

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie des Phosphors

VON DR. RICHARD A. Y. JONES[*] UND DR. A. R. KATRITZKY

CHEMISCHES LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT CAMBRIDGE (ENGLAND)

Die kernmagnetische Resonanz des ^{31}P -Kerns läßt sich für die Strukturaufklärung von Phosphor-Verbindungen sowie für analytische und kinetische Untersuchungen verwenden. Es wird ein Überblick über die bisher bestimmten ^{31}P -Resonanzen gegeben.

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie hat in jüngster Zeit große Bedeutung für den Chemiker erlangt. Das Hauptgewicht wurde mit Recht auf die Protonenresonanz gelegt, aber auch der ^{31}P -Kern ergibt sehr brauchbare Resonanzspektren. Das Gebiet der ^{31}P -Kernresonanz wurde 1958 von *Finegold* [1] zusammenfassend dargestellt; ferner findet sich eine kurze Darstellung in dem Buche von *Pople, Schneider und Bernstein* [2a].

Einleitung

Kerne mit ungeraden Atom- oder Massenzahlen haben magnetische Momente. ^1H , ^{19}F , ^{31}P sind Beispiele dafür. Diese Kerne präzedieren in einem Magnetfeld um die Feldrichtung mit einer Frequenz, die der angelegten Feldstärke proportional ist. Die Proportionalitätskonstante hängt von der Art des Kerns ab [2b]. Für den ^{31}P -Kern liegt die Resonanzfrequenz in einem Magnetfeld von 10000 Gauss bei ungefähr 17,2 MHz. Die Präzession kann durch elektromagnetische Strahlung der Resonanzfrequenz gestört werden.

Das Verhältnis der angelegten Feldstärke zur Frequenz ist nicht für alle Kerne völlig konstant. Die Elektronenwolke schirmt den Kern gegen das angelegte Feld ab, deshalb unterscheidet sich das Feld in Kernnähe etwas vom angelegten Feld. Da die Elektronenverteilung von der Art der chemischen Verbindung abhängig ist, unterscheiden sich die Resonanzfrequenzen zweier gleicher Kerne, wenn sie sich in verschiedener chemischer Umgebung befinden. Diese Differenz bezeichnet man als „chemische Verschiebung“ (chemical shift). Man gibt sie meist in Einheiten von einem Millionstel der angelegten Feldstärke oder der Frequenz an (parts per million = ppm). Damit wird sie für einen gegebenen Fall von beiden numerisch unabhängig. Chemische Verschiebungen für Phosphor-Verbindungen wurden erstmalig von *Knight* [3] bestimmt.

Wenn zwei verschiedene Kerne, die beide magnetische Momente besitzen, oder zwei gleiche Kerne in unterschiedlicher chemischer Umgebung in ein- und demselben Molekül vorkommen, so tritt eine Wechselwirkung zwischen ihren Magnetfeldern auf, die zur Multipllett-Aufspaltung ihrer Resonanzlinien führen kann. Der Grad der Aufspaltung hängt dabei von der Natur der betreffenden Kerne und ihrer relativen Entfernung ab. Man spricht dann von Spin-Spin-Wechselwirkung.

Die Aufspaltung der ^{31}P -Resonanz durch ^1H - oder ^{19}F -Kerne und durch andersartige ^{31}P -Kerne in Verbindungen mit mehreren Phosphor-Atomen wird häufig beobachtet. Eine Resonanzlinie, die durch n gleichwertige Wasserstoff- oder Fluor-Kerne aufgespalten wird, gibt ein Multipllett von $n + 1$ Maxima, deren Intensitäten den Binominalkoeffizienten proportional sind. So zeigt zum Beispiel die $\text{P}-\text{CH}_3$ -Gruppe vier Maxima im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1. Ganz allgemein geben zwei nicht äquivalente Phosphor-Kerne im gleichen Molekül zwei Dubletts, die durch Protonen oder Fluor-Kerne weiter aufgespalten werden können.

Ob zwei Maxima von zwei Kernen mit verschiedener chemischer Verschiebung herrühren oder von einem Kern, dessen Resonanz durch Spin-Spin-Wechselwirkung aufgespalten ist, läßt sich leicht feststellen. Die chemische Verschiebung (in ppm) ist unabhängig vom angelegten Feld oder von der Frequenz. Die Spin-Spin-Aufspaltung ist beiden proportional (daher gibt man sie gewöhnlich in Hz, gelegentlich auch in Gauss an, aber nicht in ppm). Beobachtet man also eine Resonanz bei zwei Feldstärken, so wird die Distanz der beiden Maxima, gemessen in ppm, gleichbleiben, wenn sie von zwei verschiedenen Kernen herrühren, dagegen verschieden sein, wenn sie von einer Spin-Spin-Wechselwirkung stammen.

Experimentelle Methoden

Der wesentliche Nachteil des ^{31}P -Kernes für die KMR-Spektroskopie ist sein kleines magnetisches Moment. Daher beträgt die Empfindlichkeit nur ungefähr 7 % der Empfindlichkeit für ^1H - oder ^{19}F -Kerne bei derselben Feldstärke. Allerdings erstrecken sich die chemischen Verschiebungen beim ^{31}P über einen Bereich von $500 \cdot 10^{-6}$, verglichen mit ungefähr $10 \cdot 10^{-6}$ bei der ^1H -Resonanz, so daß Überschneidungen der Maxima beim

[*] Neue Adresse: Department of Chemistry, The University, Sheffield, England.

[1] *H. Finegold*, Ann. New York Acad. Sci. 70, 875 (1958).

[2a] *J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein*: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill, New York 1959, S. 347.

[2b] Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz vgl. z. B. [2a] oder *K. H. Hausser*, Angew. Chem. 68, 729 (1956).

[3] *W. D. Knight*, Physic. Rev. 76, 1259 (1949).

Phosphor eine geringe Rolle spielen und ein schlechteres Verhältnis von Signal zu Untergrund noch annehmbar ist. Weiterhin kann man beim Phosphor ein Proberöhrchen mit größerem Durchmesser verwenden, da die Bandenverbreiterung, die durch die Feldinhomogenität innerhalb der Probe verursacht wird, sich nicht so ungünstig auf die (gewöhnlich) einfachen Spektren des Phosphor-Kerns auswirkt wie auf die viel komplexeren Spektren der Protonen.

Trotzdem ist es in der Regel unerlässlich, daß man Proben verwendet, die mindestens 1 m an Phosphor sind, so daß der Anwendung der Methode auf Festkörper Grenzen gesetzt sind.

Die Einführung von Magneten höherer Feldstärke verbessert die Situation um einiges; kürzlich wurde von *Cohn* und *Hughes* [4] eine Methode zur Messung der chemischen Verschiebung schwacher Spektren mit breiten Resonanzmaxima beschrieben. Sie konnten mit 0,09 m Lösungen von Adenosin-di- und -triphosphat brauchbare Ergebnisse erhalten und meinen, ihre Methode könne auf Lösungen bis herab zu einer Verdünnung von 0,01 m ausgedehnt werden.

Die Lage der Maxima wird bestimmt in bezug auf eine Standardsubstanz. Diese ist bei der kernmagnetischen Resonanz des Phosphors fast stets ein externer Standard. Geeicht wird allgemein nach der Seitenbandmethode, bei der ein Audiofrequenz-Signal dem Radiofrequenz-Oszillator überlagert wird; es treten Nebenmaxima auf beiden Seiten des Hauptmaximums in einem Abstand (in Hz) auf, der der Audiofrequenz entspricht. Die Standardsubstanz kann sich in einem kleinen Röhrchen innerhalb des Proberöhrchens befinden, so daß die Resonanzmaxima der Probe und der Vergleichssubstanz im gleichen Spektrum erscheinen.

Für den Fall, daß das Resonanzmaximum der Probe schwach und eine weitere Schwächung nicht erwünscht ist, kann man auch Probe und Standardsubstanz einzeln in das Spektrometer geben und die Seitenbände solange abstimmen, bis sie im Oszillographen an derselben Stelle auftritt, wie für das Resonanzmaximum der Probe.

Die Anwendung eines Fremd-Standards bringt einen gewissen Fehler mit sich, wenn Probe und Standard nicht die gleiche diamagnetische Suszeptibilität besitzen. Bei der kernmagnetischen Resonanz des Phosphors ist dieser Fehler gering, verglichen mit dem recht großen Bereich der chemischen Verschiebungen, und wird daher gewöhnlich vernachlässigt. Fehler von $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ sind im allgemeinen für die Phosphor-Resonanz zulässig, wogegen bei der Protonenresonanz eine Genauigkeit von $\pm 0,01 \cdot 10^{-6}$ erforderlich ist.

Chemische Verschiebungen bei Phosphor-Verbindungen

1. Standardsubstanzen

Im Anhang sind die bisher gemessenen chemischen Verschiebungen des Phosphors aufgeführt. Sämtliche Daten werden angegeben in ppm, bezogen auf 85-proz. wäßrige Phosphorsäure, die als universeller Primär-Standard gilt. Gebräuchliche Sekundärstandardsubstanzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[4] M. Cohn u. T. R. Hughes, J. biol. Chemistry 235, 3250 (1960).

Für Messungen in wäßriger Lösung ist es wichtig, die Veränderungen des Phosphorsäure-Maximums in Abhängigkeit vom Ionisationsgrad zu kennen. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten konnte kürzlich gezeigt werden [28], daß das Resonanz-Maximum mit zunehmender Ionisation abfällt und für PO_4^{3-} den Wert $-6 \cdot 10^{-6}$ erreicht.

Standardsubstanz	PBr ₃	(C ₆ H ₅ O) ₃ P	(o-CH ₃ -C ₆ H ₄ O) ₃ P-O
Verschiebung [ppm]	-227	-127	+17

Tabelle 1. Sekundärstandards

2. Allgemeine Folgerungen aus den chemischen Verbindungen

Dickinson beobachtete 1951, daß Derivate des drei- und fünfwertigen Phosphors bei ganz verschiedenen Frequenzen absorbieren [5]. Später wurde festgestellt [6,7], daß die dreibindigen Phosphor-Derivate Absorptionen in einem ausgedehnten Bereich von ca. 200 bis $\pm 200 \cdot 10^{-6}$ hervorrufen (allerdings liegt die Mehrzahl unter $-100 \cdot 10^{-6}$), wogegen der Phosphoryl-Bereich (60 bis $-40 \cdot 10^{-6}$) und der Thiophosphoryl-Bereich (100 bis $-50 \cdot 10^{-6}$) beträchtlich schmaler sind.

Diese Bereiche gelten allerdings nur als Leitwerte, und Ausnahmen davon sind bekannt, z. B. PSBr_3 mit einer Absorption bei $-111 \cdot 10^{-6}$ und POBr_3 bei $102 \cdot 10^{-6}$. Der Frage, ob die Eigenschaften der Gruppen, die an das Phosphor-Atom gebunden sind, die Verschiebung vorauszusagen gestatten, mit anderen Worten: ob Gruppenverschiebungen existieren, wurde einige Aufmerksamkeit geschenkt.

Van Wazer, *Shoolery* und Mitarbeiter [7] kamen zu dem Schluß, dies sei der Fall, und veröffentlichten Tabellen für Phosphor der Koordinationszahl 3 und 4. Einige ihrer Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die vorhergesagten Werte

Br	Cl	J	OR	NR ₂	OAr	F	S	Ar	R	H
80	-74	66	-55	47	-42	-27	-23	O	+20	+69

Tabelle 2. Verschiebungsskizzen für Gruppen, die an dreibindigen Phosphor gebunden sind [7]

sollen gewöhnlich bis auf ± 10 bis $20 \cdot 10^{-6}$ korrekt sein, doch werden Ausnahmen angeführt wie RPClF (berechnet -85 , gefunden $+20$ ppm). Für Phosphor-Verbindungen der Koordinationszahl 4 wurden die folgenden Regeln bezüglich einer Verschiebungsänderung bei Substitution angegeben:

Substitution	Verschiebung der ^{31}P -Resonanz
RO— durch R_2N —	-11 ± 2 ppm
RO— durch RS—	-25 bis -30 ppm
O= durch S=	ca. -60 ppm

Dagegen kamen *Muller*, *Lauterbur* und *Goldenson* [6] zu dem Ergebnis, daß zwischen der chemischen Verschiebung δ und der Art des an das P-Atom gebundenen Atoms oder der Atomgruppe kein quantitativer Zusammenhang bestehe. Sie wiesen darauf hin, daß die chemischen Verschiebungen der Verbindungen A_2BPX an Stelle eines dazwischenliegenden Wertes oft größere negative Werte besitzen als jede der bei-

[5] W. C. Dickinson, Physic. Rev. 81, 717 (1951).

[6] N. Muller, P. C. Lauterbur u. J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc. 78, 3557 (1956).

[7] J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery u. R. C. Jones, ebenda 78, 5715 (1956).

den Verbindungen A_3PX oder B_3PX , z. B. $(C_2H_5O)_3PS$: -68 ppm, $(C_2H_5S)_3PS$: -93 ppm, $(C_2H_5O)_2(C_2H_5S)PS$: -94 ppm.

Wir haben die von *Van Wazer, Shoolery* und Mitarbeitern [7] vorgeschlagenen Gruppenverschiebungsinstrumente einer statistischen Prüfung unterzogen. Bei den dreibindigen Phosphor-Verbindungen reichen die Abweichungen von -101 bis $+93 \cdot 10^{-6}$; die mittlere Abweichung für 41 Verbindungen war $37 \cdot 10^{-6}$, ein weit größerer Wert als der von den Autoren angegebene.

Für Verbindungen der Koordinationszahl 4 haben wir für die mittleren und die normalen Abweichungen bei den von den Autoren angeführten Substitutionen folgende Werte erhalten:

Substitution	Verschiebung der ^{31}P -Resonanz	
RO— durch R_2N —	-10 ± 10 ppm [*]	(8 Verbindungen)
RO— durch RS —	-20 ± 11 ppm	(13 Verbindungen)
O= durch S	-43 ± 24 ppm	(22 Verbindungen)

Der Ersatz einer Alkyl- durch eine Arylgruppe erhöht die Resonanzfrequenz des Phosphors. Man hat darauf hingewiesen [4], daß dieses Ergebnis im Gegensatz zu den Erwartungen steht, die sich aus der Ringstrom-Theorie der aromatischen Verbindungen ableiten, und daß hier wahrscheinlich induktive und mesomere Effekte überwiegen.

Theoretische Grundlagen

Gutowsky und *McCall* [8] wiesen darauf hin, daß die Abnahme der Abschirmung in der Reihe $PF_3 > PJ_3 > PCl_3 > PBr_3$ (das ist die gleiche Reihenfolge wie bei der Protonenresonanz in den Reihen $H CX_3$ und $CH_2 X_2$) zwei einander entgegenwirkende Effekte nahelegt, vermutlich die Elektronegativität und die Fähigkeit, Doppelbindungen auszubilden. Die größere Abschirmung beim $POCl_3$ im Vergleich zu $PSCl_3$ deutet darauf hin, daß PO mehr Doppelbindungscharakter hat als PS [8]. In der Reihe $H_2PO(OH)$, $HPO(OH)_2$, $PO(OH)_3$ nimmt die Abschirmung in dem Maße zu, wie H durch OH ersetzt wird, dies steht im Widerspruch zu den Erwartungen auf Grund der Elektronegativität und führt erneut die Bedeutung der Doppelbindungsstrukturen vor Augen, in diesem Falle vom Typ $P = \ddot{O}-H$ [8].

Man hat den Versuch unternommen, die chemische Verschiebung des ^{31}P auf die Elektronenstruktur des betreffenden Moleküls zurückzuführen. Allerdings läßt sich, wie *Finegold* [1] gezeigt hat, die mathematisch-physikalische Auswertung der Faktoren, welche die chemische Verschiebung beeinflussen, beim ^{31}P nicht so leicht vornehmen wie beim ^{19}F . *Muller, Lauterbur* und *Goldenson* [6] konnten zeigen, daß unter gewissen Annahmen gilt:

$$(1) \quad \delta \sim a - bD$$

[*] Wenn man einen herausfallenden Wert vernachlässigt, verbessert sich der Wert auf -6 ± 5 ppm.

[8] *H. S. Gutowsky* u. *D. W. McCall*, J. chem. Physics 22, 162 (1954).

Dabei stellt D die Zahl der ungleichen p-Elektronen dar und a und b müssen empirisch bestimmt werden. Für PX_3 -Verbindungen gilt:

$$D = \beta^2 (1 - \epsilon) \quad (2)$$

wobei β vom Bindungswinkel XPX abhängig und ϵ gegeben ist durch die Gleichsetzung von $(1 + \epsilon)$ mit der Zahl der Elektronen pro PX -Bindung, die dem P-Atom angehören. So läßt sich ϵ aus der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Phosphor und dem Nachbaratom bestimmen. Allerdings wies *Parks* [9] darauf hin, daß das oben angeführte Verfahren beim PF_3 einen stark abweichenden Wert liefert. Er formte die Gleichungen (1) und (2) wie folgt um:

$$\delta = -230 - 29,0 \cdot 10^3 \cdot e^{-46D'}$$

$$D' = [\frac{1}{4} - \beta^2] \beta^2 (1 - \epsilon)$$

Das ergibt weit bessere Übereinstimmung.

Andere Struktureigenschaften und ihre Wirkungen

Phosphor-Verbindungen der Koordinationszahl 5 und 6 [7, 10–15] zeigen bedeutende positive chemische Verschiebungen. Man hat das der Einbeziehung von d-Orbitalen in die Bindung zugeschrieben [7]. „Geknickte“ Bindungen wie im P_4 und P_4S_3 rufen ebenfalls große positive Verschiebungen hervor (vgl. Zit. [6, 7]). Die Einbeziehung des Phosphors in einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring hat keine einheitliche Wirkung auf die Lage der Resonanz [16].

Einfluß des Lösungsmittels

Mit Ausnahme des weißen Phosphors selbst [17] zeigen die Lösungen der meisten Phosphor-Verbindungen in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff nur geringe Änderungen der chemischen Verschiebung mit der Konzentration. Man hat die Ansicht vertreten, Verschiebungen in anderen Lösungsmitteln seien auf Wasserstoff-Brückenbindungen zurückzuführen [6]. In Tabelle 3 sind die Werte für Trimethylphosphat in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben [18].

Lösungsmittel	Verschiebung [ppm]	Lösungsmittel	Verschiebung [ppm]
Reinsubstanz	2,4	Aceton	1,9
H_2O	2,7	CH_3COOH	2,1
3n HCl	2,7	$CH_3COOC_2H_5$	1,9
3n NaOH	2,7	$CHCl_3$	2,1
CH_3OH	2,0	$(C_2H_5)_2O$	2,0
C_2H_5OH	1,7	$C_6H_5-CH_3$	1,9
Pyridin	2,3	CCl_4	2,1

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen für $(CH_3O)_3PO$ in verschiedenen Lösungsmitteln (Konzentration 50 Vol. %)

[9] *J. R. Parks*, J. Amer. chem. Soc. 79, 757 (1957).

[10] *M. Becke-Goehring*, Angew. Chem. 73, 246 (1961).

[11] *G. H. Birum* u. *J. L. Dever*, Abstracts of 134th ACS Meeting, Chicago, 1958, S. 101-P.

[12] *E. Fluck*, persönliche Mitteilung.

[13] *F. W. Hofmann*, *T. C. Simmons* u. *L. J. Glunz*, J. Amer. chem. Soc. 79, 3570 (1957).

[14] *F. Ramirez* u. *N. B. Desai*, ebenda 82, 2652 (1960).

[15] *Q. E. Thompson*, ebenda 83, 845 (1961).

[16] *R. A. Y. Jones* u. *A. R. Katritzky*, J. chem. Soc. (London) 1960, 4376.

[17] *Bro. Simon Peter*, Physic. Rev. 93, 940 (1954).

[18] *R. A. Y. Jones* u. *A. R. Katritzky*, unveröffentl.

Spin-Spin-Aufspaltung

Spin-Spin-Aufspaltungen der Resonanzmaxima beim Phosphor wurden erstmalig von *Gutowsky* und *McCall* [19, 20] beobachtet. Sie untersuchten Verbindungen mit einem bzw. zwei Fluor- oder Wasserstoff-Atomen in direkter Bindung zum Phosphor und fanden die erwarteten Dublett- und 1:2:1-Triplett-Absorptionen. *Gutowsky*, *McCall* und *Slichter* [21] erhielten für HPF_6 ein Signal mit sieben Maxima. Der Beweis für die Feldunabhängigkeit der Aufspaltung wurde bald erbracht [22]. Bei Verbindungen mit einem direkt an den Phosphor gebundenen Wasserstoff- oder Fluor-Atom ist die Aufspaltung sehr groß (Tabelle 4).

	P-H		P-F	
	Zahl der Verbindungen	Aufspaltung in Hz	Zahl der Verbindungen	Aufspaltung in Hz
P(III)	3	180–210	5	570–1420
$\text{P} \rightarrow \text{O}$	13	500–700	5	980–1190
$\text{P}=\text{S}, =\text{Se}$	3	490–630	0	—

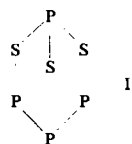
Tabelle 4. Aufspaltungsbereiche für Kernresonanz bei ^{31}P mit benachbartem ^1H oder ^{19}F -Kern

Für Verbindungen, bei denen der Phosphor und das Proton (bzw. Fluor-Atom) durch ein oder zwei andere Atome getrennt sind, ist die Aufspaltung viel geringer; man kann sie aber gewöhnlich noch wahrnehmen. (So wurden z. B. acht der zehn für $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ erwarteten Maxima aufgelöst [23]).

Finegold [1] gab folgende allgemeine Regeln für derartige Verbindungen an:

	Aufspaltung	
	P-X-H	P-X-X-H
P(III), $\text{P} \rightarrow \text{S}$	15–20 Hz	15–20 Hz
$\text{P}=\text{O}$	10 Hz	ca. 5 Hz

Das Hydroxyl-Proton in $\text{P}-\text{OH}$ -Verbindungen verursacht keine Aufspaltung, vermutlich infolge zu schnellen Austausches [6]. Sterische Spannung scheint die Auf-



spaltung zu erhöhen. P_4S_3 (I) zeigt zwei Maxima im Flächenverhältnis 1:3. Wie erwartet ist das kleinere ein Quartett, das größere ein Dublett mit einer Aufspaltung von 86 Hz [7, 23].

[19] H. S. Gutowsky u. D. W. McCall, J. chem. Physics 21, 279 (1953).

[20] H. S. Gutowsky u. D. W. McCall, Physic. Rev. 82, 748 (1951).

[21] H. S. Gutowsky, D. W. McCall u. C. P. Slichter, ebenda 84, 589 (1951).

[22] W. E. Quinn u. R. M. Brown, J. chem. Physics 21, 1605 (1953).

[23] C. F. Callis, J. R. Van Wazer, J. N. Shoolery u. W. A. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 (1956).

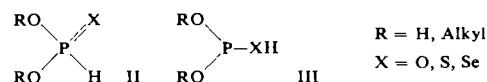
Kürzlich wurde mit Hilfe der Feinstruktur der Phosphor-Resonanz gezeigt, daß die Protonen der CH_2 -Gruppe in der Verbindung $\text{CH}_3\text{--PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ nicht gleichwertig sind. Das kann entweder von bevorzugten Orientierungen der Äthoxyl-Gruppe oder ungleichem Bindungsgrad der $\text{P}-\text{O}$ -Bindungen herrühren [24a, b].

Strukturbestimmungen

Die Methode ist ganz besonders geeignet für Strukturbestimmungen. *Finegold* [1] hat betont, daß sie vorteilhaft zusammen mit der IR-Spektroskopie angewandt werden kann.

1. Unterphosphorige und phosphorige Säure, ihre Dialkylester sowie ihre Thio- und Seleno-Analoga

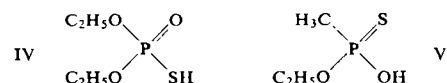
Die Phosphor-Resonanzspektren zeigen, daß diese Verbindungen in der Form II mit vier kovalenten Bindungen und nicht in der dreibindigen Form III vorlie-



gen [1, 6, 25]. Die Lage der Resonanzen läßt sofort auf eine vierbindig kovalente Struktur schließen. Die sehr starke Aufspaltung bestätigt, daß ein Proton unmittelbar an das Phosphor-Atom gebunden sein muß (siehe Tabelle 4).

2. Ester der Monothiophosphorsäure und Methylthiophosphorsäure

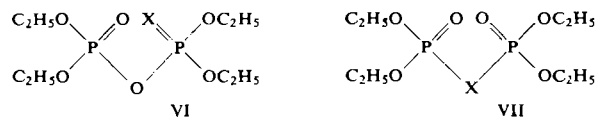
Die chemischen Verschiebungen zeigen, daß diese Verbindungen vorwiegend in der tautomeren Form IV bzw. V vorliegen [1]. Diese Folgerungen stehen in Überein-



stimmung mit dem Ergebnis, das man durch Anwendung der *Hammett*-Gleichung erhält [26].

3. Monothiopyrophosphate und verwandte Verbindungen

Synthesen mit dem Ziel, VI bzw. VII ($\text{X} = \text{S}$) darzustellen, führen zu identischen Produkten.



[24a] H. Finegold, J. Amer. chem. Soc. 82, 2641 (1960).

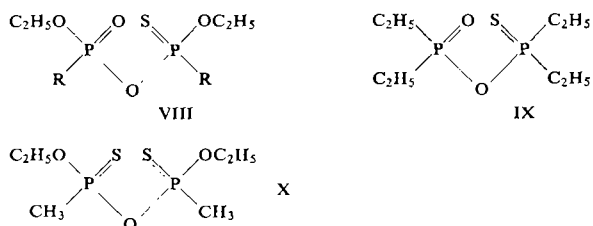
[24b] Zusatz bei der Korrektur: Nach J. S. Waugh und F. A. Cotton (J. phys. Chem. 65, 562 (1961)) läßt sich dieses Ergebnis besser durch die Annahme deuten, daß die Wasserstoff-Atome jeder Methylen-Gruppe chemisch irgendwie verschieden sind. Eine eingehendere Diskussion hierzu findet man bei L. M. Jackman: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1959, S. 99.

[25] R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky u. J. Michalski, unveröffentl.

[26] M. I. Kabachnik, T. A. Mastrukova, A. E. Shipov u. T. A. Melentyeva, Tetrahedron 9, 10 (1960).

Die Phosphor-Resonanzspektren zeigen, daß diese Verbindung und die analoge Selen-Verbindung die Struktur VI besitzen (X = S, Se). Man findet zwei Maxima an den zu erwartenden Stellen [27].

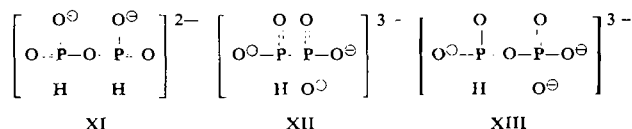
In gleicher Weise wurde die unsymmetrische Struktur für die Verbindungen VIII und IX [25] nachgewiesen, wogegen X die angegebene symmetrische Struktur besitzt [1].



4. Oxy Säuren mit zwei Phosphor-Atomen

Außer den wohl bekannten Pyrophosphaten und Unterdiphosphaten wurden drei Reihen von Salzen beschrieben: Pyrophosphite (XI), Diphosphite (XII) und Iso-unterdiphosphate XIII. *Van Wazer*, *Shoolery* und Mitarbeiter [23] haben gezeigt, daß die Phosphor-Resonanz-

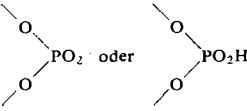
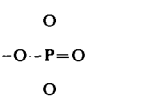
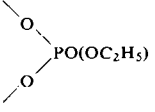
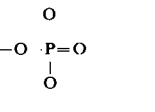
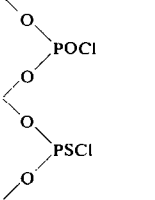
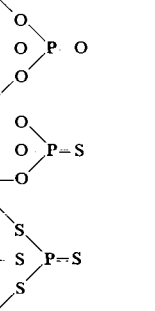
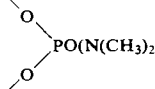
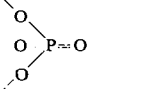
spektren eine starke Stütze für die angegebenen Strukturen darstellen: Diphosphite geben ein Dublett mit großer Aufspaltung (von P-H herrührend). Die Diphosphite zeigen ein komplexes ABX-Spektrum (Nomenklatur nach *Pople*, *Schneider* und *Bernstein* [2]), das mit Struktur XII übereinstimmt.



Iso-unterdiphosphate zeigen drei Hauptmaxima, ein Singulett, das dem von Sauerstoff umgebenen Phosphor zukommt, und ein Dublett (Aufspaltung 620 Hz) für den Phosphor mit direkter Bindung an den Wasserstoff. Alle diese Maxima zeigen eine schwache Aufspaltung (17 Hz), die von der Ungleichartigkeit der Phosphor-Atome herrührt.

5. Kondensierte Phosphate und ihre Derivate

Van Wazer und Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Kernresonanzspektren des Phosphors eine Unterscheidung endständiger sowie in der Kette und an den Verzwei-

Isoliert	δ	Endgruppe	δ	Mittelteil	δ	Verzweigung	δ	Lit.
Orthophosphate [28] PO_4^{3-} HPO_4^{2-} H_2PO_4^- H_3PO_4	6 -3,5 0,5 0	$-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$ $-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}^-$ $-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$	+5 +10 +10	 in kurzen Ketten in Ringen oder langen Ketten	+18 +20	 in Alkalisalzen der Ultraphosphate in azeotroper Phosphorsäure	+30 *) +34 *)	[7, 23, 29]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	+1	$-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	+13		+28		+41 *)	[30]
POCl_3 PSCl_3	-2 -29	$-\text{O}-\text{POCl}_2$ $\text{O}-\text{PSCl}_2$ $-\text{S}-\text{POCl}_2$	+9 -28 -10		+30 -20		+50 *) -3 -60	[31], vgl. auch [32]
$((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$	-23	$-\text{O}-\text{PO}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	-115		+12		+40 *)	[33]

*) Differenzen bei diesen Werten werden dem Einfluß der verschiedenen Elektronegativitäten auf die Elektronenverteilung rings um das Phosphor-Atom zugeschrieben [30].

Tabelle 5. Chemische Verschiebungen kondensierter Phosphate und ihrer Derivate

[27] R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky u. J. Michalski, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 321.
 [28] R. A. Y. Jones u. A. R. Katritzky, J. inorg. nucl. Chem. 15, 193 (1960).
 [29] J. R. Van Wazer, C. F. Callis u. J. N. Shoolery, J. Amer. chem. Soc. 77, 4945 (1955).

[30] E. Schwarzmann u. J. R. Van Wazer, ebenda 83, 365 (1961).
 [31] L. C. D. Groeneweghe, J. H. Payne u. J. R. Van Wazer, ebenda 82, 5305 (1960).
 [32] D. P. Ames, S. Ohashi, C. F. Callis u. J. R. Van Wazer, ebenda 81, 6350 (1959).
 [33] E. Schwarzmann u. J. R. Van Wazer, ebenda 82, 6009 (1960).

65

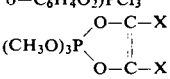
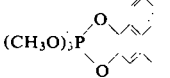
Liganden			Chem. Verschiebung [ppm] [°]	Lit.	Liganden			Chem. Verschiebung [ppm] [°]	Lit.
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OH	-32,5	[1]	OCH ₂ C ₆ H ₅	OCH ₂ C ₆ H ₅	NHCH ₂ C ₆ H ₅	-10,0	[18]
CH ₃	OH	OH	-31,1	[1]	OCH ₂ C ₆ H ₅	OCH ₂ C ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	-3,8	[18]
Br(CH ₂) ₃	OH	OH	-30	[7]	OH	O ⁺	NH ₂	-3	[7]
n-C ₄ H ₉	OH	OH	-32	[7]	O ⁺	O ⁺	NH ₂	-8,9	[51]
n-C ₅ H ₁₁	OH	OH	-33	[7]	OCH ₃	OCH ₃	H	-11,3	[1, 7, 23]
p-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -	OH	OH	-26	[7]	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	(2; 700)	
C ₆ H ₅ -CH=CH	OH	OH	-18	[7]	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	-7,5	[1, 7, 18]
C ₆ H ₅	OH	OH	-17,5	[7]	i-C ₃ H ₇ O-	i-C ₃ H ₇ O-	H	(2; 670)	
p-ClC ₆ H ₄	OH	OH	-14	[7]	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	-4,2	[1, 6]
C ₁₀ H ₂₁	O ⁺	O ⁺	-27	[7]				(2; 690)	
CH ₃	OR	SR'	-50,5 ± 1,4 [j]	[1]				-8	[7]
R	OR'	SR''	-56,5 [b]	[1]				(2; 670)	
C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄ -S-	-39	[7]					
CN	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	+10,7	[1]					
CH ₃	SR	SR	-55,8 [e]	[1]					
CH ₃	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	-38,0	[1]					
CH ₃	OR	H	-32 [f]	[1]					
			(2; 530)						
C ₆ H ₅	OH	H	-23	[7]					
			(2; 570)						
(CH ₃) ₂ N	O ⁺	H	-20	[7]					
			(2; 500)						
F	F	Cl	+15	[8, 19, 20]					
			(3; 1145)						
F	Cl	Cl	0	[8, 19, 20]					
			(2; 1190)						
Cl	Cl	Cl	-3	[1, 5, 6, 7, 8, 31, 35, 36, 44, 45]					
				[44]					
Cl	Cl	Br	+29,6	[44]					
Cl	Br	Br	+64,8	[44]					
Br	Br	Br	+102	[1, 6, 44]					
F	F	OH	+21	[8, 19, 32]					
			(3; 980)						
F	OH	OH	+8	[32]					
			(2; 980)						
Cl	Cl	OC ₂ H ₅	-6,4	[8]					
Cl	Cl	OC ₆ H ₅	-1,5	[47]					
Cl	Cl	OH	-10	[45]					
Cl	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-2,8	[1, 6]					
Cl	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	+6,2	[47]					
Cl	OH	OH	-18 ?	[45]					
Cl	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	-30,3	[1]					
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	+2,4	[18]					
OC ₂ H ₅	-OCH ₂ CH ₂ O-		-17	[16]					
OC ₂ H ₅	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-		+7	[16]					
OR	OR	OR	+0,5 ± 1,5 [k]	[1, 6, 7, 18, 40]					
				[40]					
CH ₂ =C-O	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	+7,2	[40]					
CH ₃									
CCl ₂ =C-O	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	+7,5	[40]					
C ₂ H ₅ O									
n-C ₄ H ₉ O	n-C ₄ H ₉ O	OC ₆ H ₅	+4	[7]					
OR	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	+12 [l]	[1, 7, 18]					
OAr	OAr	OAr	+17 [k]	[1, 6, 7, 18]					
OSi(CH ₃) ₃	OSi(CH ₃) ₃	OSi(CH ₃) ₃	+26,5	[6]					
OR	OR'	OH	+0,5 [m]	[7]					
OH	OH	OH	0,0	Primärstandard					
				[28], vgl.					
OH	OH	O ⁺	-0,5	[28] auch					
OH	O ⁺	O ⁺	-3,5	[28]					
O ⁺	O ⁺	O ⁺	-6,0	[6, 7, 23, 29, 43]					
OCH ₃	OCH ₃	i-C ₃ H ₇ -S-	-31	[1, 7]					
OR	OR	SCH ₃	-28,4 [e]	[1]					
OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	SR	-26,5 [n]	[1, 6, 42]					
OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	SAr	-21,5 [m]	[1, 7]					
OAr	OAr	SAr	-22 [m]	[7]					
OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	SH	24,0	[1]					
OR	OR	N(CH ₃) ₂	-35,0 [e]	[1]					
OCH ₂ C ₆ H ₅	OCH ₂ C ₆ H ₅	N(CH ₂ CH ₃) ₂ O	-8,4	[18]					
OCH ₂ C ₆ H ₅	OCH ₂ C ₆ H ₅	NCH ₃ C ₆ H ₅	-6,2	[18]					
OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	NHC ₂ H ₅	-1	[1, 7]					
					Thiophosphoryl-Verbindungen				
					C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-54,5	[7]
					R	R	R	-51 ± 3 [b]	[1]
					CH ₃	Cl	Cl	-79,8	[1, 6]
					C ₂ H ₅	Cl	Cl	-94,3	[1, 6]
					C ₆ H ₅	Cl	Cl	-74,8	[1, 6]
								-80	[7]
					CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	-94,2	[1]
					CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇ O-	-58,6	[1]
					CH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-94,9	[24]
					CH ₃	OR	OR	-94,5 [o]	[1]
					R	OR'	OR'	-101,7 [e]	[1]
					CH ₃	OC ₂ H ₅	OH	-88,8	[1]
					C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OH	-94,2	[1]
					CH ₃	OC ₂ H ₅	O ⁺	-76,0	[1]
					CH ₃	i-C ₃ H ₇ O-	H	-61,3	[1]
								(2; 490)	
					CH ₃	SR	SR	-74 ± 3 [b]	[1]
					Cl	Cl	Cl	-30	[1, 6, 8, 31, 44]
					Cl	Cl	Br	+14,5	[44]
					Cl	Br	Br	+61,4	[44]
					Br	Br	Br	+112	[6, 44]
					Cl	Cl	OR	-56,4 [m]	[1]
					Cl	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-68,1	[1, 6]
					OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	-73,0	[1]
					OR	OR	OR	-68,6 [p]	[6, 42]
								-68,1 ± 1,4 [q]	[1]
					OC ₂ H ₅	-O-C ₆ H ₄ -	-O-C ₆ H ₄ -	-42	[7]
						NO ₂ -p	NO ₂ -p		
					OAr	OAr	OAr	-53 [p]	[6, 7]
					OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O ⁺	-56	[1, 7]
					OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	-95	[1, 6]
					OCH ₃	OCH ₃	-S-S-	-74	[7]
							C ₆ H ₄ Cl-p		
					OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	SH	-85,7	[1]
					OR	OR	NR ₂	-75 [e]	[1]
					OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	-69,3	[1, 25]
								(2; 640)	
					SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	-92,9	[6]
					N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	-77,8	[6]
					NR ₂	NR ₂	NR ₂	-76,4 ± 1,4 [b]	[1]

[51] M. L. Nielsen, R. R. Ferguson u. W. S. Coakley, J. Amer. chem. Soc. 83, 99 [1961].

(Fortsetzung)

Liganden	Chem. Verschiebung [ppm] [*]	Lit.
Selenophosphoryl-Verbindungen		
C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	-45,8	[6]
OC ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	-71	[7]
OC ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ H	-71	[1, 25]
	(2; 630)	

Andere Verbindungen mit einem Phosphor-Atom

Verbindung	Chem. Verschiebung [ppm] [*]	Lit.
(N(CH ₃) ₂) ₃ (n-C ₄ H ₉)P ⁺ Br ⁻	-62	[7]
(N(CH ₃) ₂) ₃ (p-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂)P ⁺ Cl ⁻	-55,5	[7]
(N(CH ₃) ₂) ₃ (CCl ₃ F)P ⁺ Cl ⁻	-44	[7, 23]
	(2; 85)	
HPF ₆	+148	[19, 22]
	(7; 710)	
PCl ₆ [⊖]	+118	[8, 21]
PCl ₅	+300	[10, 12]
o-C ₆ H ₄ (O ₂)PCl ₃	+80	[7, 18]
	+26	[18]
(CH ₃ O) ₃ P 	+53 [i]	[14, 11]
(CH ₃ O) ₃ P 	+49	[14, 11]
(C ₆ H ₅ O) ₃ P-O ₃	+63	[15]
C ₂ H ₅ Cl ₃ P·AlCl ₄	-128,6	[13]
C ₂ H ₅ Cl ₃ P·AlCl ₃	-77	[13]
C ₂ H ₅ ClPO·AlCl ₄	-54	[13]
C ₂ H ₅ (OC ₂ H ₅)PO·AlCl ₄	-31	[13]
C ₂ H ₅ (OC ₂ H ₅) ₂ PO·AlCl ₃	-	[52]
(CH ₃) ₂ PH·BH ₃	(2; 350)	

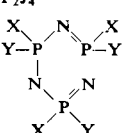
Verbindungen mit mehreren Phosphor-Atomen

[CH ₃ (RO)PO] ₂ O	-22,3 [f]	[1]
[C ₂ H ₅ (C ₂ H ₅ O)PO] ₂ O	-25,0	[1]
[Cl ₂ PO] ₂ O	+9,5	[31, 35, 36]
[F(HO)PO] ₂ O	+27	[32]
	2; 980	
[(C ₂ H ₅ O) ₂ PO] ₂ O	+13	[1, 27, 30]
Adenosin-diphosphat, pH = 6,9 [**]	α + 11,0	[4]
	β + 8,1	[4]
Adenosin-triphosphat, pH = 7,0 [**]	α + 11,2	[4]
	β + 22,5	[4]
	γ + 8,1	[4]
[(CH ₃) ₃ SiO] ₂ PO] ₂ O	+32,7	[6]
[(HO) ₂ PO] ₂ O	+11	[1, 6, 32]
[(HO)PO] ₂ O ^{2⊖}	+9,5	[7, 23]
[PO ₃] ₂ O ^{4⊖}	+7	[7, 23, 51]
[(C ₆ H ₅ O) ₂ PO·OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OPO·(C ₆ H ₅ O)] ₂ O	+7,5, +12,5	[7]
[(C ₆ H ₅ O) ₂ PO·OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ O] ₂ PO·(C ₆ H ₅ O)	+7, +13	[7]
[(CH ₃) ₃ N] ₂ PO] ₂ O	-11,5	[7, 33]
(C ₂ H ₅) ₂ PO·O·PS(C ₂ H ₅) ₂	-60, -107	[25]
[CH ₃ (C ₂ H ₅ O)PS] ₂ O	-85,4	[1]
[Cl ₂ PS] ₂ O	-28	[31]
[Cl ₂ PO] ₂ S	-10	[31]
C ₂ H ₅ (C ₂ H ₅ O)PO-O-PS(C ₂ H ₅ O)-C ₂ H ₅	-27, -96	[25]
C ₂ H ₅ (i-C ₃ H ₇ O)PO-O-PS-(i-C ₃ H ₇ O)C ₂ H ₅	-25, -93	[25]
(C ₂ H ₅ O) ₂ PO-O-PS(OC ₂ H ₅) ₂	+14,8; -54,0	[27]
(C ₂ H ₅ O) ₂ PO·S-PS(OC ₂ H ₅) ₂	-14; -78 (?)	[25]
(C ₂ H ₅ O) ₂ PO·O-PS(OC ₂ H ₅) ₂	+14,7; -55,8	[27]
[(HO)PO] ₂ ²⁻	-9	[7, 23]
[(HO)HPO] ₂ ²⁻	+4	[23, 49]
	(2; 690)	
	-8	
	(2; 690)	
(HO) ₂ PO-HPO(OH)	komplex	[43]
P ₄ (fest)	+450	[23]

[**] Chemische Verschiebung ist pH-abhängig.

[52] J. N. Shoolery, Discuss. Faraday Soc. 19, 215 (1955).

Verbindungen mit mehreren Phosphor-Atomen (Fortsetzung)

Verbindung	Chem. Verschiebung [ppm] [*]	Lit.
(in CS ₂)	+488	[8]
	+120	
P ₄ S ₃ (2 Maxima)	(2; 86)	[7, 23]
	-71	vgl. auch
	(4; 86)	[8]
P ₄ S ₄ O ₆	-16	[7]
P ₂ I ₄	-170	[8]
	a) X-Y=Cl b) X-Y=N(CH ₃) ₂ c) X=Cl, Y=N(CH ₃) ₂ d) X=Y=NHCl ₃	-19 -25 -21 -24
Cl-[P(=N)-N] _n -H (n ≈ 11)	+7,7; +16,8	[34]
(P ₃ N ₃)Cl ₂ F ₄	komplex	[38, 39]
(P ₃ N ₃)Cl ₃ F ₃		
(P ₃ N ₃)Cl ₄ F ₂		
Cl ₃ P=NPOCl ₂	+0,1	[35, 36]
(2 Maxima)	(2; 15,4)	
	+14,2	
	(2; 15,4)	
[(P(=N) ₂ N] ⁺	-21,4	[10]

Nachtrag bei der Korrektur

Seit Fertigstellung dieses Aufsatzes wurden die Arbeiten über Reorganisationsreaktionen auf den Phosphoryl-Thiophosphoryl-Austausch erweitert [53].

Das Primärprodukt der Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Phosphorpentachlorid wurde als [(Cl₃P)₂N]⁺ [PCl₆]⁻ identifiziert (Resonanzmaxima bei -21,4 und +300 ppm) [54, 55].

Die Reaktion zwischen POFC₂ und P₄O₁₀ lieferte eine Substanz der Zusammensetzung P₂O₃F₂Cl₂, deren Phosphor-Resonanzspektrum (Dublett bei +19 ppm, Aufspaltung 1120 Hz) die Struktur (FCIPO)₂O bewies und außerdem die Anwesenheit geringer Mengen des unsymmetrischen Produktes F₂PO-O-OPCl₂ anzeigte [56].

Tetramere Phosphornitril-Derivate P₄N₄Cl₄(NRR')₄ [RR' CH₃, C₆H₅ oder (CH₂)₅] besitzen äquivalente Phosphor-Atome. Sie zeigen Singulets bei +1,1 bzw. -1,7 ppm [57].

Die Phosphor-Resonanzfrequenz von Komplexen des Typs R₃PNi(CO)₂ ist gegenüber dem freien Liganden R₃P um rund 40 ppm nach kleinerer Feldstärke verschoben. Dies zeigt, daß das Phosphor-Atom durch die P-Ni-Bindung keine Abschirmung erleidet [58].

Die Spektren der Natriumsalze von PO₃NH₂²⁻ und (PO₃)₂NH⁴⁻ wurden gemessen (Singulets bei -8,9 und -2,5 ppm) [59].

Wir danken Sir Alexander Todd und Dr. N. Sheppard für ihr Interesse, Dr. H. Hettler für die Übersetzung und Dr. E. Fluck für die Mitteilung noch unveröffentlichter Ergebnisse.

Übersetzt von Dr. H. Hettler, Cambridge
Eingegangen am 5. Juni 1961 [A 166]

[53] L. C. D. Groenweghe u. J. H. Payne, J. Amer. chem. Soc. 83, 1811 (1961).

[54] M. Becke-Goehring, Angew. Chem. 73, 246 (1961).

[55] M. Becke-Goehring u. W. Lehr, Chem. Ber. 94, 1591 (1961).

[56] C. Stölzer u. A. Simon, ebenda 94, 1976 (1961).

[57] K. John, T. Moeller u. L. F. Audrieth, J. Amer. chem. Soc. 83, 2608 (1961).

[58] L. S. Meriwether u. J. R. Lelo, ebenda 83, 3192 (1961).

[59] M. L. Nielsen, R. R. Ferguson u. W. S. Coakley, ebenda 83, 99 (1961).