

Konformationsuntersuchungen durch Elektronenspinresonanz Two-Jump-prozesse in Benzyl-phosphonium Salzen

Klaus Scheffler, Klaus Hieke, Paul Schuler und Hartmut B. Stegmann

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

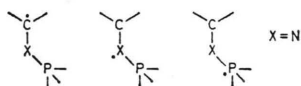
(Z. Naturforsch. **31 a**, 1620—1628 [1976]; eingegangen am 1. November 1976)

*Conformation Studies by Electron Spin Resonance
Two-Jump Process in Benzyl-phosphonium Salts*

The ESR spectra of 4-oxy-benzyl-phosphonium-bromide radicals show a temperature dependence of the methylene protons and the phosphorus nucleus coupling constants which is explained by a hindered rotation of the phenoxyl ring of the radicals. Furthermore compounds with different phosphor substituents exhibit the phenomenon of a two jump process. This effect is described by an isomerisation of two symmetric radical conformations. Activation energies for this process are found to be around 7 kcal/Mol. The conformation of the radicals can be discussed as staggered ethane analogues. A lower limit value for the hyperconjugation B^P -parameter is proposed.

Einleitung

Die ESR-Spektren von N-(2- bzw. 4-Oxyl-phenyl)-iminophosphoranen zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit der Phosphorkopplung a_P . Für die qualitative Deutung dieses Effekts wurden mesomere Grenzstrukturen herangezogen, die für den



Kopplungsparameter des Phosphors die Beziehung

$$a_P = B_{C-XP}^P \langle \cos^2 \delta_P \rangle \varrho_C + Q_{XP}^P \varrho_X + Q_P^P \varrho_P \quad (1)$$

lieferten. Hierbei bezeichnet ϱ die Spindichten, Q und B die π - σ - und Hyperkonjugationsparameter, δ den Hyperkonjugations- oder Torsionswinkel. Die Annahme einer durch das mesomere Potential gehinderten Rotation der Iminophosphorgruppe um die C-N-Bindung führte zu einem temperaturabhängigen Hyperkonjugationswinkel δ und somit zur experimentell beobachteten Temperaturabhängigkeit der Phosphorkopplung¹.

Die quantitative Auswertung der Gl. (1) scheiterte unter anderem an der Unkenntnis der dort auftretenden B - und Q -Werte. Das Ziel dieser Arbeit war es, Verbindungen zu synthetisieren und ESR-spektroskopisch zu vermessen, bei denen die Phosphorkopplung nur durch eine Hyperkonjugations-

wechselwirkung (B) zustandekommt. Das Ausschalten der π - σ -Anteile (Q) bzw. der Spindichten ϱ_X und ϱ_P kann bei Verbindungen angenommen werden, bei denen die Mesomerie in den phosphorhaltigen Substituenten durch ein nicht konjugierendes Brückenatom X unterbunden ist.

Für diese Untersuchungen schienen uns die Oxidationsprodukte der 4-Hydroxy-benzyl-phosphonium-bromide mit $X = CH_2$ geeignet, da sich hier die Phosphorkopplung einfach als

$$a_P = B_{C-CP}^P \varrho_C \langle \cos^2 \delta_P \rangle \quad (2)$$

darstellt. Durch den Fortfall des durch die mögliche C-N-Konjugation entstehenden Mesomeriepotentials wäre darüber hinaus eine praktisch freie Rotation des in Frage stehenden Substituenten zu erwarten, so daß der mittlere Hyperkonjugationswinkel mit $\langle \cos^2 \delta \rangle = 1/2$ ebenfalls bekannt wäre.

Experimenteller Teil

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Zur Synthese der den untersuchten Radikalen zugrundeliegenden Phenole wurde von dem käuflich erworbenen² 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzaldehyd I ausgegangen. Durch Modifikation der bereits beschriebenen Reduktion³ wird der Benzylalkohol II in sehr guten Ausbeuten erhalten. Dieser läßt sich mit Bromwasserstoff leicht in das Benzylbromid⁴ III überführen. III reagiert mit tert.-Phosphinen zu den gewünschten Phosphoniumsalzen IV.

Die Phosphine wurden käuflich erworben oder nach Literaturvorschriften in unserem Laboratorium hergestellt⁵⁻⁷.

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Scheffler, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1.

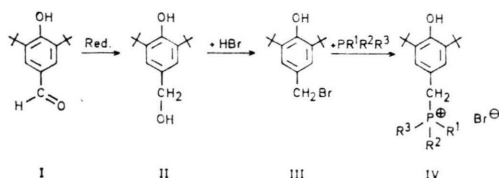


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-butylalkohol II

9 g (38,5 mmol) Aldehyd I werden in 90 ml Methanol suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit einer Lösung von 1,5 g (40 mmol) Natriumborhydrid in 15 ml 0,1 N Natronlauge versetzt. Danach bleibt der Ansatz 12 Std. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird er in Wasser gegossen, wobei II ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch Umkristallisation aus Petroläther (Kp. 90–100 °C) gereinigt. Schmp. 136–138 °C, Ausbeute 8,6 g (95% d. Th.).

3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzylphosphoniumbromide IV

Eine Lösung von 5 mmol des entsprechenden Phosphins in 50 ml Benzol wird mit 1,54 g (5 mmol) III versetzt. Anschließend wird die Mischung 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem der Ansatz abgekühlt ist, wird das Reaktionsprodukt abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die so dargestellten Phosphoniumsalze sind analysenrein (s. Tabelle 1).

Die quantitative Phosphorbestimmung wurde nur bei den Verbindungen 2 und 7 durchgeführt. Da die

anderen Phosphoniumsalze in allen untersuchten Eigenschaften vergleichbare Ergebnisse zeigten, erschien diese zusätzliche Charakterisierung nicht notwendig. Die ¹HMR-Spektren aller Verbindungen zeigen praktisch einheitlich ein Singulett der tert.-Butyl-Protonen bei ~1,3 ppm, ein Dublett der Benzylprotonen bei ~4,4 ppm mit einer Phosphorkopplung von J_{P-H} = 14 Hz.

Die m-Protonen des Phenolringes absorbieren bei ~6,8 ppm und zeigen eine Phosphorkopplung von 2–3 Hz. Die Protonen der phosphorständigen Phenylgruppen zeigen ein nicht aufgelöstes Multiplett zwischen 7,7 und 7,95 ppm. Die ¹HMR-Daten der anderen phosphorständigen Reste sind zusammen mit den ³¹PMR-Ergebnissen in Tab. 1 angegeben.

Herstellung und ESR-Messung der Radikale

In einem 5 ml-Meßkolben wird eine Lösung aus 200 mg Phosphoniumsalz und 50 mg Tetraäthylammoniumperchlorat (Leitsalz) in Methanol hergestellt. Nach Überführung in das Elektrolysegefäß wird ca. 10 Min. mit Reinststickstoff gespült und die Lösung innerhalb der cavity bei 3,5 bis 4,5 Volt der Elektrolyse unterworfen. Die Lebensdauer der vermessenen Radikale ist so kurz, daß während des Meßvorgangs die Elektrolyse aufrecht erhalten werden mußte. Die Signalintensität konnte durch Zusatz weniger Tropfen Pyridin zur Stammlösung erheblich gesteigert werden. Andere Lösungsmittelleffekte konnten dabei nicht beobachtet werden. Die ESR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät E 12 aufgenommen,

Tab. 1. Analytische Daten der hergestellten Phosphoniumsalze (δ_H chemische Verschiebung in ppm gegen TMS, δ_P chemische Verschiebung in ppm gegen Phosphorsäurestandard, J Kopplungen in Hz).

Verbindung Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmp. °C Ausb. %	ber. gef.				δ_{CH_2} J _{PCH₂}	δ_{CH_3} J _{PCH₃}	δ_P J _{CH₂CH₃}
					C	H	Br	P			
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	276 u. Z. 91	70,58 70,48	6,82 7,07	14,23 14,80		—	—	— —21,7
2	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	231 u. Z. 95	67,33 66,98	7,26 7,29	16,00 16,23	6,23 6,20		2,4 14	— —21,2
3	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	226–227 95	67,83 67,76	7,45 7,57	15,56 15,87		2,81 7	1,22 20	7 —27,2
4	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	222–225 ~70	63,16 63,45	7,83 7,66	18,26 18,87		—	2,2 14	— —23,4
5	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	234–235 90	64,51 64,47	8,23 8,27	17,16 17,03		2,54 13	1,22 20	8 —32,2
6	C ₆ H ₅	—CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ —		243 90	65,40 65,80	8,02 8,14	16,73 17,13		1,8–3,0		—18,4
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	153–154 ~70	60,43 60,40	9,17 9,32	19,14 20,00		2,28 14	1,26 18	8 —36,3
8	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	196–197 85	65,05 64,65	10,34 10,04	15,94 15,93	6,17 6,10	2,2–2,7	2,2–2,7	—30,9

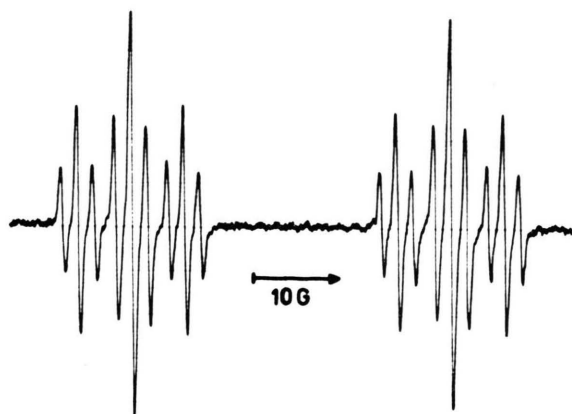


Abb. 1. ESR-Spektrum von 5 in Methanol bei Raumtemperatur.

wobei die Kopplungsparameter mit dem kalibrierten Feldvorschub vermessen wurden. Die auf Effekte zweiter Ordnung korrigierten g -Faktoren wurden mit der Doppel-cavity an den g -Faktor des 2,6-Di-tert.-butyl-4-tert.-butoxyphenoxy, $g = 2,00463$, angeschlossen.

Ergebnisse

Die bei Raumtemperatur vermessenen ESR-Signale aller hier diskutierten Verbindungen 1 bis 8 sind recht ähnlich und entsprechen dem in Abb. 1 wiedergegebenen Spektrum der Verbindung 5.

Die große Dublettkopplung ist einem einfach im Molekül enthaltenen $I = 1/2$ Teilchen, also dem

Phosphorkern mit $a_P \approx 40$ G, zuzuordnen. Während die kleine Triplettaufspaltung von etwa 1,8 G nach unseren Erfahrungen an Aroxylsystemen den beiden metaständigen Protonen (a_{H_m}) entsprechen, ist die größere Triplettkopplung auf die Wechselwirkung des freien Elektrons mit den beiden Methylenprotonen (a_{CH^1} und a_{CH^2}) zurückzuführen. Die experimentelle Linienbreite von $\approx 0,5$ G kann auf die nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur der Protonen der ortho-ständigen tert.-Butylgruppen deuten.

Die oben getroffene Zuordnung der Kopplungsparameter konnte durch Vermessung der am Methylenkohlenstoff mono-deutierten Verbindung bestätigt werden. Die Synthese des entsprechenden Alkohols wurde, wie beschrieben, unter Verwendung von Natriumbordeuterid und deuterierter Natronlauge durchgeführt.

Tabelle 2 gibt die ESR-Parameter der untersuchten Verbindungen wieder.

Die Vermessung der ESR-Signale bei verschiedenen Temperaturen zeigt für die Spektren einiger Verbindungen eine wesentliche Änderung der Linienstruktur. Da diese Effekte in beiden Phosphorkomponenten mit dem gleichen Habitus auftreten, ist dieses Verhalten in Abb. 2 lediglich an den auch bei tieferen Temperaturen schärferen low field Linien der Spektren wiedergegeben.

Während die Gesamtaufspaltung und die Kopplung der meta-ständigen Protonen sich nur geringfügig ändern, geht das Triplett der Methylenprotonen bei tieferen Temperaturen in ein Quartett

Verbindung Nr.	g -Faktor	T_c [°C]		a_P	a_{CH^1}	a_{CH^2}	a_{H_m}
1	2,00467	—	T_z	39,10	6,19	6,19	1,85
			—80 °C	40,15	6,04	6,04	1,76
2	2,00466	—30	T_z	40,25	6,05	6,05	1,83
			—80 °C	41,10	5,02	6,80	1,76
3	2,00459	—28	T_z	38,70	6,04	6,04	1,83
			—80 °C	39,87	4,75	7,10	1,78
4	2,00455	~ -65	T_z	40,4	6,06	6,06	1,84
			—80 °C	40,75	$\sim 5,0$	$\sim 7,0$	1,79
5	2,00463	~ -70	T_z	36,83	6,13	6,13	1,81
			—80 °C	37,78	5,00	7,00	1,80
6	2,00459	~ -70	T_z	39,03	5,98	5,98	1,80
			—80 °C	39,45	5,12	6,50	1,75
7	2,00460	—	T_z	35,11	6,35	6,35	1,83
			—80 °C	35,62	6,19	6,19	1,74
8	2,00463	—	T_z	35,18	6,24	6,24	1,82
			—80 °C	35,50	6,15	6,15	1,80
9	2,00441	—	T_z			11,01	1,74
			—80 °C	a_{CH_3}	=	11,00	1,70

Tab. 2. ESR-Parameter (Kopplungen in Gauß) der untersuchten Benzyl-phosphonium-Radikale.



Abb. 2. Low field Teil des ESR-Spektrums von **2** bei verschiedenen Temperaturen in Methanol.

über. Offensichtlich ist bei diesen Temperaturen die Äquivalenz der Methylen-Protonen aufgehoben, und aufgrund des ESR-Spektrums kann zwischen den Kopplungen a_{CH^1} und a_{CH^2} unterschieden werden *.

Dieser Effekt ist bei den Verbindungen **2** bis **6** in den Spektren klar zu erkennen, während er bei den am Phosphor symmetrisch substituierten Molekülen **1**, **7** und **8** ($R^1 = R^2 = R^3 = \text{Phenyl}$, Äthyl bzw. n-Butyl, bis zur bei Methanol experimentell sinnvollen unteren Temperaturgrenze von $\sim -90^\circ\text{C}$ nicht auftritt. Außer den Werten der Methylenkopplungen, den Phosphor- und meta-Protonenparametern bei $T = -80^\circ\text{C}$ sind der Tab. 2 auch die Koaleszenztemperaturen T_c zu entnehmen.

Neben der Änderung des Habitus des Spektrums ist bei allen hier untersuchten Verbindungen auch eine Temperaturabhängigkeit der einzelnen Kopplungen zu beobachten. Die Auswertung der Spektren ergibt, daß die Phosphorkopplungen mit steigender Temperatur kleiner werden, während die Kopplungsparameter der Methylenprotonen, bzw. unterhalb der Koaleszenztemperatur ihr Mittelwert, anwachsen. Die entsprechenden Temperaturkoeffizienten sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. Temperaturkoeffizienten und kinetische Daten der vermessenen Verbindungen.

Verbin- dung Nr.	$\frac{da_{CH^1}}{dT}$ [mG/°C]	$\frac{dap}{dT}$ [mG/°C]	$\frac{dap}{da_{CH^1}}$	E_A [Kcal/Mol]	$\tau T_2 \cdot 10^9$ [sec]
1	2,1	-10,4	-5,00		
2	2,9	-11,6	-4,17	$8,0 \pm 10\%$	5,9
3	1,4	-11,2	-7,69	$6,4 \pm 10\%$	7,7
4	1,1	-3,9	-3,57	$6,9 \pm 15\%$	0,9
5	1,65	-10,3	-6,25	$6,5 \pm 20\%$	1,2
6	1,55	-10,3	-6,67	$8,9 \pm 20\%$	0,1
7	1,3	-4,9	-3,77		
8	1,15	-4,6	-4,00		
9	<0,2	—	—		

Diskussion

Die beiden im vorangegangenen Abschnitt skizzierten Effekte, einmal die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Kopplungsparameter, zum anderen die Änderung der gesamten Linienstruktur des ESR-

* Ähnliche Effekte dürften auch bei dem ESR-spektroskopisch bisher nicht erschöpfend untersuchten 4-Oxyl-3,5-di-tert.-butyl-phenyl-methanphosphorsäure-diisopropyl-ester vorliegen ⁸.

Spektrums, werden im folgenden näher diskutiert. Zuerst soll dabei auf die Kopplungen und ihre Temperaturabhängigkeit, also auf die Spektren oberhalb der Koaleszenztemperatur, eingegangen werden.

A) Gehinderte Rotation des Phenoxykerns

Da die phosphorhaltigen Substituenten der vermessenen Verbindungen nicht an der Radikalmesomerie des Phenoxykerns teilnehmen, können diese Moleküle in bezug auf ihre Spindichtenverteilung mit den entsprechenden 4-alkyl-substituierten Aroxylen verglichen werden. Insbesondere erscheint das in diesem Zusammenhang ebenfalls in Methanol untersuchte 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy **9** (s. Tab. 2) geeignet. Für die Kopplungen der zu vergleichenden Radikale gelten die Beziehungen**:

$$\text{meta-Protonen} \quad a_{\text{Hm}} = Q_{\text{CH}^2\text{C}_m}^{\text{H}}, \quad (3)$$

$$\text{Methyl- Protonen} \quad a_{\text{CH}^1} = B_{\text{C-CH}^2\text{C}_p}^{\text{H}} \langle \cos^2 \delta_{\text{H}^1} \rangle, \quad (4)$$

$$\text{Phosphorkern} \quad a_{\text{P}} = B_{\text{C-CP}^2\text{C}_p}^{\text{P}} \langle \cos^2 \delta_{\text{P}} \rangle. \quad (5)$$

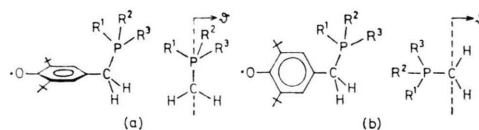
Die experimentell gesicherte einheitliche und temperaturunabhängige Kopplung der drei Methylprotonen von **9** ($a_{\text{CH}^1} = 11,25$ Gauß) beweist die freie Rotation der para-ständigen Methylgruppe. Allen Methylprotonen ist somit für die entsprechenden $\langle \cos^2 \delta_{\text{H}^1} \rangle$ -Faktoren der Wert von 0,5 zuzuordnen.

Da neben der Struktur der Verbindungen **1** bis **8** und **9** auch die vergleichbaren Werte der meta-Protonen-HFS auf eine praktisch gleiche Spindichtenverteilung im Phenoxyring deuten, erscheint die relativ kleine Methylenprotonenaufspaltung der phosphor-substituierten Radikale ($a_{\text{CH}^1} \approx 6,1$ Gauß) zunächst überraschend. Diese Tatsache läßt sich jedoch zwanglos verstehen, wenn bei diesen Aroxylen **1–8** eine gehinderte Rotation des para-Substituenten bzw. des Phenoxykerns angenommen wird.

Als mögliche thermodynamisch stabile Formen der in Frage stehenden Moleküle sind zwei Konfigurationen (s. Skizze) des para-Substituenten in bezug auf den Phenoxyteil denkbar. Einmal kann die quasi-senkrechte Anordnung der C-P-Bindung zur Phenoxyebene (a) die energetisch günstigste Geometrie darstellen, zum anderen wäre eine coplanare Lage der C-P-Bindung mit der Knotenebene der π -Elektronen (b) zu diskutieren.

** Die für die Hyperkonjugationswechselwirkung eventuell zusätzlich auftretenden „ B_0^{H} -Glieder“ werden hier wegen ihrer geringen Beträge unterdrückt.

Die gestrichelten Linien in den schematischen Darstellungen deuten, entsprechend $\delta = 0^\circ$, die Rotationsachse der Phenoxy- π -Elektronen an, sind also senkrecht zur Ebene des Phenoxykerns angeordnet.



Die freie Rotation des Phenoxyrings wird offensichtlich durch eine sterische Hinderung zwischen den Substituenten R^1 , R^2 und R^3 des als sp^3 -hybridisiert angenommenen Phosphors und dem Phenoxyring unterbunden.

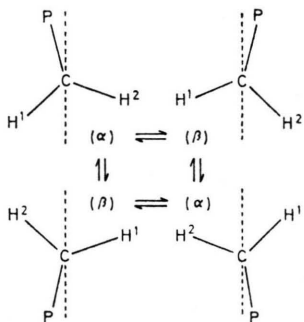
Eine Bevorzugung der einen oder anderen Gleichgewichtslage anhand räumlicher Molekülmodelle ist wegen der relativ komplizierten Geometrie der Verbindungen kaum möglich. Eine Entscheidung gelingt jedoch mit den ESR-spektroskopischen Daten: Wird die Spindichtenverteilung im Phenoxyring von **9** und den untersuchten Verbindungen als identisch angenommen, so würde für die Form (b) mit einem Hyperkonjugationswinkel $\delta_{\text{H}^1} \approx 30^\circ$ bzw. 150° des starren Modells eine Kopplung von $a_{\text{CH}^1} \approx 15,7$ Gauß zu erwarten sein. Die experimentell gefundene Kopplung von $a_{\text{CH}^1} \approx 6,1$ Gauß führt dagegen zu einem Hyperkonjugationswinkel von recht genau $\pm 120^\circ$ in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Tieftemperaturform (a) und der sp^3 -Hybridisierung des Methylenkohlenstoffs. Die sich daraus ergebende optimale Geometrie des Phosphorkerns für eine Hyperkonjugationswechselwirkung ($\delta \approx 0^\circ$) erklärt somit ebenfalls den relativ großen Kopplungsparameter*. Weiter bestätigt auch die Temperaturabhängigkeit von a_{P} und a_{CH^1} diese Folgerungen. Bei Erhöhung der Temperatur vergrößert sich die Amplitude der Torsionsschwingung, um schließlich in eine freie Rotation mit $\langle \cos^2 \delta_{\text{P}} \rangle = \langle \cos^2 \delta_{\text{CH}^1} \rangle = 0,5$ überzuleiten. Ausgehend von den Werten $\langle \cos^2 \delta_{\text{P}} \rangle \approx 1$ und $\langle \cos^2 \delta_{\text{CH}^1} \rangle \approx 0,25$ der Gleichgewichtslage (a) erwartet man also, in völliger Übereinstimmung mit dem Experiment, für die Phosphorkopplung eine negative, für die Kopplung der Methylenprotonen eine positive Temperaturabhängigkeit, $da_{\text{P}}/dT < 0$ bzw. $da_{\text{CH}^1}/dT > 0$ **.

* vgl. A. R. Lyons u. M. C. R. Symons, Faraday Trans. Act. II **1972**, 622.

** Ähnliche Argumente wurden auch bei den Konformationsuntersuchungen β -substituierter Äthylradikale verwendet⁹.

B) Two jump Prozeß

Neben den bisher diskutierten Merkmalen der ESR-Parameter zeigt die Reihe der am Phosphor unsymmetrisch substituierten Verbindungen **2** bis **6** unterhalb einer Koaleszenztemperatur T_c , „Tief-temperatur“, im ESR-Spektrum eine Nicht-Äquivalenz der beiden Methylenprotonen $a_{CH^1} \neq a_{CH^2}$. Da außerdem eine Variation der Linienbreiten der mittleren Signale innerhalb einer Phosphorgruppe (Abb. 2) beobachtet werden kann, muß dieses Verhalten auf das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts zweier konformerer Radikale (α) und (β) gedeutet werden. Aufgrund ihrer identischen Phosphorkopplung aber unterschiedlichen Methylenprotonenkopplung können den beiden Konformeren die skizzierten einander symmetrischen Geometrien (α) und (β) zugeordnet werden.



Die Gleichgewichtslage dieser Tieftemperaturformen ist gegenüber der früher skizzierten Geometrie (a) geringfügig verdreht. Die bei Temperaturen oberhalb der Koaleszenztemperatur resultierende Geometrie (a) ist damit als Mittelwert der Tieftemperaturkonformationen (α) und (β) aufzufassen. Bei unseren Verbindungen mit symmetrischem Phenoxylteil sind jeweils die beiden skizzierten (α)- bzw. (β)-Konformeren auch in ESR-spektroskopischer Hinsicht identisch. Ausgehend von einer (α)-Form entsteht die eine (β)-Konformation entsprechend dem horizontalen Übergang durch eine geringfügige Drehung des para-Substituenten, wobei der Phosphor „über“ der Ebene des Phenoxylkerns bleibt, während beim vertikalen Übergang zur zweiten (β)-Konformation der Phosphorkern „unter“ die Ebene des Phenoxylrings gedreht wird. Eine Unterscheidung der beiden Mechanismen ist aufgrund der ESR-Daten nicht möglich, doch würden wir aus kinetischen Gründen der erstgenannten Umwandlung den Vorzug geben.

Der Übergang der einen Form in die energetisch gleichwertige andere Form erfolgt mit der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten $k = 1/\tau$, wobei τ die Lebensdauer der einzelnen Konformation angibt. Diese Dynamik führt zu den bekannten Effekten eines two jump Prozesses¹⁰.

Danach wird bei Lebensdauern τ , die lang sind gegen die reziproke, in Einheiten der Kreisfrequenz ω gemessenen Differenz $\delta\omega$ der beiden Methylenprotonenkopplungen $\delta\omega = |\omega_{H^1} - \omega_{H^2}|$, das Summenspektrum der beiden hier identischen Konformeren registriert. Für $\tau\delta\omega \ll 1$, also kurzen Lebensdauern bzw. hohen Temperaturen, beobachtet man das in bezug auf die Methylenprotonen gemittelte Spektrum. Da die Summe der Protonenkopplungen für beide Konformere die gleiche ist, spiegelt sich diese Veränderung des Spektrums in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund nur im zentralen Teil der Phosphordubletts wider. Für die hier zu beobachtende Linienbreite $\Delta\omega_2$ (halbe Halbwertsbreite) gelten in guter Näherung die Beziehungen

$$\Delta\omega_2 = \Delta\omega_1 + 1/\tau \quad \text{für } \tau\delta\omega \gg 1 (T < T_c), \quad (6)$$

$$\Delta\omega_2 = \Delta\omega_1 + \tau\delta\omega^2/8 \quad \text{für } \tau\delta\omega \ll 1 (T > T_c), \quad (7)$$

wobei $\Delta\omega_1$ die natürliche Linienbreite ohne Berücksichtigung des dynamischen Effekts bedeutet. Diese ist durch Vermessung der Breiten der unbeeinflussten äußeren ESR-Komponenten experimentell zugänglich. Auch diese Aussagen werden durch das Experiment voll bestätigt. Für die Grenzfälle hoher bzw. tiefer Temperaturen ergeben sich innerhalb einer Phosphorgruppe praktisch gleiche Linienbreiten $\Delta\omega_1 \approx \Delta\omega_2$.

C) Aktivierungsenergien

Durch Vermessung der Linienbreiten ist es nach Gln. (6) und (7) möglich, die Lebensdauern τ der Konformeren (α) bzw. (β) zu bestimmen. Da die Umwandlung (α) \rightleftharpoons (β) eine Reaktion erster Ordnung, entsprechend $k = 1/\tau = 1/\tau_0 \exp \{-E_A/RT\}$, sein sollte, kann durch Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von τ auf die Aktivierungsenergie E_A für diesen Prozeß geschlossen werden.

Die Bestimmung der Linienbreiten wurde auf die genauere Vermessung der peak to peak Höhen p der Einzellinien zurückgeführt: Für $T > T_c$ ist das Intensitätsverhältnis des ersten, scharf bleibenden zum zweiten, dynamisch verbreiterten meta-Protonen-Triplett (Abb. 2) durch $I_1 : I_2 = 1 : 2$ gegeben. Da die Intensität eines Signals durch $I = p \Delta\omega^2$ ge-

messen werden kann, gilt

$$\Delta\omega_2/\Delta\omega_1 = (2p_1/p_2)^{1/2},$$

wobei für p_1 bzw. p_2 die Summe der drei Komponenten der entsprechenden Triplets einzusetzen ist. Analog ist für $T < T_c$ p_2 die Summe der peak to peak Höhen der vier Komponenten des dynamisch verbreiterten Quartetts.

Für die Lebensdauern erhält man somit

$$1/\tau = \frac{\delta\omega_2}{8\Delta\omega_1} \left(\sqrt{\frac{2p_1}{p_2}} - 1 \right)^{-1} \quad (T > T_c), \quad (8)$$

$$1/\tau = \Delta\omega_1 \left(\sqrt{\frac{2p_1}{p_2}} - 1 \right) \quad (T < T_c). \quad (9)$$

Während die peak Höhen p und die Differenz der Methylenprotonenkopplung $\delta\omega$ den Spektren direkt zu entnehmen sind, ist die Linienbreite der äußeren, von der Dynamik unbeeinflusst bleibenden Komponenten $\Delta\omega_1$ nur über den halben Abstand der Extremwerte $d\omega_1$ der als 1. Ableitung registrierten Signale zugänglich. Der Zusammenhang dieser Größen ist linear und durch einen von der Linienform abhängigen Faktor f der Größenordnung 1 bestimmt. Auf eine Linienformanalyse wurde hier, schon im Hinblick auf die eventuell inhomogene Verbreiterung durch die Protonen der tert.-Butylgruppen, verzichtet, und für jede Verbindung im ganzen Temperaturbereich mit einer einheitlichen Linienform, also $\Delta\omega_1 = f \cdot d\omega_1$, gerechnet. Überdies ergaben sich mit $f = 1$ für beide Temperaturbereiche $T < T_c$ und $T > T_c$, Arrhenius-Diagramme, $\ln 1/\tau \sim 1/T$, die durch eine einheitliche Gerade dargestellt werden konnten, die auch die experimentell abgeschätzten Koaleszenztemperaturen ($\tau \delta\omega = 2\sqrt{2}$) gut wiedergibt. Beide Temperaturbereiche führen somit, wie es sein sollte, zu gleichen Anregungsenergien E_A . Der Formfaktor $f = 1,18$ läßt auf eine einer Gauß-Verteilung ($f = 1,18$) nahekommenden Linienform schließen, wie sie für die hier offensichtlich inhomogen verbreiterten ESR-Signale plausibel erscheint.

Die sich für die verschiedenen Verbindungen aus den Arrhenius-Diagrammen der Abb. 3 ergebenden Aktivierungsenergien E_A sind zusammen mit den Lebensdauern der Konformeren bei Zimmertemperatur τ_{T_z} in Tab. 3 aufgeführt.

D) Analogie zur Äthankonformation

Die wesentlichen, im Vorangegangenen beschriebenen Ergebnisse der ESR-Untersuchungen, die Tem-

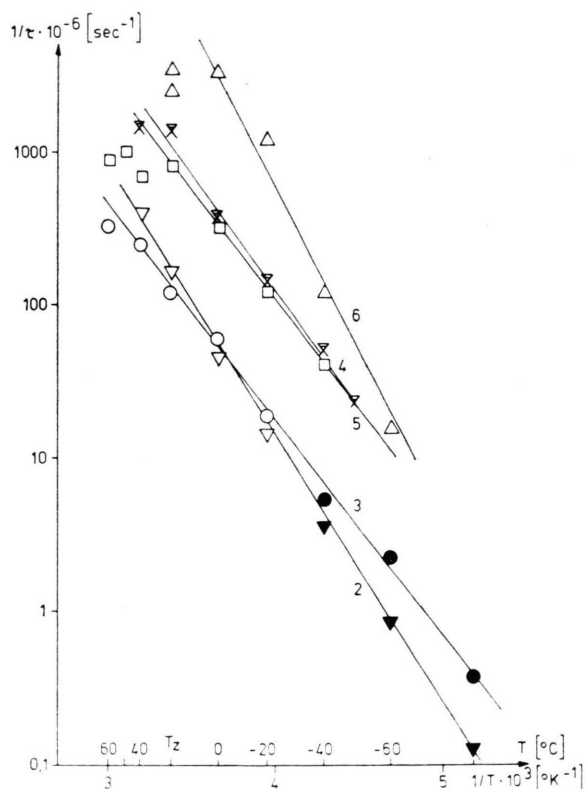
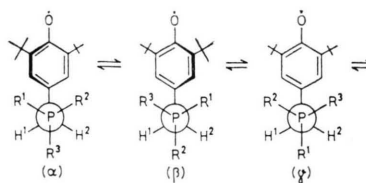


Abb. 3. Arrhenius-Diagramme für die am Phosphor unsymmetrisch substituierten Verbindungen 2 bis 6. Offene bzw. ausgefüllte Zeichen entsprechen den Meßpunkten oberhalb bzw. unterhalb der Koaleszenztemperatur.

peraturabhängigkeit der Kopplungen und das Auftreten von Konformeren, können durch ein Molekülmodell, das sich eng an die Geometrievorstellungen eines substituierten Äthans anlehnt, gedeutet werden.

Wird die C-C-Äthan-Bindung mit der Methylenkohlenstoff-Phosphor-Bindung unserer Substanzen verglichen, so resultieren analog der stabileren gestaffelten, „staggered“ Form des Äthans hier in bezug auf die Anordnung der Phosphorsubstituenten die drei skizzierten Konformationen der Moleküle. Abgesehen von der unterschiedlichen zeichnerischen Darstellung sind natürlich die hier und unter B betrachteten Konformeren (α) und (β) identisch.



Da bei den vorliegenden Verbindungen **1** bis **8** zumindest zwei der Reste R gleich sind, werden die spiegelbildlichen Formen mit den angeführten identisch und brauchen nicht gesondert berücksichtigt zu werden.

Sind alle Phosphorsubstituenten $R^1 = R^2 = R^3$ gleich und gleichwertig im Hinblick auf die sterische Beeinflussung der Lage des Phenoxykerns, so sind einmal alle skizzierten Konformeren identisch, zum anderen führt der Aroxykern um seine para-Bindung eine Torsionsschwingung aus, die symmetrisch zu $\delta_P = 0$ ist. Daraus resultiert für alle Temperaturen eine Äquivalenz der Methylenprotonen H^1 und H^2 , so daß ein two jump Prozeß nicht beobachtet werden kann. Experimentell wird dieses Verhalten durch die Verbindungen **7** ($R^1 = R^2 = R^3 = C_2H_5$), **8** ($R^1 = R^2 = R^3 = n-C_4H_9$) und **1** ($R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$) (s. jedoch weiter unten) wiedergegeben.

Ist $R^1 \neq R^2 = R^3$, so wird beim Konformeren (α) und (β) durch die unsymmetrische sterische Beanspruchung des Aroxyteils dieser mehr oder weniger aus der Zeichenebene gedreht. Diese Unsymmetrie überträgt sich, wie früher skizziert, auf die Hyperkonjugationswinkel δ_{H^1} und δ_{H^2} , und die Methylenprotonen werden damit ESR-spektroskopisch unterscheidbar. Die bei erhöhten Temperaturen beschleunigte Rotation des Phosphorsubstituenten um die Methylenkohlenstoff-Phosphor-Bindung bewirkt ein Ansteigen der Isomerisierungsrate (α) \rightleftharpoons (β) und führt so zum ESR-spektroskopisch beobachteten two jump Prozeß dieser Verbindungen. Die in bezug auf die Methylenprotonen symmetrische Form (γ) konnte auch bei tiefen Temperaturen nicht aufgefunden werden, so daß ihr offensichtlich ein nur geringes Gewicht bzw. relativ zu den anderen Konformeren eine kurze Lebensdauer beizumessen ist.

Die für die Rotationsisomeren (α) und (β) für alle Verbindungen recht einheitlich gefundenen Energiebarrieren von etwa 7 Kcal/Mol (Tab. 3) sind, bedingt durch die sterisch anspruchsvolleren Reste R^1 , R^2 und R^3 , verständlicherweise höher als die der einfach oder zweifach halogen-substituierten Äthane von ca. 3 Kcal/Mol¹¹. Andererseits ist die für die Rotationsbarriere gleichfalls entscheidende Bindungslänge C-P in den hier diskutierten Molekülen sicher größer als der C-C-Abstand des Äthans von 1,55 Å (P-C-Länge im Trimethylphosphin 1,87 Å¹²), so daß ein quantitativer Vergleich nicht durchgeführt werden kann.

Grundsätzlich sind die angeführten Konformeren (α), (β) und (γ) jeweils in noch weitere partielle Konformere aufzugliedern, die sich durch unterschiedliche Geometrien innerhalb der Reste R^1 , R^2 und R^3 unterscheiden. Am deutlichsten wird dies etwa bei Verbindung **6** mit den beiden cyclohexananalogen Sesselformen des über den Phosphor verknüpften 6-Ringes. Solche partiellen Konformationen würden jedoch wegen ihrer Unsymmetrie bezüglich des Aroxykerns zu jeweils unterschiedlichen Phosphorkopplungen führen. Da die ESR-Spektren aber eine einheitliche P-Kopplung wiedergeben, liegt der Schluß nahe, daß bei den beobachtbaren Konformeren (α) und (β) entweder nur *eine* partielle Konformation realisiert ist oder die möglichen partiellen Konformationen so schnell ineinander übergehen, daß sie im ESR-Experiment einheitlich erscheinen.

Weiter ist bei den vorliegenden di- und triphenylsubstituierten Verbindungen mit einer propellerartigen Konstellation der Phenylgruppen zu rechnen. Da diese Anordnung gleichwahrscheinlich im Sinne einer Links- oder Rechtsschraube auftreten kann, resultieren – ausgehend von der Konformation (γ) – zwei zueinander spiegelbildliche partielle Konformationen. Bei thermischer Umwandlung dieser beiden Spezies ineinander könnte der experimentell gefundene two jump Prozeß ebenfalls erklärt werden. Von dieser Deutung haben wir aus zwei Gründen abgesehen: Einmal zeigen die monophenylsubstituierten Verbindungen **4**, **5** und **6**, bei denen eine Propelleranordnung fortfällt, ESR-spektroskopisch die gleichen Erscheinungen wie die Diphenylderivate. Zum anderen läßt sich bei der ausgesprochen propellerartig aufgebauten Triphenyl-Verbindung **1** ein two jump Prozeß nicht nachweisen. Offenbar sind die mit der Propelleranordnung verknüpften partiellen Konformationen bei den hier untersuchten Verbindungen so kurzlebig, daß sie mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nicht unterschieden werden können.

Voruntersuchungen zu diesem Problem haben ergeben, daß im Falle des Triphenylmethyl-4-oxyl-3,5-di-tert.-butyl-benzyls (1,1,1-Triphenyl-2-[4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl]-äthan), bei dem formal also der Phosphor unserer Verbindung **1** durch den Kohlenstoff ersetzt ist, die oben diskutierten Konformeren sehr wohl nachgewiesen werden können. Offensichtlich werden jetzt durch die Bindungsverkürzungen die Lebensdauern der beiden Propelleranordnungen so weit erhöht, daß sie in den Bereich der ESR-Zeitskala ($\tau \approx 10^{-7}$ sec) verschoben sind.

Erste Abschätzungen lieferten für die Umwandlung der einen in die andere Propellerform eine Aktivierungsenergie von 3–4 Kcal/Mol. Genauere und ausgedehntere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind im Gange.

Für die Umwandlung der Konformeren (α) und (β) der unsymmetrisch substituierten Verbindungen ineinander sind zwei Wege denkbar. Einmal wäre eine Drehung der Phenylgruppe(n), zum anderen eine Bewegung der Alkylgruppen(n) über den Aroxyring hinweg möglich. Eine eindeutige Entscheidung kann aufgrund der vorliegenden ESR-Daten kaum getroffen werden. Die kinetischen Daten (E_A und τ) können jedoch so interpretiert werden, daß dem ersten Weg, der Drehung der Phenylgruppe(n) über den Phenoxylring, eine größere Wahrscheinlichkeit zukommen würde. Dafür spricht, daß die verschiedenen Alkylgruppen innerhalb der Meßgenauigkeit auf die Aktivierungsenergien für die Rotationsisomerisierung keinen Einfluß zu haben scheinen. Somit dürften die Alkylgruppen an dem Rotationsvorgang nur sekundär beteiligt sein, eine Bewegung dieser Reste über den Aroxyring hinweg würde eine höhere Aktivierungsenergie erfordern. Weiter lassen die bei den Diphenylderivaten gegenüber den Monophenylverbindungen erhöhten Koaleszenztemperaturen bzw. $\tau_{1/2}$ -Werte die Deutung zu, daß eine Isomerisierung bei den diphenyl-substituierten Molekülen schwerer vonstatten geht. Der Grund könnte darin zu suchen sein, daß hier die Rotationsbarriere von zwei Phenylkernen nacheinander zu überwinden ist. Damit wird die Wahrscheinlichkeit eines „Rücksprunges“ und somit die Lebensdauer der Konformeren größer. Ebenfalls könnte für die Erhöhung der Lebensdauer auch die Propellerkonstellation der Diphenylverbindungen eine Rolle spielen, da wahrscheinlich nur eine dieser partiellen Konformationen die für eine Rotationsisomerisierung erforderliche Geometrie besitzt.

E) B_{C-CP}^P -Parameter

Die Kopplungen der Methylenprotonen und des Phosphorkerns werden nach den Gln. (4) und (5) durch $\langle \cos^2 \delta \rangle$ -Terme mitbestimmt, die durch die zeitliche bzw. räumliche Mittelung über die Verteilungsfunktionen der Methylenprotonen und des Phosphors zu gewinnen sind. Eine Kenntnis der $\langle \cos^2 \delta \rangle$ -Werte könnte mit Hilfe der Gln. (4) und (5) zu einer Ermittlung des Hyperkonjugationsparameters B_{C-CP}^P bzw. seinem Anschluß an den genau bekannten B_{C-CH}^H -Parameter führen. Da das Potential der Torsionsbewegung des Aroxykerns um seine Bindung zum para-Substituenten und damit

die Verteilungsfunktionen unbekannt sind, können die $\langle \cos^2 \delta \rangle$ -Werte nur abgeschätzt werden.

Als Näherung soll hier das Torsionsmodell durch das starre Molekülmodell ersetzt werden, gleichbedeutend mit dem Ersatz von $\langle \cos^2 \delta \rangle$ durch $\cos^2 \delta$. Diese Näherung ist für kleine Torsionsamplituden, also bei tiefen Temperaturen, am ehesten gerechtfertigt. Somit gilt nach Gl. (4) für die unterschiedlichen Kopplungen der Methylenprotonen

$$a_{CH^1}/a_{CH^2} = \cos^2 \delta_{H^1}/\cos^2 \delta_{H^2}. \quad (10)$$

Da $\delta_{H^2} = \delta_{H^1} + 120^\circ$ ist, können die Winkel mit Hilfe der Gl. (10) leicht bestimmt werden. Damit ist auch der für die Phosphorkopplung entscheidende Hyperkonjugationswinkel δ_P bekannt, so daß

$$\frac{B_{C-CP}^P}{B_{C-CH}^H} = \frac{a_P}{a_{H^1}} \frac{\cos^2 \delta_{H^1}}{\cos^2 \delta_P} \quad (11)$$

ist. Die in Tab. 4 für $T = -80^\circ \text{C}$ angeführten Daten der vermessenen Verbindungen scharen sich um den Wert von $B^P/B^H = 1,62$ mit einer mittleren Abweichung von 5%. Bei Übernahme des Hyperkonjugationsparameters von $B_{C-CH}^H = 58,5 \text{ G}^{13}$, ermittelt an Alkylradikalen wie z. B. Äthylradikal mit $q_C = 0,919$ und $\langle \cos^2 \delta_H \rangle = 0,5$, ergibt sich damit für die β -Kopplung des Phosphorkerns ein Parameter von $B_{C-CP}^P = 95 \text{ Gauß}$.

Tab. 4. Winkel des starren Modells (s. Text) und daraus abgeschätzte B^P/B^H -Werte.

Verbindung Nr.	δ_{H^1}	δ_{H^2}	δ_P	$\frac{B_{C-CP}^P}{B_{C-CH}^H}$
1	120,0	−120,0	0,0	1,662
2	122,5	−117,5	2,5	1,749
3	123,3	−116,7	3,3	1,700
4	122,8	−117,2	2,8	1,710
5	122,8	−117,2	2,8	1,585
6	122,0	−118,0	2,0	1,704
7	120,0	−120,0	0,0	1,439
8	120,0	−120,0	0,0	1,443

Der Ersatz des Torsionsmodells durch eine starre Anordnung der Konformeren wirkt wegen $\cos^2 \delta \geq \langle \cos^2 \delta_P \rangle$ ($\delta_P \approx 0^\circ$) und $\cos^2 \delta_H \leq \langle \cos^2 \delta_H \rangle$ ($\delta_H \approx 120^\circ$) verkleinernd auf das Verhältnis B^P/B^H . Somit führt die durchgeführte Methode zu einer unteren Grenze des B_{C-CP}^P -Parameters.

F) Schluß

Die an den untersuchten Verbindungen mit Hilfe der ESR-Spektroskopie beobachteten Effekte erschei-

nen uns mit dem vorgelegten Modell, das sich im wesentlichen an die Vorstellungen, die für die Äthan-Konfigurationen entwickelt wurden, anschließt, plausibel erklärt. Offen bleibt die Deutung der starken Streuung der da_P/da_H -Werte, die vielleicht in einer geringfügigen substituenten-abhängigen Verzerrung der sp^3 -Konfiguration des Methylenkohlenstoffs zu suchen ist. Hier sollen weitere Untersuchungen, insbesondere mit sterisch noch anspruchsvolleren Phosphorsubstituenten, durchgeführt werden. Ebenfalls ist eine Ausweitung der Experimente auf ortho-substituierte Aroxye geplant, die gegebenenfalls neues

Licht auf die ESR-Ergebnisse an den entsprechenden ortho-Iminophosphoran-Radikalen¹⁴ werfen könnten. Schließlich soll versucht werden, die Abschätzung der Hyperkonjugationsparameter auf andere geeignete Elemente, wie z.B. ^{13}C , bei dem die Experimente im Gange sind, zu übertragen.

Herrn Richard Haller danken wir für die Überlassung einiger für die Synthese verwendeter Phosphine. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Arbeit in großzügiger Weise unterstützt. Beiden Institutionen gilt unser Dank.

¹ K. Scheffler, S. Hieke, R. Haller u. H. B. Stegmann, Z. Naturforsch. **30 a**, 1175 [1975].

² EGA-Chemie.

³ M. Agaki u. I. Aoki, Chem. Pharm. Bull. Jap. **10**, 200 [1962].

⁴ I. D. McClure, J. Org. Chem. **27**, 2365 [1962].

⁵ G. Grüttner u. M. Wiernik, Ber. **48**, 1473 [1915].

⁶ W. Wolfsberger u. H. Schmidbauer, Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem. **4**, 149 [1974].

⁷ J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt u. W. Samuel, Ann. **449**, 213 [1926].

⁸ A. Rieker u. H. Kessler, Tetrahedron **24**, 5133 [1968].

⁹ s. z. B. P. J. Krusic u. J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 846 [1971].

¹⁰ K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Berlin 1970.

¹¹ s. z. B. E. L. Elich, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1966.

¹² D'Ans-Lax, Bd. III, Springer-Verlag, Berlin 1970.

¹³ R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. Chem. Phys. **39**, 2147 [1963].

¹⁴ H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke u. D. Stürner, Phosphorus **4**, 165 [1974].