

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Tronich

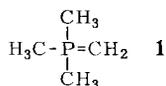
Protonenaustausch-Phänomene bei Trialkyl-alkyliden-phosphoranen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

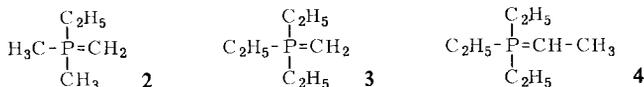
(Eingegangen am 4. August 1967)

NMR-Untersuchungen an Trialkyl-alkyliden-phosphoranen haben gezeigt, daß die zu den Phosphoratomen α -ständigen Methylene-, Äthyliden-, Methyl- und Äthyl-Wasserstoffatome sowohl bei erhöhter Temperatur wie auch auf Zusatz von protonischen Katalysatoren einem raschen Austauschprozeß unterliegen. Dadurch ist in diesen Verbindungen der Carbanion-Charakter nicht an einem diskreten Kohlenstoffatom lokalisiert, sondern über alle dem Phosphor benachbarten Kohlenstoffatome verteilt. Diese Verteilung ist bei gleichartigen Substituenten gleichmäßig (1, 4), bei verschiedenen Substituenten aber zuweilen unterschiedlich (2, 3). Beim Einsatz verschiedener Alkylidenphosphorane werden die α -Wasserstoffatome auch unter ungleichen Molekülen rasch ausgetauscht.

Trimethyl-methylen-phosphoran (1)¹⁾ zeigt bei Normalbedingungen ein Protonenresonanzspektrum, das mit der folgenden Formel in bester Übereinstimmung ist:



Es fiel jedoch auf, daß Präparate verschiedenen Reinheitsgrades unterschiedliche Linienbreiten der Signale aufweisen und daß diese Linienbreiten überdies temperaturabhängig sind. Ein ähnlicher Sachverhalt war bei den Homologen 2—4 zu beobachten.



(Die jeweiligen Werte der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten dieser Spektren sind in der vorstehenden Arbeit in Tab. 2 vollständig angegeben.¹⁾) Eine Nachprüfung dieses Phänomens unter Variation der Versuchsbedingungen ergab¹⁾, daß bei den Trialkyl-alkyliden-phosphoranen neuartige Protonenaustausch-Prozesse für dieses Verhalten verantwortlich zu machen sind. Darüber wird hier berichtet. Ähnliche Verhältnisse wurden von uns inzwischen auch bei Trimethyl-methylen-arsen²⁾ und beim Dimethylsulfoxymethylen³⁾ aufgefunden.

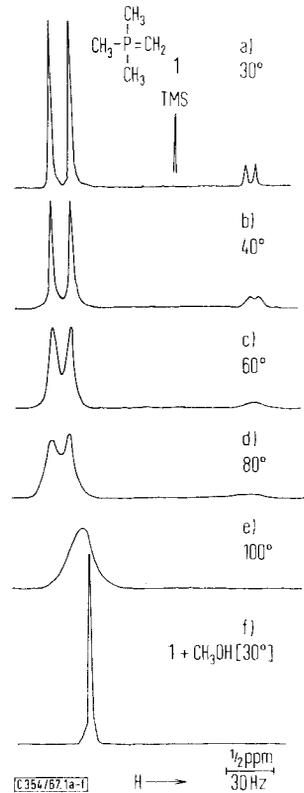
1) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Angew. Chem.* **79**, 412 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 448 (1967); *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968), vorstehend.

2) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Inorg. Chem.* (1967), im Druck.

3) H. Schmidbaur und W. Tronich, unveröffentlicht.

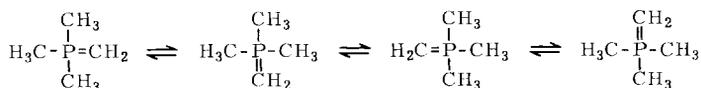
Trimethyl-methylen-phosphoran (1)

Das NMR-Spektrum von sehr reinem **1** zeigt bei Normalbedingungen zwei scharfe Dublettsignale geringer Halbwertsbreite mit dem Flächenverhältnis 9 : 2. Dies gilt sowohl für reines **1** wie auch für Lösungen in Benzol. Bei Steigerung der Temperatur tritt aber Signalverbreiterung ein, die am CH₂-Signal rasch zum Verschwinden der ¹H-C-³¹P-Kopplung führt und schließlich (>100°) zum Verschmelzen aller Signale zu einem breiten Singulett führt. Der Prozeß ist reversibel (Abbild. 1a–e).



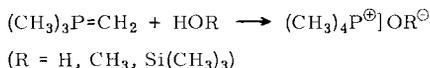
Abbild. 1a–f)
NMR-Spektren von
Trimethyl-methylen-phosphoran (**1**)
bei verschiedenen Temperaturen (a–e)
und nach Zusatz von Methanol (f)

Etwas verunreinigte Präparate zeigen die Signalverschmelzung zum Singulett schon bei tieferen Temperaturen, und es ist hier schwierig bzw. unmöglich, beim Abkühlen überhaupt scharfe Dublettpaare zu erhalten. Wir konnten zeigen, daß speziell protonenaktive Substanzen, wie Wasser, Methanol oder Silanole, als Verunreinigungen eine ausgeprägte katalytische Wirkung aufweisen. Auf Zusatz einer Spur von diesen Substanzen bricht die Multipllettstruktur schon bei Normalbedingungen völlig zusammen und es erscheint ein einziges scharfes Singulettssignal (Abbild. 1f)). Diese Beobachtungen sind als Konsequenzen eines raschen Protonenaustausches zwischen Methylen- und Methylgruppen von **1** zu verstehen, der durch Steigerung der Temperatur und bei Anwesenheit von Protonendonatoren beschleunigt wird:



Dadurch übernimmt in rascher zeitlicher Folge jedes der vier Kohlenstoffatome die Carbanion-Funktion. Letztere ist demnach nicht an ein bestimmtes C-Atom fixiert, sondern in steter Wanderung begriffen! Die rasche Lösung und Neuknüpfung von C-H-Bindungen erklärt auch, warum in den Spektren der Abbild. 1d–f) die ^1H - ^{31}P -Kopplung völlig erloschen ist. Eine sorgfältige Registrierung des Spektrums 1f) zeigte überdies, daß letztlich auch keine ^1H - ^{13}C -Kopplung mehr auffindbar ist. In einem Spektrum von reinem **1** bei 30° sind dagegen beide ^1H - ^{13}C -Satelliten gut auszumachen (Tab. 2 der vorstehenden Arbeit¹⁾). Die zu kurze Lebensdauer der einzelnen Formen von **1** verhindert eine ausreichende Spin-Spin-Wechselwirkung ^1H - ^{13}C und ^1H - ^{31}P .

Bei den eigentlich katalytisch wirksamen Teilchen dürfte es sich hier um Tetramethylphosphonium-Kationen handeln, wie sie aus **1** und H_2O , CH_3OH bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ wenigstens intermediär entstehen:

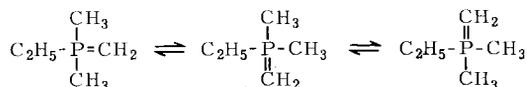


Aus einer genauen Verfolgung der Temperaturabhängigkeit des Spektrums von **1** müßten sich im Prinzip Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor des Platzwechsels bestimmen bzw. abschätzen lassen. Dazu wäre jedoch ein extrem sauberes Präparat erste Voraussetzung. Wir haben aber festgestellt, daß schon geringe Spuren von Verunreinigungen so drastische Effekte ergeben, daß es fraglich erscheint, ob die absolute Reinheitsbedingung erfüllt werden kann. Dies ist besonders deshalb kritisch, weil **1** unter Verwendungen von Alkohol oder Silanol dargestellt wird und weil oberhalb von 90 – 100° ein langsamer thermischer Zerfall von **1** einsetzt, der laufend irreversibel Verunreinigungen erzeugt. Aus groben Schätzungen ergibt sich aber, daß der Aktivierungsberg des *thermisch* erzwungenen Platzwechsels höher als 20 kcal/Mol sein dürfte.

Dimethyl-äthyl-methylen-phosphoran (2)

Zur Bestätigung der Gültigkeit unserer Vorstellungen war es besonders wünschenswert, die entsprechenden Vorgänge auch an homologen Alkylidenphosphoranen zu untersuchen, an denen nicht wie in **1** gleiche, sondern *unterschiedliche* Alkylreste am Phosphoratom gebunden sind.

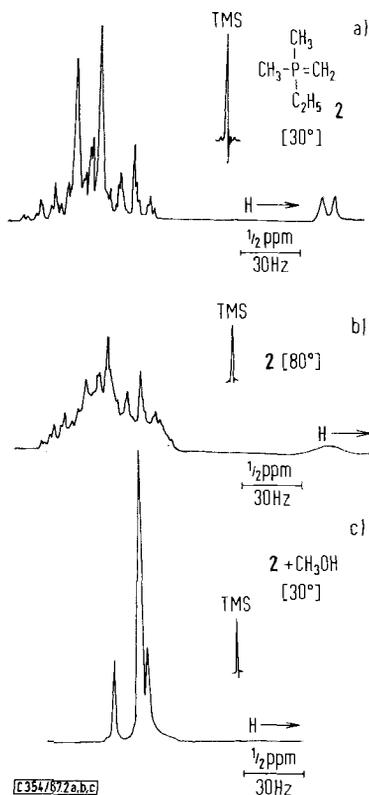
2 zeigte bei Steigerung der Temperatur ebenfalls eine teilweise Signalverbreiterung, die jedoch nur die Signale der Methylen- und der beiden Methylgruppen erfaßte. Das $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Multipllett der Äthylgruppe blieb von den Veränderungen unberührt. Durch thermische Beschleunigung wird demnach hier die Carbanion-Funktion abwechselnd lediglich auf die drei *Methyl*kohlenstoffatome verteilt (Abbild. 2a, b)).



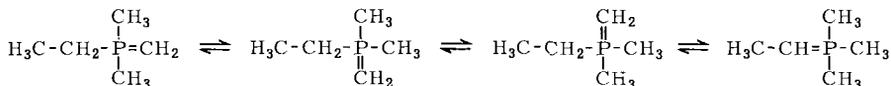
Erst bei Zusatz von etwas Methanol verschwinden auch die B_2 -Anteile der ehemaligen $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Struktur und verschmelzen mit dem Signal der CH_3 - und CH_2 -

Gruppierungen (Abbild. 2c)). Lediglich die β -ständigen CH_3 -Gruppen werden von den Austauschvorgängen nicht erfaßt, so daß ihr Signal von dem der übrigen Wasserstoffatome getrennt bleibt. Dieses Signal stellt jetzt aber nur noch ein 1:1-Dublett dar

Abbild. 2a—c)
NMR-Spektren von
Dimethyl-äthyl-methylen-phosphoran
(2) bei verschiedenen Temperaturen (a—b)
und nach Zusatz von Methanol (c)



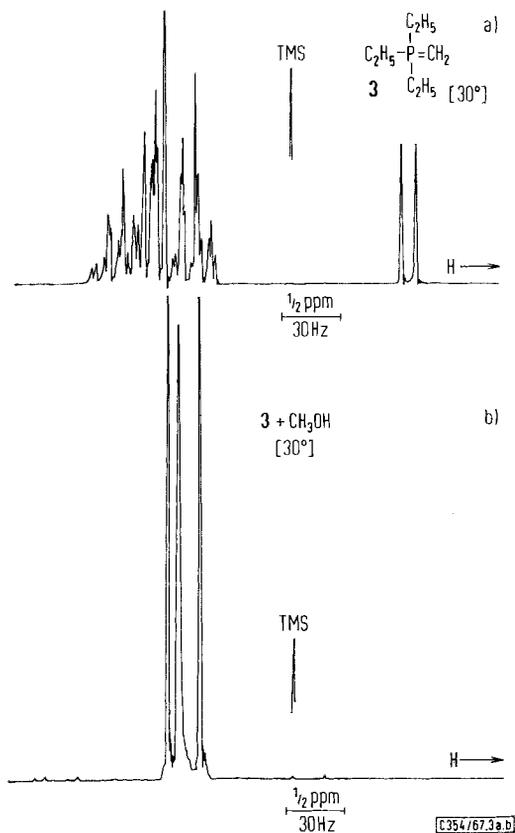
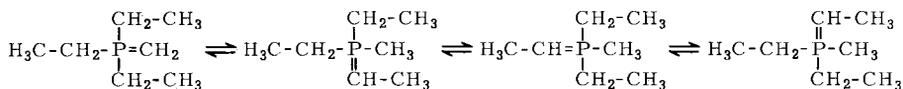
($H-C-C-P$), da die $H-C-C-H$ -Kopplung gelöscht wurde. Wie die $H-C-P$ -Kopplung verschwindet auch diese Kopplung als Folge der dauernden Lösung und Neuknüpfung der zu den Phosphoratomen α -ständigen $C-H$ -Bindungen. Im Gegensatz zu dem $P-CH_3/P-CH_2$ -Signal weist das Signal der β -ständigen CH_3 -Gruppe nach wie vor eine 1H - ^{13}C -Kopplung von 128 Hz auf. Der protonenkatalysierte Wasserstoffaustausch in **2** erfaßt demnach *alle* α -ständigen Wasserstoffatome, ohne zwischen Methyl- und Äthylgruppen zu unterscheiden!



Triäthyl-methylen-phosphoran (3)

Das NMR-Spektrum von **3** zeigt bis zu etwa 100° keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit. Es ist zwar eine geringe Signalverbreiterung des $\text{CH}_2=\text{P}$ -Dubletts festzustellen, der Effekt ist jedoch gering. (Abbild. 3a)). Auf Methanolzusatz bricht aber

auch hier die Multipllettstruktur *aller* CH₂-Signale zusammen, und es erscheint für diese ein gemeinsames scharfes Singulettsignal (Abbild. 3b)). Lediglich die CH₃-Resonanzen werden nicht in die Äquilibration mit einbezogen, sondern treten separat als *H-C-C-P*-Dublett in Erscheinung. Die relativen Flächen sind hier, wie bei **2**, in Übereinstimmung mit der Theorie (2 : 10 : 3, 3 : 8 : 9). Wie bei **2** erfaßt demnach auch bei **3** der katalytische Protonenaustausch *alle* α -ständigen Wasserstoffatome.

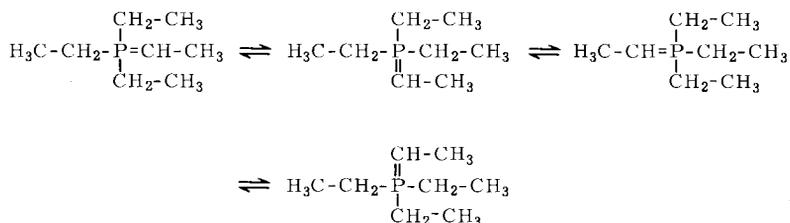


Abbild. 3a, b)
NMR-Spektren von Triäthyl-
methylen-phosphoran (**3**) bei 30°
(a) und nach Zusatz von
Methanol (b)

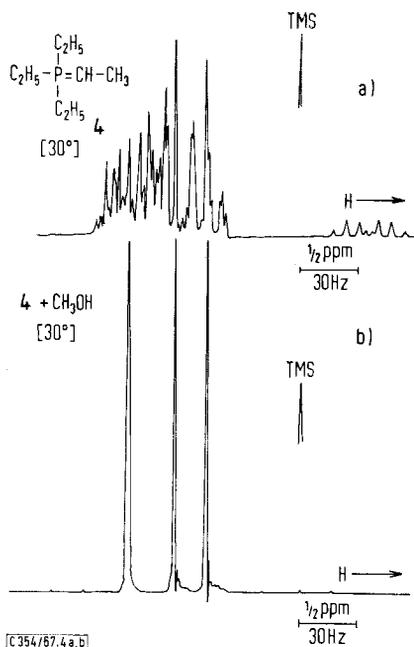
Triäthyl-äthyliden-phosphoran (**4**)

Das komplizierte NMR-Spektrum von **4**, die Summe eines A₃B₂X- und eines A₃MX-Multipletts, das bei Raumtemperatur sehr scharfe Signale aufweist, wird bei Temperaturerhöhung (~100°) kaum verändert (Abbild. 4a)). Auf Zugabe einer Spur Methanol wird es jedoch ebenfalls momentan völlig verwandelt (Abbild. 4b)). Es treten jetzt nur noch drei Signale auf. Neben dem *¹H-C-C-³¹P*-Dublett ist

nur *ein* Singulett für alle CH_2 - bzw. CH -Gruppen übriggeblieben. Für diese Wasserstoffatome sind $H-C$, $H-C-C-H$ - und $H-C-P$ -Kopplung erloschen. Der Wasserstoffaustausch erfäßt demnach alle α -C-Atome des Äthylidenphosphorans:



Es ist anzunehmen, daß auch höhere Trialkyl-alkyliden-phosphorane mit mehreren α -ständigen Wasserstoffatomen einem ähnlichen Austauschprozeß unterworfen sein werden.



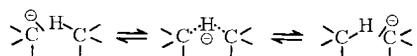
Abbild. 4a, b)
NMR-Spektren des
Triäthyl-äthyliden-
phosphorans (4) bei 30° (a)
und bei der gleichen
Temperatur nach Zusatz
von Methanol (b)

Gemische von Trimethyl-methylen- und Dimethyl-äthyl-methylen-phosphoran

Zur Klärung des Problems, ob die Wasserstoffübertragung inter- oder intramolekular verläuft, haben wir Gemische von **1** und **2** bei Gegenwart katalytischer Mengen CH_3OH NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigte sich, daß in der Tat die α -ständigen Wasserstoffatome *beider* Alkylidenphosphorane nur *ein* gemeinsames Protonensignal ergeben. Damit ist bewiesen, daß der Prozeß wenigstens zum Teil intermolekular zu deuten ist. Dies gilt allerdings nur für den katalytischen Austausch, bei dem die Effektivität eines Katalysators einen intermolekularen Verlauf ohnehin nahelegt.

Diskussion

Der hier beschriebene Protonenaustausch bei Alkyliidenphosphoranen verläuft — wenigstens in seiner katalytischen Variante — intermolekular ab. Er ist damit den bekannten Austauschprozessen bei Wasser, Alkoholen, Aminen und Carbonylverbindungen vergleichbar. Besonderes Interesse käme der Frage zu, ob hier intermediär ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen (zwischen Kohlenstoffatomen!) eine Rolle spielen, die sich bei entsprechender Lebensdauer auch nachweisen lassen. Unsere Arbeiten können darüber bisher keine Auskunft geben.



Untersuchungen in dieser Richtung, z. B. an Hand der Kristallstruktur von festem **1**, scheinen vordringlich.

Für den präparativ arbeitenden Chemiker ist es aber bedeutungsvoll, zu wissen, daß bei Reaktionen mit Alkyliidenphosphoranen mit einer Verlagerung der Carbanion- bzw. Doppelbindungs-Funktion von einem auf das andere Kohlenstoffatom zu rechnen ist. Der Energieaufwand hierfür ist offenbar denkbar gering, so daß für die Produktbildung verschiedene Wege offen stehen.

Wir sind dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Stipendiums an W. T. sehr zu Dank verpflichtet. Die Arbeiten wurden weiterhin in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch Bereitstellung des Spektrometers und einer Sachbeihilfe. Herrn Dipl.-Chem. *W. Hoch* sind wir für einige Hochtemperaturmessungen zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Substanzen wurde in der vorhergegangenen Mitteil. beschrieben¹⁾. Die Verbindungen wurden in reiner Form oder in konzentrierter benzolischer Lösung (15–30proz. v/v) in Spektrometern des Typs Varian A 60 bei 60 MHz vermessen. Es gelten die üblichen Fehlergrenzen für die Angaben der chemischen Verschiebung, der Kopplungskonstanten und der Temperatur. Alle Spektren wurden mehrfach reproduziert. Die Werte der chemischen Verschiebung in benzolischen Lösungen sind sehr stark konzentrationsabhängig. Da die genauen Zahlenwerte hier nicht von näherem Interesse sind, wurde auf ihre Angabe verzichtet. Verlässliche δ -Werte der Reinsubstanzen bei 30° enthält Tab. 2 der vorhergehenden Mitteilung¹⁾.

[354/67]