

^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten des Trimethylmethylenphosphorans

Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Buchner und Dieter Scheutzow

Institute für Anorganische und Organische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 21. Dezember 1972

In den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ wurden unter Anwendung von Doppelresonanz-Methoden die Kopplungskonstanten $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$, $^2J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$ und ihre Vorzeichen bestimmt. Diese Daten und die chemischen Verschiebungen weisen auf eine dipolare Ylid-Struktur mit sp^2 -konfigurierten Carbanion-C-Atomen und sp^3 -konfigurierten Onium-P-Atomen hin.

^1H , ^{13}C , and ^{31}P N.M.R. Data of Trimethylmethylenphosphorane

In the ^1H , ^{13}C , and ^{31}P n.m.r. spectra of $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ the coupling constants $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$, $^2J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$ and their relative signs have been measured with the help of double resonance experiments. These data and the chemical shifts indicate a dipolar ylid structure containing an sp^2 carbanion and an sp^3 onium center.

Trimethylmethylenphosphoran¹⁻³⁾ stellt eine zum Studium der Struktur- und Bindungsverhältnisse in Yliden ideale Modells substanz dar. Theoretische Berechnungen orientieren sich an den hierfür gefundenen Daten⁴⁻⁶⁾. Die Substanz wurde z.B. schwingungsspektroskopisch⁷⁾, massenspektroskopisch⁸⁾ und photoelektronenspektroskopisch⁹⁾ untersucht. (Eine Röntgenstrukturanalyse liegt nur für das Methylen-triphenylphosphoran vor¹⁰⁾.)

Die erschöpfende NMR-spektroskopische Charakterisierung stand aus apparativen Gründen noch längere Zeit aus, konnte jetzt aber abgeschlossen werden¹¹⁾. Die ^1H -NMR-Daten führten zu näheren Vorstellungen von der Struktur¹²⁾ und lieferten

1) G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. **562**, 177 (1949).

2) H. Schmidbaur und W. Tronich, Angew. Chem. **79**, 412 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 448 (1967); Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

3) R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).

4) R. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3929 (1970); D. B. Boyd und R. Hoffmann, ebenda **93**, 1064 (1971).

5) J. Absar und J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2382 (1972).

6) Diplomarbeit K. A. Ostoja Starzewski, Univ. Frankfurt/M. 1971.

7) W. Sawodny, Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 284 (1969).

8) H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

9) H. Bock und S. Elbel, Univ. Frankfurt/M., unveröffentlicht. Teilweise zitiert in l. c.⁶⁾ und bei H. Schmidbaur und W. Vornberger, Chem. Ber. **105**, 3173 (1972).

10) J. C. J. Bart, J. Chem. Soc. **B 1969**, 350.

11) Unabhängig von uns wurden einige der hier beschriebenen Ergebnisse auch an anderer Stelle erarbeitet, wenn auch teilweise mit anderen Methoden: K. Hildenbrand und H. Dreeskamp, Z. Naturforsch., im Druck.

12) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

erste Informationen über Protonenaustauschvorgänge¹³⁾. Mavel¹⁴⁾ konnte später für die beiden HCP-Kopplungskonstanten die relativen Vorzeichen bestimmen und die Lage des ³¹P-Signals angeben.

Ergebnisse

Die ¹³C-NMR-Spektren ergaben bei Breitbandprotonenentkopplung die erwarteten zwei 1:1-Dubletts im Intensitätsverhältnis 3:1 für die Methyl- und Methylen-C-Atome. Die Protonenkopplung erweitert dieses Erscheinungsbild zu Dubletts von Quartetts bzw. Dubletts von Triplets (Abb. 1). Für die sich daraus ergebenden Kopplungskonstanten wurden durch selektive homo- und heteronukleare Entkopplung ¹³C- { ¹H } und ¹H- { ¹H, ³¹P } auch die relativen Vorzeichen bestimmt.

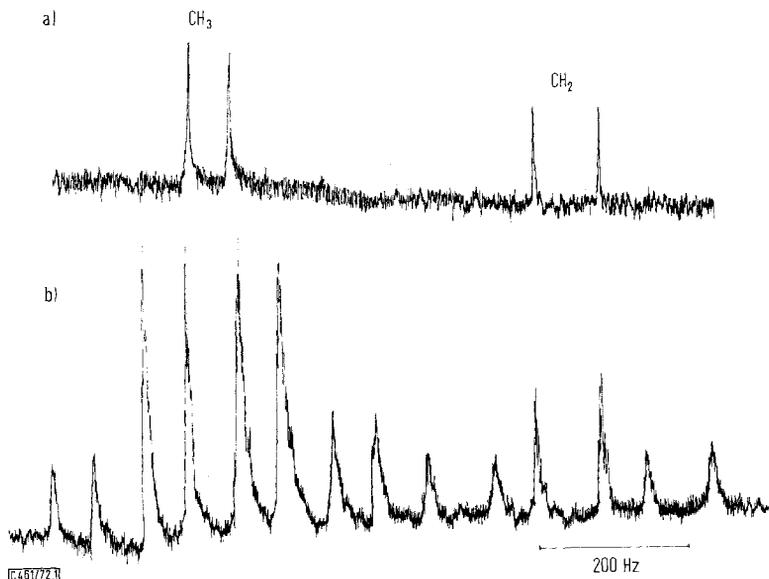


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektren von (CH₃)₃P=CH₂ in Benzol-d₆ (1 : 1) bei 35°C: a) bei Breitbandprotonenentkopplung, akkumuliert von 9 Durchgängen; b) ohne H-Entkopplung, aus 512 Durchgängen durch Akkumulation (CS₂ als ext. Standard)

Während dieses Entkopplungsverfahren für die Vorzeichenpaare $J(\text{H}_3^{13}\text{C}^{31}\text{P})/J(\text{H}_3^{13}\text{C})$ und $J(\text{H}_2^{13}\text{C}^{31}\text{P})/J(\text{H}_2^{13}\text{C})$ sowie $J(\text{H}_3\text{C}^{31}\text{P})/J(\text{H}_3^{13}\text{C}^{31}\text{P})$ und $J(\text{H}_2\text{C}^{31}\text{P})/J(\text{H}_2^{13}\text{C}^{31}\text{P})$ ohne Schwierigkeiten zu einer eindeutigen Entscheidung führte (Tab. 1), stand zur Festlegung der Vorzeichenrelation $J(\text{H}_3\text{C}^{31}\text{P})/J(\text{H}_2\text{C}^{31}\text{P})$ nur die außerordentlich schwache Wechselwirkung $^4J(\text{H}_3\text{C}^{31}\text{P}-\text{H}_2)$ zur Verfügung, die nicht exakt beobachtbar, sondern nur aus den Linienbreiten abschätzbar war. Trotzdem ergab sich aus der Veränderung der Signalformen recht klar, daß diese beiden Kopplungskonstanten *entgegengesetztes* Vorzeichen besitzen.

Diese Beziehung resultierte schließlich aber auch zweifelsfrei aus der Verfolgung der relativen Spineinstellungen der beiden verschiedenen Protonensorten zum zentra-

¹³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968).

¹⁴⁾ G. Mavel, IRChA Paris, persönl. Mittel. 1967, zitiert in l. c. 12).

len Phosphorkern im Zuge des auch bei Raumtemperatur ausreichend rasch verlaufenden Protonenaustauschs („saturation transfer“). Die Verzögerung des Umklappens der Spineinstellungen beim Protonenplatzwechsel führt nämlich im ^1H - $\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperiment dazu, daß eines der beiden Signale des nicht gestörten Dublett-paares stark verringerte Intensität aufweist (Abb. 2a, b). Daraus folgte wieder die Zuordnung z. B. der Hochfeldlinie des H_3C -Dubletts zur Niederfeldlinie des H_2C -Dubletts und damit das umgekehrte Vorzeichen für $J(^1\text{H}_3\text{C}^{31}\text{P})$ und $J(^1\text{H}_2\text{C}^{31}\text{P})$.

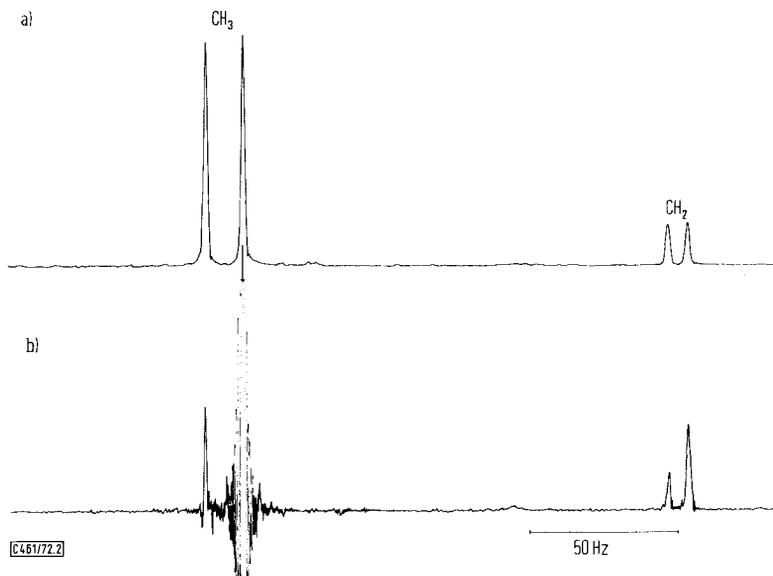


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ in Benzol- d_6 (1 : 1) bei 35°C : a) normales Spektrum; b) bei Entkopplung an der durch den Pfeil bezeichneten Stelle. Durch Sättigungsübertragung beim Protonenaustausch verringert sich die Intensität einer der beiden CH_2 -Resonanzen

Das ^{31}P -Spektrum brachte das erwartete Dezett von Triplets (Abb. 3), in dem sich die J -Werte des Protonenspektrums wiederfinden, bei einer Verschiebung, die nur wenig vom Standard, 85proz. Phosphorsäure, abweicht.

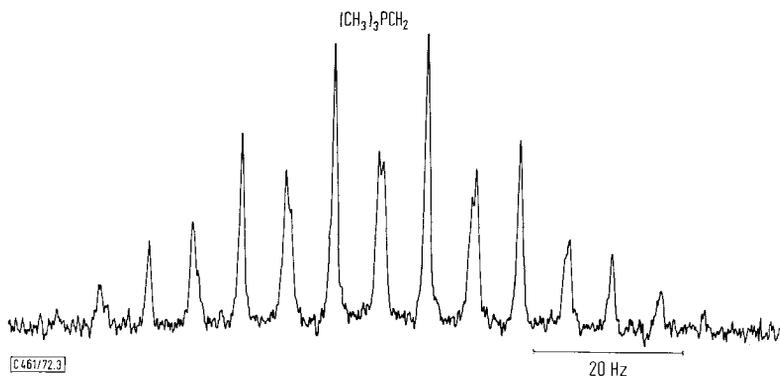


Abb. 3. ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ in Benzol- d_6 bei 35°C

^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten des Trimethylmethylenphosphorans und einiger Vergleichs-substanzen (δ in ppm, J in Hz)

	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$	$(\text{CH}_3)_4\text{P}^{\oplus}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PNH}$
δCH_3	-1.22 ^{a)}	a)	a)	a)
δCH_2	+0.78	—	—	—
δCH_3	+178.6	?	+175.4 ^{c)}	?
δCH_2	+199.8	—	—	—
δP	+2.1	-25.3	-41.0	-12.8 ^{e)}
$J(\text{H}_3\text{C})$	+127	+133.4 ^{b)}	135	129
$J(\text{H}_2\text{C})$	+149	—	—	—
$J(\text{H}_3\text{C}\text{P})$	-12.5	-14.6 ^{b)}	13.3	12.5 ^{e)}
$J(\text{H}_2\text{C}\text{P})$	+6.5	—	—	—
$J(\text{P}-\text{C})$	+56.0	+56.5 ^{b)} +55.5 ^{c)}	68.3 ^{d)}	?
$J(\text{P}=\text{C})$	+90.5	—	—	—
$J(\text{H}_3\text{C}\text{PCH}_2)$	(klein)	—	—	—
$J(\text{H}_3\text{C}\text{PCH}_3)$	—	0.3 ^{b)}	—	—

a) Die Verschiebungen für $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ beziehen sich auf eine mit Benzol- d_6 verdünnte Probe (1 : 1) bei 35°C. Als Standardsubstanzen dienten ext. TMS, CS_2 bzw. 85 proz. Phosphorsäure. ^1H -Resonanzen der anderen Substanzen sind wegen der zu verwendenden sehr verschiedenen Lösungsmittel nicht angegeben.

b) V. H. Elser und H. Dreeskamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 619 (1969).

c) W. McFarlane, Proc. Roy. Soc. A **306**, 185 (1968); Chem. Commun. **1967**, 58.

d) G. A. Gray und Sh. E. Cremer, J. Org. Chem. **37**, 3458 (1972).

e) H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **101**, 1271 (1968).

Diskussion

Mehrere Punkte sind an den neu hinzugekommenen Daten bemerkenswert:

1. Die ^{13}C -Resonanz der Ylid-Funktion, $\delta^{13}\text{CH}_2$, findet sich, verglichen mit der entsprechenden Verschiebung für die CH_3 -Gruppen im gleichen Molekül oder für das Tetramethylphosphonium-Kation, um ca. 20 ppm nach höherem Feld verschoben. Damit kommt diese Linie in einen Bereich, in dem z. B. auch Methyl-Grignard-Verbindungen oder Methyllithium Signale geben (+207.3 ppm für $\text{CH}_3\text{MgJ}^{15a)}$ bzw. +206 ppm für $\text{CH}_3\text{Li}^{15b)}$, woraus — wie aus der CH_2 -Resonanz¹²⁾ — auf einen hohen Carbanion-Charakter dieser Struktureinheit zu schließen ist.

2. Die ^{13}C -Resonanz der „Onium-Gruppe“ $(\text{CH}_3)_3\text{P}^{\oplus}$ unterscheidet sich nicht wesentlich von der z. B. von $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$, so daß analoge Bindungsverhältnisse vorliegen sollten.

3. Während $J(\text{P}-\text{C})$ in $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und in $(\text{CH}_3)_4\text{P}^{\oplus}$ -Salzen kaum voneinander verschieden ist und erneut einen ähnlichen Valenzzustand der betroffenen C- und P-Atome andeutet, ist $J(\text{P}=\text{C})$ wesentlich größer, wie dies für eine Kopplung mit einem trigonal-ebenen¹⁰⁾ (sp^2)-C-Atom zu erwarten ist. Die Vorzeichen für alle diese Kopplungskonstanten sind positiv.

4. Die ^{31}P -Resonanz unterliegt in der Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{PNH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ einer systematischen Hochfeldverschiebung, die wohl in erster Linie aus der Elektro-negativität der Substituenten resultiert und keine prinzipiellen Änderungen bedeutet.

^{15a)} D. Leibfritz, B. O. Wagner und J. D. Roberts, Liebigs Ann. Chem. **763**, 173 (1972).

^{15b)} L. D. McKeever, R. Waak, M. A. Doran und E. B. Baker, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1057 (1969).

Diese Befunde unterstreichen insgesamt die aus anderen Experimenten hergeleitete Vorstellung, wonach $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ am besten durch eine Ylid-Grenzform $(\text{CH}_3)_3\text{P}^\ominus-\text{CH}_2^\ominus$ beschrieben wird, in der das carbanionische C-Atom in sp^2 -Konfiguration einem sp^3 -Onium-Zentrum gegenübersteht.

Eine koordinative Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Carbanion ändert den Valenzzustand dieses C-Atoms grundlegend. Unter Rehybridisierung zum sp^3 -Zustand wird dann seine trigonal-ebene Geometrie wieder in die tetraedrische zurückverwandelt¹⁶⁻¹⁸.

Die Substanzproben wurden dankenswerterweise zur Verfügung gestellt von den Herren Dipl.-Chem. *H. Stühler* und *W. Wolf*.

Herrn *C. P. Kneis* und Frau *H. Heinze* danken wir für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

Experimenteller Teil

Zur Messung wurden die Verbindungen mit Benzol- d_6 1:1 verdünnt. Für die Spektren standen Geräte der Typen Varian XL 100 und Bruker 90 zur Verfügung. Als Standard-Substanzen dienten 85proz. Phosphorsäure und reines CS_2 . Die Meßtemperatur betrug ca. 35–40°C. Die ^{13}C -Spektren wurden an Proben natürlicher Isotopenhäufigkeit aufgenommen und teilweise akkumuliert.

¹⁶) *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, Chem. Ber. **101**, 3556 (1968).

¹⁷) *C. Krüger*, Angew. Chem. **84**, 412 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 387 (1972); *F. Heydenreich*, *A. Mollbach*, *G. Wilke*, *H. Dreeskamp*, *E. G. Hoffmann*, *G. Schroth*, *K. Seevogel* und *W. Stempfle*, Isr. J. Chem. **10**, 293 (1972).

¹⁸) *H. Bock* und *H. tom Dieck*, Z. Naturforsch. **21b**, 739 (1966); *K. A. Ostoja Starzewski*, *H. tom Dieck*, *K. D. Franz* und *F. Hohmann*, J. Organomet. Chem. **42**, C 35 (1972).