$ -Benzolbande mit wohlaufgelösten Schwingungsmaxima, die bei einer Protonierung aller basischen Zentren zu erwarten ist. Damit ist bewiesen, dass in 80proz. wässr. Äthanol die Bisprotonierung von **1a** über **5h**, nicht über **7a** verläuft, d.h. **1a** auch in diesem Medium zunächst an der  $(CH_3)_2N$ -Gruppe, nicht am Phosphor protoniert wird. Wir haben damit die Signifikanz unseres  $\sigma^-$ -Werts abgesichert und halten die aus der Phosphin-Protonierung in Äthanol/Wasser gezogenen Schlüsse<sup>4</sup> für gegenstandslos.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung der Arbeit herzlich gedankt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Titrationen wurden in der früher mitgeteilten Weise<sup>7</sup> im Mikroanalytischen Laboratorium Beller/Göttingen ausgeführt, die UV-Spektren mit dem Gerät Zeiss RPQ 20A an Lösungen gemessen, die für jede Säurekonzentration neu hergestellt wurden.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> Vorgetragen in Mülheim/Ruhr (30.4.1966, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kolloquium der Abteilung Strahlenchemie), Halle/Saale (25. 11. 1966, Kolloquium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität) und Mainz (8. 11. 1967, Kolloquium des Lehrstuhls II für Organische Chemie der Universität).

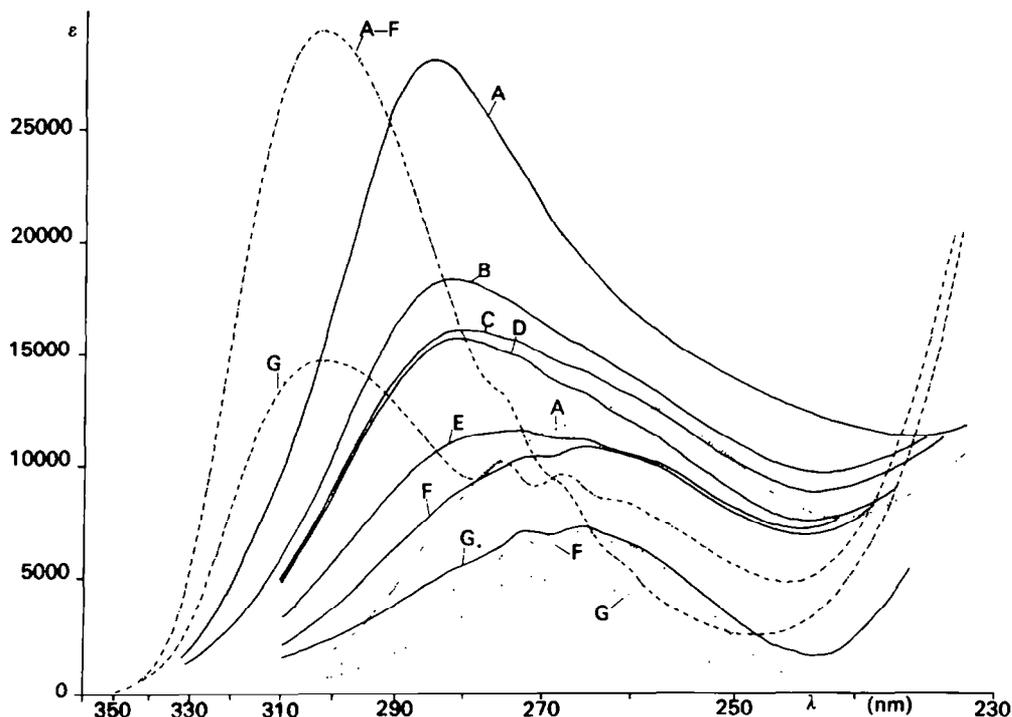


ABB 1. UV-Spektren in 80proz. wässr. Äthanol

—————  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P(C}_6\text{H}_5)_2$  (**1a**)  
 - - - - -  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{J}^\ominus$  (**7b**)  
 .....  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  (**5a**)  
 A: ohne Säure, B: 0·016 n HCl, C: 0·032 n HCl, D: 0·064 n HCl,  
 E: 0·32 n HCl, F: 0·80 n HCl, G: 1·60 n HCl.

TABELLE 1. TITRATIONS DATEN DER DIMETHYLANILINE UND TRIARYLPHOSPHINE

Nr.	$X^a$	HNP			Äquiv.-Gew.		$\rho K_a^{d}$	
		gef. (mV)	HNP <sup>b</sup> (mV)	HNP <sup>c</sup> (mV)	Ber.	Gef.		
$p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2$ . Bestimmungspunkte für Gl. 1 <sup>a</sup>							$\sigma^-$	
	—H	—608			121	120	0·000	3·77
	—Br	—604			200	201	+0·232 <sup>f, g</sup>	3·67
	—NO	—595			150	152·5	+0·123 <sup>f, h</sup>	3·45
	—CONH <sub>2</sub>	—540			164	165·5	+0·627 <sup>i</sup>	2·08
	—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—520			179	179	+0·636	1·58
	—COCH <sub>3</sub>	—515			163	164·5	+0·874 <sup>i</sup>	1·46
	—SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—481			228	232	+0·965 <sup>3a</sup>	0·61
	—CHO	—465			149	150	+1·126	0·21
	—CN	—458			146	147·5	+1·000	0·04
	—NO <sub>2</sub>	—403			168	—	+1·270	—1·33
$p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2$ mit phosphorhaltigen Gruppen $X^k$							$\sigma^-$	
	<b>1a</b> —P(C <sub>6</sub> -s) <sub>2</sub>	—574			305	308	+0·32	2·92
	<b>1b</b> >PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—492			174 <sup>i</sup>	176	+0·86	0·88

Nr.	X <sup>a</sup>	HNP			Äquiv.-Gew.		$\rho K'_n$ <sup>d</sup>	
		gef. (mV)	HNP <sup>b</sup> (mV)	HNP <sup>c</sup> (mV)	Ber.	Gef.		
1c	$\text{>P—}$	-528			131 <sup>m</sup>	139	$\sigma^-$ +0.63	1.78
	—P(O)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-516			197	247 <sup>l</sup>	+0.71	1.48
2a	—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-490			321	326	+0.88	0.83
2b	$\text{>P(O)C}_6\text{H}_5$	-505			182	190	+0.78	1.21
2c	$\text{>P(O)—}$	-532			136	140.5	+0.60	1.88
3a	—P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-512			337	340	+0.73	1.38
3b	$\text{>P(S)C}_6\text{H}_5$	-526			190	194	+0.64	1.73
3c	$\text{>P(S)—}$	-547			141	159.5	+0.50	2.25
	—P <sup>⊖</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> J <sup>⊖</sup>	-474			323	293(!) <sup>n</sup>	+0.98	0.44
4a	—P <sup>⊖</sup> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> J <sup>⊖</sup>	-458			447	— <sup>j</sup>	+1.09	0.04
4b	$\text{>P}^{\ominus}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{J}^{\ominus}$	-434			245	— <sup>j</sup>	+1.24	-0.54
4c	$\text{>P}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—Br}^{\ominus}$	-458			167	159	+1.09	0.04
<i>Triarylphosphine 5</i>							$\sum \sigma^{11}$	
5a	—H	-428	-431	-430	262	275	0.000	—
5b	—OCH <sub>3</sub> (n = 1)	-475	-471	-470	292	297	-0.268	—
5c	—OCH <sub>3</sub> (n = 3)	-546	-551	-552	352	360	-0.804	—
5d	—Br (n = 1)	-389	-397	-394	341	— <sup>j</sup>	+0.232	—
5e	—Cl (n = 1)	-399	-398	-395	297	— <sup>j</sup>	+0.227	—
5f	—Cl (n = 3)	-325	-330	-326	366	— <sup>j</sup>	+0.681	—
5g	—OCH <sub>3</sub> (n = 2)	-515	-511	-511	322	328	-0.536	—
1a	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (n = 1)	-574(!)	-520	-521	305	308	-0.600	—
			-462	-461			-0.205	—
1b	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (n = 2)	-492(!)	-609	-612	348	176(!)	-1.200	—
			-492	-492			-0.410	—
1c	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (n = 3)	-528(!)	-698	-703	391	139(!)	-1.800	—
			-523	-523			-0.615	—

<sup>a</sup> Mehrwertige Gruppen tragen eine entsprechende Zahl von  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-Resten}$ . <sup>b</sup> Ber. aus  $\sum \sigma$  mit Gl.8. <sup>c</sup> Ber. aus  $\sum \sigma$  mit Gl.9. <sup>d</sup> Ber. aus HNP mit Gl.5 für 50 proz. wässr. Äthanol. <sup>e</sup>  $\sigma^-$ , sofern dort vorhanden, einheitlich nach Jaffé.<sup>11</sup> <sup>f</sup> Bei numerisch kleinen Substituentenkonstanten wurde  $\sigma^- = \sigma$  gesetzt; vgl. loc. cit.<sup>11</sup> <sup>g</sup>  $\sigma^-$  steht zur Verfügung,<sup>35</sup> ist aber nicht signifikant vom  $\sigma$ -Wert verschieden, der sich auf ein umfangreicheres experimentelles Material stützt.<sup>11</sup> <sup>h</sup> Der Messpunkt ist möglicherweise nicht signifikant; vgl. einerseits die Struktur im festen Zustand,<sup>36</sup> andererseits die allerdings mit sehr indirekten Methoden gewonnenen, erheblich grösseren  $\sigma^-$ -Werte.<sup>37</sup> Er beeinflusst die beste Gerade nicht wesentlich. <sup>i</sup> Mit den  $\sigma^-$ -Werten von Eaborn und Mitarb.<sup>34, 35</sup> weichen die Punkte stärker von der besten Geraden ab. <sup>j</sup> HNP mit Hilfe des Äquivalentgewichts aus der Kurve entnommen. <sup>k</sup>  $\sigma^-$  aus HNP ber. mit Gl.1. <sup>l</sup> Molgewicht 348. <sup>m</sup> Molgewicht 391. <sup>n</sup> Das Bis-Salz fiel während der Titration aus; der Wert ist vermutlich deswegen ungenau.

<sup>2</sup> H. Goetz, F. Nerdel und E. Busch, *Liebigs Ann.* **665**, 14 (1963)

<sup>3</sup> H. Goetz und H. Juds, *Ibid.* **678**, 1 (1964)

<sup>4</sup> H. Goetz und A. Sidhu, *Ibid.* **682**, 71 (1965)

<sup>5</sup> H. Goetz und S. Domin, *Ibid.* **704**, 1 (1967)

- <sup>6</sup> G. P. Schiemenz, Vortrag auf der *Westdeutschen Chemiedozententagung*, Hamburg, 18. 3. 1971; Y. Hartleben, Diplomarbeit, Universität Kiel (1968)
- <sup>7</sup> G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.* **78**, 145 (1966); Internat. Edit. **5**, 129 (1966)
- <sup>8</sup> G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.* **78**, 605 (1966); Internat. Edit. **5**, 595 (1966)
- <sup>9</sup> G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.* **98**, 65 (1965)
- <sup>10</sup> W. C. Davies und H. W. Addis, *J. Chem. Soc.* 1622 (1937)
- <sup>11</sup> H. H. Jaffé, *Chem. Revs.* **53**, 191 (1953). Für  $\sigma[\text{N}(\text{CH}_3)_2] = -0.205$  siehe L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry* 1. Aufl., 7. Druck, S. 188, McGraw-Hill, New York/London (1940)
- <sup>12</sup> W. Huber, *Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln* (= Methoden der Analyse in der Chemie 1), Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (1964)
- <sup>13</sup> C. A. Streuli, *Analyt. Chem.* **32**, 985 (1960)
- <sup>14</sup> E. N. Tsvetkov, M. M. Machamatchanov und M. I. Kabačnik, *Teoret. Eksper. Chim.* **3**, 824 (1967)
- <sup>15</sup> N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 5115 (1930)
- <sup>16</sup> H. Goetz und B. Klabuhn, *Liebigs Ann.* **724**, 1, 18 (1969)
- <sup>17</sup> H. Goetz, B. Klabuhn und H. Juds, *Ibid.* **735**, 88 (1970)
- <sup>18</sup> H. Goetz, H. Hadamik und H. Juds, *Ibid.* **737**, 132 (1970)
- <sup>19</sup> Vgl. z.B. R. F. Hudson, *Pure Applied Chem.* **9**, 371 (1964)
- <sup>20</sup> Vgl. H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 1. Aufl., S. 586, Verlag Chemie, Weinheim (1959)
- <sup>21</sup> H. Goetz und A. Sidhu<sup>4</sup>, Anm.<sup>9</sup>
- <sup>22</sup> R. J. Hartman und A. M. Borders, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2107 (1937)
- <sup>23</sup> D. P. Evans, V. G. Morgan und H. B. Watson, *J. Chem. Soc.* 1167 (1935)
- <sup>24</sup> P. D. Bartlett und G. Meguerian, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3710 (1956)
- <sup>25</sup> R. J. Hartman und A. G. Gassmann, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1559 (1940)
- <sup>26</sup> H. H. Jaffé<sup>11</sup>, Reaktion Nr. 40a
- <sup>27</sup> G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Letters* 2729 (1964)
- <sup>28</sup> G. P. Schiemenz, *Naturwissenschaften* **53**, 476 (1966)
- <sup>29</sup> H. Schindlbauer, *Spectrochim. Acta* **20**, 1143 (1964)
- <sup>30</sup> Der hier gegebenen Spektreninterpretation können wir uns nicht anschließen; vgl. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Letters* 4309 (1970)
- <sup>31</sup> H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* 1. Aufl., S. 411, Wiley, New York/London (1962)
- <sup>32</sup> G. P. Schiemenz, Vortrag auf der *Westdeutschen Chemiedozententagung*, Würzburg, 28. 4. 1966
- <sup>33</sup> G. Shaw, J. K. Becconsall, R. M. Canadine und R. Murray, *Chem. Comm.* 425 (1966)
- <sup>34</sup> R. W. Bott, C. Eaborn und B. M. Rushton, *J. Organomet. Chem.* **3**, 448 (1965)
- <sup>35</sup> C. Eaborn und S. H. Parker, *J. Chem. Soc.* 126 (1955)
- <sup>36</sup> W. Lüttke, Vortrag am 5. 5. 1966, GDCh-Ortsverband Kiel
- <sup>37</sup> J. Miller und A. J. Parker, *Austral. J. Chem.* **11**, 302 (1958); I. D. Rae und L. K. Dyall, *Austral. J. Chem.* **19**, 835 (1966); C. L. Habraken, *Recueil Trav. Chim.* **87**, 1241 (1968)