

trischen Fünfringen [charakteristische Banden bei 779/793 cm⁻¹ (γ_{CH}), 841 cm⁻¹, 1007 cm⁻¹ (δ_{CH}), 1447 cm⁻¹ (ω_{CC}), 3100 cm⁻¹ (ν_{CH})]. Aus der Lage und Intensität der Banden sowie aus dem Fehlen einer deutlichen Absorption bei 1100 cm⁻¹ läßt sich auf einen stark ionischen Charakter der Bindung zwischen dem Metall und den Cyclopentadienyl-Resten schließen.

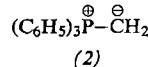
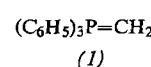
Eingegangen am 7. August 1965 [Z. 47]

IR-Spektroskopische Untersuchungen an Triphenylphosphinmethylene

Von Prof. Dr. W. Lüttke und Dipl.-Chem. K. Wilhelm

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Für das Verständnis der Wittig-Reaktion ist es wichtig, den Bindungszustand der Triphenylphosphinmethylene zu kennen, wobei vor allem interessiert, ob die Substanz besser durch die Ylenformel (1) oder durch die Ylidformel (2) beschrieben wird. Der Bindungszustand der Phosphor-Methylen-



lenkohlenstoff-Bindung sollte sich aus der Lage der P-C-Valenzfrequenz im Schwingungsspektrum des Triphenylphosphinmethylene im Vergleich zu derjenigen des Triphenylmethylphosphonium-Ions (P-CH₃-Einfachbindung) zu erkennen geben.

Wir haben die IR-Spektren von Triphenylmethylphosphonium-jodid (3), Triphenylphosphinmethylen (4), Triphenyl-phenacylphosphonium-bromid (5) und Triphenylphosphinbenzoylmethylene (6) untersucht. Um in der Vielzahl der Banden [(4) hat 37 Atome und somit 105 Normalschwingungen] die P-C-Valenzfrequenz zu erkennen, wurden die Verbindungen (3)-(6) in der Methylengruppe mit ¹³C oder D markiert. Dadurch werden die Frequenzen derjenigen Schwingungen, bei denen sich die markierten Atome nennenswert mitbewegen, verschoben, während die Frequenzen aller übrigen Schwingungen des Moleküls praktisch konstant bleiben [1]. Die markierten Verbindungen wurden in kristalliner Form dargestellt und unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß als Suspension in Nujol spektroskopiert. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Aus diesen Daten geht hervor, daß der Bindungsgrad der Phosphinmethylene (4) und (6) nur wenig höher liegt als der

Tabelle 1. P-C-Valenzfrequenzen [cm⁻¹] der Verbindungen (3)-(6).

		¹² C	¹³ C	D
(3)	Ph ₃ P [⊕] CH ₃ J [⊖]	787	776	763
(4)	Ph ₃ PCH ₂	899	884	832
(5)	Ph ₃ P [⊕] —CH ₂ —CO—PhBr [⊖]	823	—	784
(6)	Ph ₃ PCH—CO—Ph	887	857	?

Tabelle 2. Valenzfrequenzen [cm⁻¹] von Verbindungen mit Einfach- oder Doppelbindungen zwischen Phosphor und Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff.

	X = O [2]	X = NH [3]	X = CH ₂
P=X	1270—1170	1350—1200	900
	X = OH [4]	X = NH ₂ [5]	X = CH ₃
P-X	950—1000	870—750	790—775

Bindungsgrad der entsprechenden quartären Salze (3) und (5).

Für P-O- und P-N-Valenzschwingungen findet man sehr große Unterschiede zwischen Verbindungen mit Einfach- und Doppelbindungen im Gegensatz zu den P-C-Valenzschwingungen (Tabelle 2). Der auffällig geringe Frequenzunterschied zwischen den P-C-Valenzschwingungen der Phosphinmethylene und der entsprechenden quartären Salze zeigt, daß die Phosphor-Methylenkohlenstoff-Bindung in den Phosphinmethylene nur einen recht geringen Doppelbindungscharakter haben kann. Mit der Formel für den zweiatomigen harmonischen Oszillator berechnet man aus den P-C-Valenzfrequenzen folgende Kraftkonstanten: (3): 3,6 mdyn/Å, (4): 4,9 mdyn/Å. An Hand der von H. Siebert [6] angegebenen Regeln ergibt sich daraus für (4) in grober Abschätzung ein Bindungsgrad von etwa 1,3. Kennzeichnet man die Phosphinmethylene also durch Mesomerie zwischen der Ylenform (1) und der Ylidform (2), so überwiegt nach dem schwingungsspektroskopischen Befund die Ylidform (2).

Eingegangen am 2. August 1965 [Z. 43]

[1] R. Kübler, W. Lüttke u. S. Weckherlin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 650 (1960); S. Weckherlin u. W. Lüttke, ibid. 64, 1228 (1960); R. Kübler u. W. Lüttke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 2 (1963); S. Weckherlin u. W. Lüttke, Tetrahedron Letters 1964, 1711; G. Schroeder, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1964.

[2] M. Halman u. S. Pinchas, J. chem. Soc. (London) 1958, 3264.

[3] W. Wiegräbe, Dissertation, Universität München, 1964.

[4] L. C. Thomas u. R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta 20, 467 (1964).

[5] H. Sisler u. N. L. Smith, J. org. Chemistry 26, 611 (1961).

[6] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Oxydation in der organischen Chemie

Am 23. und 24. März 1965 fand im Manchester College of Science and Technology ein Symposium über Oxydationen in der organischen Chemie statt. Die Beiträge stammten hauptsächlich aus der Industrie.

Aus den Vorträgen:

Oxydation mit Koordinationsverbindungen

J. P. Candler, G. A. Gahlen und J. K. MacKay, Runcorn, Cheshire (England)

Bedingung für einen Elektronenübergang von oder zu einem Metallion ist die Erhaltung der Energie. So muß z. B. die Energie, die zur Umlagerung des Komplexes aufgebracht wird, damit ein Elektronenübergang stattfinden kann, wieder

bei der Einstellung des Endzustandes freigesetzt werden. Diese Bedingung wird in Lösung, wegen der großen Zahl an möglichen Energieniveaus, leicht erfüllt. Das Elektron, welches übertragen wird, muß sich in einem von den anderen Elektronen des Systems ungestörten, meist einem angeregten Zustand befinden.

Wenn elektronegative Liganden die Elektronen der koordinativen σ -Bindung stark beanspruchen, kann das Zentralatom Elektronen von außen aufnehmen, wodurch die niedrige Valenzstufe stabilisiert wird.

Besonders wirkungsvoll ist jedoch die Übernahme von Elektronen in unbesetzte oder antibindende Orbitale. Je niedriger die Energie des unbesetzten Orbitals am Liganden ist, desto stärker ist die Elektronenübernahme. So stabilisieren elektronegative Liganden mit unbesetzten Orbitalen des π -Typs, z. B. CO und PF₃, niedrige Valenzstufen besonders gut.