

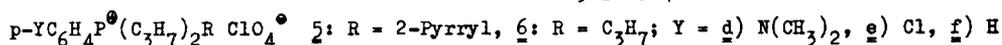
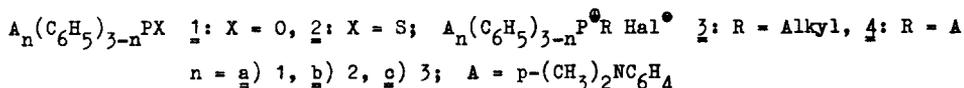
UV-Spektren von Arylphosphonium-Salzen¹

Günter Paulus Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Germany

(Received in Germany 20 October 1971; received in UK for publication 1 November 1971)

BEI Triarylphosphinchalkogeniden 1,2 und Alkyl-triaryl-phosphoniumsalzen 3 hatten wir gefunden, daß die der Dimethylanilin-(DMA-)C-Bande analoge² Hauptbande innerhalb jeder Stoffklasse praktisch lagekonstant und ihre Intensität etwa der Zahl n der A-Reste proportional ist^{3a}. Das bedeutet, daß entweder der Phosphor eine Konjugationssperre darstellt³ oder diese Bande nicht "systemeigen" für die A-P-Gruppierung ist⁴. Erfreulicherweise ergibt sich hier nun die Klärung sofort aus der Tatsache, daß die DMA-C-Bande gegen p-P-Substituenten empfindlich, daher "systemeigen" und mithin als "Molekülsonde" zur Beurteilung der d_π-p_π-Konjugation (sowie möglicher weiterer Ursachen für -M-Effekte^{1,3c}) zwangsläufig geeignet ist⁵.



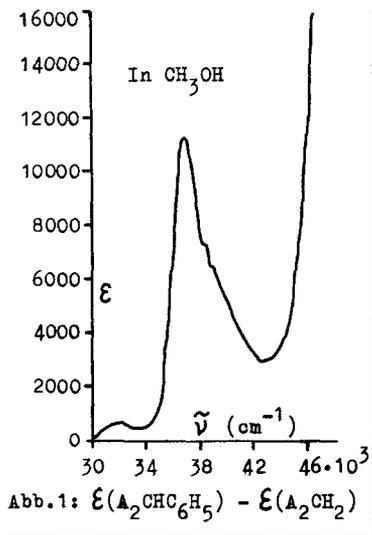
In 1-3 ist die Hauptbande gegenüber dem DMA in einer für mittelstarke -M-Substituenten typischen Weise bathochrom verschoben; das Ausmaß folgt den Gruppenelektronegativitäten der P-haltigen Substituenten: Die Salze absorbieren längerwellig als die Chalkogenide. Auch innerhalb einer Stoffklasse wird die gleiche Erscheinung sichtbar, sofern die Änderung der Elektronendichte am Phosphor ein gewisses Mindestmaß überschreitet: Während sich in 1-3a,b noch ein oder zwei Phenyl-Reste durch die weniger elektronegativen A-Gruppen sowie in 3c (R = C₂H₅) die Alkyl-Gruppe durch A ohne merkbaren Einfluß auf die Bandenlage ersetzen lassen^{3a}, leistet -P[⊕](C₆H₅)₃ mehr^{3c}, -P[⊕](CH₃)₃ weniger^{3a} als -P[⊕]A₃, und -P(O)(C₆H₅)₂ ist wirkungsvoller als -P(O)(CH₃)₂^{3a}.

Dem an Mono-, Tri- und Tetraaryl-phosphoniumsalzen (sowie den entsprechenden Chalkogeniden) gewonnenen, in sich konsistenten Bild fügen sich nun, die Lücke der Dialkyl-diaryl-phosphonium-Salze im Prinzip schließend, Meßdaten an 5,6d⁴ ausgezeichnet ein⁶: Der Pyrrol-Ring ist ähnlich wie A eine relativ elektronenreiche Gruppe^{7a} und sollte - den Spektren von 3c/4c analog - bei 5,6d als Ersatz für C₃H₇ den A-P-Chromophor nicht nennenswert beeinflussen. In der Tat ist, da der Pyrrol-Teil nicht so langwellig absorbiert, die DMA-Hauptbande

in beiden Salzen deckungsgleich⁴, längerwellig als im DMA (entsprechend einem -M-Effekt von $-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ und $-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_3\text{H}_7)_2(2\text{-pyrryl})$ und einer Doub-Vandenbelt-Konstante $\delta\lambda_0 \approx 41,7$), aber kürzerwellig als in den Tri- und Tetraarylphosphonium-Salzen und etwa lage- und intensitätsgleich wie bei $\text{AP}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{J}^{\ominus}$ ^{3a}: Die Hauptbande weist einen DMA-Chromophor aus, der zwar bis zum Phosphor reicht, diesen aber nicht bis in den Pyrrol-Teil hinein überschreitet.

Dieses Verhalten läßt vermuten, daß umgekehrt zur Gesamtabsorption von $\underline{5d-f}$ ein Pyrrol-Chromophor beiträgt, der zwar ebenfalls den Phosphor, nicht aber den Arylrest einschließen könnte. Zwar sind die Substituenteneinflüsse beim Pyrrol weniger systematisch untersucht als beim DMA⁸, jedoch sollen sich einfache -M-Substituenten in einer intensiven, nach EISNER und GORE^{9a} im Pyrrol fehlenden Bande (vgl. aber l.c.^{7a}) bemerkbar machen, deren Lage ungefähr das Ausmaß der -M-Qualitäten widerspiegelt^{9a}. Tatsächlich konnten GOETZ und MARSCHNER⁴ (G-M) durch das (nach unseren Erfahrungen bei Phosphor^V-Verbindungen häufig erstaunlich gut funktionierende) Verfahren der Spektrensubtraktion bei $\underline{5d-f}$ ein derartiges - möglicherweise (s.u.) reales - Maximum freilegen, dessen Zuordnung zur $^1\text{L}_b$ - (= α -, Sekundär-)Bande des Benzols⁴ allerdings mehrere Einwände widerlegen müßte⁹. Seine Lage ist - nicht unerwartet - von den Arylresten "jenseits des Phosphors" wenig abhängig⁴ und bleibt hinter der von Pyrrolen mit klassischen -M-Gruppen in 2-Stellung^{9a} stark und selbst hinter der des Tris-(2-pyrryl)-phosphinoxids⁷ merklich zurück, möglicherweise weil sich anders als bei $\underline{1c}/\text{AP}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{J}^{\ominus}$ die Wirkungen des Austauschs von Alkyl- gegen "Aryl"- (hier: Pyr-ryl-)Gruppen und von P^{\oplus} gegen $\text{P}(0)$ nicht kompensieren.

Ein weiteres, längerwelliges Maximum der (nicht abgebildeten) Differenzspektren von $\underline{5,6d-f}$ deuteten G-M als Ausdruck einer Konjugation über den Phosphor hinweg. Da auch einkernige (aryl-freie) 2-(-M)-Pyrrole zwei Banden ähnlicher Intensitäten zeigen^{7a,9a}, scheint uns dieser Schluß nicht zulässig und eine solche Konjugation mithin nicht experimentell nachgewiesen. Überdies halten wir mindestens bei $\underline{5d}$ das Vormaximum für phantomer. Mit $\lg \mathcal{E}_{\text{max}} = 3,18$ ⁴ scheint es zwar eindrucksvoll, jedoch ist \mathcal{E} selbst bei strukturell eng verwandten Aromaten häufig nur in grober Näherung konstant^{3c}. Z.B. ist selbst bei den wegen der sehr strengen Additivität hervorgehobenen¹⁰ Polyphenylmethanen \mathcal{E} pro Phenylrest im stärksten Schwingungsmaximum der α -Bande des Tetraphenyl-methans und -äthans um 25 bzw. 22% größer als beim Toluol¹⁰. Bei stärker absorbierenden Stoffen können daher bei Differenzbildungen leicht Restbeträge $\Delta\mathcal{E} \gg 1000$ verbleiben. Ein so gewonnenes Maximum kann deswegen bestenfalls dann als signifikant angesehen werden, wenn es sich aus der Umgebung überzeugend her-



eine überwiegend vom A-Chromophor herrührende Restabsorption, dessen Maximum ($\tilde{\nu}_{\max} < \tilde{\nu}_{\max}$ der Komponenten) als Ausdruck einer "Konjugation über den Kohlenstoff hinweg" zu werten wir nicht wagen: Selbst prominente Maxima können insignifikant sein.

Nach allem sehen wir weder in den von uns noch in den von G-M untersuchten Salzen experimentelle Hinweise für eine Konjugation "über den Phosphor hinweg". Wenn dennoch die Differenzmaxima mit den Rechenergebnissen übereinstimmen, scheinen Zweifel an der Aussagekraft der letzteren^{3c} nicht unberechtigt. Zunächst überrascht, daß G-M (wie bereits GOETZ et al.¹¹) in allen Stoffklassen als mäßig starken +M-Substituenten p-Cl (statt etwa p-CH₃O) wählten, obwohl nach GOETZ et al.¹² HMO-Approximationen für p-ClC₆H₄P-Verbindungen (speziell Salze) ungeeignet sein sollen. Zwar konnten wir diese Bedenken ausräumen¹³, jedoch erscheint uns die Signifikanz von Rechnungen an derart komplizierten Systemen fragwürdig^{3c}, zumal schon beim Pyrrol selbst Schwierigkeiten auftraten⁸.

Unsere Ausführungen scheinen uns die von G-M gesetzten Akzente nennenswert zu verschieben.

===

1. Vgl. G.P.Schiemenz, Tetrahedron Letters 1970,4309. Zu den hierzu aufgeworfenen Gesichtspunkten¹⁴ sei bemerkt: Die Unmöglichkeit, "einen Unterschied zwischen einer 'modifizierten Dimethylanilin-Hauptbande' und einer 'modifizierten Aryl-Hauptbande zu sehen", beruht auf einer vom beabsichtigten Sinn abweichenden Lesart unseres Textes (S.4312); gemeint ist, daß die Hauptbande der einkernigen bzw. dreikernigen A-Phosphine keine modifizierte (Mono-)Arylphosphin- bzw. Triarylphosphin-Hauptbande ist. Auch die im folgenden Satz beanstandeten Widersprüche existieren nicht. (n-C₃H₇)₂(A)P=N-N=C₁₃H₈ haben nicht wir (so l.c.¹⁴,Anm.8), sondern GOETZ et al.¹¹ als substituiertes Dimethylanilin betrachtet; vgl. bereits H. GOETZ und H. JUDES, Liebigs Ann.Chem.698,1(1966). Wir halten aber

aushebt. Dies ist aber bei $\underline{5d}$ offenbar nicht der Fall: Während sich das kurzwellige Maximum auch der gegenüber dem Originalspektrum verkleinerten Abbildung⁴ entnehmen läßt, konnten wir das langwellige so nicht mehr verifizieren. Differenzspektren verlieren vor allem im Falle kleiner Differenzen großer Absolutbeträge an Aussagekraft; die sehr ähnlichen Spektren von $\underline{5,6e}^4$ ($\Delta\epsilon_{\max} \approx 15\%$) erlauben es deswegen auch bei der p-Chlor-Verbindung kaum, das langwellige Maximum als real zu betrachten. Zur Vorsicht mahnt das theoretisch übersichtlichere Analogiebeispiel A₂CHC₆H₅/A₂CH₂. Das Differenzspektrum sollte entweder die Absorption von C₆H₅-CH oder die Grenzen der Methode aufdecken; Abb.1 zeigt

diese Auffassung für zutreffend und wandten uns lediglich gegen die inzwischen aufgegebene^{4,14} Zuordnung der DMA-C-Bande zur Benzol-¹L_b-Bande. Mit der Übernahme der (von uns zunächst nicht benutzten^{3a}) PLATT-Symbole strebten wir keinen Wahrheitsanspruch, sondern eine erleichterte Konkordanz mit einer Reihe von Veröffentlichungen von GOETZ et al. an, die sie in dem jetzt¹⁴ abgelehnten Sinne verwendeten. Den Inhalt von Anm.7¹⁴ hielten wir durch G.P.Schiemenz und J.Thobe, Chem.Ber.99,2663(1966),Anm.6, für erledigt; zum Sachverhalt vgl. H.GOETZ (zit. bei G.P.Schiemenz, Chem.Ber.99,504(1966),Anm.8 an erster Stelle), S.6, mit G.P.Schiemenz, Org.Syntheses 49,66(1969). Ebenda beschrieb GOETZ 1,2a als lichtempfindlich (S.9) und das entsprechende Phosphin als sehr lichtempfindlich (S.6,9), was nach unseren Erfahrungen ebenso wie bei (C₆H₅)₃P nicht der Fall ist. Die Chromatographie im Dunklen (GOETZ, a.O. S.124) brachten wir mit der Aussage in einen Kausalzusammenhang, jedoch lies bei G.P.Schiemenz, Chem.Ber.98,65(1965), S.67, statt "gezwungen" besser "veranlaßt". Entstellungen oder Ummünzungen haben wir nicht beabsichtigt und, wie wir glauben, auch nicht publiziert.

2. M. Ballester und J. Riera, Spectrochim.Acta 23A,1533 (1967), sowie G.P.Schiemenz, ibid. 24A,1735 (1968), beschäftigten sich nicht (vgl. l.c.⁴, Anm.S.3584) mit der Frage, ob die Hauptbande von A-Phosphorverbindungen der des DMA entspricht, sondern wie die Banden des DMA selbst mit dem Benzolspektrum korreliert werden können.
3. a) G.P.Schiemenz, Tetrahedron Letters 1964, 2729; b) derselbe, Angew.Chem.77,593(1965); c) G.P.Schiemenz und K.Röhlk, Chem.Ber.104,1722(1971).
4. H. Goetz und F. Marschner, Tetrahedron 27, 3581 (1971).
5. So auch nach H. Goetz, F. Nerdel und K.-H. Wiechel, Liebigs Ann.Chem.665,1(1963).
6. Für den in l.c.⁴, S.3590, gesehenen Widerspruch fehlen insofern die Voraussetzungen, als die relevanten Daten dem Pyrrol-Teil von Dialkyl-aryl-pyrryl- (also im Prinzip Dialkyl-diaryl-)phosphoniumsalzen entstammen und wir uns bislang weder zu R₂Ar₂P[⊕]-Salzen noch zu Pyrrolen geäußert haben.
7. a) C.E.Griffin, R.P.Peller, K.R.Martin und J.A.Peters, J.Org.Chem.30,97(1965); b) C.E. Griffin und R.A.Polsky, ibid.26,4772(1961).
8. R.A.Jones, Adv.Heterocyclic Chem. 11, 383 (1970), S.460.
9. a) U. Eisner und P.H.Gore, J.Chem.Soc.1958,922; b) J.M.Patterson, J. Brasch und P. Drenchko, J.Org.Chem.26,4712(1961); c) vgl. auch G. Horváth und Á.I.Kiss, Spectrochim. Acta 23A,921(1967) sowie S.F.Mason bei A.R.Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Bd. 2, S. 1, Academic Press, New York/London 1963.
10. G.Kortüm und G.Dreesen, Chem.Ber.84,182 (1951).
11. H.Goetz, B.Klabuhn und H.Juds, Liebigs Ann.Chem.735,88(1970).
12. H.Goetz und A.Sidhu, Liebigs Ann.Chem.682,71(1965); H.Goetz und S.Domin, ibid.704,1 (1967).
13. G.P.Schiemenz, Tetrahedron 27,3231(1971).
14. H.Goetz, Tetrahedron Letters 1971,1499.