

## UV-SPEKTREN VON ARYLPHOSPHINEN

Günter Paulus Schiemann

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Germany

(Received in Germany 10 September 1970; received in UK for publication 22 September 1970)

In einer Diskussion des elektronischen Effekts von Dialkyl- und Diarylphosphine<sup>1)</sup>-Gruppen skizzierten Goetz, Hadamik und Juds<sup>2)</sup> (GHJ) kürzlich die Unterschiede zwischen ihrer und unserer Interpretation der Elektronenspektren aromatischer Phosphine. Zur Klärung der teils divergierenden, teils übereinstimmenden Auffassungen möchten wir ihren Beitrag ergänzen und modifizieren.

Dass nicht nur der Phosphinyl-<sup>3)</sup>, Thiophosphinyl- und Phosphonium-, sondern auch der Phosphin-Phosphor ins summa Elektronenakzeptorqualitäten hat, ist durch ein inzwischen umfangreiches Material gesichert. GHJ hatten die Freundlichkeit, zum Beleg aus den zahlreichen Arbeiten verschiedener Autoren außer eigenen unsere erste einschlägige Mitteilung<sup>4)</sup> auszuwählen, die sich mit den Elektronenspektren von  $p(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P}$ -Verbindungen beschäftigt. Die unproblematisch übersichtlichen Spektren der untersuchten Phosphor(V)-Verbindungen<sup>4)</sup> zeigten für den Phosphor mesomere Akzeptoreigenschaften, die unerwartet stark und dadurch bereits ohne Vergleich mit HMO-Berechnungen zu beurteilen waren. Dieser Umstand war deswegen erfreulich, weil das theoretische Verständnis vorerst noch Schwierigkeiten bereitet: Zur Erklärung steht zur Zeit kaum mehr als das Konzept der  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkungen zur Verfügung, nach dem jedoch derart massive Effekte überraschen müsten<sup>5)</sup>. Da phosphorfreie Dimethylaniline  $p\text{-X}\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  selbst bei extremen Substituenteneinflüssen (+M, -M, -I) nach allen anderweitig für Analogzuordnungen akzeptierten Kriterien immer noch eindeutig dimethylanilin-analoge Spektren gaben und sich die Phospherverbindungen vollständig den Modellverbindungen anschlossen (Lage, Intensität, Solvatochromie der Hauptbande, Nebenbanden), konnten die  $p-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P(V)}$ -Verbindungen als substituierte Dimethylaniline behandelt werden. Theoretisch war dieses Verfahren unausweichlich, da eine etwaige  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkung bestensfalls den Charakter einer Störung des Dimethylanilin-Chromophors haben würde, die Dimethylanilin-Hauptbande also im Prinzip noch verhanden sein müßt und deswegen jede andere Bandenzuordnung vor der aussichtslosen Aufgabe steht, das völlige Verschwinden dieser Bande begrün-

den zu müssen (die Verbände kann zugedeckt und daher unkenntlich sein). Die Gesamtspektren ließen sich auf der Basis des Dimethylaminin-Spektrums dann (und nur dann) in sämtlichen Einzelheiten widerspruchsfrei deuten, wenn der Phosphor in allen Fällen als Konjugationspresse betrachtet wurde. Die Annahme einer Konjugation "über den Phosphor hinweg" im Sinne der von Goetz, Herdel und Wieschel<sup>6)</sup> durch Valenzstrichformeln beschriebenen Übergänge kenne[n]t wir nicht mit den experimentellen Befunden in Einklang bringen<sup>4)</sup>. (Dies schließt natürlich derartige Effekte unter der Nachweisgrenze der Methode nicht aus.)

Die Hauptbands des Dimethylaminins verschiebt sich unter dem Einfluß selbst extremer  $-I$ -,  $+M$ - und sterischer Effekte von para-Substituenten nur wenig bathochrom, stärker ausschließlich in Gegenwart von ( $-M$ )-Gruppen, und zwar mindestens qualitativ etwa der Größe des ausgeübten  $-M$ -Effekts proportional. Die Phospherverbindungen verhalten sich hierin wie Dimethylamine mit mittelstarkem  $-M$ -Effekt; wir schlossen – vorbehaltlich des bislang unbekannten Falles von Ausnahmen bei den Vergleichsverbindungen und innerhalb dieser Begrenzung swingend –, daß der Phosphor (UV-spektroskopisch, also als Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand dieser Bande) einen solchen  $-M$ -Effekt ausübt ( $P_0 \approx P_S < P^0$ ).

Diese Aussage ist entgegen der Auffassung von GHJ unabhängig von der Anwendung der Doub-Vandenbelt-Gleichung (DV-Gl.) auf die Dimethylamine<sup>4,7)</sup> und ebenfalls unabhängig von der Frage, ob die  $(CH_3)_2NC_6H_5$ -Hauptbande der Benzol- $^1L_a^-$ ,  $-^1L_b^-$  oder gar keiner Benzol-Bande analog ist, und damit frei von einer unterschiedlichen Beurteilung des Werts der DV-Gl. Die spektroskopischen Substituentenkonstanten von Doub und Vandenberg<sup>8)</sup> gestatten es lediglich, die Größe des Effekts numerisch auszudrücken, und zwar selbst dann, wenn die Dimethylaminin-Hauptbande nicht der Benzol- $^1L_a^-$ -Bande entspricht und die Erfüllung der DV-Gl. durch die Dimethylamine nur eine zufällige Keinsidenz darstellte.

Zu der mithin sekundären Frage nach der Signifikanz der DV-Gl. äußerten sich andere Autoren<sup>9-11)</sup> optimistischer als GHJ. Die Gleichung wurde von ihrer zunächst empirischen auf eine quantenmechanisch-semiempirische Basis gestellt<sup>10)</sup>. Akzeptiert man ihre Ableitung für die Aniline (die schon Doub und Vandenberg ihrer Gleichung unterstellten<sup>8)</sup>), so gilt sie auch für die Dimethylamine mit ihrem im Rahmen einfacher MO-Ansätze identischen  $\pi$ -Orbital-System. Wir konnten uns deswegen darauf beschränken, den bereits vorhandenen theoretischen Anschluß den experimentellen hinzuzufügen. Unsere Zuordnung ist anders als die von Goetz, Klabuhn und Juds<sup>12)</sup>; bevorzugte Identifizierung der Dimethylaminin-Hauptbande als  $^1L_b^-$ -Analogen des Benzols nicht rein empirisch und erklärt überdies alle diejenigen Befunde, zu de-

nen die DV-Gl. eine Aussage macht<sup>7)</sup>. Der Gegenverschlag<sup>12)</sup> steht nicht nur vor der Schwierigkeit, die enorme Intensitätssteigerung bei praktisch unveränderter Lage zu erklären, sondern müsste auch für die Vorbands eine neue Zuordnung finden und dabei die Argumente widerlegen, die Ballester und Riera<sup>13)</sup> für die Deutung der Vorbands als  $^1L_b$ -Entsprechung beibrachten.

Bei der Besprechung der Absorptionen von 21 Arylphosphinen äußerten GEJ die Ansicht, daß eine langwellige Vorbande nicht streng  $^1L_b$ -analog sein könne und die dafür angeführten Gründe im Widerspruch zu unseren Angaben<sup>4)</sup> ständen. Für eine derartige Diskrepanz fehlen indessen in der Mehrzahl der Fälle insofern die Voraussetzungen, als wir unsere Schlüsse ausschließlich aus der nach unserer Ansicht dimethylanilin-analogen Hauptbande von Phosphinen  $p-(CH_3)_2NC_6H_4PR_2$  gezogen haben und 17 der von GEJ untersuchten Verbindungen keine Dimethyl-aniline sind. Beim Triphenylphosphin (GEJ, 4a) (und damit bei allen Triarylphosphinen mit UV-spektroskopisch "schwachen" Substituenten) besteht im Gegenteil Übereinstimmung mit GEJ, indem wir bereits 1966 gegen die Zuordnung der ca. 38000/cm-Bande als Benzol- $^1L_b$ -Entsprechung<sup>14)</sup> Bedenken äußerten<sup>15,16)</sup>. Daß das freie Elektronenpaar am Phosphor dennoch in irgendeiner (im einzelnen noch ungeklärten) Weise an diesen Übergang beteiligt ist, scheint uns der Vergleich mit den Chalkogeniden und Oniumsalzen deutlich zu machen. Ob auch d-Orbitale ihm beeinflussen<sup>2)</sup>, bleibt in Ermangelung von Kriterien derzeit dem Bereich der Spekulation vorbehalten. Offen bleiben bei GEJ die Fragen nach dem von ihnen nicht diskutierten, aber im Spektrum von 1a (GEJ, Abb.3a) deutlichen weiteren Übergang in der langwelligeren Flanke ihrer Phosphine 1a, 4a und 6<sup>15,17)</sup> und wieso die nicht  $^1L_b$ -analoge Bande der Phosphine bei Protonierung zu einer typischen Benzol- $^1L_b$ -Bande mit Feinstruktur zusammenbrechen kann (vgl. dazu unseren Verschlag<sup>15)</sup>).

Nicht anschließen können wir uns wegen des Einwands von Jaffé und Orchin<sup>18)</sup> der Auffassung von GEJ, daß auch bei den Triarylphosphinen 3 mit elektronisch schwachen Substituenten die kürzerwellige Bande zweifelsfrei dem Benzol- $^1L_a$ -Übergang zugeordnet werden könne. Die komplizierten UV-Spektren von 2 ( $X = H$ ), 3a (GEJ, Abb.3b) und 4d hatten wir auf der Basis ganz anderer Vorstellungen praktisch perfekt simulieren können<sup>16)</sup>. Danach handelt es sich bei dem Maximum um 42-43000/cm um die vom Phosphor-Elektronenpaar praktisch unbeeinflußte, aber durch den -M-Effekt bathochrom verschobene Anisol-Hauptbande ( $^1L_a$ -analog), die durch Quartärisierung (also auch Protonierung) wegen des vergrößerten -M-Effekts von P<sup>+</sup> wie bei den Dimethylanilinen zu kleineren Frequenzen auswandert. Deutlicher sind diese Verhältnisse bei den p-Dimethylaminophenyl-phosphinen. Bereits ein oberflächlicher Blick auf die Spek-

tren und Daten<sup>2,4,6)</sup> zeigt, daß die Hauptbande keine modifizierte Aryl- bzw. Triarylphosphin-, sondern eine modifizierte Dimethylanilin-Hauptbande ist, die demnach nur als solche zutreffend analysiert werden kann. Aus der Bandenverschiebung gegenüber dem Dimethylanilin schlossen wir auf einen -M-Effekt des Phosphin-Phosphors, aus der detaillierten Übereinstimmung mit den Spektren der entsprechenden Oxide (Lage, Intensität, Solvatechremie) auf einen identischen Chromophor, d. h. daß das P-Elektronenpaar diesen Übergang nicht merkbar beeinflußt. Wir haben indessen nur für diese Bande, nicht generell eine Wechselwirkung zwischen dem P-Aryl- $\pi$ -System und dem "n-Orbital" des Phosphors bestritten<sup>2)</sup>, sondern ihr weitere Banden, z. B. in den Spektren von 2 ( $\text{X} = \text{H}$ ), 2a,d, 4a,d,g, ausdrücklich zugeschrieben<sup>4,15,16)</sup>.

Unsere Ausführungen scheinen uns die von GHJ<sup>2)</sup> gesetzten Akzente nennenswert zu verschieben. Unsere Daten und Argumente sollen zu gegebener Zeit im Detail publiziert werden.

=====

1. Nicht -phosphinyl-<sup>2)</sup>; vgl. Ann. 3.
2. H. Goets, H. Hadamik und H. Juds, Liebigs Ann. Chem. 737, 132 (1970).
3. Zur Nomenklatur vgl. K. Sasse, Hougen-Weyl XII/1, 11 (1963).
4. G. P. Schiemens, Tetrahedron Letters 1964, 2729.
5. International Symposium on Valence and Reactivity, Oxford, 9.-11.1.1968; vgl. GHJ<sup>2)</sup>.
6. H. Goets, F. Nardel und K.-H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. 665, 1 (1963).
7. G. P. Schiemens, Spectrochim. Acta 24A, 1735 (1968).
8. L. Deub und J. M. Vandebelt, J. Amer. chem. Soc. 69, 2714 (1947).
9. J. J. Jennen, Meded. vlaamse chem. Veren. 19, Nr. 2, 30 (1957).
10. P. E. Stevenson, J. Mol. Spectroscopy 15, 220 (1965).
11. J. P. Corbett, Spectrochim. Acta 23A, 2315 (1967).
12. H. Goets, B. Klabuhn und H. Juds, Liebigs Ann. Chem. 735, 88 (1970).
13. M. Ballester und J. Riera, Spectrochim. Acta 23A, 1533 (1967).
14. Ann. 15, loc. cit. 3, 4, 6.
15. G. P. Schiemens, Naturwissenschaften 53, 476 (1966).
16. G. P. Schiemens, Der elektronische Effekt des Phosphors in Triarylphosphinen, Vertrag auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Würzburg, 28.4.1966. Herr Professor Goets war bei diesem Vertrag zugegen und äußerte gegen den Inhalt keine Vorbehalte.
17. G. Shaw, J. K. Beccensall, R. M. Canadine und R. Murray, Chem. Comm. 1966, 425. Zur Zuordnung des Hauptmaximums vgl. aber Schiemens<sup>15)</sup>.
18. H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York - London 1962, S. 498.