

EKKEHARD FLUCK und KURT ISSLEIB

Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanzspektren
von Phosphorverbindungen, VIII¹⁾

**³¹P-Resonanzspektren von Phosphinen, Biphosphinen
und Biphosphindisulfiden**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle/Saale

(Eingegangen am 23. Februar 1965)

Die chemischen Verschiebungen δ_P und Kopplungskonstanten J_{PH} und J_{PP} zahlreicher Phosphine, Biphosphine und Biphosphindisulfide werden mitgeteilt und interpretiert.

BIPHOSPHINE

Bisher sind verhältnismäßig wenige Tetraorgano-biphosphine und deren Bis-*P*-sulfide auf ihr kernmagnetisches Resonanzspektrum hin untersucht worden²⁻⁴⁾. Das mit dieser Arbeit vorgelegte Ergebnis der Untersuchung einer größeren Zahl derartiger Verbindungen erlaubt es nun, allgemeine Regelmäßigkeiten abzuleiten.

In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebungen der Biphosphine verzeichnet. Obwohl der Einfluß der Zusammensetzung der σ -Bindungshybride, der Doppelbindungsanteile, der Elektronegativität der Liganden usw. auf die chemische Verschiebung im einzelnen immer noch unbekannt ist, lassen sich, wie zuerst von VAN WAZER et al. erkannt wurde⁵⁾, die chemischen Verschiebungen dreibindiger Phosphorverbindungen⁶⁾ aus Inkrementen, die bestimmten Liganden zugeordnet werden, additiv zusammensetzen. Eine revidierte Tabelle solcher Inkremente wird demnächst veröffentlicht¹⁾. Die chemischen Verschiebungen auf diese Weise mit einiger Sicherheit voraussagen zu können, ist für die Identifizierung einzelner Komponenten in Reaktionsgemischen und dergl. wichtig, so lange das bekannte Datenmaterial noch beschränkt ist. Alle gemessenen Verschiebungen in Tab. 1 ergeben sich in guter Annäherung aus geeigneten Inkrementen. Die dabei verwendeten Inkremente für die Liganden sind den chemischen Verschiebungen entsprechender Triorganylphosphine entnommen (Tab. 2).

Für eine P—P-Bindung in einem Biphosphin muß dabei ein Wert von +18 ppm zugrundegelegt werden. Ein früher allein aus der Verschiebung von P_2J_4 abgeleiteter Wert von -60 ppm⁵⁾ hat offensichtlich keine allgemeine Gültigkeit und stellt dort

¹⁾ VII. Mittell.: E. FLUCK, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ L. MAIER, Chem. Ber. 94, 3043 [1961].

³⁾ K. MOEDRITZER, L. MAIER und L. C. D. GROENWEGHE, J. chem. Engng. Data 7, 307 [1962].

⁴⁾ A. J. SPEZIALE und R. C. FREEMAN, J. org. Chemistry 23, 1883 [1958].

⁵⁾ J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 [1956].

⁶⁾ Vgl. E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, S. 185, Fußnote, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Biphosphine

Verbindung	gemessen in	δ (ppm) [Fehler- grenze ± 0.5 ppm]	δ (ppm) ber. ^{a)}	J_{PP} (Hz)	Lit.
$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	Substanz	59.5	60		3,7)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Substanz	34.2 34.3	32		3,8,9)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Benzol	15.2	24		10,11)
$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}-\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$	Toluol	21.5	14		9)
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$	1. Isom. Substanz	44.7	46		2,12)
	2. Isom. Substanz	46.2			
$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{n-C}_4\text{H}_9)$	Substanz	37.5	36		13)
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$	1. Isom. Substanz	38.2	42		3,14)
	2. Isom. Substanz	41.7			
$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$	1. Isom. Benzol	21.5	28		15)
	2. Isom. Benzol	28.3			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$	Substanz	42.2	32	282	13)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$	Substanz	13.8	14	282	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$	Substanz	28.8	24	224	13)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$	Substanz	8.2	14	224	
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}$ $[\text{CH}_2]_4$	Substanz	46.0 ± 1.0			13)

^{a)} Unter Verwendung der in Tab. 2 verzeichneten Inkremente.

Tab. 2. Inkremente der Liganden von Phosphinen und Biphosphinen zur chemischen Verschiebung in ppm

CH_3	21	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	-2
C_2H_5	7	C_6H_5	3
$\text{n-C}_4\text{H}_9$	11	$-\text{PR}_2$	18

einen Einzelfall dar. Die mit Hilfe der in Tab. 2 verzeichneten Inkremente berechneten chemischen Verschiebungen von Phosphinen und Biphosphinen liegen bei den meisten Verbindungen innerhalb ± 2 ppm der gemessenen Werte, stets aber innerhalb eines Bereiches von ± 10 ppm.

1,2-Diäthyl-1,2-diphenyl-biphosphin, hergestellt aus Lithium-äthylphenylphosphid und Jod¹⁵⁾, zeigt im kernmagnetischen ³¹P-Resonanzspektrum zwei Resonanzlinien gleicher Intensität mit den chemischen Verschiebungen 21.5 ± 0.5 ppm und 28.3 ± 0.5 ppm. Das Auftreten zweier Resonanzlinien wurde zuerst von MAIER an ähnlichen

7) A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2226 [1961].

8) F. A. HART und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3939.

9) K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2681 [1959].

10) C. DÖRKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1505 [1888].

11) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2871 [1958].

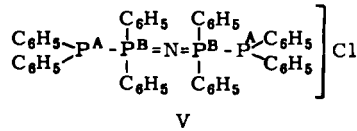
12) L. MAIER, Angew. Chem. **71**, 575 [1959].

13) K. ISSLEIB und K. KRECH, Chem. Ber. **98**, 2545 [1965].

14) L. MAIER, J. Inorg. nuclear Chem. **24**, 275 [1962]; Helv. chim. Acta **45**, 2381 [1962].

15) F. KRECH, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Halle/Saale.

Eine ähnlich große Kopplungskonstante wie in den Hybridbiphosphinen wurde bei dem von NÖTH hergestelltem Kation V¹⁸⁾ beobachtet, bei dem ein Phosphoratom mit der Koordinationszahl 3 und ein solches mit der Koordinationszahl 4 miteinander verbunden sind.



Das AB-Spektrum von V zeigt vier Resonanzlinien bei

A	-30.9 ppm	B'	+14.5 ppm
B	-20.1 ppm	A'	+25.1 ppm

Die Kopplungskonstante J_{PP} beträgt 260 ± 2.5 Hz. Die chemische Verschiebung der Phosphoratome errechnet sich in der oben angeführten Weise zu 19.2 und -24.8 ppm, wobei die bei höherer Feldstärke auftretende Bande den Phosphoratomen P^A, die bei niedrigerer Feldstärke auftretende den Phosphoratomen P^B zugeordnet werden muß. Das für das vorliegende Verhältnis $J/\nu_0\delta = 0.243$ berechnete Spektrum ergibt in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert für das Intensitätsverhältnis der Linien $A/B = A'/B' = 1.00 : 1.62 = 0.618$.

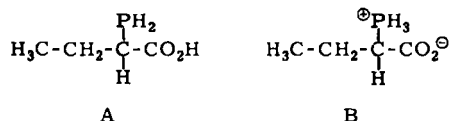
BIPHOSPHIN-DISULFIDE

Die gemessenen chemischen Verschiebungen der Tetraorgano-biphosphin-disulfide (Tab. 3) lassen sich, wie dies bei Phosphorverbindungen mit der Koordinationszahl 4 allgemein beobachtet wird, nicht ohne weiteres aus Inkrementen, die den einzelnen Liganden zugeordnet werden, erhalten. Dies beruht zum überwiegenden Teil wohl auf den jeweils sehr verschiedenen Doppelbindungsanteilen von Liganden wie O oder S, da für das σ -Bindungssystem in jedem Fall sp^3 - oder zumindest angenäherte sp^3 -Hybride benützt werden. Die Kopplungskonstanten J_{PP} waren bei den untersuchten Biphosphin-disulfiden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹³⁾ infolge geringer Löslichkeit nicht genau zu messen, sind jedoch schätzungsweise kleiner als 30 Hz und damit für direkt gebundene Phosphoratome auffällig klein.

PHOSPHINE UND PHOSPHONIUMSALZE

In Tab. 4 sind die Daten verschiedener Verbindungen zusammengestellt, bei denen die Resonanzspektren eine direkte Auskunft über die Struktur geben.

Die Frage, ob α -Phosphino-buttersäure¹⁹⁾ als solche (A) oder in einer Betainform (B) vorliege, wurde zugunsten der Struktur A entschieden. Das Spektrum der Verbindung



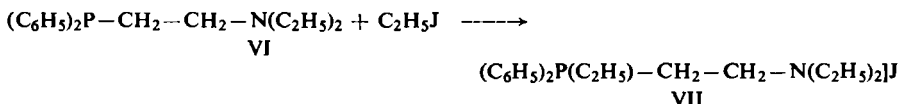
besteht aus einem 1:2:1-Triplett mit der chemischen Verschiebung 120.8 ± 1.0 ppm. Die Kopplungskonstante J_{PH} beträgt 194 Hz und ist damit ähnlich groß wie in anderen Phosphinen (J_{PH} von $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ 190 Hz; J_{PH} von $(\text{CH}_3)\text{PH}_2$ 205 Hz; J_{PH} von

18) H. NÖTH, Privatmitteilung.

19) K. ISSLEIB, R. KÜMMEL und H. ZIMMERMANN, Angew. Chem., im Druck.

$C_6H_5PH_2$ 195 Hz; vgl. auch Tab. 4). Die Frage nach einer möglichen Existenz der Betainform erhob sich nachdrücklich, nachdem gefunden worden war, daß sich Phosphine vom Typ des Trimethyldiphosphins, $H_2P-CH_2-CH_2-CH_2-PH_2$, das von MAIER²⁷⁾ hergestellt wurde, leicht zu $[H_3P-CH_2-CH_2-CH_2-PH_2]^{\oplus}$ protonieren lassen.

Während Entscheidungen bezüglich der Struktur einer Verbindung im allgemeinen nur mit wenig Sicherheit ausschließlich auf die chemische Verschiebung einzelner Atome gestützt werden können, ist dies möglich, wenn in den fraglichen Strukturen die Phosphoratome verschiedene Koordinationszahlen haben. Aus Verbindung VI²⁸⁾ z. B. entsteht mit Äthyljodid das Phosphoniumsalz VII und nicht etwa ein Ammoniumsalz:



Im letzteren Fall würde die chemische Verschiebung des Phosphoratoms kaum beeinflußt werden, während tatsächlich eine Verschiebung von 20.4 nach -30.2 ppm beobachtet wird. Die chemische Verschiebung der Verbindung VII liegt in dem für Tetraalkyl- oder Tetraaryl-phosphoniumsalze charakteristischen Bereich ($\delta (C_6H_5)_3PCH_3]Br -22.2$ ppm; $\delta (HOCH_2)_4P]Cl -25.2$ ppm).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Spektren wurden mit einem Varian-HR-60-Spektrometer bei 24.3 MHz und einer Feldstärke von etwa 14090 Gauß aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard.

²⁸⁾ K. ISSLEIB und R. RIESCHEL, Chem. Ber. 98, 2086 [1965].