

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 ASSOZIIERTER LITHIUM-ORGANOPHOSPHIDE

A. Zschunke^a; M. Riemer^a; F. Krech^a; K. Issleib^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Weinbergweg, DDR

To cite this Article Zschunke, A. , Riemer, M. , Krech, F. and Issleib, K.(1985) 'STRUKTUR ASSOZIIERTER LITHIUM-ORGANOPHOSPHIDE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 22: 3, 349 — 352

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073373

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073373>

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 ASSOZIIERTER LITHIUM-ORGANOPHOSPHIDE

A. ZSCHUNKE, M. RIEMER, F. KRECH und K. ISSLEIB

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

(Received November 29, 1984)

The splittings of the low temperature NMR spectra display association processes of the lithiumorganophosphides passing slowly on the NMR time scale relatively to the coupling constants. In solvents with high dielectric constants monomer contact ion pairs dominate. In solvents with mediate dielectric constants (Et_2O , Et_3N) dimeric and tetrameric associates appear. In the dimers an intraassociative diastereomerization is suggested. In tetramers an additional interassociative process takes place.

Aus dem Aufspaltungsbild der Tieftemperaturspektren lassen sich die in der NMR-Zeitskala bezüglich der Kopplungskonstanten langsam Assoziationsprozesse der Lithiumorganophosphide nachweisen. In Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante (DK) treten überwiegend monomere Kontaktionenpaare auf, während in Lösungsmitteln mit relativ niedriger DK (Et_2O und Et_3N) dimere und tetramere Assoziate auftreten. In den Dimeren wird eine intraassoziative Diastereoisomerisierung gefunden. In den Tetrameren treten zusätzliche intraassoziative Bewegungsprozesse auf.

Im Rahmen der NMR-Untersuchungen an Alkalimetallorganophosphiden¹⁻³ galt es Assoziationsphänomene von Lithiumorganophosphiden des Typs LiPRR' zu studieren, die in Tabelle I aufgeführt sind.

TABELLE I
Untersuchte Lithiumorganophosphide LiPRR' 1-13

Verb.	1	2	3	4	5	6	7
R	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$s\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	C_6H_5
R'	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$s\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H
Verb.	8	9	10	11	12	13	
R	Mesityl	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$3,5\text{-}t\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_3$	
R'	H	CH_3	C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	

Die Auflösung von Li-X-Kopplungen ($\text{X} = {}^{13}\text{C}$, ${}^{31}\text{P}$) durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie stellt ein elegantes Verfahren zur Strukturaufklärung von Lithiumorganylen dar.³⁻⁵ Die Multiplizität des Resonanzsignals gibt Auskunft über den Aggregationsgrad der entsprechenden Verbindungen in Lösung. Abbildung 1 zeigt die ${}^7\text{Li}$ - ${}^{31}\text{P}$ -Kopplungsmuster für monomere, dimere und statische tetramere Phosphidaggregate. Als statisch werden Systeme bezeichnet, in denen alle Austauschprozesse eingefroren sind, während in dynamischen Systemen intraaggregate Austauschprozesse erhalten bleiben.

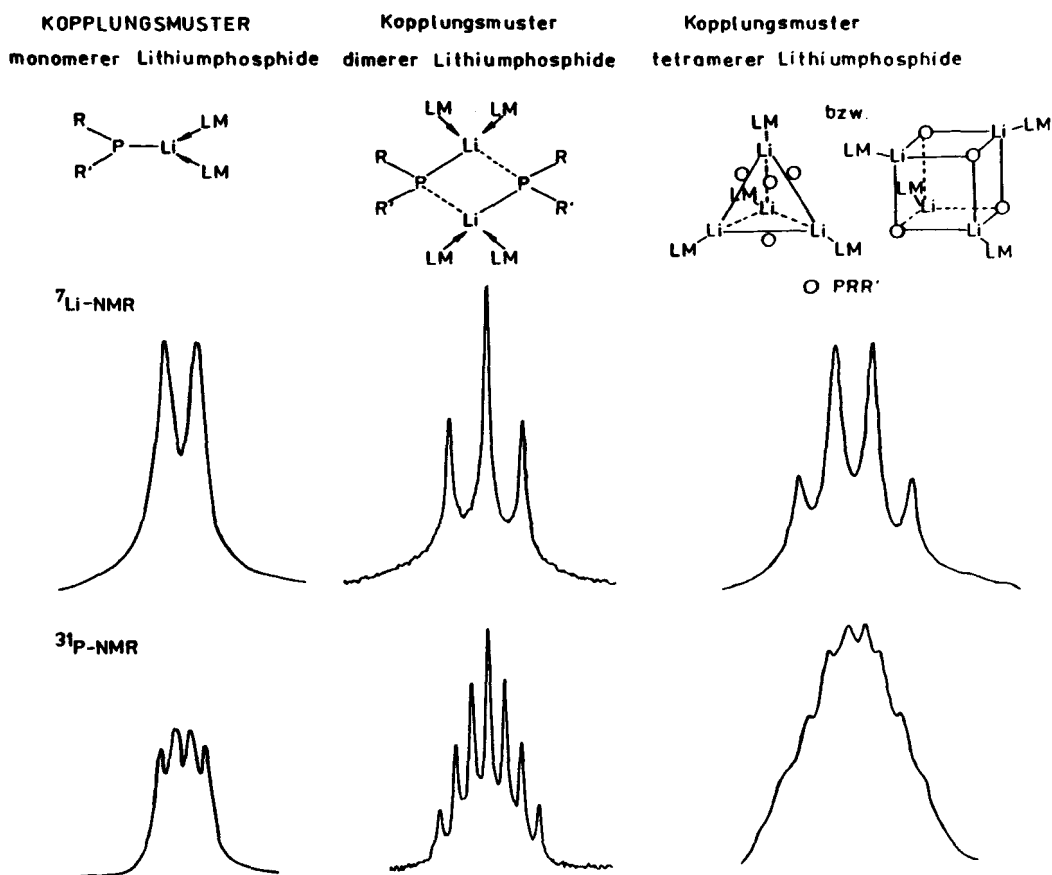


ABBILDUNG 1 Kopplungsmuster mono-, di- und tetramerer Phosphide.

Kopplungsstrukturen für solche dynamische Tetramere wurden für Lithiumphenyl- und Lithiummesitylphosphid/ Et_2O in relativ schlechter Auflösung erhalten.

Tabelle II enthält die NMR-Parameter sowie die Multiplizitäten der ^{31}P - und ^7Li -NMR-Signale der nachgewiesenen Lithium-organophosphidassoziate. Meßtemperatur war 165–220 K, die Probenkonzentration betrug 0.2–0.3 M.

Unsymmetrisch substituierte Phosphide 9–12, die in Et_2O dimer vorliegen, zeigen keine getrennten Signale für die Diastereomeren.

Aus der Abwesenheit diastereomerer Formen ist auf einen intraaggregaten Prozeß zu schließen. Der Übergang der Diastereomeren ineinander (Diastereomerisierung) kann sowohl über Koordinationserniedrigung als auch -erhöhung am Phosphor erfolgen. Abbildung 2 zeigt den Prozeß der Diastereomerisierung durch Koordinationserniedrigung im Übergangszustand mit gleichzeitiger Inversion am Phosphor.

Die Inversionsbarriere ist infolge des elektropositiven Lithiums herabgesetzt⁶ Diastereomerisierung ist ebenfalls über Koordinationserhöhung möglich, wobei im Übergangszustand kurzlebige Tetramere gebildet werden.

TABELLE II

Assoziate und relative Intensitäten der Multipllettkomponenten

Aggregat	^7Li -NMR	^{31}P -NMR	LM	Verb.	$\delta\ ^7\text{Li}$ (ppm)	$\delta\ ^{31}\text{P}$ (ppm)	$^1J_{\text{PLi}}$ (Hz)
Monomer	1 : 1	1 : 1 : 1 : 1	THF	13	2.4	11.9	49
			Et ₂ O	13	3.4	6.0	54
Dimer	1 : 2 : 1	1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1	Et ₂ O	5	3.4	-25.7	63
				6	3.5	29.9	67
				9	3.1	-95.5	48
				10	3.1	-54.9	47
				11	3.2	-32.6	44
				12	2.9	-11.2	44
			Et ₃ N	3	5.0	-4.7	67
				5	5.1	-24.7	66
				6	5.0	30.9	66
statisches Tetramer	1 : 3 : 3 : 1	1 : 3 : 6 : 10 : 12 : 12 : 10 : 6 : 3 : 1	Et ₂ O	1	3.4	-72.5	49
				2	3.5	-93.7	40
				4	3.3	-89.3	36
	AA' ₃ XX' ₃ -System	$J_{\text{AX}'} \gg J_{\text{AX}}$	Et ₃ N	1	4.8	-72.3	36
				2	5.2	-91.4	36
				4	5.4	-91.3	38
				10	4.5	-69.0	49
				11	4.2	-35.5	33
dynamisches Tetramer	1 : 4 : 6 : 4 : 1	1 : 4 : 10 : 20 : 31 : 40 : 44 : 40 : 31 : 20 : 10 : 4 : 1	Et ₂ O	7	3.3	-118.3	37
				8	3.3	-163.8	37

Im Falle statischer Tetramerer, wo sowohl inter- als auch intraaggregater Austausch eingefroren ist, weist das Auftreten nur eines Signals bis zu sehr tiefen Temperaturen darauf hin, daß eine diastereomere Form deutlich stabiler ist und beim Übergang dynamisches-statisches Tetramer nur diese Form gebildet wird.

In den dynamischen Tetrameren (tetraedrische Symmetrie) sind 2 intramolekulare Bewegungsprozesse denkbar:

1. Trennung des Tetrameren in zwei Dimere mit Verdrehung der beiden Ebenen um 180°.
2. Synchroner Sprung von 3 PRR'-Gruppen über die Tetraederkanten der Li₄-Einheit.

Eine Unterscheidung der einzelnen Bewegungsprozesse aus den vorliegenden NMR-Daten ist nicht möglich.

Über die Temperaturabhängigkeit des Assoziationsprozesses wurde schon berichtet¹. Die Stärke der Lösungsmittel-Molekül-Wechselwirkungen richtet sich im Fall der Lithiumorganophosphide nicht nach der Donorzahl (THF 20.0; Et₂O 19.2; Et₃N ca. 33), sondern nach der Polarität des Lösungsmittels (DK = THF 7.0; Et₂O 4.3; Et₃N 3.2). Während in THF weitgehend Ionentrennung erfolgt³ liegen in Et₂O

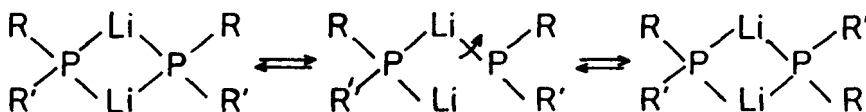


ABBILDUNG 2 Diastereomerisierung dimerer Lithium-organophosphide.

und Et_3N lösungsmittelkoordinierte Aggregate weiterhin vor, wobei in Et_2O niedrigere Assoziate vorherrschend sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Synthese der Phosphine und die Umsetzung zum Lithium-phosphid erfolgten nach Literaturmethoden.^{3,7} Alle NMR-Messungen wurden am Spektrometer Bruker WP 200 mit Breitbandentkopplung und Temperiereinheit aufgenommen. Meßfrequenzen und Referenzverbindungen waren ^{31}P -NMR 81.03 MHz, 85% $\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{ext}}$; ^7Li -NMR 77.78 MHz, 1M $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}_{\text{ext}}$. Die Messungen erfolgten in Schliffröhrchen mit Aceton- d_6 -Kapillare als Locksubstanz.

LITERATUR

1. A. Zschunke und M. Riemer, *Z. Chem.*, im Druck.
2. A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt und K. Issleib, *Phosphorus and Sulfur*, **17** 237 (1983).
3. M. Riemer, Dissertation, Univ. Halle/S. (1984).
4. D. Seebach, R. Hässig und J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta*, **66** 308 (1983).
5. I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1982**, 220.
6. A. Zschunke und I. Nehls, *Z. Chem.* **17** 335 (1977).
7. G. Kosolapoff und L. Maier *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York (1972).