

NACHWEIS BEHINDERTER ROTATION BEI STABILEN

TRIPHENYLPHOSPHINALKYLENEN.

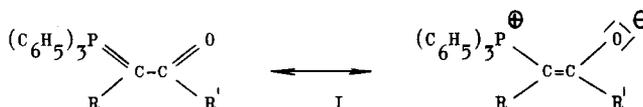
H.J.Bestmann, G.Joachim und I.Lengyel  
 Institut für Organ.Chemie der Universität Erlangen -  
 Nürnberg

J.F.M.Oth, R.Merényi,  
 European Research Associates, Brüssel,

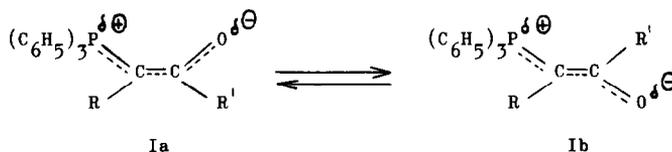
H.Weitkamp,  
 Shell-Grundlagenforschung, Birlinghoven.

(Received 13 May 1966)

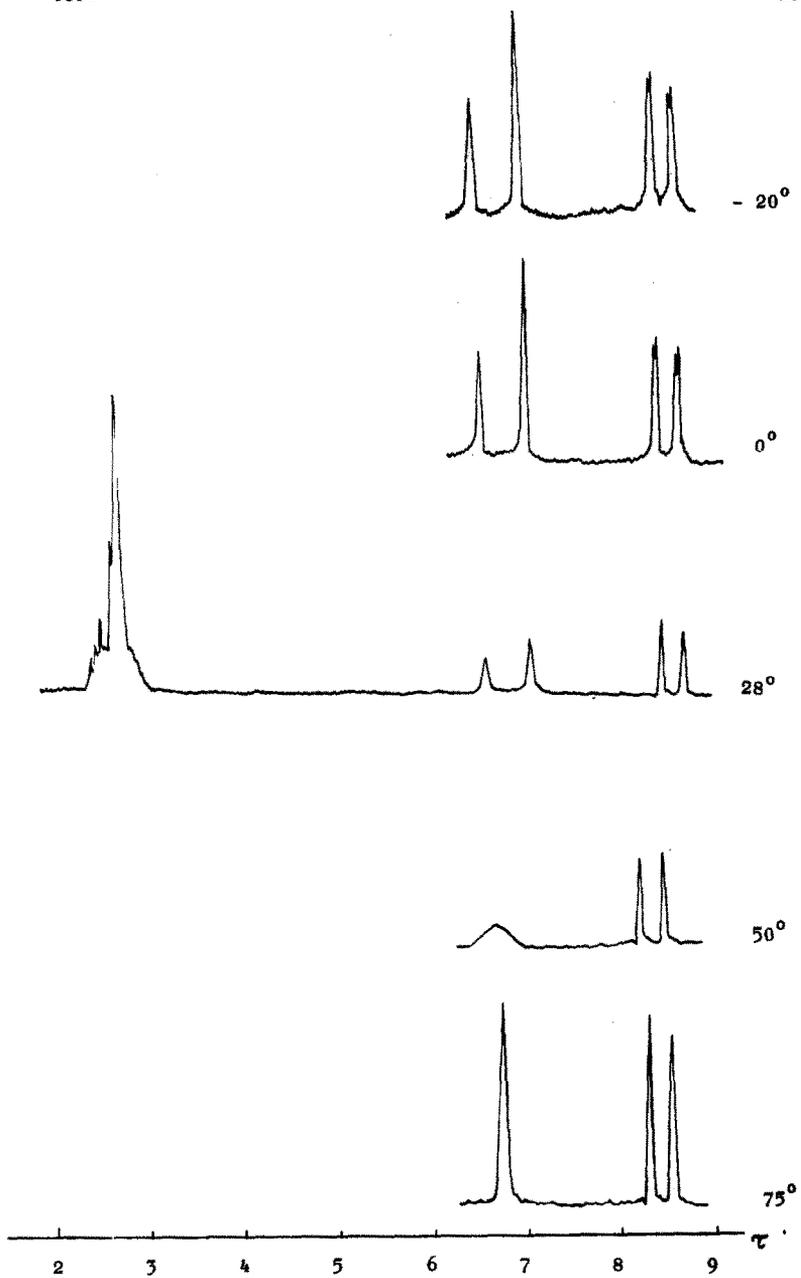
Für stabile Triphenylphosphinalkylene der Struktur I sind zwei mesomere Grenzstrukturen anzunehmen:



Damit verliert die C-C Bindung ihren ausschliesslichen Einfachbindungscharakter; man soll mit einer behinderten Rotation, um diese Bindung und demnach mit dem Vorliegen von Rotameren Ia und Ib rechnen.

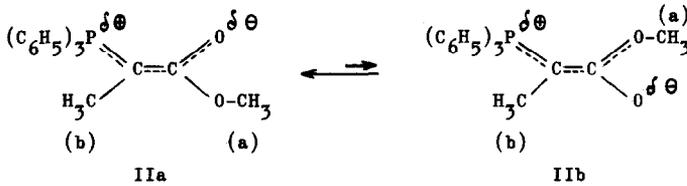


Der Nachweis der Rotameren vom Typ Ia und Ib gelingt durch die Kernresonanz. Als typisches Beispiel sei nebenstehend das temperaturabhängige NMR-Spektrum Triphenylphosphin-carbomethoxymethylens II wiedergegeben.

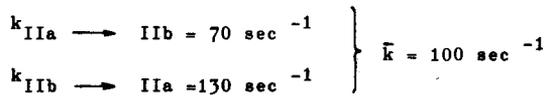


NMR-Spektren von Triphenyl-phosphin-carbomethoxyäthylen

$$\left[ \begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}-\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$$
 bei verschiedenen Temperaturen (Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3 + 1\% \text{TMS}$ )



Die Methylprotonen (a) der Carbomethoxygruppe zeigen bei  $-20^\circ$  2 Signale bei  $\tau=6,4$  und  $6,9$  ppm, die sich mit steigender Temperatur verbreitern und dann in eine Bande bei  $\tau=6,7$  ppm übergehen. Durch Koppelung mit dem Phosphor erscheinen im Spektrum die Methylprotonen (b) als Dublett zentriert bei  $\tau=8,4$  ppm ( $J_{\text{PH}}=13,9$  Hz). Für jedes Signal dieses Dubletts beobachtet man unterhalb  $0^\circ$  eine weitere geringe Aufspaltung die ebenfalls durch die diskutierte behinderte Rotation erklärt wird. Die Signale der Phenylprotonen liegen im Bereich  $\tau=2,1$  bis  $2,7$  ppm und sind temperaturunabhängig; sie sind deshalb in der Abbildung nur im bei  $28^\circ$  registriertem Spektrum angegeben. Das Signal der bei höheren Feldstärken liegenden Methylprotonen (a) ordnen wir der rotameren Struktur IIa und das bei tiefen Feldstärken der Struktur II b zu. Die Integration ergibt, daß im Gleichgewicht in  $\text{CDCl}_3$  etwa 65% IIa und 35% IIb vorliegen. Für den Übergang IIa  $\rightleftharpoons$  IIb berechnen sich folgende ungefähren Werte bei  $+70^\circ$  in  $\text{CDCl}_3$ :



Aktivierungsenergie E (für  $\bar{k}$ ) = 14 Kcal/mol

Erwartungsgemäß ist die Rotationsgeschwindigkeit abhängig vom Lösungsmittel. Das ergibt sich aus der Tatsache, daß die Koaleszenztemperatur in  $\text{CDCl}_3 + 1\%$  TMS bei  $+55^\circ\text{C}$ , und in  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1\%$  TMS bei  $-5^\circ$  beobachtet wird.

Ähnliche Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren fanden wir bei einer grossen Anzahl von stabilen Yliden der allgemeinen Struktur I.

---

1.) Vergl. A.J.Speziale und K.W.Ratts, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2790 (1965).