

## C≡C-Streckfrequenzen und $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Phosphane $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$

Axel Hengefeld und Reinhard Nast\*

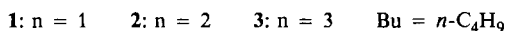
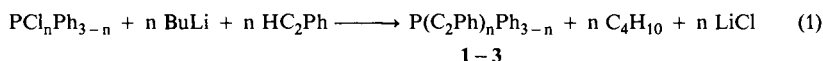
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 12. Oktober 1982

### C≡C Stretching Frequencies and $\delta^{31}\text{P}$ Values of the Phosphanes $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$

The  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$  frequencies and the chemical shifts  $\delta^{31}\text{P}$  of the title compounds are reported and discussed. The  $\delta^{31}\text{P}$  values depend on the number  $n$  of the phenylethynyl groups ( $n = 3, 2, 1, 0$ ) according to the equation  $\delta^{31}\text{P} = -(27.60 \cdot n + 5.72)$ . The shielding of the phosphorus by the  $\text{C}\equiv\text{C}$  moieties may be caused by an inductive effect of the  $\text{C}_{\text{sp}}$  atoms of the  $\text{P}-\text{C}_{\text{sp}}$  bonds.

Im Zusammenhang mit der Verwendung von Alkinylphosphanen als Liganden<sup>1)</sup> interessierten die oben genannten Daten der Titelverbindungen, die in Anlehnung an Literaturangaben<sup>2)</sup> gemäß Gleichung (1) dargestellt wurden.



Tab.:  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte (ppm) von  $\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_n\text{Ph}_{3-n}$

n	IR	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ) Raman	Rasse	$\delta^{31}\text{P}^a)$
3	2168 m	2168 st, p	$A_1$	– 88.40
	2132 sh <sup>b)</sup>	2132 sh <sup>b)</sup>	E	
2	2162 m	2165 st	$A'$	– 60.94
	2123 sh <sup>c)</sup>	2125 s <sup>d)</sup>	$A''$	
1	2164 m <sup>e)</sup>	2163 st, p <sup>f)</sup>	$A'$	– 33.60
0				– 5.52

<sup>a)</sup> In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals bezüglich des ext. Standards 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . – <sup>b)</sup> In THF. – <sup>c)</sup> In KBr. – <sup>d)</sup> fest. – <sup>e)</sup> In Cyclohexan. – <sup>f)</sup> In Toluol. – st = stark, m = mittel, s = schwach, sh = Schulter, p = polarisiert.

Die Schwingungsspektren (Tab.) erfüllen die Voraussagen der Gruppentheorie, die für die Punktgruppe  $C_{3v}$  des trigonal pyramidalen Moleküls **3** zwei IR- und ramanaktive  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen der Rassen  $A_1$  und E, für **2** (Punktgruppe  $C_2$ ) solche der Rassen  $A'$  und  $A''$  fordert. Die Zuordnung von  $A_1$  und  $A'$  ergibt sich aus dem Polarisationszustand der betreffenden intensiven

Ramanfrequenzen. – Erwartungsgemäß zeigen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Tab.) nur je 1 scharfes Singulett. Bemerkenswert ist jedoch eine praktisch lineare Abhängigkeit der  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von der Anzahl  $n$  der Phenylethynylgruppen entsprechend der Gleichung  $\delta^{31}\text{P} = -(27.60 \cdot n + 5.72)$ , die auch für  $\text{PPh}_3$  ( $n = 0$ ) hinreichend gültig ist. Die hieraus ablesbare wachsende Abschirmung der P-Kerne mit zunehmendem  $n$  macht sich auch in Alkynylphosphonium-Kationen bemerkbar, wie ein Vergleich der  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von 22.5 für  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  und 5.3 für  $[\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CPh}_3]\text{Br}$ <sup>3)</sup> einerseits und von 22.0 für  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ <sup>4)</sup> und 6.5 für  $[\text{PhC}\equiv\text{CPh}_3]\text{Cl}$ <sup>5)</sup> andererseits zeigt. Die röntgenographisch beobachtete Verkürzung der gemittelten PC-Abstände von 182.80 ( $\pm 0.48$ ) pm in  $\text{PPh}_3$ <sup>6)</sup> auf 176.5 ( $\pm 1.0$ ) pm in  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CPh}_3)_3$ <sup>7)</sup> liegt innerhalb der Differenz der Bindungsradien von  $C_{sp^2}$  (74 pm) und  $C_{sp}$  (69 pm). Sie ist daher kein Indiz für einen merklichen Doppelbindungscharakter der  $\text{PC}_{sp}$ -Bindung, und die abschirmende Wirkung der Alkynylgruppen auf den P-Kern ist vielleicht dem induktiven Effekt der  $sp$ -hybridisierten C-Atome zuzuschreiben.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325. – Raman-Spektren: Varian Gerät Cary 82, Krypton- bzw. Argon-Laser-Anregung (641.7 bzw. 488 nm). –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: WH90-FT-NMR-Spektrometer der Bruker Physik AG (Meßfrequenz 36.43 MHz).

*Diphenyl(phenylethynyl)phosphan* (1), *Phenylbis(phenylethynyl)phosphan* (2), *Tris(phenylethynyl)phosphan* (3): Eine Lösung von 0.4–0.9 mol Phenylacetylen in 250 ml Ether wird im Verlauf von 1 h unter Rühren und Kühlung auf ca.  $-63^\circ\text{C}$  tropfenweise mit der äquimolaren Menge einer 20proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf ca.  $-13^\circ\text{C}$  und erneutem Abkühlen auf ca.  $-63^\circ\text{C}$  wird im Verlauf von 30 min die äquivalente Menge einer Lösung von  $\text{PCl}_n\text{Ph}_{3-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) in 100 ml Ether zugetropft. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 70 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 1.5 l Wasser gegossen und die wäßrige Phase mit insgesamt 300 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden 12 h über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und zu einem gelben Öl eingengt. Dieses wird in 200 ml Aceton gelöst und die Lösung durch eine Schicht von 400 g saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf wenige ml werden die fast farblosen Kristalle aus Ethanol oder Aceton/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausbeuten: 1 (Schmp.  $44^\circ\text{C}$ ) = 47%, 2 (Schmp.  $52^\circ\text{C}$ ) = 64%, 3 (Schmp.  $90^\circ\text{C}$ ) = 66%.

<sup>1)</sup> A. Hengefeld, J. Kopf und R. Nast, Chem. Ber. **110**, 3078 (1977).

<sup>2)</sup> A. J. Carty, N. K. Hota, T. W. Ng, H. A. Patel und T. J. O'Connor, Can. J. Chem. **49**, 2706 (1971).

<sup>3)</sup> T. A. Albright, W. S. Freeman und E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2946 (1975).

<sup>4)</sup> R. Nast, P. Schneller und A. Hengefeld, J. Organomet. Chem. **214**, 273 (1981).

<sup>5)</sup> H. J. Bestmann und W. Kloetes, Angew. Chem. **89**, 55 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 45 (1977).

<sup>6)</sup> J. J. Daly, J. Chem. Soc. **1964**, 3799.

<sup>7)</sup> D. Mootz und G. Sassmannshausen, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 200 (1967).