

IONEN, I. ANISOCHRONIE DIASTEREOTOPER PROTONEN DURCH IONENPAARBILDUNG

Günter Paulus Schiemenz und Hubert Rast

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Deutschland

(Received in Germany 11 April 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

Die kernmagnetische Nichtäquivalenz diastereotoper Protonen findet neuerdings verbreitet Interesse (1); unter anderem wurde sie bei chiralen Phosphorverbindungen beobachtet (2-5). Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Assoziation von Phosphoniumsalzen in wenig polaren Lösungsmitteln (6) stießen wir auf Fälle, in denen die Signale geminaler Protonen erst durch Ionenpaarbildung der chiralen Phosphoniumkationen mit den achiralen Gegenionen aufgespalten werden; für die Anisochronie ist hier demnach die Assoziation eine zwar nicht hinreichende, aber notwendige Bedingung.

Im Methyl-phenyl-benzyl- $[\alpha$ -naphthyl]-phosphonium-Kation (1) sind die Benzylprotonen diastereotop. Dennoch zeigte das NMR-Spektrum (60 MHz, normale Arbeitstemperatur) des Chlorids (1a) und des Trijodids (1d) im polaren Solvens $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ für sie nur ein Dublett (7) (1a: $\delta = 4,94$ ppm, $J(\text{HP}) = 15,8$ Hz, 1d: $\delta = 4,84$ ppm, $J(\text{HP}) = 15,4$ Hz). In Chloroform, in dem Phosphoniumsalze durchweg assoziieren (6), gilt dies nur noch für das Trijodid ($\delta = 4,60$ ppm, $J(\text{HP}) = 13,5$ Hz). Im Spektrum des Chlorids (Molgewicht in 0,032-molarer Lösung gef. 462 = 123% vom Formelgewicht 377) traten hingegen - erwartungsgemäß (6) bei tieferem Feld - sechs Signale auf (vgl. Abb. 1). Die zusätzliche Aufspaltung kann dann einer magnetischen Nichtäquivalenz zugeschrieben werden, wenn die geminale Kopplungskonstante $J(\text{H}_A\text{H}_B)$ innerhalb der Meßgenauigkeit mit $J(\text{HP})$ übereinstimmt (vgl. das Aufspaltungsschema in Abb. 1 und Tab. 1). Daß die Kopplungskonstanten geminaler Protonen etwa diese Größe haben, ist bekannt (8). Eine gewisse Signalverbreiterung erklären wir damit, daß die Kopplungskonstanten $J(\text{H}_A\text{P})$ und $J(\text{H}_B\text{P})$ ähnlich, aber nicht identisch sind.

Benzylphosphoniumbromide unterscheiden sich in der Signallage der Methylenprotonen in CDCl_3 nur wenig von den Chloriden (6); Nitrate nehmen eine Zwischenstellung zwischen den Chloriden und Trijodiden ein (9). Eine ähnliche Abstufung fanden wir für das Aufspaltungsschema der entsprechenden Salze des Kations 1: Das Spektrum des Bromids (1b) unterscheidet sich fast nicht von dem des Chlorids, während beim Nitrat (1c) die Anisochronie

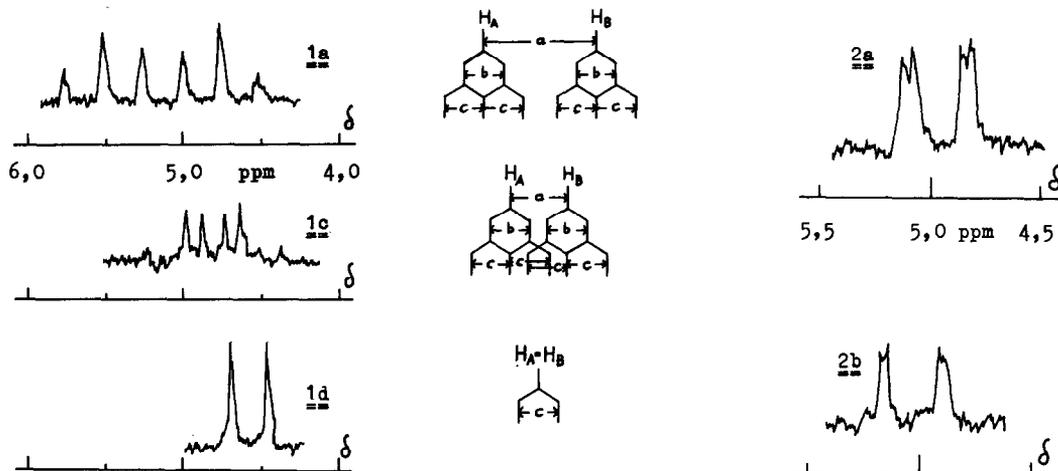


Abb. 1: NMR-Absorption der Methylen-Protonen ($P^+-CH_A H_B C_6 H_5$) des Chlorids 1a, Nitrats 1c und Trijodids 1d in $CDCl_3$ mit Aufspaltungsschema ($a = \Delta\nu$, $b = J(H_A H_B)$, $c = J(H_A, B^P)$)

Abb. 2: NMR-Absorption der Methylen-Protonen des Chlorids 2a und des Bromids 2b in $CDCl_3$

Tabelle 1: Kernresonanz-Daten der Methylen-Protonen ($P^+-CH_A H_B C_6 H_5$) von 1a-d in $CDCl_3$

| Salz | chemische Verschiebung δ (ppm) | | Differenz $a = \Delta\nu$ (Hz) | $J(H_A H_B)$ (Hz) | $J(H_A, B^P)$ (Hz) |
|-----------------------|--|-------|--------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| | H_A | H_B | | | |
| Chlorid <u>1a</u> | 4,75 | 5,46 | 42,5 | 14,5 | 14,5 |
| Bromid <u>1b</u> | 4,80 | 5,51 | 42,5 | 14,5 | 14,5 |
| Nitrat <u>1c</u> | 4,62 | 4,98 | 21,5 | 14,5 | 14,5 |
| Trijodid <u>1d</u> | 4,60 | 4,60 | 0 | - | 13,5 |
| Mischung <u>1a/1d</u> | 4,69 | 5,16 | 28 | 14,5 | 14,5 |
| Mischung <u>1b/1c</u> | 4,71 | 5,24 | 30,5 | 14,5 | 14,5 |

der Methylenprotonen kleiner geworden ist (s. Abb. 1 und Tab. 1)(10).

Mischlösungen des Chlorids mit dem Trijodid sowie des Bromids mit dem Nitrat gaben nicht die addierten Spektren der Komponenten, sondern jeweils nur einen Satz von Signalen, die sich nach der Größe der Anisochronie und der Lage zwischen denen der reinen Salze

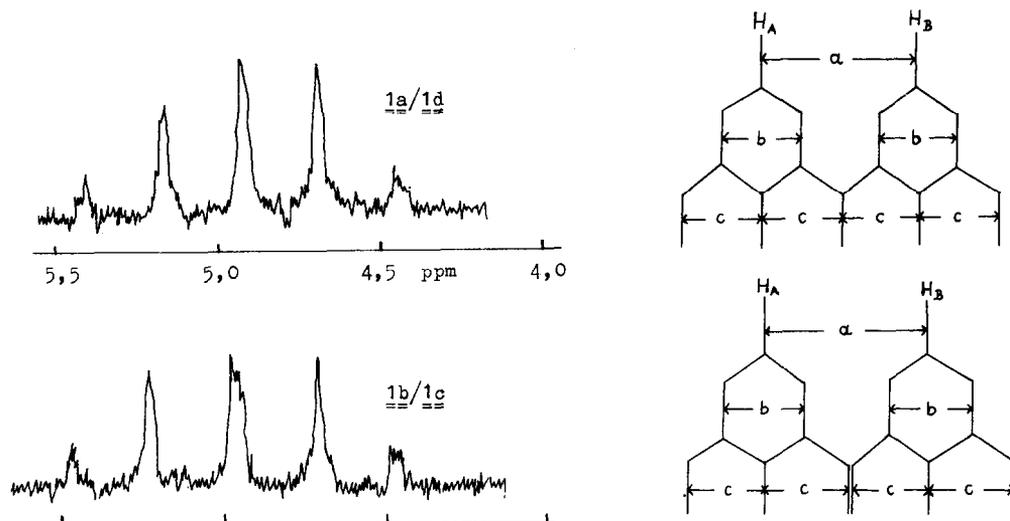


Abb. 3: NMR-Absorption der Methylen-Protonen ($\text{P}^+\text{-CH}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$) des Kations 1 in Mischlösungen von Chlorid und Trijodid ($\underline{1a}/\underline{1d}$) und von Bromid und Nitrat ($\underline{1b}/\underline{1c}$) in CDCl_3

einordnen (Abb. 3). Die Ionenpaare sind demnach so kurzlebig, daß die Rolle der Anionen nicht auf einer Rotationshinderung beruhen kann (11).

Eine gleichartige, aber geringere Abhängigkeit vom Solvens und der Natur des Anions beobachteten wir bei Methyl-phenyl-benzyl-[p-chlor-phenyl]-phosphonium-Salzen (2) (Abb. 2): Das Ausmaß der Aufspaltung nimmt in CDCl_3 vom Chlorid (2a) zum Bromid (2b) ab, während das Trijodid (2d) in CDCl_3 sowie das Chlorid (2a) in $(\text{CD}_2)_2\text{SO}$ nur noch ein einfaches Dublett zeigen. Keine Aufspaltung, sondern lediglich etwas verbreiterte Signale fanden wir bei den CDCl_3 -Spektren der Chloride $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{P}^+\text{R}^1\text{R}^2 \text{Cl}^-$, $\text{R}^1 = \alpha$ -Naphthyl, $\text{R}^2 = \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \alpha$ -Naphthyl, $\text{R}^2 = \text{p-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \text{p-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$.

Beiläufige Beobachtungen an zwei Salzen eines Arsonium-Kations (5) und gleichartige Spektren von 1a und 1d in CCl_3CN zeigen, daß der Anioneneffekt nicht auf Phosphoniumsalze und Chloroform beschränkt ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unseres Forschungsvorhabens "Strukturprobleme gelöster Phosphoniumsalze".

1. M. L. Martin und G. J. Martin, Bull. Soc. chim. France 1966, 2117; M. van Gorkom und G. E. Hall, Quart. Reviews 22, 14 (1968).
2. T. H. Siddall, III und C. A. Prohaska, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2502, 3467 (1962); T. H. Siddall, III, J. Phys. Chemistry 70, 2249 (1966).
3. D. G. Rowsell, J. Mol. Spectroscopy 23, 32 (1967).
4. W. McFarlane, Chem. Comm. 1968, 229.
5. F. Caesar, persönl. Mitteil.
6. G. P. Schiemenz, Vorträge am 2. 11. 1967 (GDCh-Ortsverband Kiel) und 5. 4. 1968 (Westdeutsche Chemiedozententagung Hamburg)(Kurzreferat in: Informationen zur Kernforschung und Kerntechnik, Konferenz-Vorträge, Dissertationen, Berichte, Zentralstelle für Atomkernenergie-Dokumentation, Frankfurt, Juni 1968, S. 74, Titel 06-8603, AED-Conf. 68-036-009); vgl. Angew. Chem. 80, 559 (1968), Internat. Edit. 7, 544 (1968).
7. In CD_3OD waren die Signale beim Chlorid durch HD-Austausch verschwunden, das Trijodid unlöslich.
8. D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 130, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
9. G. P. Schiemenz, unveröffentlicht.
10. Das Jodid und das Tetrafluoroborat waren in $CDCl_3$ nicht hinreichend löslich.
11. Vgl. dazu z. B. M. P. Simonnin, J. J. Basselier und C. Charrier, Bull. Soc. chim. France 1967, 3544, sowie J. G. Riess, Bull. Soc. chim. France 1967, 3161.