

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>

DISEKUNDÄRE PHOSPHINSULFIDE UND -SELENIDE; ^{31}P -, ^{13}C - UND ^1H -NMR-UNTERSUCHUNGEN DER DIASTEREOMEREN VON ETHYLEN-BIS(MONO-PHENYLPHOSPHINCHALKOGENIDEN), $\text{Ph}(\text{H})\text{P}(\text{E})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{E})\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ (E = O, S, Se)

G. Grossmann^a; B. Walther^b; U. Gastrock-mey^b

^a Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, ^b Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,

To cite this Article Grossmann, G. , Walther, B. and Gastrock-mey, U.(1981) 'DISEKUNDÄRE PHOSPHINSULFIDE UND -SELENIDE; ^{31}P -, ^{13}C - UND ^1H -NMR-UNTERSUCHUNGEN DER DIASTEREOMEREN VON ETHYLEN-BIS(MONO-PHENYLPHOSPHINCHALKOGENIDEN), $\text{Ph}(\text{H})\text{P}(\text{E})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{E})\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ (E = O, S, Se)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 11: 3, 259 – 272

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077423

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077423>

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.

DISEKUNDÄRE PHOSPHINSULFIDE UND -SELENIDE; ^{31}P -, ^{13}C - UND ^1H -NMR- UNTERSUCHUNGEN DER DIASTEREOMEREN VON ETHYLEN-BIS(MONO- PHENYLPHOSPHINCHALKOGENIDEN), $\text{Ph}(\text{H})\text{P}(\text{E})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{E})\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

G. GROSSMANN

*Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden,
DDR-8027 Dresden, Mommsenstr. 13*

B. WALTHER† und U. GASTROCK-MEY

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

(Received December 12, 1980; in final form March 31, 1981)

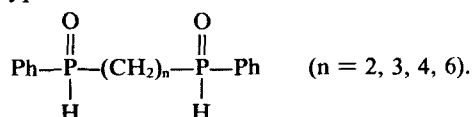
Alkylene-bis(monophenylphosphinechalcogenides), $\text{Ph}(\text{H})\text{P}(\text{E})(\text{CH}_2)_n(\text{E})\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{E} = \text{S}, n = 2-4, 6$ and $\text{E} = \text{Se}, n = 2$), were prepared by treating the appropriate alkylene-bis(monophenylphosphines) with sulfur or selenium, respectively. The diastereomers of the ethylene-bis(monophenylphosphine chalcogenides) ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) reveal different ^{31}P chemical shifts with increasing differences between those of the meso form and those of the racemic form going from the oxide to the selenide. The ^{13}C NMR spectra of the diastereomeric pairs show only insignificant differences. Analysis of these spectra and of the ^{13}C satellites of ^{31}P spectra allowed us to obtain $^3\text{J}(\text{P}-\text{P})$ between the chemically equivalent phosphorus atoms. The $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ spectra of the ethylene protons of the meso form and the racemate are distinctly different. Analysis of these spectra made it possible to assign the diastereomers as well as the chemical shifts of the diastereotopic CH_2 protons.

The trans conformation of the phosphorus-containing groups could be proved to predominate in all the diastereomers investigated.

Alkylen-bis(monophenylphosphinchalkogenide), $\text{Ph}(\text{H})\text{P}(\text{E})(\text{CH}_2)_n(\text{E})\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{E} = \text{S}, n = 2, 3, 4, 6$ und $\text{E} = \text{Se}, n = 2$) wurden aus den entsprechenden Alkylen-bis(monophenylphosphinen) und Schwefel bzw. Selen dargestellt. Die Diastereomere der Ethylen-bis(monophenylphosphinchalkogenide) ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) zeigen unterschiedliche ^{31}P -chemische Verschiebungen, wobei die Differenzen zwischen meso-Form und Racemat vom Oxid zum Selenid zunehmen. In den ^{13}C -Spektren weisen die Diastereomerenpaare nur sehr geringfügige Unterschiede auf. Durch Analyse dieser Spektren bzw. aus den ^{13}C -Satelliten der ^{31}P -Spektren konnten die $^3\text{J}(\text{P}-\text{P})$ -Werte zwischen den chemisch äquivalenten Phosphoratomen bestimmt werden.

Besonders deutlich unterscheiden sich meso-Form und Racemat im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum der Ethylenprotonen. Die Analyse dieser Spektren führte zur Zuordnung der Diastereomeren sowie der chemischen Verschiebungen der diastereotopen CH_2 -Protonen. Es konnte nachgewiesen werden, daß in allen untersuchten Diastereomeren die trans-Konformation der Phosphorgruppierungen vorherrscht.

Kürzlich berichteten wir erstmalig über Synthese und Reaktionen disekundärer Phosphinoxide² des Typs

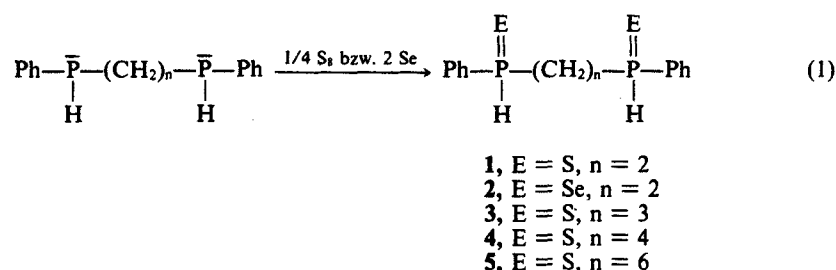


† Sekundäre Phosphinchalkogenide ⁵

Diese Arbeiten fortsetzend werden hier analoge disekundäre Phosphinsulfide und -selenide beschrieben. Detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden zum Konstitutionsbeweis, zur Konfigurationsbestimmung der Diastereomeren von Ethylen-bis(monophenylphosphinchalkogeniden) sowie zum Konformerengleichgewicht in diesen Verbindungen durchgeführt.

DARSTELLUNG

Alkylen-bis(monophenylphosphine) reagieren bei Raumtemperatur in benzolischer Lösung mit zwei Äquivalenten Schwefel bzw. rotem Selen entsprechend Gl. (1) unter Bildung von Alkylen-bis(monophenylphosphinsulfiden bzw. -seleniden).



Eine Weiterreaktion zur entsprechenden Bis(dithiophosphinsäure) konnte in keinem Fall festgestellt werden.

Versuche zur Darstellung des Monosulfids, $\text{Ph}(\text{H})\text{P}(\text{S})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}$, durch Umsetzung von Alkylen-bis(monophenylphosphin) mit einem Äquivalent Schwefel scheiterten; neben 1 wurde etwa die Hälfte des eingesetzten Phosphins zurückerhalten.

Analog (1) hatten Issleib und Döll^{3,4} bereits 1963 einige Alkylen-bis(monoorganophosphinsulfide), $\text{R}(\text{H})\text{P}(\text{S})(\text{CH}_2)_n(\text{S})\text{P}(\text{H})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n = 1-4$; $\text{R} = \text{Cy}$, $n = 2$) erhalten.

1, 2, 4 und 5 sind farblose kristalline Substanzen. 2 ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich, bzw. beim Erwärmen unter Ausscheidung von rotem Selen zersetzlich. Die anderen Verbindungen sind in chlorierten Kohlenwasserstoffen und in Benzo löslich. 3 ist wie die entsprechende Sauerstoffverbindung² ein hochviskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

In den Massenspektren (MAT 711, 70 eV, Kathodenstrom 100 μA) der Sulfide trat kein Molekülpeak auf. Mit der höchsten Massenzahl und Intensität wurde jeweils ein Peak beobachtet, der der Abspaltung von H_2S aus dem Molekölion ($\text{M}^+ - 34$) entsprach.

Beide Phosphoratome in 1-5 sind chiral, so daß bei ihrer Darstellung nach (1) meso-Form und Racemat zu erwarten sind. Eine Trennung der Diastereomeren wie im Falle des Ethylen-bis(monophenylphosphinoxids)² durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol gelang nur für 1 (1a, 1b).

KONSTITUTION

In Tabelle I sind einige spektroskopische Daten von 1-5 sowie für Vergleichszwecke die ^{31}P -NMR-Werte von Ethylen-bis(monophenylphosphinoxid)² zusammengefaßt. Die Lage der PH- und PS-Valenzschwingungen in den IR-Spektren wie auch die

TABELLE I

IR^a- und ³¹P-NMR-Daten^b diskundärer Phosphinchalkogenide, Ph(H)P(E)(CH₂)_n(E)P(H)Ph

Nr.	n	E	Diastereomer	ν (PH) [cm ⁻¹]	ν (PS) [cm ⁻¹]	δ [ppm]	¹ J(PH) [Hz]
1	2	S	meso	2368	620; 642	25,7	479
			Racemat			25,4	477
			meso			23,7	464
			Racemat			22,8	464
2	2	Se ^c	meso	2373 ^c	630; 648	7,7	453
			Racemat			6,3	453
3	3	S	Gemisch	2350	604; 668	21,1	446
4	4	S	Gemisch	2379	600; 625	22,3	448
5	6	S	Gemisch	2345	600; 628	23,0	449

^a KBr-Tabletten; ν (PH) schwach, ν (PS) bei niederen Wellenzahlen sehr stark, bei höheren Wellenzahlen stark.^b δ bezogen auf 85 %ige H₃PO₄; Lösungsmittel CDCl₃ für Substanzen mit n = 2, CH₂Cl₂ für Substanzen mit n > 2; Temperatur 303 K.^c Diastereomergemisch gemessen.

chemischen Verschiebungen in den ³¹P-NMR-Spektren und die PH-Kopplungskonstanten stimmen gut mit den bisher bei sekundären Phosphinchalkogeniden beobachteten Werten⁵ überein und bestätigen die Konstitution von 1–5. Die unterschiedlichen Diastereomere der Ethylen-bis(monophenylphosphinchalkogenide) zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum verschiedene chemische Verschiebungen, deren Differenz vom Oxid zum Selenid zunimmt. Bei Verlängerung der Kette zwischen den chiralen Zentren (n > 2) sind keine Verschiebungsdifferenzen feststellbar. Aus protonenentkoppelten ³¹P-Spektren war ersichtlich, daß das schwerlösliche Diastereomer, die meso-Form, jeweils rein erhalten wurde, während das leichter lösliche, das Racemat, ca. 10–15% meso-Form enthält.

Für das Ethylen-bis(monophenylphosphinoxid und -sulfid) wurde die Konstitution weiterhin durch die Aufnahme protonenentkoppelter ¹³C-Spektren bewiesen. Die beiden chemisch äquivalenten Phosphoratome bilden mit den ¹³C-Kernen Spektren vom Typ AA'X, deren X-Teile im ¹³C-Spektrum jeweils mit fünf Linien erscheinen sollten. Die Analyse dieser Spektren ergibt die in Tabelle II enthaltenen Daten. Meso-Form und Racemat unterscheiden sich nur geringfügig. Die chemischen Verschiebungen von Oxid und Sulfid unterscheiden sich stark für die CH₂-Gruppen und nur sehr wenig für die Phenyl-Kohlenstoffatome. Bei den Kopplungskonstanten sind die Unterschiede für ¹J(P—C_i) besonders groß, aber auch für ¹J(P—CH₂) und ³J(P—P) deutlich sichtbar. Die größeren PC-Kopplungskonstanten der Oxide im Vergleich zu denen der Sulfide entsprechen einer allgemeinen Tendenz.⁶ Bisher sind nur sehr wenig PP-Kopplungskonstanten über drei Bindungen in Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors bekannt. Für Ph₂P(Se)CH₂CH₂P(Se)Ph₂ wurden mit 64,7 Hz⁷ und für (EtO)₂P(O)CH₂CH₂P(O)(OEt)₂ mit 78,5 Hz⁸ größere Werte gefunden.

KONFIGURATION UND KONFORMATION

Die Zuordnung der Diastereomeren zur meso-Form bzw. zum Racemat erfolgte mit Hilfe ³¹P-entkoppelter und zusätzlich homonuklear auf H(P) entkoppelter Protonenspektren. Die Ethylenprotonen ergeben wegen der Diastereotopie der beiden Protonen einer CH₂-Gruppe für die Ethylen-bis(monophenylphosphinchalkogenide)

TABELLE II
¹³C-NMR-Daten^a von Ethylen-bis(monophenylphosphinoxid und -sulfid), Ph(H)P(E)CH₂CH₂(E)P(H)Ph

E	Diastereomer	CH ₂	δ [ppm]				J [Hz]						
			C _i	C _o	C _m ^c	C _p ^c	¹ J _{P-CH₂}	² J _{P-CH₂}	¹ J _{P-C_i}	⁴ J _{P-C_i}	² J _{P-C_o}	³ J _{P-C_m}	⁴ J _{P-C_p}
O	meso-Form	21,63	128,94	129,64	128,60	132,44	+65,8	-3,9	+98,5	+1,4	11,4	12,9	2,5
	Racemat	21,74	129,11	129,43	128,65	132,47	+65,9	-4,4	+98,2	+0,3	11,0	12,8	2,6
S	meso-Form	25,46	128,39	130,59	128,94	132,46	49,1 ^e		80,4 ^e		11,7	13,2	2,9
	Racemat	25,20	128,15	130,46	128,78	132,51	+51,4	-2,3	+78,6	+2,4	11,3	13,2	2,9

^a δ bezogen auf TMS, Lösungsmittel CDCl₃. Aus der Spektrenanalyse ergeben sich die relativen Vorzeichen für ¹J_{P-CH₂} und ²J_{P-CH₂} einerseits und ¹J_{P-C_i} und ⁴J_{P-C_i} andererseits. Die ¹J wurden positiv angenommen.

^b Für die *o*-, *m*- und *p*-Kohlenstoffatome fehlen die intensitätsschwachen Kombinationslinien, weshalb eine vollständige Analyse unmöglich wird. Unter der Voraussetzung ⁵J = ⁶J = ⁷J = 0 werden die angegebenen Kopplungskonstanten erhalten.

^c Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den *o*- und *m*-Kohlenstoffatomen wurde durch selektive Entkopplung der *o*- bzw. *m*-Protonen an Hand von ¹³C {³¹P, ¹H}-Spektren bewiesen.

^d Aus ³¹P-³¹C-Satellitenspektren bestimmt.

^e Wegen der geringen Löslichkeit sind selbst nach 80000 Scans die Kombinationslinien noch nicht sichtbar, so daß nur die Summe der Kopplungskonstanten J_{AX} = J_{AX} angegeben werden kann.

AA'BB'-Spektren. Ein Vergleich der Abbildungen 1 und 2 zeigt, daß sich die entsprechenden Spektren der Diastereomeren einer Verbindung stark unterscheiden. Durch Simulation der Spektren konnten die charakteristischen Spektrendaten erhalten werden (s. Tabelle III und Abbildungen 1 und 2). Auffallend ist die unterschiedliche Differenz der chemischen Verschiebungen sowie die unterschiedlichen Werte der Kopplungskonstanten $\bar{J}_{AA'}$ und $\bar{J}_{AB'}$ für jeweils ein Diastereomerenpaar.

$\bar{J}_{AA'}$ ($\approx \bar{J}_{BB'}$) und $\bar{J}_{AB'} = \bar{J}_{A'B}$ sind gewichtete (p_i) Mittelwerte der in den einzelnen Konformeren auftretenden vicinalen gauche- bzw. trans-Kopplungskonstanten J_G und J_T :

$$^3\bar{J} = \sum p_i J_i \quad (2)$$

Obwohl nur die Konformation bezüglich der CH₂—CH₂-Achse dafür verantwortlich ist, zwischen welchen Protonen eine gauche- bzw. trans-Kopplung auftritt, sollen auch die Konformationen bezüglich der beiden P—CH₂-Achsen betrachtet werden. Wenn die theoretisch möglichen 27 Konformere gleich wahrscheinlich wären, müßten die Kopplungskonstanten $\bar{J}_{AA'}$ und $\bar{J}_{AB'}$ untereinander und auch für ein Diastereomerenpaar gleich groß sein. Wegen der räumlichen Ausdehnung der Phosphingruppierung und der Phenylgruppen könnte man zunächst eine all-trans-Anordnung als vorwiegende Konformation annehmen (Abbildung 3, Darstellungen *tTt*).

Andererseits muß überprüft werden, ob nicht bei anderen Anordnungen bestimmte günstige Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülteilen auftreten können. Solche Wechselwirkungen sind z.B. zwischen dem H-Atom einer und dem E-Atom der anderen Phosphingruppierung denkbar. Für jedes Diastereomer gibt es zwei Paare spiegelbildlicher Konformationen, in denen eine (P)H·····E-Wechselwirkung möglich ist. Es sind dies für die Meso-Form *tGt*, *tG't* und *gGg*, *g'G'g'* und für das Racemat *gGt*, *tGg* und *tG'g'*, *g'G't* (S,S-Form) bzw. *g'G't*, *tG'g'* und *tGg*, *gGt* (R,R-Form).

Diese Konformationen zeichnen sich dadurch aus, daß sie alle wie ein sechsgliedriger sesselförmiger "Ring" aussehen. In Abbildung 3 sind Beispiele unterschiedlicher Konformation für beide Diastereomere schematisch dargestellt und die verwendeten Symbole erläutert.

TABELLE III

Chemische Verschiebungen^a und Kopplungskonstanten der Ethylenprotonen in Ph(H)P(E)CH₂CH₂(E)P(H)Ph erhalten durch Simulation der AA'BB'-Spektren

E	Diastereomer	δ_A [ppm]	δ_B [ppm]	$\nu_A - \nu_B$ [Hz]	$^2J_{AB}$ [Hz]	$^3\bar{J}_{AB'}$ [Hz]	$^3\bar{J}_{AA'} = ^3\bar{J}_{BB'}$ [Hz]
O	meso-Form	2,31	2,27	3,9	-15,1	4,4	12,8
	Racemat	2,39	2,19	18,3	-15,0	12,6	4,3
S	meso-Form	2,53	2,39	12,0	-14,4	4,6	11,2
	Racemat	2,66	2,26	36,2	-14,4	11,7	4,6
Se ^b	meso-Form	2,70	2,53	15,0	-14,0	4,3	11,6
	Racemat	2,87	2,39	42,5	-14,3	11,3	5,1

^a δ bezogen auf TMS, Lösungsmittel CDCl₃, Temperatur 303 K.

^b Die Diastereomere von **2** wurden im Gemisch aufgenommen. Das resultierende Gesamtspektrum wurde auf Grund der Erfahrungen mit den anderen Verbindungen in die AA'BB'-Spektren der meso-Form und des Racemats zerlegt.

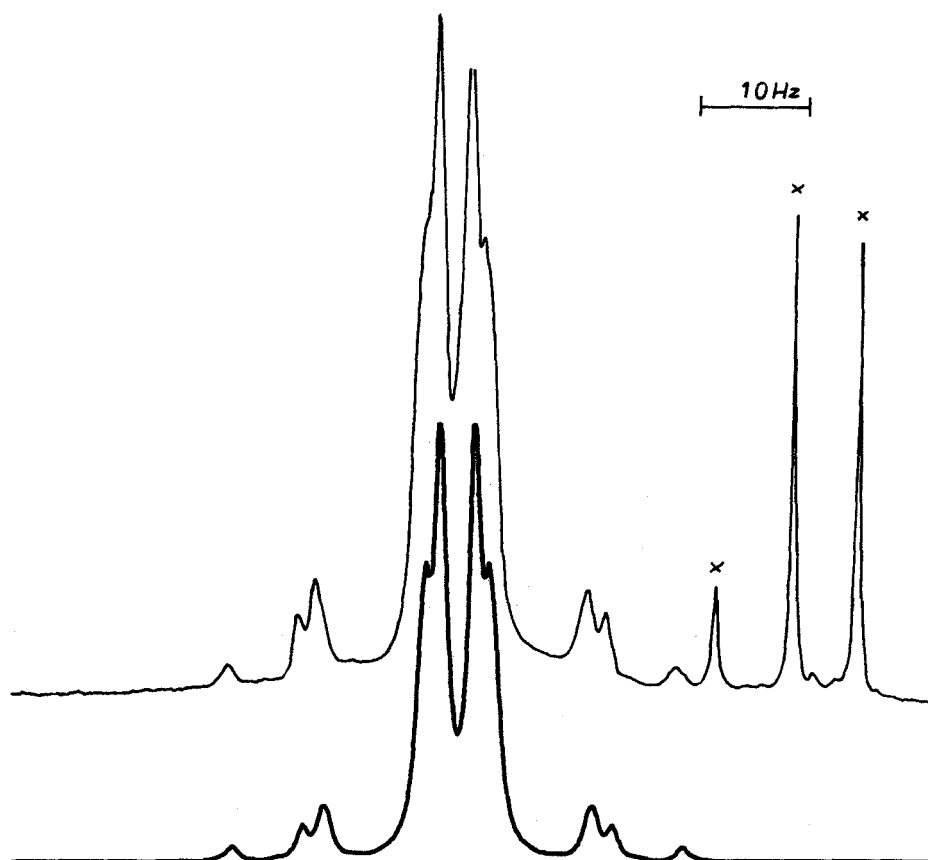


ABBILDUNG 1 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -Spektrum der Ethylenprotonen von meso-Ethylen-bis(monophenylphosphinsulfid) **1a**. Homonukleare Entkopplung der Phosphinprotonen. Unten simuliertes Spektrum.^x Verunreinigung im Lösungsmittel.

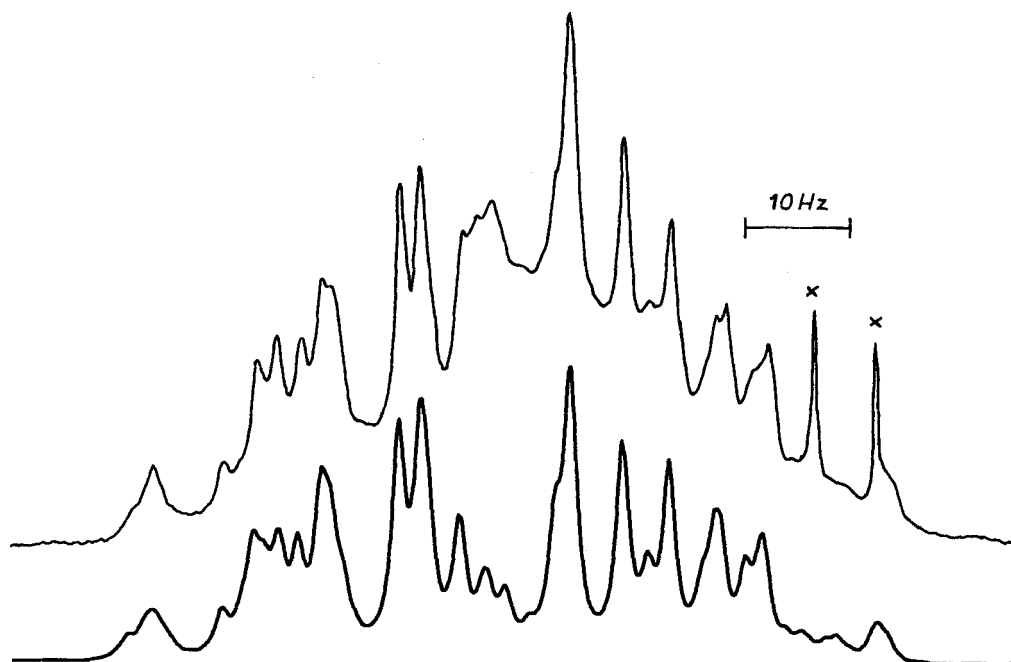


ABBILDUNG 2 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -Spektrum der Ethylenprotonen von rac-Ethylen-bis(monophenylphosphinsulfid) **1b**. Homonukleare Entkopplung der Phosphinprotonen. Unten simuliertes Spektrum.^x Verunreinigung im Lösungsmittel.

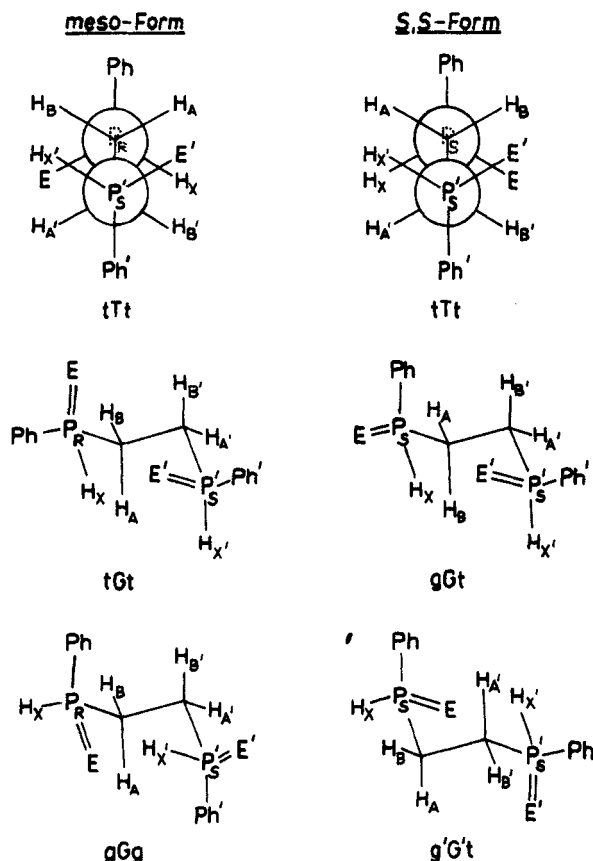


ABBILDUNG 3 Ausgewählte Konformere der meso-Form und der S,S-Form von Ethylen-bis(monophenylphosphinchalkogeniden). Die Erzeugung der einzelnen Konformeren mit Hilfe der Drehoperatoren g , G , g' , G' , t , T geschieht in folgender Weise: Ausgangspunkt ist die Lage des Moleküls im Raum, so daß das Atom P hinten und das Atom P' vorn angeordnet ist und die unterschiedlichen Atome ekliptisch um die Achsen P—C, C—C' sowie C'—P' stehen (Ph hinter dem C'H₂R-Rest, P hinter P', der CH₂R-Rest hinter Ph'). Durch Drehung um die einzelnen Achsen werden die Gruppen in gauche- oder trans-Stellung gebracht (g , G bedeutet Drehung im Uhrzeigersinn um 60°, g' , G' —Drehung um 60° gegen den Uhrzeigersinn, t , T —Drehung um 180°). Die Operatorenfolge gGt z.B. bedeutet: g -Drehung um die Achse P—C, G -Drehung um die Achse C—C' und t -Drehung um die Achse C'—P'. Gedreht wird immer der jeweils hintere Teil.

TABELLE IV

Art der vicinalen HH-Kopplungskonstanten für Ethylen- und Phosphinprotonen in ausgewählten Konformeren von Ph(H_X)P(E)CH_AH_BCH_{A'}H_{B'}(E)P(H_{X'})Ph

Diastereomer	Konformer	$J_{AA'}$	$J_{BB'}$	$J_{AB'} = J_{A'B}$	J_{AX}	J_{BX}
meso-Form	tTt	J_T	J_T	J_G	J_g	J_t
	$tGt/tG't$	J_G	J_G	$(J_T + J_G)/2$	J_g	J_t
	$gGg/g'G'g'$	J_G	J_G	$(J_T + J_G)/2$	$(J_t + J_g)/2$	J_g
optisch akt. (Racemat)	tTt	J_G	J_G	J_T	J_g	J_t
	gGt/tGg (S,S)	J_G	J_T	J_G	$(J_t + J_g)/2$	$(J_t + J_g)/2$
	$g'G't/tG'g'$ (R,R)					
	$g'G't/tG'g'$ (S,S)	J_T	J_G	J_G	J_g	$(J_t + J_g)/2$
	gGt/tGg (R,R)					

Wenn für jede gauche-Kopplung J_G bzw. J_g und für jede trans-Kopplung J_T bzw. J_t gesetzt wird, erhält man für die einzelnen Konformere die in Tabelle IV angegebenen Kopplungskonstanten. Es ist ersichtlich, daß die Bestimmung der Konfiguration aus den Kopplungskonstanten $\bar{J}_{AA'}$ und $\bar{J}_{AB'}$ mit einer Bestimmung des Konformerengleichgewichtes gekoppelt ist.

Aus Gl. (2) und den in Tabelle IV zusammengestellten Größen lassen sich folgende Beziehungen für die meso-Form ableiten:

$$J_T = \frac{\bar{J}_{AA'} - 2\bar{J}_{AB'} + p_T(\bar{J}_{AA'} + 2\bar{J}_{AB'})}{3p_T - 1} \quad (3)$$

und

$$J_G = \frac{p_T[2\bar{J}_{AA'} + 2\bar{J}_{AB'} - p_T(\bar{J}_{AA'} + 2\bar{J}_{AB'})] - \bar{J}_{AA'}}{(1 - p_T)(3p_T - 1)} \quad (4)$$

Hierin bedeutet p_T den Anteil des trans-Konformers (Phosphorgruppierungen in trans-Stellung).

Für das Racemat gilt:

$$J_T = \frac{\bar{J}_{AB'} - 2\bar{J}_{AA'} + p_T(2\bar{J}_{AA'} + 2\bar{J}_{AB'})}{3p_T - 1} \quad (5)$$

und

$$J_G = \frac{p_T[2\bar{J}_{AA'} + 2\bar{J}_{AB'} - p_T(2\bar{J}_{AA'} + \bar{J}_{AB'})] - \bar{J}_{AB'}}{(1 - p_T)(3p_T - 1)} \quad (6)$$

In den Gl. (5) und (6) wurde eine Gleichverteilung der unterschiedlichen gauche-Konformeren angenommen. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt wäre, müßten sich die Kopplungskonstanten $\bar{J}_{AA'}$ und $\bar{J}_{BB'}$ im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen unterscheiden.⁹

In Abbildung 4 ist der Verlauf der an der Stelle $p_T = 1/3$ unstetigen Funktionen (3–6) dargestellt. Dabei wurden die Parameter $\bar{J}_{AA'}$ und $\bar{J}_{AB'}$ ähnlich den in Tabelle III enthaltenen experimentellen Werten gewählt.

Erfahrungsgemäß kann man für J_T einen Bereich von 14–18 Hz und für J_G von 2–4 Hz annehmen.^{10–15} Aus Abbildung 4 folgt, daß der Parametersatz I ($\bar{J}_{AA'} = 12$ Hz, $\bar{J}_{AB'} = 4,5$ Hz) mit einer meso-Konfiguration und II ($\bar{J}_{AA'} = 4,5$ Hz, $\bar{J}_{AB'} = 12$ Hz) mit den Konfigurationen des Racemats im Einklang steht. Diesen Schlußfolgerungen entsprechend wurde die Zuordnung der Diastereomeren getroffen (s. Tabelle III). Außerdem folgt aus Abbildung 4, daß die trans-Konformation der Phosphorgruppierungen vorherrscht, ihr Anteil liegt etwa zwischen 67 und 81%. Daraus ist ersichtlich, daß die in den jeweils vier gauche-Konformeren möglichen E—H(P)-Wechselwirkungen energetisch nicht besonders günstig sind. Diese denkbaren intramolekularen Wasserstoffbrücken spielen offensichtlich auch beim Phosphinoxid keine große Rolle, wie die Ähnlichkeit ihrer $\bar{J}_{AA'}$ - und $\bar{J}_{AB'}$ -Werte mit denen des Sulfids bzw. Selenids zeigt.

Das Konformerengleichgewicht wird durch Variation der Temperatur verändert. Nach der Boltzmann-Beziehung gilt (gleiche Anteile der beiden gauche-Konformer-
enpaare vorausgesetzt):

$$\frac{2p_T}{(1 - p_T)} = \exp \Delta E/RT \quad \text{mit } \Delta E = E_G - E_T \quad (7)$$

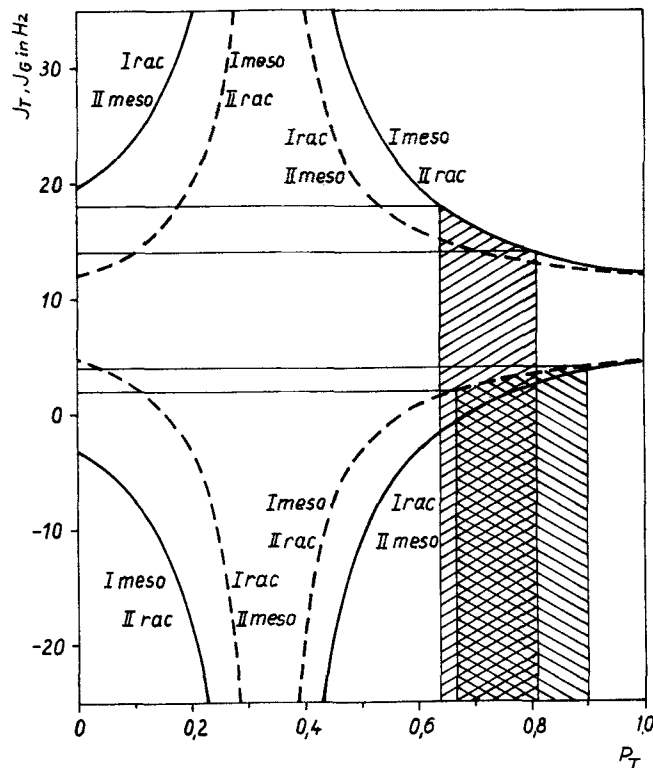


ABBILDUNG 4 Abhängigkeit der Kopplungskonstanten J_T und J_G für meso- und rac-Ethylen-bis-(monophenylphosphinchalkogenide) vom Anteil p_T des trans-Konformeren. — J_T , ---- J_G ; I: $J_{AA'} = 12$ Hz, $J_{AB'} = 4,5$ Hz; II: $J_{AA'} = 4,5$ Hz, $J_{AB'} = 12$ Hz.

Die Analyse der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren ergibt für die meso-Verbindungen (bzw. für die Racemate), daß sich die Kopplungskonstante $\bar{J}_{AA'}$ bei Erniedrigung der Temperatur um 50 K etwa 1,2 Hz erhöht (bzw. um 0,5 Hz erniedrigt) und $\bar{J}_{AB'}$ um 0,6 Hz erniedrigt (bzw. um 1,2 Hz erhöht). Änderungen dieser Art entsprechen dem erwarteten Anwachsen der Wahrscheinlichkeit p_T und bestätigen damit die getroffene Zuordnung der Diastereomeren. Wenn die umgekehrte Zuordnung richtig wäre, ergäben sich für $\bar{J}_{AA'}$ und $\bar{J}_{AB'}$ im Vorzeichen dieselben Änderungen bei Temperaturniedrigung. In diesem Fall müßte die Änderung der kleinen Kopplungskonstanten jedoch doppelt so groß sein wie die der größeren.

Da sich die ¹H-Spektren des Racemats von Ethylen-bis(monophenylphosphinsulfid) am genauesten analysieren ließen, werden für diese Verbindungen die Wahrscheinlichkeiten p_T und die Energien ΔE in Tabelle V angegeben. Bei Annahme von $J_G = 3,1$ Hz war die Schwankung der Energie ΔE am geringsten. Ähnliche, jedoch ungenauere p_T und ΔE -Werte wurden für die übrigen Ethylen-bis(monophenylphosphinchalkogenide) erhalten.

Zur Klärung der Frage, welche Protonen der Ethylengruppe ihre chemische Verschiebung bei höheren bzw. niedrigerem Feld haben, wurden ³¹P-entkoppelte Protonenspektren aufgenommen und die Signale der CH₂-Gruppen als AA'BB'-Teile von AA'BB'XX'-Spektren analysiert (s. Abbildungen 5 und 6). Mit XX' sind hier

TABELLE V

Abhängigkeit der Ethenprotonen-Spektrenparameter und daraus abgeleiteter Größen von der Temperatur für das Racemat von Ethen-bis(monophenylphosphinsulfid)

T [°K]	$(\delta_A + \delta_B)/2$ [ppm]	$\nu_A - \nu_B$ [Hz]	$\bar{J}_{AA'}$ [Hz]	$\bar{J}_{AB'}$ [Hz]	J_T^H [Hz]	P_T^H	ΔE^* [kJmol ⁻¹]
233	2,42	36,2	4,15	13,0	15,1	0,825	4,34
253	2,43	36,2	4,3	12,6	15,0	0,798	4,35
273	2,44	36,0	4,4	12,25	14,85	0,779	4,43
323	2,48	36,4	4,75	11,4	14,7	0,716	4,34

* Berechnet unter der Annahme $J_G = 3,1$ Hz.

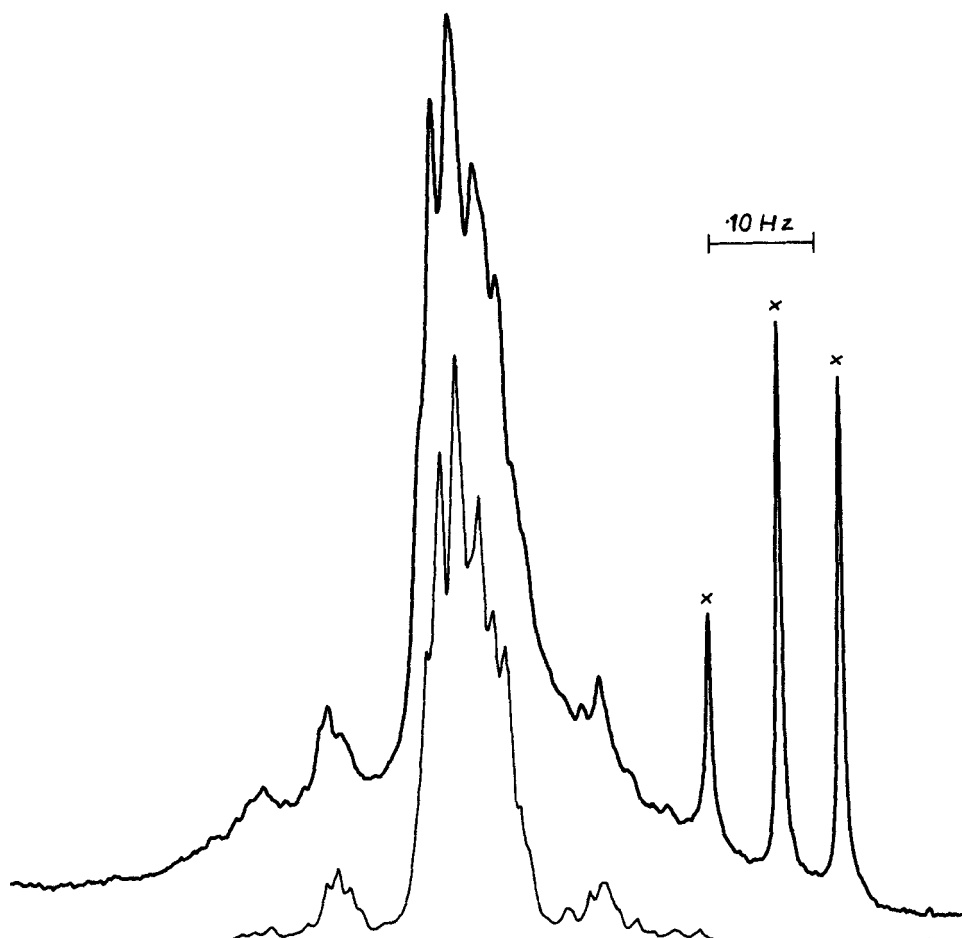


ABBILDUNG 5 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum der Ethenprotonen von meso-Ethylen-bis(monophenylphosphinsulfid) 1a. Unten simuliertes Spektrum. x Verunreinigung im Lösungsmittel.

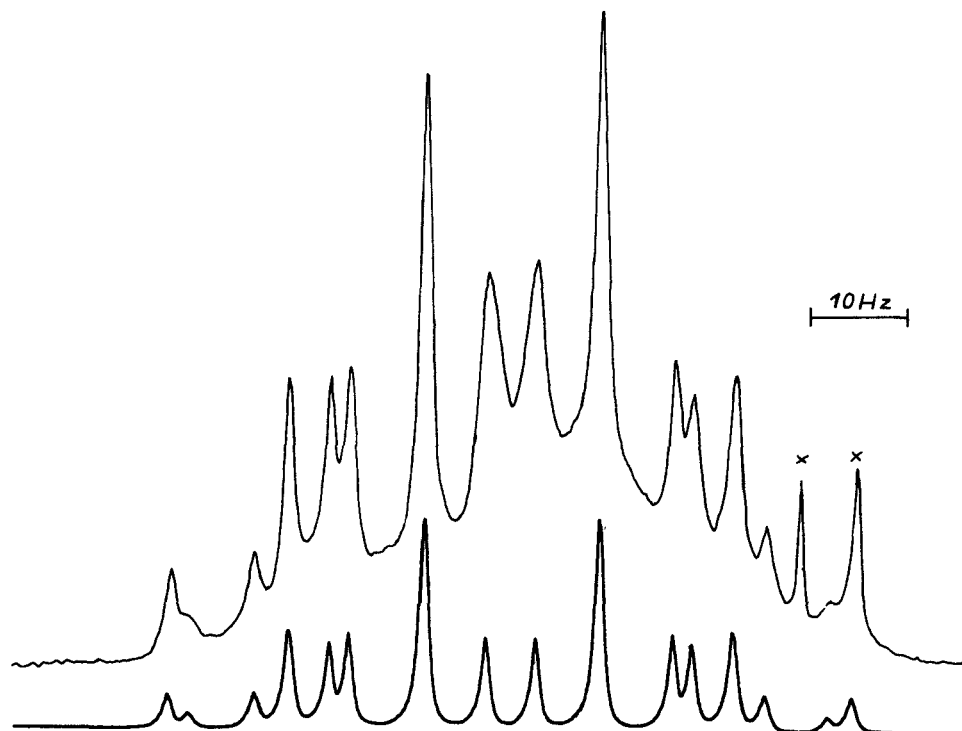


ABBILDUNG 6 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum des Ethylenprotonen von rac-Ethylen-bis(monophenylphosphinsulfid) **1b**. Unten simuliertes Spektrum. \times Verunreinigung im Lösungsmittel.

die direkt an die Phosphoratome gebundenen Protonen gemeint. Bei der Spektrensimulation wurden alle Kopplungskonstanten über vier und fünf Bindungen vernachlässigt und lediglich die vicinalen Konstanten $\bar{J}_{\text{AX}} = {}^3J(\text{H}_{\text{A}} - \text{H}_{\text{P}})$ und $\bar{J}_{\text{BX}} = {}^3J(\text{H}_{\text{B}} - \text{H}_{\text{P}})$ variiert. Auf diese Weise wurde für die meso-Form des Sulfids und für die Racemate des Sulfids und des Oxids \bar{J}_{AX} zu 2,4; 2,2 (bei 273 K) und 1,6 Hz und J_{BX} zu 5,0; 5,4 (bei 273 K) und 4,2 Hz erhalten. Hieraus läßt sich erkennen, daß das mit B indizierte Proton mit größerer Wahrscheinlichkeit in trans-Stellung zum Proton am Phosphor steht als das mit A indizierte. Die in den Abbildungen und Tabellen verwendete Zuordnung der Indizes A und B entspricht dieser Erkenntnis.

Bei Gültigkeit der bisher gemachten Annahmen erhält man die trans- und gauche-Kopplungskonstante ${}^3J(\text{H}_{\text{A(B)}} - \text{H}_{\text{P}})$ aus den folgenden Gleichungen:

$$J_{\text{t}} = \frac{3\bar{J}_{\text{BX}} - 2\bar{J}_{\text{AX}} + p_{\text{T}}(2\bar{J}_{\text{AX}} + \bar{J}_{\text{BX}})}{3p_{\text{T}} + 1} \quad (8)$$

$$J_{\text{g}} = \frac{2\bar{J}_{\text{AX}} + \bar{J}_{\text{BX}} - J_{\text{t}}}{2} \quad (9)$$

Für das Racemat des Sulfids ergeben sich die Werte $J_{\text{t}} = 5,8$ und $J_{\text{g}} = 2,0$ Hz. Damit wurde eine trans-Kopplungskonstante ${}^3J(\text{H}_{\text{A(B)}} - \text{H}_{\text{P}})$ ermittelt, die zu niedrig sein dürfte. Für eine Gleichverteilung der drei um die P—CH₂-Achsen möglichen Rotationsisomeren wird mit diesen J_{t} - und J_{g} -Werten eine mittlere Kopplungskonstante von 3,2 Hz berechnet. Dagegen haben wir im Dimethylphosphinsulfid,

TABELLE VI
Einzeldaten zur Darstellung von 1-5, Elementaranalysen

Nr.	Phosphin [g]	Schwefel bzw. rotes Selen [g]	Ausb. [g] (% d. Th.)	Fp. (Zers.) [°C]	Summenformel Molmasse ^a gef. (ber.)	Analysen C	gef. H	(ber.) P
1a			3,95 (36)	182-83	320	54,27	5,28	20,1
1b	8,7	2,25	4,86 (44)	105-06	C ₁₄ H ₁₆ P ₂ S ₂ 327 (310,36)	53,98 (54,18)	5,30 (5,20)	19,8 (19,96)
2	4,1	2,63	6,1 (91)	223-26	C ₁₄ H ₁₆ P ₂ Se ₂ (404,15)	41,60 (41,61)	4,24 (3,99)	15,43 (15,33)
3	3,8	0,94	4,5 (95)	Öl	C ₁₃ H ₁₈ P ₂ S ₂ 319 (324,39)	56,86 (55,54)	5,57 (5,59)	18,1 (19,10)
4	4,3	1,0	4,0 (76)	126-28	C ₁₆ H ₂₀ P ₂ S ₂ 349 (338,41)	56,83 (56,79)	5,65 (5,96)	18,3 (18,31)
5	6,1	1,30	5,1 (70)	71-74	C ₁₈ H ₂₄ P ₂ S ₂ 351 (368,27)	58,82 (59,20)	6,71 (6,57)	17,3 (16,82)

^a Osmometrisch in Benzol.

(CH₃)₂P(S)H, in dem eine Gleichverteilung der drei Rotationsisomeren vorliegt, eine H—H-Kopplungskonstante von 4,6 Hz gemessen. Diese Diskrepanz deutet darauf hin, daß neben den in Tabelle IV aufgeführten G-Konformeren nicht nur das all-trans-Konformer *tTt* auftritt, sondern noch andere T-Konformere vorhanden sein müssen. Wenn man davon ausgeht, daß ein Verhältnis der Kopplungskonstanten J_t/J_g von 5–6 auftreten sollte,¹⁵ können aus der mittleren H—H-Kopplungskonstante des Dimethylphosphinsulfids von 4,6 Hz bzw. des Dimethylphosphinoxids¹⁶ von 3,5 Hz jeweils die beiden Kopplungskonstanten abgeschätzt werden: $J_t = 10,2$ Hz und $J_g = 1,8$ Hz für das Sulfid und $J_t = 7,9$ Hz und $J_g = 1,3$ Hz für das Oxid.

Unter der Voraussetzung, daß alle gauche- bzw. trans-Kopplungskonstanten gleich sind, gelten für die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens der verschiedenen Konformationen bezüglich der P—CH₂-Achsen folgende Gleichungen:

$$p(\text{Ph}) = \frac{\bar{J}_{\text{BX}} - J_g}{J_t - J_g} \quad (\text{Phenylgruppe in trans-Stellung}) \quad (10)$$

$$p(\text{H}) = \frac{J_t - \bar{J}_{\text{AX}} - p(\text{Ph})(J_t - J_g)}{J_t - J_g} \quad (\text{H}_P \text{ in trans-Stellung}) \quad (11)$$

$$p(\text{E}) = 1 - p(\text{Ph}) - p(\text{H}) \quad (\text{E in trans-Stellung}) \quad (12)$$

Bei Verwendung der experimentell bestimmten \bar{J}_{AX} - und \bar{J}_{BX} -Werte und der aus Dimethylphosphinchalkogeniden abgeschätzten J_t - und J_g -Werte sowie der in Abbildung 3 angegebenen Zuordnung der CH₂-Protonen ergeben sich für die meso-Form des Sulfids und für die Racemate des Sulfids und Oxids die Wahrscheinlichkeiten $p(\text{Ph})$ zu 0,38; 0,43 bzw. 0,44; $p(\text{H})$ zu 0,55; 0,52 bzw. 0,52 und $p(\text{E})$ zu 0,07; 0,05 bzw. 0,04. Nach dieser Abschätzung resultiert ein unerwartet hoher Anteil der Konformeren, in denen das Proton am Phosphoratom in trans-Stellung zum CH₂R-Rest steht, und ein sehr niedriger Anteil mit dem E-Atom in trans-Stellung zum genannten Rest.

Wenn die Zuordnung der CH₂-Protonen zum A- und B-Teil des Spektrums anders vorgenommen wird als in Abbildung 3, ergeben sich die gleichen Werte für $p(\text{H})$, während die obenstehenden $p(\text{Ph})$ -Werte in diesem Fall für $p(\text{E})$ gelten und umgekehrt. Wegen der sehr geringen Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Phenylgruppe in trans-Stellung wird jedoch nicht diese Zuordnung, sondern die in Abbildung 3 dargestellte vorgeschlagen.

EXPERIMENTELLER TEIL

0,02–0,05 mol des entsprechenden diskundären Phosphins in ca. 50 ml Benzol werden bei Raumtemperatur, für die Darstellung von **5** bei 50–70°C im Verlaufe von 4–5 Stdn. unter Rühren mit der stöchiometrischen Menge Schwefel bzw. rotem Selen versetzt und mehrere Stunden nachgerührt.

1a, **2** und **4** fallen unmittelbar kristallin an; **1a** und **4** werden mit Diethylether, **2** mit Benzol gewaschen. Einengen des Filtrates von **1a** im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation und Versetzen mit Diethylether ergibt **1b**, das durch Umkristallisation aus Benzol/Diethylether gereinigt wird. **3** wird beim vollständigen Abziehen des Benzols im Vakuum als hochviskoses Öl erhalten, das durch mehrmaliges Verrühren mit Diethylether gereinigt wird. **5** kristallisiert sehr langsam aus, wenn das nach dem Abziehen des Benzols verbleibende Öl unter Diethylether stehengelassen wird. Tabelle VI enthält die Ergebnisse der Elementaranalyse.

Für die Spektrensimulation stand am Spektrometercomputer das Programm ITRCAL zur Verfügung.

Die IR-Spektren wurden mit einem UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena bzw. mit einem Beckmann 14 aufgenommen.

LITERATUR

1. 4. Mitteilung, N. I. Nefedov, Ya. V. Salyn, B. Walther, B. Messbauer und R. Schöps, *Inorg. Chim Acta*, **45**, 103 (1980).
2. B. Walther, R. Schöps und W. Kolbe, *Z. Chem.*, **19**, 417 (1979).
3. K. Issleib und G. Döll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **324**, 259 (1963).
4. K. Issleib und G. Döll, *Chem. Ber.*, **96**, 1544 (1963).
5. L. A. Hamilton, P. S. Landis in G. M. Kosolapoff und L. Maier "Organic Phosphorus Compounds", Bd. 4, S. 463, Wiley-Interscience, New York 1972, dort weitere Literaturzitate.
6. L. D. Quin, M. J. Gallagher, G. T. Cunkle und D. B. Chesnut, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3136 (1980).
7. I. J. Colquhoun, H. Chr. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, R. Keat, S. Rycroft und D. G. Thompson, *Org. Magn. Resonance*, **12**, 473 (1979).
8. G. Großmann und F. Steglich, unveröffentlicht.
9. Die Linienbreiten in den experimentellen Spektren gestatten nicht, Differenzen $|\bar{J}_{AA'} - \bar{J}_{BB'}| < 0,5$ Hz nachzuweisen.
10. M. Barfield und D. M. Grant, *Advan. Magnetic Resonance*, **1**, 149 (1965).
11. R. M. Lynden-Bell und N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc., A* **269**, 385 (1962).
12. C. N. Banwell, A. D. Cohen, N. Sheppard und J. J. Turner, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 266 (1959).
13. H. S. Gutowsky, G. G. Belford und P. E. McMahon, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3353 (1962).
14. R. J. Abraham, K. G. R. Pachler und P. L. Wessels, *Z. Phys. Chem. (Frankf.)*, **58**, 257 (1968).
15. N. Sheppard und J. J. Turner, *Proc. Roy. Soc., A* **252**, 506 (1959).
16. H. R. Hays, *J. Org. Chem.*, **33**, 3690 (1968).