

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

STRUKTUR VON LITHIUMORGANOPHOSPHIDEN IN LÖSUNG ^1H - $, ^7\text{Li}$ - $, ^{13}\text{C}$ -UND ^{31}P -NMR-UNTERSUCHUNG

A. Zschunke^a; M. Riemer^a; H. Schmidt^a; K. Issleib^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 4020 Halle, Weinbergweg, DDR

To cite this Article Zschunke, A. , Riemer, M. , Schmidt, H. and Issleib, K.(1983) 'STRUKTUR VON LITHIUMORGANOPHOSPHIDEN IN LÖSUNG ^1H - $, ^7\text{Li}$ - $, ^{13}\text{C}$ -UND ^{31}P -NMR-UNTERSUCHUNG', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 17: 2, 237 – 244

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308077543

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077543>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

STRUKTUR VON LITHIUMORGANOPHOSPHIDEN IN LÖSUNG ^1H -, ^7Li -, ^{13}C - UND ^{31}P -NMR-UNTERSUCHUNG

A. ZSCHUNKE, M. RIEMER, H. SCHMIDT und K. ISSLEIB

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 4020 Halle
(Saale), Weinbergweg 16, DDR*

(Received March 22, 1983)

The ^1H - and ^{13}C -NMR-parameters indicate a delocalization of the negative partial charge at the phosphorus in the lithiumorganophosphides. The equilibrium between solvated monomeric ion pairs and solvated dimers is sensitive to the solvent. At 175 K in solution of diethylether dimers dominate. The dimerization is hindered in phosphides with bulky substituents. The intermolecular exchange of lithium, observed in the NMR-spectrum goes through a dimerization.

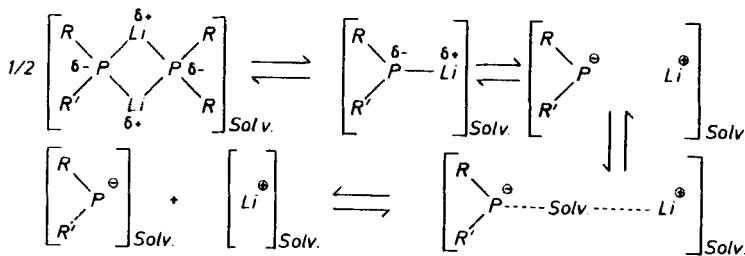
Für Lithiumorganophosphide zeigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Parameter eine Delokalisierung der negativen Partialladung am Phosphor. Die Lage des Gleichgewichtes zwischen solvatisierten monomeren Ionenpaaren und solvatisierten Dimeren ist empfindlich vom Lösungsmittel abhängig. Bei 175 K dominiert in Diethylether die dimere Form. In Phosphiden mit voluminösen Substituenten ist die Dimerisation behindert. Der im NMR-Spektrum beobachtete intermolekulare Lithiumaustausch erfolgt in THF-Lösung über eine Dimerisierung.

EINLEITUNG

Sowohl über Lösungen der Alkaliorganophosphide,¹⁻⁶ als auch über die analoger Alkaliorganylverbindungen⁷⁻¹² existiert eine Reihe NMR-Untersuchungen. Neben der Ladungsdelokalisierung in den Molekülen mit ionischem Charakter wird auch eine Oligomerisierung^{3,13,14} nachgewiesen. Lithiumorganophosphide des Typs RHPLi und RR'PLi (vgl. Liste) besitzen sowohl die Tendenz zur Oligomerisierung (in schwach polaren Lösungsmitteln), wie auch das Bestreben, unterschiedliche solvatisierte Ionenpaare zu bilden.

Liste der untersuchten Phosphine $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} > \text{PH}$ (1-11) sowie der Lithiumphosphide $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} > \text{PLi}$ (1'-11')

1	R = Me ₃ C	R' = H
2	Et ₃ C	H
3	Ph	H
4	Ph	Et
5	Ph	Me ₂ CH
6	Ph	Me ₃ C
7	3,5-(Me ₃ C) ₂ C ₆ H ₃	Me ₃ C
8	Ph	Ph
9	2-MeC ₆ H ₄	2-MeC ₆ H ₄
10	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	H
11	2,4,6-(Me ₃ C) ₃ C ₆ H ₂	H



SCHEMA 1

Polare Lösungsmittel sollten eine fortschreitende Ionentrennung bewirken, wie Schema 1 veranschaulicht.

ERGEBNISSE

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-chemischen Verschiebungen der Organophosphine **1–11** und die der daraus gewonnenen Lithiumorganophosphide **1'–11'** sind in Tabelle I (vgl. auch Abbildung 1A) angegeben. Die ¹H—¹H-Kopplungskonstanten liegen im normalen Bereich für substituiertes Benzen und verändern sich im Verlauf der Metallierung nicht wesentlich. Auf ihre Angabe wird deshalb verzichtet.

⁷Li-NMR-Spektren

Die ⁷Li-NMR-Daten der Verbindungen **1'–10'** bei 175 K in Diethylether und THF sind in Tabelle II angegeben. Die ⁷Li-chemischen Verschiebungen wurden gegen 1 M LiCl/D₂O-Lösung gemessen.

Aus der Multiplettstruktur der ⁷Li-NMR-Signale folgt, daß die Verbindungen bei 175 K in Diethylether vollständig dimerisieren. Eine Ausnahme bildet **7'**, für das im Gleichgewicht auch 40% Monomeres existieren. In THF liegt **7'** als Monomer, in Triethylamin dagegen vollständig als Dimer vor. In THF-Lösung zeigt die Abwesenheit einer ⁷Li—³¹P-Kopplung der Verbindungen **3'–6'** und **8'–10'** einen intermolekularen Austausch des Lithium- bzw. Phosphidrestes an. Mit Ausnahme von **7'** in Triethylamin ist der intermolekulare Austausch bei 300 K in allen Lösungsmitteln für alle Verbindungen schnell in der NMR-Zeitskala.

¹³C-NMR-Spektren

In den Tabellen III, IV und V werden die ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **1–11** und **1'–11'** sowie die Daten von **1'–11'** bei Zugabe von Kryptand C 2.1.1 (Konzentration 0.15 M) angegeben. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt. Die Verschiebungänderungen der ¹³C-Kerne des Phenylrestes bei der Überführung des Phosphins in das Phosphid sind in Abbildung 1 veranschaulicht.

ABBILDUNG 1 Schematische Darstellung der chemischen Verschiebungen von RR'PH und RR'PLi im Vergleich zu Benzol

Nr.	Verbindung	A—der aromatischen Protonen			B—der aromatischen C-Atome					
		7.5	7.0	6.5	6.0	160	150	140	130	120
3	$C_6H_5PH_2$	o m, p	o	m p	i	o	i, m, p	o	i, m, p	p
3'	C_6H_5PHLi	o	m, p	o	m p	i	i o m, p	o	m	p
4	$C_6H_5(C_2H_5)_2PH$	o	m, p	o	m p	i	i o m, p	o	m	p
4'	$C_6H_5(C_2H_5)_2PLi$	o	m, p	o	m p	i	i o m, p	o	m	p
5	$C_6H_5(i-C_3H_7)PH$	o m, p	o	m p	i	i o m, p	o, m	p		
5'	$C_6H_5(i-C_3H_7)PLi$	o m, p	o	m p	i	i o m, p	o	m	p	
6	$C_6H_5(t-C_4H_9)PH$	o m, p	o	m p	i	i o m, p	o	m	p	
6'	$C_6H_5(t-C_4H_9)PLi$	o m, p	o	m p	i	i o m, p	o	m	p	
7	$3,5-(t-Bu)_2-C_6H_3(t-Bu)PH$	p o	p	o	p	i	i o	p	o	p
7'	$3,5-(t-Bu)_2-C_6H_3(t-Bu)Li$	p o	p	o	p	i	m	m	m	p
8	$(C_6H_5)_2PH$	o m, p	o	m p	i	i o	m, p	o	m	p
8'	$(C_6H_5)_2PLi$	o m, p	o	m p	i	i o m, p m	o	m	p	
9	$(2-MeC_6H_4)_2PH$	o m, p	o	m p	i	i o m, p m	o	m	p	
9'	$(2-MeC_6H_4)_2PLi$	o m, p	o	m p	i	i o m, p m	o	m	p	
10	$2,4,6-Me_3C_6H_2PH_2$	m	m	m	i	i o p m i	o	m	p	
10'	$2,4,6-Me_3C_6H_2PHLi$	m	m	m	i	i o p m i	o	m	p	
11	$2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2PH_2$	m	m	m	o	p	i m	i	p	m
11'	$2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2PHLi$	m	m	m	i	i m	i m	i m	p	m

i = IPSO, *o* = ORTHO, *m* = META, and *p* = PARAP.

TABELLE I

¹H-chemische Verschiebungen von **1–11** und **1'–10'** [ppm]

Verb. Nr.	Phosphin							Li-Phosphid						
	PH	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	α	β	γ	PH	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	α	β	γ
1	2.80					1.43		2.43					1.01	
2	2.66					1.54	0.94	2.23					1.06	0.58
3	3.83	7.42	7.20	7.20				2.30	7.03	6.47	6.21			
4	4.01	7.35	7.12	7.12	1.58	0.94			7.00	6.51	6.21	1.38	0.78	
5	3.90	7.39	7.21	7.21	2.41	1.57			7.00	6.66	6.20	2.24	1.38	
6	3.57	7.35	7.09	6.95		0.70			7.01	6.56	6.11		0.77	
7	3.80	7.22		7.32		0.96	1.22 <i>m-R*</i>		6.97		6.33		1.03	1.19 <i>m-R*</i>
8	5.30	7.16	7.04	6.80					7.21	6.60	6.39			
9	5.27	7.39	7.39	7.28			2.51 <i>o-Me</i>		7.33	6.62	6.56			2.28 <i>o-Me</i>
10	3.70		6.68			2.26 <i>p-Me</i>	2.37 <i>o-Me</i>	2.37		6.40			2.02 <i>p-Me</i>	2.13 <i>o-Me</i>
11	4.26		7.60			1.60 <i>o-R*</i>	1.31 <i>p-R*</i>	3.02		7.28			1.46 <i>o-R*</i>	1.25 <i>p-R*</i>

Solv: THF; Konz.: 0.2 M; Temp.: 300 K; R* = t. But.

TABELLE II

⁷Li-NMR-Parameter von **1'–10'** bei 175 K in [Hz]

Verb. Nr.	Lsm.: Diethylether			Lsm.: Tetrahydrofuran		
	δ_{Li}	$^1J_{\text{Li-P}}$	Multiplett	δ_{Li}	$^1J_{\text{Li-P}}$	Multiplett
1'	2.5	46	1:2:1	3.0	—	1(breit)
2'	2.9	46	1:2:1	3.0	45	1:2:1
3'	3.2	36	1:2:1	2.2		1
4'	3.6	47	1:2:1	2.3		1
5'	3.0	44	1:2:1	2.2		1
6'	3.9	50	1:2:1	1.8		1
7'	60% 3.3 40% 2.2	55 56	1:2:1 1:1	2.6	48	1:1
8'	3.2	45 ³	1:2:1	1.8		1
9'	4.5	40	1:2:1	2.0		1
10'	2.3	37	1:2:1	2.1		1

7'-LM: Triethylamin; T: 300 K; $\delta_{\text{Li}} = 3.9$; $^1J_{\text{Li-P}} = 58$ Hz; Multiplett = 1:2:1.³¹P-NMR-Spektren

Die ³¹P-NMR-Signale der Lithiumphosphide erscheinen bei 175 K in Diethylether als 1:2:3:4:3:2:1—Septett, d.h., diese Verbindungen sind vollständig dimerisiert. Eine Ausnahme bildet Verbindung **7'**, die als Gleichgewicht von Dimer und Monomer (1:1:1:1—Quartett, 40%) vorliegt. Während in Diethylether der Li-Austausch bei 175 K langsam in der NMR-Zeitskala ist, ist er in Tetrahydrofuran bei gleicher Temperatur mit Ausnahme von **2'** und **7'** schnell.

TABELLE III
¹³C-NMR-Daten 1-6 und 1'-6'

Verb. Nr.	Chemische Verschiebungen [ppm]							Kopplungskonstanten [Hz]					
	<i>i</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	α	β	γ	<i>i</i> -P	<i>o</i> -P	<i>m</i> -P	α -P	β -P	γ -P
1					26.2	33.3					8.0	12.2	
1'					27.2	39.4					16.0	10.2	
1' + C					27.6	39.9					20.6		
2					37.7	32.3	9.1				9.0	9.9	7.3
2'					38.5	35.7	10.3				19.4	8.6	7.2
2' + C					38.5	35.8	10.3				20.1	8.7	7.1
3	129.3	135.5	129.2	128.9				8.8	16.2	5.9			
3'	161.5	130.0	126.9	116.7				43.1	15.4	4.8			
3' + C	162.4	129.9	126.9	116.2				53.6	15.8	4.7			
4	136.7	134.4	129.2	128.8	17.3	13.2		12.3	15.5	5.5	10.8	7.8	
4'	164.0	129.1	126.6	115.0	15.9	—		47.6	16.5	6.1	26.5	—	
4' + C	164.9	129.1	126.6	114.4	15.8	—		48.8	17.0	6.0	28.0	—	
5	136.1	135.4	129.1	129.2	21.7	25.3		13.2	15.4	—	16.9	8.6	
5'	162.8	127.5	127.1	115.6	22.2	25.7		46.3	16.8	5.4	23.0	11.8	
5' + C	164.3	127.2	127.0	114.6	22.5	25.7		56.4	22.5	—	25.4	11.0	
6	132.0	136.4	129.1	128.9	29.3	30.2		9.7	15.5	5.0	9.7	12.9	
6'	161.9	129.1	126.9	115.9	29.2	34.2		49.6	17.3	5.3	24.7	13.3	
6' + C	163.9	128.5	126.9	114.5	29.3	34.2		58.0	18.5	5.3	29.4	13.9	

Lsm.: THF; Konz.: 0.3 M; Temp.: 300 K; C = Kryptand C 2.1.1.

TABELLE IV
¹³C-chemische Verschiebungen von 7-11 und 7'-11'

Verb. Nr.	<i>i</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	α	β	δ	δ - α	δ - β	δ - α	δ - β	δ - α	δ - β
7	134.6	130.7	151.0	123.0	29.3	30.4				35.5	32.0		
7'	160.9	123.6	147.7	110.6	29.4	34.7				35.2	32.4		
7' + C	163.8	122.5	147.4	108.7	29.6	34.6				35.2	32.5		
8	134.8	131.8	126.2	125.7									
8'	154.4	128.0	124.8	116.9									
8' + C	154.6	127.9	124.8	116.7									
9	142.5	134.1	130.9	129.7			23.0						
		135.9	126.9										
9'	154.5	138.5	128.9	120.2			21.7						
		132.4	124.6										
9' + C	156.8	138.1	128.9	119.5			22.9						
		131.8	124.5										
10	125.3	141.6	129.4	137.8			23.5				21.2		
10'	153.4	135.7	127.1	124.4			25.3				21.2		
10' + C	154.2	135.5	127.1	123.9			25.3				21.3		
11	123.3	153.4	121.4	148.4			35.9	33.4			34.5	32.1	
11'	152.3	145.0	117.3	134.3			35.1	32.7			34.1	32.5	
11' + C	157.4	141.5	117.2	130.4			35.1				33.0	32.2	

Lsm.: THF; Konz.: 0.3 M; Temp.: 300 K; C = Kryptand C 2.1.1.

TABELLE V
 ^{13}C — ^{31}P -Kopplungskonstanten von 7–11 und 7'–11'

Verb. Nr.	<i>i</i> -P	<i>o</i> -P	<i>m</i> -P	α -P	β -P
7	15.3	16.3	5.6	10.8	13.1
7'	53.7	18.1	6.1	29.0	14.6
7' + C	62.4	19.6	5.1	35.3	19.7
8	10.7	16.9	6.2		
8'	44.8	17.9	5.7		
8' + C	45.6	17.9	5.7		
9	17.1	10.2 9.9	3.4 4.1	14.5	
9'	45.2	17.8 4.8	—	14.6	
9' + C	54.6	18.8 4.3	—	—	
10	11.1	11.0		10.0	
10'	48.5	9.2		13.2	
10' + C	49.5	9.4		13.2	
11	26.0	7.2	2.6		
11'	68.8	6.0	3.8		
11' + C	80.8	6.8	2.1		

Lsm.: THF; Konz.: 0.3 M; Temp.: 300 K; C = Kryptand C 2.1.1.

DISKUSSION

Übergang Phosphin-Phosphid

Bei Ersatz eines Wasserstoffatoms in den untersuchten Verbindungen 1–11 durch Lithium tritt im allgemeinen eine Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Signale auf (Ausnahme: 2). Der stärkste Effekt wird für die Verbindungen 7, 9 und 11 beobachtet, d.h. in Verbindungen mit voluminösen Substituenten am Phosphor, in denen die Dimerisierung sterisch gehindert ist (vgl. ^7Li - und ^{31}P -NMR-Spektren). Da diese Tieffeldverschiebung durch Zusatz des Kryptanden C 2.1.1 verstärkt wird, ist sie offenbar mit einer Verschiebung des Gleichgewichtes in Schema 1 nach rechts verknüpft. Die Verschiebungsänderungen der Protonen und ^{13}C -Kerne der Phenylreste widerspiegeln die Delokalisierung der negativen Partialladung am Phosphor (vgl. Abbildung 1). Die Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen nimmt in der Reihenfolge $p > m > o$ ab. Außerdem ist der Effekt in den Diphenylderivaten kleiner und insbesondere für die ortho-Protonen nahezu Null.

Die gegenseitige Beeinflussung der Phenylreste hinsichtlich einer koplanaren Lage dürfte hierfür verantwortlich sein. In den ^{13}C -NMR-Spektren wird die Ladungsdelokalisierung⁷ durch Tieffeldverschiebung der ipso- ^{13}C -Signale und Hochfeldverschiebung der ortho- und para- ^{13}C -Signale angezeigt. Der Zusatz von Kryptand C 2.1.1 verstärkt diese Verschiebungen, insbesondere für die Verbindungen 7' und 11'. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen widerspiegeln somit auch hier eine Gleichgewichtsverschiebung gemäß Schema 1. Die Kopplungskonstanten 1J (PH) werden kleiner, die Absolutwerte der Kopplungskonstanten 1J (PC) jedoch größer.

TABELLE VI

³¹P-NMR-Daten von **1–11** und **1'–11'**; δ in [ppm]; J in [Hz]

Lösm. (Temp.) Verb. Nr.	THF (300 K)				THF (175 K)				Et ₂ O (175 K)						
	Phosphin		Phosphid		Phosphid + C		Phosphid		Phosphid						
	δ	¹ J _{PH}	δ	¹ J _{PH}	δ	¹ J _{PH}	δ	¹ J _{PLi}	δ	¹ J _{PLi}					
1	—	81.2	180.0	—	73.3	164.6	—	64.5	152.6	—	73.8	—	73.9	46	
2	—	111.6	190.0	—	115.0	169.4	—	113.6	168.8	—	113.0	45.0	—	105.9	46
3	—	125.7	198.7	—	120.9	162.8	—	114.2	162.0	—	130.9	—	—	—	36
4	—	44.9	203.6	—	41.9	—	—	32.4	—	—	41.0	—	—	54.9	47
5	—	26.4	203.8	—	11.8	—	+	5.4	—	—	11.8	—	—	40.1	44
6	—	4.6	206.0	+	7.0	—	+	24.8	—	+	4.9	—	—	11.2	50
7**	—	4.0	199.0	+	11.9	—	+	24.3	—	+	3.7*	48.0*	+	6.0	55
												+	5.0*	56*	
8	—	41.1	215.4	—	26.1	—	—	24.5	—	—	19.2	—	—	36.0	45 ³
9	—	59.6	219.7	—	41.1	—	—	32.2	—	—	45.4	—	—	45.4	40
10	—	160.2	203.2	—	157.3	167.6	—	154.3	166.3	—	155.8	—	—	118.4	37
11	—	132.4	206.0	—	108.4	170.9	—	79.3	164.3	—	—	—	—	—	—

*(1 : 1 : 1 : 1-Quartett).

**⁷ LM: Triethylamin; T: 300 K; δ = 0.2 (¹J_{PLi}, 58).

Dabei ändern sich die Kopplungskonstanten an den aromatischen Resten stärker als an den aliphatischen.

Gleichgewicht (Schema 1)

Die Fähigkeit der Substituenten R und R' am Phosphor, die negative Partialladung zu delokalisieren, ist offenbar mit einer Gleichgewichtsverschiebung nach rechts (d.h. in Richtung getrennter Ionen) verbunden. In Diethylether (bei 175 K) ist das Gleichgewicht bei den untersuchten Lithiumorganophosphiden mit Ausnahme von **7'** (**11'** wurde nicht vermessen) vollständig auf der Seite des Dimeren. In THF ist das Gleichgewicht von **7'** vollständig auf der Seite des Monomeren. Eine ähnliche Gleichgewichtsverschiebung erwartet man für diejenigen Verbindungen (**8'–11'**), in denen die Dimerisierung durch voluminöse Reste R und R' sterisch gehindert ist. In den Verbindungen mit nur aliphatischen Resten (**1'** und **2'**) bleibt auch in THF das Gleichgewicht auf der Seite des Dimeren (vgl. Tabelle II und VI). Für die Verbindungen **3'–6'** dürfte je nach Ausmaß der Ladungsdelokalisierung durch den Phenylrest eine gewisse Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts auftreten.

Wenn gleich die NMR-Daten die bei Lösungsmittelwechsel von Diethylether zu THF und die bei Kryptand C 2.1.1—Addition eintretende Gleichgewichtsverschiebung in Richtung getrennter Ionen sichtbar machen, so ist doch eine quantitative Bestimmung der Gleichgewichtslage nicht möglich.

Lithium-Austausch

Der durch die Abwesenheit der Kopplung ³¹P-⁷Li in THF bei 300 K angezeigte intermolekulare Austausch des Lithiums bzw. des Phosphidrestes kann sowohl über ein solvatisiertes getrenntes Lithiumion als auch über eine Dimerisierung der solva-

tisierten Ionenpaare erfolgen (siehe Schema 1). Die Lage des Gleichgewichtes bei 175 K in THF von **2'** und die geringen ^{31}P -Verschiebungssänderungen von **1'** und **2'** indizieren den Austausch über dimere Aggregate zunächst für die aliphatischen Lithiumorganophosphide. Da andererseits Verbindung **7'** schon bei Übergang zu Triethylamin als Lösungsmittel vollständig in das Dimere überführt wird, kann auch von **7'** in THF das Dimere energetisch nur wenig über den solvatisierten Monomeren liegen. Daraus folgt der Schluß, daß für die untersuchten Verbindungen in THF-Lösung der Lithiumaustausch über die Dimerisation erfolgen kann, ohne daß freie Lithiumionen auftreten müssen.

EXPERIMENTELLES

Probenpräparation: Die Phosphine **1–6**, **8** und **10** (vgl. Liste) wurden nach Standardliteraturmethoden dargestellt.^{15,16} $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CPH}_2$ ließ sich durch LiAlH_4 -Reduktion von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CPCl}_2$ ¹⁷ in Ether erhalten, ebenso $(2\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{PH}$ aus $(2\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{PCl}$.¹⁸ Die Herstellung der Phosphine **7** und **11** wurden in¹⁹ beschrieben. Die Metallierung der Phosphine erfolgte in allen Fällen mit Lithium-*n*-butyl in geringem Überschuß bei –78°C. Alle Reaktionen wurden unter Argon und mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

NMR-Spektroskopie: Für alle NMR-Untersuchungen diente ein Spektrometer Bruker WP-200, mit Breitbandentkoppler sowie Temperaturvariation und Locksubstanz Aceton-d₆, extern in Kapillare. Die Meßfrequenzen für die untersuchten Kerne betrugen: 200.132 MHz (¹H-NMR); 81.026 MHz (³¹P-NMR); 77.775 MHz (⁷Li-NMR); 50.327 MHz (¹³C-NMR).

LITERATUR

1. E. Fluck and K. Issleib, *Z. Naturforsch.*, **20***b* (1965) 1123.
2. S. O. Grim and P. R. Molenda, *Phosphorus*, **4** (1974) 189.
3. I. J. Colquhoun, Ch. McFarlane and W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1982), 220.
4. R. Batchelor and T. Birchall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104** (1982) 674.
5. S. Berestowa *et al.*, *J. Obsh. Khim.*, **52** (1982) 513.
6. A. H. Cowley *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5820.
7. D. H. O'Brien, A. J. Hart and Ch. R. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 4410.
8. D. H. O'Brien, Ch. R. Russell and A. J. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 7427.
9. R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker and G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1272.
10. G. A. Olah and R. J. Hunadi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6989.
11. G. Fraenkel and J. M. Geckel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 2869.
12. R. Peoples and J. D. Gruitzner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 4709.
13. S. Bywater, P. Lachance and D. J. Worsfold, *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 2148.
14. G. Fraenkel *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 4745.
15. G. M. Kosolapoff and L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, J. Wiley-Interscience, New York (1970).
16. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* Bd. XII, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1970).
17. K. Issleib, H. Schmidt and Chr. Wirkner, *Z. Chem.*, **20** (1980) 419.
18. P. W. Clark and B. J. Mulraney, *J. Organomet. Chem.*, **217** (1981) 51.
19. K. Issleib, H. Schmidt and Chr. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **488** (1982) 75.