

(4): $K_p = 65^\circ\text{C}/11\text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4917$; IR-Banden der trans-Doppelbindungen bei 952 und 977 cm^{-1} (s) und 1667 cm^{-1} (m).

Die 1,6-Stellung der Doppelbindungen in (3) und (4) wurde durch Ozonolyse und Oxidation des Ozonids zu Glutarsäure bewiesen. Das Verhältnis (3):(4) beträgt nach einer Stunde Reaktionszeit 5:1 und nach 48 Stunden 12:1, d.h. neben der Doppelbindungsverschiebung läuft eine Isomerisierung von (4) zu (3) ab. Ein cis,trans-1,6-Cyclodecadien als Zwischenprodukt der Umwandlung von (4) in (3) oder von (1) in (3) oder (4) kann – wenn überhaupt – nur in Konzentrationen von ca. 0,3% im Reaktionsgemisch vorhanden sein. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu Untersuchungen von Dale et al.^[6], die im cis,trans-Gleichgewicht der 1,6-Cyclodecadiene (7-stündige Bestrahlung des cis,cis-Isomeren in Gegenwart von Diphenyldisulfid bei 75°C) 8,0% cis,trans-1,6-Cyclodecadien nachgewiesen haben.

Die Isomerisierung von (1) \rightarrow (3) gelingt auch durch Reduktion von 1 g eines Metallacetylacetonats der VIII. Nebengruppe in 10 g (1) mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (1 Mol/Äquivalent Metallacetylacetonat) und 24-stündiges Erwärmen auf ca. 60°C .

Acetylacetonat	Umsatz von (1) [%]	Ausbeute an (3) [%]
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	61	98
$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	90	98
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	84	79
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	73	76

Auch bei der partiellen Hydrierung von (1) zu Cyclodecen (neben cis-Cyclodecen bilden sich maximal 3% trans-Cyclodecen) wurde eine Isomerisierung von (1) zu (3) beobachtet. Mit Pd/BaSO_4 als Katalysator ließen sich nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff 65% Cyclodecen und 19% Cyclodecan neben 16% des schwer hydrierbaren (3) nachweisen. Versuche zur Isomerisierung von (1) mit verschiedenen Hydrierungskatalysatoren in Gegenwart katalytischer Mengen Wasserstoff führten nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Eingegangen am 21. April 1966 [Z 210]

- [1] J. E. Arnet u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 83, 2954 (1961).
- [2] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 113 (1963).
- [3] P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 702 (1964).
- [4] F. Asinger, B. Fell u. K. Schrage, Chem. Ber. 98, 372 (1965).
- [5] D. J. Cram u. N. L. Allinger, J. Amer. chem. Soc. 78, 2518 (1956).
- [6] J. Dale u. C. Moussebois, J. chem. Soc. (London) 1966, C 264, erhielten (3) aus (1) mit 95% Ausbeute nach W. O. Haag und H. Pines, J. Amer. chem. Soc. 82, 387 (1960).

Hammett-Konstanten phosphorhaltiger Substituenten^[1]

Von Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Wir hatten früher aus den Halbneutralisationspotentialen (HNP) para-P-substituierter Dimethylaniline σ' -Konstanten^[2] der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$ -, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$ - und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{P}^\oplus$ -Gruppe berechnet^[3,4]. Aus den pK'_a -Werten der entsprechenden para-P-substituierten Benzoesäuren konnten wir jedoch mangels einer zuverlässigen Umrechnungsgleichung nur ungefähre σ -Werte bestimmen^[5].

Die unter den gleichen Bedingungen (67-proz. wäbr. CH_3OH ; 0,02N NaOH) erhaltenen pK'_a -Werte von acht Vergleichsverbindungen (siehe Tab.) lieferten mit bekannten Substi-

tuentenkonstanten^[2] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Gleichung (a), die mit den Streumaßen $r = 0,996$ und $s = 0,058$ bei einer Reaktionskonstanten $\rho = 1,278$ eine „ausgezeichnete“^[2] Hammett-Gleichung ist. Mit ihr ergeben sich die in der Tabelle zusammengestellten σ -Werte phosphorhaltiger Gruppen.

$$\text{pK}'_a = -1,278 \cdot \sigma + 5,27 \quad (\text{a})$$

$$\bar{\nu} = 18,385 \cdot \sigma + 1621,12 \quad (\text{b})$$

Eine weitere Bestimmungsmethode für σ beruht darauf, daß die IR-Frequenz der Amid-I-Bande p-substituierter N,N-Dimethylbenzamide linear von den Hammett-Konstanten der p-Substituenten abhängt. Die in KBr bei sieben Vergleichsverbindungen gemessenen Wellenzahlen führen zu der mit $r = 0,965$ „befriedigenden“^[2] Gleichung (b); von den drei mit ihr errechneten σ -Werten phosphorhaltiger Substituenten (siehe Tab.) stimmen die der p-Diphenylphosphino- und -phosphinyl-Gruppe gut mit den aus den pK'_a -Werten der Säuren ermittelten Konstanten überein.

Der Phosphor verhält sich stets als Elektronenacceptor, und zwar in der Abstufung Phosphonium- > Phosphinyl- \approx Thiophosphinyl- > Phosphin-Phosphor. Bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$ ist σ_{para} nur geringfügig größer als die aus der alkalischen Spaltung von m-Diphenylphosphinylbenzyl-trimethylsilan

X	p-X-C ₆ H ₄ -COOH		p-X-C ₆ H ₄ -CON(CH ₃) ₂	
	pK'_a	σ [a]	$\bar{\nu}$ (Amid I) [cm ⁻¹]	σ [a]
NH ₂	6,09	-0,660	—	-0,660
N(CH ₃) ₂	—	-0,600	≈ 1610	-0,600
OH	5,74	-0,357	—	-0,357
CH ₃	5,50	-0,170	1618	-0,170
H	5,34	0,0	1624	0,0
Cl	4,97	+0,227	1625	+0,227
Br	4,94	+0,232	1621	+0,232
CN	4,33	+0,628	1632	+0,628
NO ₂	4,35	+0,778	1637	+0,778
(C ₆ H ₅) ₂ P	5,03	+0,19	1625	+0,21
(C ₆ H ₅) ₂ P(S)	4,64	+0,49	1637	+0,86
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)	4,53	+0,50	1632	+0,59
(C ₆ H ₅) ₂ (CH ₃)P [⊕]	3,98	+1,01	—	—
(C ₆ H ₅) ₂ (p-O ₂ N-C ₆ H ₄ CH ₂)P [⊕]	3,85	+1,10	—	—
O=P [b]	4,66	+0,48	—	—

[a] Für phosphorfreie Substituenten sind die σ -Werte der Literatur entnommen [2].

[b] Im (p-HOOC-C₆H₄)₃PO.

abgeleitete Konstante $\sigma_{\text{meta}} = +0,485$ ^[6]; eine 3d-Orbital-Beteiligung scheint also in diesem Fall keine wesentliche Rolle zu spielen. Dagegen spricht der Befund $\sigma(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} < \sigma(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$ – wie im Phosphin $\text{p}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ^[3] – für eine gewisse 3p-Orbital-Beteiligung des Phosphin-Phosphors.

Eingegangen am 21. April 1966 [Z 207]

[1] Aromatische Phosphine mit Substituenten 2. Ordnung. IV. Mitteil.; III. Mitteil.: G. P. Schiemenz u. J. Thobe, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

[3] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 145 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 129 (1966).

[4] Durch Hinzunahme weiterer Bestimmungspunkte $\text{p-X-C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, X = H: HNP = -608 mV, $\sigma = 0$; X = NO: HNP = -595 mV, $\sigma = +0,123$; X = $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$: HNP = -481 mV, $\sigma = +0,965$ (R. W. Bott, C. Eaborn u. B. M. Rushton, J. organomet. Chemistry 3, 443 (1965)) lautet die beste Gleichung ($r = 0,971$, „befriedigend“ [2]) zur Umrechnung der früher angegebenen HNP-Werte jetzt: $\sigma' = 6,571 \cdot 10^{-3} \text{ HNP} + 4,095$.

[5] Berechnet mit der für alkoholisches Medium zu kleinen [2] Reaktionskonstante $\rho \approx 1,000$ und dem Meßwert $\text{pK}'_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 5,34$ als $-\log K_0$.

[6] R. W. Bott, B. F. Dowden u. C. Eaborn, J. chem. Soc. (London) 1965, 4994.