Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an $\text{CH}_3(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{PS}_2\text{Na} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

NMR-Spectroscopic Investigations on $\text{CH}_3(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{PS}_2\text{Na} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

GERHARD HÄGELE, KLAUS DIEMERT und WILHELM KUCHEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 28 b, 185–187 [1973]; eingegangen am 15. Dezember 1972)

^1H -NMR, spectralanalysis, *p*-methoxyphenylphosphorus compound

High resolution protonmagnetic resonance spectra are analyzed and refined parameters for coupling constants and chemical shift values in the $[\text{AB}]_2\text{X}$ subspectrum of $\text{CH}_3(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{PS}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are obtained.

Para-disubstituierte Benzole zeichnen sich durch Protonenresonanzspektren des Typs $[\text{AB}]_2$ bzw. $[\text{AX}]_2$ ¹⁻³ aus. POPLE, SCHNEIDER und BERNSTEIN⁴ späterhin auch DISCHLER³ entwickelten explizite algebraische Beziehungen zwischen beobachteten Resonanzfrequenzen und den spektralen Parametern μ_{H} und J_{HH} . COX² und DISCHLER³ untersuchten mit Hilfe dieser Methode Modellverbindungen des Typs *p*-X-C₆H₄-Y und konnten Substituenteneffekte auf die Metakopplungskonstanten dieser Verbindungen feststellen.

Im Arbeitskreis von W. KUCHEN^{5, 6} werden nun seit einiger Zeit phosphororganische Derivate des Typs *p*-CH₃-O-C₆H₄-P(S)RR' (z. B. R = CH₃, R' = SNa, Cl, SH, SCH₃, NH₂) dargestellt und u. a. auf ihr komplexchemisches Verhalten hin untersucht.

Protonenspektren des aromatischen Teils dieser Verbindungsgruppe können durch $[\text{AB}]_2\text{X}$ bzw. $[\text{AM}]_2\text{X}$ Systeme beschrieben werden. Von einer expliziten Spektralanalyse versprochen wir uns Aufschlüsse über die Kopplung des Phosphors mit aromatischen Protonen und Hinweise auf die Substituenteneigenschaften der Thiophosphorylgruppe. Im Folgenden wird über die Ergebnisse einer protonenresonanzspektroskopischen Untersuchung an *p*-CH₃-O-C₆H₄-P(S)(CH₃)SNa $2 \text{H}_2\text{O}$ berichtet.

Spektralanalyse

Für das Spinsystem des *p*-CH₃-O-C₆H₄-P(S)(CH₃)SNa $2 \text{H}_2\text{O}$ sei folgende Notation vereinbart:

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. G. HÄGELE, Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf, Moorenstr. 5.

Aus Symmetriegründen gilt ferner:

$$\begin{aligned} \nu_A &= \nu_{A'}; \nu_B = \nu_{B'}; \\ J_{AB} &= J_{A'B'}; J_{AB'} = J_{A'B}; J_{AX} = J_{A'X}; J_{BX} = J_{B'X} \end{aligned}$$

Subspektralanalytisch zerfällt das $[\text{AB}]_2\text{X}$ -System in zwei Teilspektren des Typs $[\text{ab}]_2$ mit den effektiven Larmorfrequenzen:

$$\nu_a = \nu_A \pm \frac{1}{2} J_{AX} \quad \nu_b = \nu_B \pm \frac{1}{2} J_{BX}$$

Der Habitus von $[\text{ab}]_2$ -Systemen wird durch die kombinierten Parameter:

$$\begin{aligned} K &= J_{AA'} + J_{BB'} \\ L &= J_{AB'} - J_{AB} \\ M &= J_{AA'} - J_{BB'} \\ N &= J_{AB} + J_{AB'} \text{ sowie } \Delta\nu_{AB} \end{aligned}$$

bestimmt, die gemeinsam mit J_{AX} und J_{BX} , den P-H-Kopplungskonstanten, aus Abb. 1 entnommen werden können.

Da im Falle des *p*-CH₃-O-C₆H₄-P(S)(CH₃)₂SNa $2 \text{H}_2\text{O}$ die Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu_{AB}$ sehr viel größer als die Kopplungsparameter N oder L ist, kann mit guter Näherung das $[\text{AB}]_2\text{X}$ - durch ein $[\text{AM}]_2\text{X}$ -System approximiert werden.

Ferner ist aus andern Untersuchungen bekannt, daß die Vorzeichen der Proton-Proton-Kopplungskonstanten in *p*-disubstituierten Benzolen alle gleich sind³ und darüber hinaus das der *o,o'*-Protonen absolut positiv ist⁷. Zusätzlich wird im Falle der *p*-Anisyl-derivate J_{12} stets kleiner als J_{34} beobachtet. Letztlich läßt sich über die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstanten eine Zuordnung von ν_A und ν_B treffen.

Mit diesen Voraussetzungen erhält man aus dem 100 MHz-Spektrum der Abb. 2 einen Parametersatz, der nach Iteration verbessert in Tab. I wiedergegeben ist. Aus diesen Daten und einer spektralen Halbwertsbreite von 0.3 Hz läßt sich das Lorentzspektrum der Abb. 3 erhalten.

Abb. 1. Subspektralanalytische Zerlegung des 100 MHz $[AB]^2X$ -Spektrums: a. A-Teil; b. B-Teil.

100 MHz 1H -NMR-Daten für eine gesättigte Lösung von $CH_3(CH_3O-C_6H_4)PS_2Na \cdot 2H_2O$ in CD_3COCD_3 . δ_H -Werte gegen TMS als interner Standard. δ_{31P} -Wert bezogen auf H_3PO_4 85%, ermittelt durch 1H $\{^{31}P\}$ - Entkopplung mit $\delta_{31P} [(CH_3O)P] = 140,4$ ppm.

Anisyl-Teil

${}^3J_{PH_1}$	=	J_{PH_2}	=	12,579 Hz
${}^4J_{PH_3}$	=	J_{PH_4}	=	2,095 Hz
${}^3J_{H_1H_3}$	=	$J_{H_2H_4}$	=	8,570 Hz
${}^5J_{H_1H_4}$	=	$J_{H_2H_3}$	=	0,330 Hz
${}^4J_{H_1H_2}$	=		=	2,663 Hz
${}^4J_{H_3H_4}$	=		=	2,049 Hz
ν_{H_1}	=	ν_{H_2}	=	812,431 Hz
ν_{H_3}	=	ν_{H_4}	=	688,854 Hz
δ_{H_1}	=	δ_{H_2}	=	8,12 ppm
δ_{H_3}	=	δ_{H_4}	=	6,89 ppm

Methyl-Teil

${}^2J_{PH}$	=	13 Hz
δ_H	=	2,15 ppm
Phosphor		
δ_P	=	56,7 ppm

Die Phosphor-Wasserstoffkopplungen ${}^3J_{PH}$ und ${}^4J_{PH}$ sind nach unseren Befunden mit positiven Vorzeichen zu versehen. Diese Zuordnung wird durch die Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem 60 MHz-Spektrum erhärtet.

Abb. 2. 100 MHz Protonenresonanzspektrum im Bereich der aromatischen Protonen von $CH_3OC_6H_4P(S)(CH_3)SNa \cdot 2H_2O$. A. o-ständige Protonen, B: m-ständige Protonen bezogen auf die Thiophosphorylgruppierung.

Abb. 3. Simuliertes 100 MHz $[AB]^2X$ -Spektrum der aromatischen Protonen von $CH_3OC_6H_4P(S)(CH_3)SNa \cdot 2H_2O$. a. A-Teil; b. B-Teil. Halbwertsbreite 0,3 Hz.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch im Falle der Thienyl-Phosphorverbindungen $C_4H_3S-P(S)(CH_3)_2R$ positive Werte für ${}^nJ_{PH}$ ($n = 3-5$) gefunden werden.

Darüber hinaus konnte durch Tripelresonanzexperimente das positive Vorzeichen der Kopplungskonstanten ${}^3J_{PH}$ und ${}^4J_{PH}$ in p-Methoxyphenylphosphorverbindungen bewiesen werden⁹.

Diskussion

Vergleicht man die nun vorliegenden Ergebnisse für $p\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-P(S)(CH}_3\text{)SNa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit den wenigen p -substituierten Anisolen der Literatur^{2, 3, 9}, so fällt eine numerische Einordnung der Thiophosphorylgruppierung in eine Substituentensequenz schwer.

Vergleichbare Verhältnisse findet man am ehesten in den Derivaten

Bei beiden Modellverbindungen handelt es sich um $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-Y}$ -Derivate, deren Substituenten X sich durch einsame Elektronenpaare, sowie Y durch polarisierbare Doppelbindungen auszeichnen. Möglicherweise liegen hier leicht delokalisierbare π -Bindungssysteme vor, die man sich in formaler Analogie bei $p\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-P(S)(CH}_3\text{)SNa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wie folgt vorstellen könnte:

Der stark polarisierte Charakter der $\text{P}=\text{S}$ -Doppelbindung wurde bereits von verschiedenen Seiten aus diskutiert¹⁰. Die hiermit verbundene positive Partialladung des Phosphors dürfte Anlaß zu dem bemerkenswert hohen low-field-shift der zum Phosphor o-ständigen Protonen sein. Eine Ring- $\text{C} \rightarrow \text{P} \pi$ ($p \rightarrow d$) back-donation könnte zur Teilkompensation dieser positiven Partialladung führen.

Wir würden daher annehmen, daß die $[\text{CH}_3\text{PS}_2]$ -Gruppe im vorliegenden Falle als π -Akzeptor und induktiv positiv wirkt.

Experimentelles

Natrium-methyl- p -methoxyphenyldithiophosphinat-dihydrat⁶

15,0 g (0,685 Mol) Methyl- p -methoxyphenyldithiophosphinsäure⁵ werden mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, die Lösung über grobes Kieselgel filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in Aceton gelöst, filtriert und nach Zusatz von 2 ml Wasser mit Äther unter Rühren gefällt. Die Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet. Schmp.: 255–256 °C (geschl. Röhrchen), Ausbeute: 12,1 g (64% d. Th.).

Analyse

$\text{NaC}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{PS}_2$ (276,3),

Ber.: P 11,21, S 23,21,
Gef.: P 11,27, S 23,16,
11,22, S 23,39.

IR-Spektrum (in KBr)

3600–3300 ss, 300–2820 m, 1990 w, 1638 m, 1588 s, 1562 m, 1494 s, 1458 w, 1450 w, 1432 w, 1398 w, 1303 w, 1289 s, 1250 s, 1183 s, 1100 s, 1020 m, 975 s, 824 m, 803 m, 792 w, 748 m, 708 w, 640 s, 590 s, 520 s, 460 s, 368 m; $[\text{cm}^{-1}]$.

NMR-Messungen und Spektrenberechnungen

$p\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-P(S)(CH}_3\text{)SNa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde bis zur Sättigung in $\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3$ gelöst, die Probe entgast und im Vakuum abgeschmolzen. Mit einer Sweepgeschwindigkeit von 0,05 Hz/sec und einer Frequenz von 1 Hz/cm wurden Protonenresonanzspektren im Frequency-Sweep-Verfahren aufgenommen. Frequenzen wurden elektronisch gezählt, so daß eine Endgenauigkeit von $< 0,1$ Hz resultiert.

Für 100 MHz-Spektren kam ein Varian HA 100 (UEA Norwich), im Falle von 60 MHz-Spektren ein Bruker HX-60-Spektrometer (Universität Düsseldorf) zur Anwendung.

Referenzsubstanz war TMS als interner Standard. Direkte und iterative Berechnungen des Protonenresonanz- wurden mit LAOC 4 S¹¹ und LAOCOON 1968¹¹ auf dem ICL-Computer der UEA Norwich, dem Atlas-Computer des SRC und dem Siemens Rechner 4004 in Düsseldorf durchgeführt. Simulierte Spektren wurden mit Hilfe des Programms VLPLOT¹² auf einem CALCOMP-PLOTTER erzeugt.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemie für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

G. H. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Verbindung mit der Royal Society für ein Studienjahr bei R. K. HARRIS, University of East Anglia, Norwich, England.

¹ J. MARTIN u. B. P. DAILEY, J. chem. Physics **37**, 2594 [1962].

² P. F. COX, J. Amer. chem. Soc. **85**, 380 [1962].

³ B. DISCHER, Z. Naturforsch. **20a**, 888 [1965] u. die hier zitierte Literatur.

⁴ J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York 1959.

⁵ K. DIEMERT u. W. KUCHEN, Angew. Chem. **83**, 544 [1971].

⁶ K. DIEMERT, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1972.

⁷ A. SAUPE, Z. Naturforsch. **20a**, 572 [1965].

⁸ G. HÄGELE, K. DIEMERT u. W. KUCHEN, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁹ W. MCFARLANE, Org. Magn. Res. **1**, 3 [1969].

^{10a} J. GOUBEAU, Angew. Chem. **81**, 343 [1969].

^{10b} R. F. HUDSON, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry Academic Press, London and New York, 1965.

¹¹ J. STOKES u. R. K. HARRIS, private Mitteilung.

¹² G. HÄGELE, Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf, 1972.