

198. Organische Phosphorverbindungen XXVI.

Phosphor-31 chemische Verschiebungen in primären Phosphinen [1]

von Ludwig Maier

(8. VI. 66)

GRIM & McFARLANE [2] veröffentlichten kürzlich zwei empirische Gleichungen, die es erlauben, die ^{31}P -chemischen Verschiebungen von tertiären und sekundären Phosphinen ziemlich genau zu berechnen:

$$\text{Tertiäre Phosphine: } \Delta (\text{ppm}) = 62 - \sum_{n=1}^3 \sigma_n^{\text{P}}, \quad (1)$$

$$\text{Sekundäre Phosphine: } \Delta (\text{ppm}) = 99 - 1,5 \sum_{n=1}^2 \sigma_n^{\text{P}}. \quad (2)$$

Allerdings scheinen diese Gleichungen nur dann anwendbar zu sein, wenn es sich um rein sigma gebundene Alkylgruppen handelt. So treten sehr erhebliche Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten chemischen Verschiebungen in den β -Cyanoäthyl- und Cyanid-substituierten Phosphinen auf (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete (nach Gl. 1 und 2) chemische Verschiebungen von tertiären und sekundären Phosphinen

Phosphin	beobachtet Δ (ppm)	berechnet Δ (ppm)	Ref.
$[\text{Et}_2\text{NCH}_2]_3\text{P}$	+ 65,7	+ 65	[3]
$\text{Ph}(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_2\text{P}$	+ 51,3	+ 46	[3]
$\text{Ph}_2(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{P}$	+ 27,3	+ 27	[3]
$(\text{NC})_3\text{P}$	+ 135,7	+ 135,5	[4]
$\text{CH}_3(\text{NC})_2\text{P}$	+ 81,4	+ 111	[4]
$(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$	+ 23	+ 23	[3]
$\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}$	+ 25,7	+ 26	[5]
$(n\text{-C}_6\text{H}_{10})_3\text{P}$	+ 34	+ 32	[3]
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}$	+ 31,8	+ 32	[3]
$(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_2\text{PH}$	+ 101,9	+ 102	[6]
$(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$	+ 75	+ 60	[5]
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{PH}$	+ 71,5	+ 69	[3]

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete (nach Gl. 3) chemische Verschiebungen von primären Phosphinen

Phosphin	beobachtet Δ (ppm)	berechnet Δ (ppm)	Ref.
CH_3PH_2	+ 163,5	+ 163,5	[3]
EtPH_2	+ 128,0	+ 128,5	[7]
$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$	+ 135	+ 131,0	[5]
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{PH}_2$	+ 138	+ 138,5	[8]
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{PH}_2$	+ 135,7	+ 138,5	[6]
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$	+ 110,0	+ 106,0	[5]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PH}_2$	+ 120,9	+ 121,0	[6]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$	+ 118,7; 122	+ 118,5	[7] [3]

Wir fanden nun, dass man auch die chemischen Verschiebungen primärer Phosphine nach folgender Gleichung berechnen kann:

$$\Delta(\text{ppm}) = 163,5 - 2,5 \sigma^P. \quad (3)$$

Die Ergebnisse der beobachteten und berechneten chemischen Verschiebungen primärer Phosphine sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Zur Berechnung der in Tabelle 1 und 2 angegebenen chemischen Verschiebungen wurden die in Tabelle 3 angegebenen σ^P -Werte verwendet.

Tabelle 3. σ^P -Werte (berechnet aus den tertiären Phosphinen unter Zugrundelegung von Gl. (1))

Gruppe	σ^P	Gruppe	σ^P
CH ₃	0 ^{a)}	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	+ 10
NC	- 24,5	cyclo-C ₆ H ₁₁	+ 23 ^{a)}
Et	+ 14 ^{a)}	C ₆ H ₅ CH ₂	+ 17
Et ₂ NCH ₂	- 1	C ₆ H ₅	+ 18 ^{a)}
NCCH ₂ CH ₂	+ 13	<i>n</i> -C _n H _{2n+1} (<i>n</i> ≥ 3)	+ 10
<i>n</i> -C ₆ H ₁₁	+ 10		

^{a)} aus [2].

Der σ^P -Wert scheint für gradkettige Alkylgruppen von *n*-C₃H₇ ab konstant 10 zu sein.

Während eine P–H-Bindung in den sekundären Phosphinen die σ^P -Werte, die aus den tertiären Phosphinen berechnet wurden, um die Hälfte vergrössert (vgl. Gleichung 2), bewirkt die PH₂-Gruppe in den primären Phosphinen eine Vergrösserung der σ^P -Werte um das 2,5-fache (vgl. Gleichung 3), wenn man jeweils die Methylphosphine als Standard nimmt.

Nach LETCHER & VAN WAZER, die eine theoretische Behandlung dieses Problems durchführten [9], scheinen die σ^P -Parameter in Phosphinen hauptsächlich eine Funktion der Elektronegativität der organischen Gruppe zu sein, während die Koeffizienten 1, 1,5 und 2,5 in den Gleichungen 1, 2 und 3 aus einer Reihenentwicklung stammen.

SUMMARY

An empirical equation is given which allows the calculation of the ³¹P-chemical shifts of primary phosphines.

Monsanto Research S.A.
8045 Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXV. Mitt.: L. MAIER, *Helv.* 49, 1249 (1966).
- [2] S. O. GRIM & W. McFARLANE, *Nature* 208, 995 (1965).
- [3] L. MAIER, in «Progress in Inorganic Chemistry», ed. F. A. COTTON, Interscience Publ., New York 1963, Vol. 5, Seite 142.
- [4] L. MAIER, *Helv.* 46, 2667 (1963).
- [5] J. R. VAN WAZER & M. M. CRUTCHFIELD, unveröffentlichte Messwerte.
- [6] L. MAIER, unveröffentlichte Messwerte.
- [7] E. FLUCK & K. ISSLEIB, *Chem. Ber.* 98, 2674 (1965).
- [8] L. MAIER, *Helv.* 48, 1190 (1965).
- [9] JOHN H. LETCHER, Privatmitteilung; J. H. LETCHER & J. R. VAN WAZER, *J. chem. Physics*, im Druck.