

[3] E. E. Havinga, K. H. Boswijk u. E. H. Wiebenga, Acta crystallogr. 7, 487 (1954); vgl. auch G. H. Cheeseman u. E. K. Nunn, J. chem. Soc. (London) 1964, 2265.

[4] A. Schmidpeter u. H. Brecht, Angew. Chem. 79, 946 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 945 (1967).

## Hammett-Konstanten phosphorhaltiger Gruppen aus Kernresonanzspektren *para*-phosphor-substituierter Toluole<sup>[1]</sup>

Von G. P. Schiemenz<sup>[\*]</sup>

Für Substituenten  $\text{—PR}_2$  am aromatischen Ring hatten wir früher<sup>[2]</sup> Hammett-Konstanten um +1 gefunden. Der Onium-Phosphor erwies sich damit als ein stärkerer Elektronenacceptor als der positive Stickstoff<sup>[3,4]</sup>. Wegen der Elektronegativitätsfolge  $\text{N} > \text{P}$  war dieser Befund nicht allein mit einem induktiven Effekt zu erklären.

Fraenkel<sup>[5]</sup> zeigte an den Protonenresonanzspektren von Aniliniumsalzen, daß sich der induktive Effekt des Onium-Atoms durch Ionenpaarbildung praktisch vollständig ausschalten läßt. Wir fanden – ebenfalls kernresonanzspektroskopisch –, daß Methyltriaryl-phosphoniumsalze in Chloroform zu Kontaktionenpaaren assoziieren, in denen das Anion am Phosphor lokalisiert ist<sup>[6]</sup>. Im gleichen Medium und mit der gleichen Methode bestimmte Hammett-Konstanten sollten daher Aufschlüsse über nicht-induktive Anteile am elektronischen Effekt des Onium-Phosphors liefern.

In Verbindungen  $\text{X—C}_6\text{H}_4\text{—Y—H}$  hängt die Lage des Kernresonanzsignals von  $\text{—Y—H}$  oft annähernd linear von der Hammett-Konstante  $\sigma$  von X ab ( $\text{—Y—H} = \text{—CHO}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{—OH}$ <sup>[8]</sup>,  $\text{—NH}_2$ <sup>[9]</sup>), so daß sich aus  $\delta$  ( $\text{—Y—H}$ )  $\sigma$ -Werte für neue Substituenten X ermitteln lassen. Wir erhielten entsprechend für *para*-substituierte Toluole ( $\text{—Y—H} = \text{—CH}_3$ ) in  $\text{CDCl}_3$  eine „befriedigende“<sup>[3]</sup> Korrelation zwischen  $\delta$  und  $\sigma$ <sup>[3]</sup> von Gruppen X ohne freies Elektronenpaar [ $\text{X} = \text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ; Gleichung (1)]<sup>[10]</sup>. Die Meßpunkte für 16 Toluole, deren Substituenten X ein freies Elektronenpaar tragen, lagen sämtlich unter der besten Geraden ( $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NHCHO}$ ,  $\text{NHCOCH}_3$ ,  $\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{SCH}_3$ )<sup>[10]</sup>. Mit Gleichung (1) können demnach neue Substituentenkonstanten berechnet werden, die jedoch für Gruppen mit Elektronenpaar nur Minimalwerte darstellen.

$$\delta = 0,142 \cdot \sigma + 2,332 \quad (1)$$

$$r = 0,960, \text{ für } \delta s = \pm 0,016 \text{ ppm, für } \sigma s = \pm 0,11 \text{ } \sigma\text{-Einheiten}$$

Auf diese Weise bestimmten wir die  $\sigma_{\text{para}}$ -Werte von 28 Gruppen X, die Phosphor und zum Vergleich Schwefel und Stickstoff enthalten (Tabelle 1). Bei allen Phosphonium-Gruppen ist  $\sigma_{\text{para}}$  wieder  $\approx 1$ ;  $\sigma_{\text{para}}$  wird größer, wenn elektronenspendende Methylgruppen durch elektronenziehende Arylgruppen ersetzt werden. Hammett-Konstanten um 1 haben auch die drei schwefelhaltigen Gruppen, während der Phosphinyl- und Thiophosphinyl-Phosphor sich meist in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen<sup>[2]</sup> wie ein mäßig starker Elektronenacceptor verhält (in zwei Fällen ist  $\sigma_{\text{para}}$  nicht signifikant von 0 verschieden).

Martin und Griffin<sup>[11]</sup> bestimmten die Taft-Konstanten  $\sigma^*$  einiger phosphorhaltiger Gruppen, die unseren Substituenten zum Teil so ähnlich sind, daß für sie aus  $\sigma^*$  nach Taft<sup>[12]</sup> der induktive Anteil  $\sigma_I$  der Hammett-Konstanten abgeschätzt werden kann (siehe Tabelle). Nach  $\sigma = \sigma_I + \sigma_M$  ergibt sich hieraus für den Phosphonium-Phosphor ein Mesomerieanteil  $\sigma_M$ , der den der Äthoxycarbonyl-Gruppe ( $\sigma_M^{\text{COOC}_2\text{H}_5} = +0,20$ <sup>[12]</sup>) weit übersteigt. Der Onium-Phosphor verhält sich also wie ein starker ( $\text{—M}$ )-Substituent, während sich bei den Chalkogeniden kein Hinweis auf einen ( $\text{—M}$ )-Effekt des Phosphors ergibt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) der NMR-Signale der  $\text{CH}_3$ -Protonen von  $p\text{-X—C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (ca. 0,9 mol  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -Reste/1000 g  $\text{CDCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  als innerer Standard) und Hammett-Konstanten der Substituenten X.

X [a]	$\delta$ [b]	$\sigma$ [c]	$\sigma_I$ [d]	$\delta_M$ [d]
$\text{—PCl}_2$	2,425	$> +0,65$		
$\text{—P(OH)}_2$	2,383	$> +0,37$		
$\text{—P(CH}_3)_2$	2,329	$> -0,02$		
$>\text{PCH}_3$	2,321	$> -0,09$		
$\text{—P(C}_6\text{H}_5)_2$	2,275	$> -0,41$		
$>\text{PC}_6\text{H}_5$	2,308	$> -0,16$		
$>\text{P—}$	2,308	$> -0,16$		
$\text{—SO}_2\text{Cl}$	2,504	$+1,22$		
$\text{—SO}_3\text{CH}_3$	2,463	$+0,90$		
$\text{—SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$	2,458	$+0,90$		
$>\text{NH}$	2,292	$> -0,26$		
$\text{—N(C}_6\text{H}_5)_2$	2,279	$> -0,37$		
$>\text{NC}_6\text{H}_5$	2,283	$> -0,34$		
$>\text{N—}$	2,296	$> -0,26$		
$>\text{P(O)CH}_3$	2,379	$+0,34$		
$>\text{P(O)C}_2\text{H}_5$	2,367	$+0,23$		
$\text{—P(O)(C}_6\text{H}_5)_2$	2,342	$+0,05$	$+0,27$	$(-0)$
$>\text{P(O)C}_6\text{H}_5$	2,375	$+0,30$	$+0,27$	$+0,03$
$>\text{P(O)—}$	2,375	$+0,30$	$+0,27$	$+0,03$
$\text{—P(S)(C}_6\text{H}_5)_2$	2,342	$+0,05$	$+0,25$	$(-0)$
$>\text{P(S)C}_6\text{H}_5$	2,375	$+0,30$	$+0,25$	$+0,05$
$>\text{P(S)—}$	2,367	$+0,23$	$+0,25$	$-0,02$
$>\text{P}^{(9)}(\text{CH}_3)_2 \text{ J}^\ominus$	2,454	$+0,86$	$+0,65$	$+0,21$
$\text{—P}^{(9)}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ J}^\ominus$	2,500	$+1,18$	$+0,71$	$+0,47$
$>\text{P}^{(9)}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5 \text{ J}^\ominus$	2,492	$+1,11$	$+0,71$	$+0,40$
$>\text{P}^{(9)}(\text{CH}_3)— \text{J}^\ominus$	2,500	$+1,18$	$+0,71$	$+0,47$
$>\text{P}^{(9)}(\text{C}_2\text{H}_5)— \text{J}^\ominus$	2,508	$+1,25$	$+0,71$	$+0,54$
$>\text{P}^{(9)}(\text{C}_6\text{H}_5)— \text{J}^\ominus$	2,558	$+1,61$	$+0,76$	$+0,85$

[a] Mehrwertige Gruppen tragen eine entsprechende Zahl von  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppen. [b] 3. Dezimale geschätzt.

[c] Berechnet nach Gl. (1).

[d] Ungefähre Werte.

Eingegangen am 7. Mai 1968 [Z 784a]

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[1] Vortragen auf dem International Symposium on Valence and Reactivity, Oxford, am 11. Jan. 1968.

[2] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

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

[4] J. D. Roberts, R. A. Clement u. J. J. Drysdale, J. Amer. chem. Soc. 73, 2181 (1951).

[5] G. Fraenkel, J. chem. Physics 39, 1614 (1963).

[6] G. P. Schiemenz, Vorträge in Kiel (GDCh-Ortsverband, 2. Nov. 1967) und Hamburg (Westdeutsche Chemiedozenten-tagung, 5. April 1968).

[7] R. E. Kline u. J. B. Stothers, Canad. J. Chem. 40, 1071 (1962); G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 77, 1089 (1965); 79, 1016 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1093 (1965); 6, 996 (1967).

[8] J. G. Traynham u. G. A. Knesel, J. org. Chemistry 31, 3350 (1966).

[9] B. M. Lynch, B. C. Macdonald u. J. G. K. Webb, Tetrahedron 24, 3595 (1968).

[10] G. P. Schiemenz, Vortrag in Berlin (GDCh-Hauptversammlung, 22. Sept. 1967); Angew. Chem. 79, 1016 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 996 (1967).

[11] D. J. Martin u. C. E. Griffin, J. org. Chemistry 30, 4034 (1965).

[12] R. W. Taft jr. in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, S. 556 ff., besonders S. 594 ff.

## Hammett-Konstanten phosphorhaltiger Gruppen aus Kernresonanzspektren *meta*- und *ortho*-phosphor-substituierter Toluole<sup>[1]</sup>

Von G. P. Schiemenz<sup>[\*]</sup>

In *para*-tolyl-substituierten Phosphoniumsalzen  $\text{Ar}_2\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot p \text{ J}^\ominus$  hatten wir NMR-spektroskopisch in  $\text{CDCl}_3$  für den Phosphor Hammett-Konstanten  $\sigma > 1$  gefunden, obwohl für einen induktiven Effekt wegen der