³¹P-NMR-Untersuchungen VI¹**Korrelationen von chemischer Verschiebung und Hammett-Substituenten-Konstanten in Phosphinyl-Verbindungen**

A. SCHMIDPETER und H. BRECHT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. 23b, 1529–1530 [1968]; eingegangen am 25. Juni 1968)

Vor kurzem² berichteten wir über eine angenäherte lineare Beziehung zwischen $\delta^{31}\text{P}$ und der Hammett-konstanten σ_{para} des Substituenten X in Phosphinyl- und Imidodiphosphinyl-Derivaten $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{X}$ bzw. $\text{N}^\oplus(\text{R}_2\text{PX})_2$. Die jetzt für weitere Reihen vorliegenden Daten bekräftigen die dort gegebene Deutung und erlauben eine weitergehende Diskussion.

In der Abb. 1 sind die chemischen Verschiebungen von $\text{Ph}_2\text{P}^\oplus\text{YX}$ für $\text{Y}=\text{O}^\ominus$ und $\text{Y}=\text{NMe}_2$ gegen σ_X aufgetragen und einander gegenübergestellt. Sie sind unmißverständlich zwei Geraden zuzuordnen. Mit steigender Donatorqualität von X steigt die Abschirmung des Phosphors in beiden Reihen regelmäßig an. Im gleichen Sinn ist sie natürlich auch von Y abhängig; für $\text{Y}=\text{O}^\ominus$ liegen demgemäß alle Werte höher als für die korrespondierenden für $\text{Y}=\text{NMe}_2$. Der Unterschied ist jedoch nicht konstant, die Steigung der beiden optimalen Geraden (Korrelations-Koeffizienten: $-0,93$ bzw. $-0,99$) ist verschieden: Bei $\text{Y}=\text{O}^\ominus$ sind die Abstufungen mit X geringer.

 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{X}$:

$$\delta^{31}\text{P}[\text{ppm}] = -39,6 - 22,7 \sigma_X \quad (1)$$

 $\text{Ph}_2\text{P}^\oplus(\text{NMe}_2)\text{X}$:

$$\delta^{31}\text{P}[\text{ppm}] = -66,7 - 36,7 \sigma_X \quad (2)$$

Die Effekte der beiden Substituenten X und Y sind mithin nicht additiv; vielmehr leistet ein Substituent offenbar einen um so kleineren Abschirmungsbeitrag, ein je besserer Donator der andere ist. Die Steigungen verschiedener Reihen sollten demnach in gleicher Ordnung mit Y abgestuft sein, wie die Verschiebungen einer Reihe mit X. Die Werte für $\text{Y}=\text{S}$ bestätigen das; die Abhängigkeit von σ_X ist hier zwar nicht mehr streng, deutlich erkennbar ist sie jedoch abermals steiler als bei $\text{Y}=\text{NMe}_2$. Eine befriedigend erfüllte allgemeine Beziehung für alle Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}^\oplus\text{YX}$ läßt sich allerdings nicht angeben. Dazu ist der Bereich, in dem der die Elektronendichte erhöhende Substituenteneffekt die Abschirmung so eindeutig dominiert und andere Einflüsse außer acht bleiben können, zu klein und die Streuungen ansonsten zu groß.

X	σ_X	Y = O [⊖]		Y = NMe ₂		Y = S [⊖]	Y = X	
		gef. ²	ber. nach (1)	gef.	ber. nach (2)	gef.	gef.	ber. nach (3)
O [⊖]	-1,000	-19,5	-18,9	-29,6 [b]	-30,3		-19,5 ²	-15,7
NH ₂	-0,660	-25,5	-25,6	-42,2 ³	-41,7	-54,0 [b]	-31,9 ⁵	-36,3
NMe ₂	-0,600	-29,6	-26,8		-44,8	-70,9 [b]		-40,0
NHMe	-0,592		-27,0		-45,1	-61,2 [b]		-40,5
OH	-0,257	-25,5	-31,6	-50,0 [c]	-53,7		-53,0 [i]	-54,7
OMe	-0,268	-32,2	-33,4	-57,5 [d, b] ⁴	-56,9	-83,5 [b]	-61,3 [d, b]	-60,1
S [⊖]	[a]			-70,9 [b]		-62,0 [g]	-62,0 [g]	
SMe	-0,047	-42,3	-37,8	-67,5 [d, e]	-64,9	-65,2 [b]	-77,3 [d, b]	-73,5
F	0,062	-40,0	-39,9		-68,8	-102,0 [h]		-80,2
Cl	0,226	-42,7	-43,2	-72,5 [d, f]	-74,8	-79,5 ³	-93,2 ⁶	-90,1
Br	0,232		-43,3		-75,0		-55,6 [k, f]	90,4

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}[\text{ppm}]$ von $\text{Ph}_2\text{P}^\oplus\text{YX}$. [a]: nicht bekannt; [b]: in Methylenchlorid; [c]: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NMe}_2$ in konz. H_2SO_4 ; [d]: als Hexachloroantimonat; [e]: in Dimethylsulfoxid; [f]: in Nitromethan; [g] als Natriumsalz, in Methanol; [h]: hergestellt aus $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ und SbF_3 ; [i]: $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$ in konz. H_2SO_4 ; [k]: als Tribromid.

¹ V. Mitt.: A. SCHMIDPETER, H. BRECHT u. J. EBELING, Chem. Ber. 101, 3902 [1968].

² A. SCHMIDPETER u. H. BRECHT, Angew. Chem. 79, 946 [1967]; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 945 [1967].

³ K. MOEDRITZER, L. MAIER u. L. C. D. GROENWEGHE, J. Chem. Engng. Data 7, 307 [1962].

Recht befriedigend werden noch die chemischen Verschiebungen für den symmetrischen Fall $Y=X$, d. h. für die Reihe $\text{Ph}_2\text{P}^\oplus\text{X}_2$ als lineare Funktion von σ_X wiedergegeben. Die Gleichung

$$\delta^{31}\text{P}[\text{ppm}] = -76,6 - 61,5 \sigma_X \quad (3)$$

(Korrelations-Koeffizient $-0,99$) erlaubt eine Abschätzung auf etwa 4 ppm. Nur der Wert für $X=\text{Br}$ weicht wie schon in einem anderen Fall² erheblich stärker nach oben ab und wurde bei der Ausgleichsrechnung nicht berücksichtigt.

Experimentelles

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Varian HR 100 Spektrometer bei 40,5 MHz gegen 85-proz. Phosphorsäure gemessen und zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben.

Die Alkoxy- und Alkylthiophosphonium-Salze wurden durch Methylierung des entsprechenden Chalkogenids dargestellt^{7,8}. Es wurde dazu in stöchiometrischer Menge in eine gekühlte Suspension von Trimethyloxonium-hexachloroantimonat eingerührt. Aus der entstehenden klaren Lösung schied sich beim Verdünnen mit Äther das Phosphonium-hexachloroantimonat kristallin ab.

⁴ A. SCHMIDPETER u. H. BRECHT, AED Conf. 1966-095-10.

⁵ H. H. SISLER, S. R. JAIN u. W. S. BREY, Inorg. Chem. **6**, 515 [1967].

⁶ A. SCHMIDPETER u. H. BRECHT, Angew. Chem. **79**, 535 [1967]; Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 564 [1967].

⁷ A. SCHMIDPETER, B. WOLF u. K. DÜLL, Angew. Chem. **77**, 737 [1965]; Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 712 [1965].

⁸ H. TEICHMANN, M. JATKOWSKI u. G. HILGETAG, Angew. Chem. **79**, 379 [1967]; Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 372 [1967].

Ausgangs- verbindung	Phosphonium- hexachloro- antimonat	Schmp. [°C]
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OMe}$	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})_2]\text{SbCl}_6$	135–140
Ber.	C 28,90 H 2,77,	
Gef.	C 28,95 H 2,89.	
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SMe}$	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{SMe})_2]\text{SbCl}_6$	142,5–143
Ber.	C 27,39 H 2,63,	
Gef.	C 27,51 H 2,58.	
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NMe}_2$	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NMe}_2)\text{SMe}]\text{SbCl}_6$	170
Ber.	C 29,53 H 3,28 N 2,29,	
Gef.	C 29,92 H 3,29 N 2,41.	

$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NMe}_2)\text{Cl}]\text{SbCl}_6$: Die Lösungen äquimolarer Mengen Diphenyl-dimethylamino-phosphin Ph_2PNMe_2 und SbCl_5 in CH_2Cl_2 wurden vereinigt. Es entstand ein weißer Niederschlag der sich beim Einleiten von Chlor wieder auflöste. Mit Äther ließen sich aus der Lösung blaßgelbe Kristalle fällen. Schmp. 134–136°.

Ber. C 28,06 H 2,69 N 2,33,

Gef. C 28,57 H 2,94 N 3,05.

$[\text{Ph}_2\text{PBr}_2]\text{Br}_3$: Diphenyl-dithiophosphinsäure $\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{H}$ wurde in CH_2Cl_2 mit überschüssigem Brom versetzt. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende Rückstand erstarrte beim Digerieren mit CCl_4 und wurde aus CH_2Cl_2 zu orangefarbenen Nadeln umkristallisiert.

Ber. C 24,64 H 1,72 Br 68,33,

Gef. C 24,98 H 1,80 Br 68,40.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Forschungsmittel, Herrn J. HÖNIGSCHMID für seine Mithilfe bei den Rechnungen.