

This article was downloaded by:

On: 29 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>

### ZUR REAKTION VON PHOSPHORVERBINDUNGEN MIT SCHWESINGER BASEN. II. DEPROTONIERUNG P–H-FUNKTIONELLER PHOSPHINE

Frank Uhlig<sup>ab</sup>; Wolfram Uhlig<sup>a</sup>; Manfred Dargatz<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle(S), Germany <sup>b</sup>

Dr. Frank Uhlig, Institut f. Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Graz <sup>c</sup> Institut für

Analytik und Umweltchemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle(S), Germany

**To cite this Article** Uhlig, Frank , Uhlig, Wolfram and Dargatz, Manfred(1993) 'ZUR REAKTION VON PHOSPHORVERBINDUNGEN MIT SCHWESINGER BASEN. II. DEPROTONIERUNG P–H-FUNKTIONELLER PHOSPHINE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 84: 1, 181 – 189

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308034330

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034330>

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.

# ZUR REAKTION VON PHOSPHORVERBINDUNGEN MIT SCHWESINGER BASEN. II. DEPROTONIERUNG P—H-FUNKTIONELLER PHOSPHINE

FRANK UHLIG\* und WOLFRAM UHLIG

*Institut für Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Weinbergweg 16, D-06099 Halle(S), Germany*

und

MANFRED DARGATZ

*Institut für Analytik und Umweltchemie, Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, D-06099 Halle(S), Germany*

*(Received July 6, 1993; in final form August 17, 1993)*

Primary and secondary phosphines ( $\text{RPH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{PH}$ ;  $\text{R} = \text{Aryl}$ ) react with the  $\text{P}_4$ -Schwesinger Base **4** under formation of alkalimetalfree phosphides.  $^{31}\text{P}$ -NMR-investigations prove the existence of phosphine/phosphide equilibria in the reaction solutions. The interaction of other Schwesinger Bases with alkyl- and arylphosphines is also described.

**Key words:** Deprotonation of primary and secondary phosphines; Schwesinger bases; NMR-investigations.

## 1. EINLEITUNG

Über die Reaktion von P—H-funktionellen Phosphinen mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Schwesinger Basen (SB) wurde von uns kürzlich berichtet.<sup>1</sup>

Der erste Schritt einer dabei möglichen P—C-Bindungsknüpfung könnte eine Protonenabstraktion am Phosphin durch die jeweilige Base sein (Gleichung (1)).

Im folgenden wurde daher das Reaktionsverhalten von primären und sekundären Phosphinen gegenüber Schwesinger Basen ohne Anwesenheit von Halogeniden betrachtet, wobei es zu klären galt, inwieweit diese  $\text{P}_1$ - bis  $\text{P}_4$ -Phosphazene-Basen (Tabelle I) überhaupt zu Deprotonierungsreaktionen mit Phosphinen fähig sind (Gleichung (1)).



$\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}; \text{R}^1 = \text{H, R}$

$\text{SB} = \mathbf{1, 2, 3, 4}$

\*Neue Adresse: Dr. Frank Uhlig, Institut f. Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz.

TABELLE I  
Übersicht über die  $pK_a$ -Werte von Phosphinen<sup>2a</sup> und der zu den Schwesinger Basen  
korrespondierenden Säuren<sup>2b</sup>

Phosphine			
$\text{Ph}_2\text{PH}$	$\text{PhPH}_2$	$\text{AlkylPH}_2$	$\text{Alkyl}_2\text{PH}$
21 <sup>b)</sup>	25 <sup>b)</sup>	31-33 <sup>b)</sup>	34-36 <sup>b)</sup>

Basen ( $pK_a$ -Werte der korrespondierenden Säuren $[\text{H-SB}]^+$ )			
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NR}$	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_b=\text{N}-\overset{\text{N}^t\text{Bu}}{\underset{ }{\text{P}}}_a(\text{NMe}_2)_2$	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_b=\text{N}]_3\text{P}_a=\text{N}^t\text{Bu}$	
1 R = t-Bu	2 R = Me	3	4
27,0 <sup>a)</sup>	27,5 <sup>a)</sup>	33,2 <sup>a)</sup>	42,6 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> in Acetonitril

<sup>b)</sup> in Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan

Solche gemäß Gleichung (1) zu erwartenden alkalimetallfreien Phosphide waren bislang nur im Falle von cyanosubstituierten Phosphinen auf anderem Wege zugänglich.<sup>3</sup>

## 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zum einen soll das Verhalten von Diphenylphosphin, als Modellschubstanz, gegenüber den Schwesinger Basen 1–4 (mit unterschiedlichen  $pK_a$ -Werten der korrespondierenden Säuren, s. Tabelle I) und zum anderen die Reaktion primärer und sekundärer Organophosphine (mit unterschiedlichen  $pK_a$ -Werten, s. Tabelle I) mit der Base 4 betrachtet werden.

Bringt man Diphenylphosphin mit den farblosen Basen 1–4 im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion, so beobachtet man in allen Fällen Farbveränderungen in den Lösungen. Diese reichen von hellgelb für die Basen 1 und 2, gelborange für 3, bis zu tiefrot für Verbindung 4. Infolgedessen liefern die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen unterschiedliche Aussagen (s. Tabelle II). So tritt für die Umsetzungen mit den Basen 1, 2 und 3 keine signifikante Verschiebungsänderung für das Diphenylphosphin gegenüber der Verschiebung des Phosphins ein. Das gleiche trifft auch für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebung der Basen zu.

In den protonenunentkoppelten Spektren zeigt sich jedoch eine deutliche Verringerung der  $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante des Diphenylphosphins um durchschnittlich 10–30 Hz. Dies läßt sich durch eine Wechselwirkung der Basen mit dem Phosphin unter Lockerung der P–H-Bindung erklären (Gleichung (2)), ohne daß es zu einer vollständigen Trennung des Diphenylphosphinorestes vom Proton kommt.

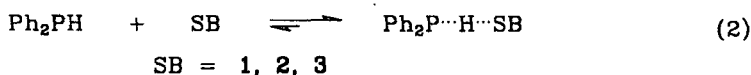


TABELLE II

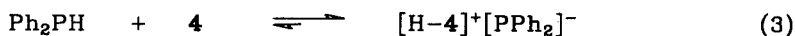
Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen der Umsetzungen von Diphenylphosphan mit verschiedenen Schwesinger Basen

SB	$^{31}\text{P}$ -NMR				
	Ph <sub>2</sub> P — Teil	Basen			
	$\delta$ in ppm	$^1J_{\text{P-H}}$ in Hz	$\delta_{\text{P}}$ in ppm	$\delta_{\text{H}}$ in ppm	$J_{\text{P-H}}$ in Hz
1	-40,3	195	+ 1,8		
	(-42,0) <sup>a</sup>	(220) <sup>a</sup>	(- 1,5) <sup>a</sup>		
2	-40,2	210	36,2		
			(35,0) <sup>a</sup>		
3	-40,1	192	12,8	18,3	47
			(11,6) <sup>a</sup>	(18,4) <sup>a</sup>	(43) <sup>a</sup>
4	4,6	b)	-24,8	12,1	50
			(-25,4) <sup>a</sup>	( 4,3) <sup>a</sup>	(18)

<sup>a</sup>) in Klammern die Verschiebung der entsprechenden Ausgangsstoffe

<sup>b</sup>) linienverbreitertes Signal  $w_{1/2} = 30$  Hz

Im Falle von 3 konnte außerdem eine geringfügige Zunahme der P—P-Kopplungskonstante der Base infolge der oben beschriebenen Wechselwirkung gefunden werden. Entsprechend der intensiven Färbung der Reaktionslösungen findet dagegen bei Verwendung von 4 eine vollständige Separierung des Protons unter Ausbildung eines Diphenylphosphidions statt. So findet man in den protonenunentkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ein linienverbreitertes Singulett bei 4.6 ppm, welches dem Entstehen des Phosphid-Iones zugeordnet werden kann (Gleichung (3)).



5

Der Basenanteil des Phosphorspektrums entspricht in Verschiebung und Kopplungskonstante dem, der für die protonierte Form von 4 (Abbildung 1) aus der Literatur bekannt ist.<sup>4</sup>

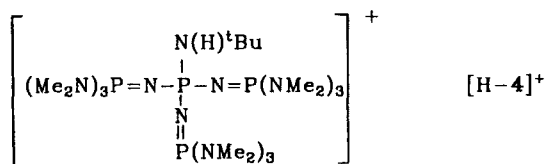
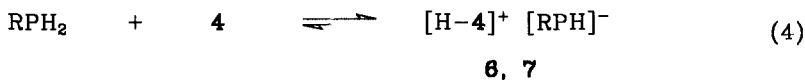
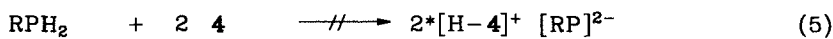


ABBILDUNG 1 Protonierte Form von 4.

Verwendet man anstelle des Diphenylphosphans primäre arylsubstituierte Phosphine des Typs  $\text{RPH}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , Mesityl), erhält man tieforange gefärbte Reaktionslösungen. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß sich aus diesen unter Verwendung von 4 ebenfalls ein Proton abstrahieren läßt (Gleichung (4); Tabelle III).



Bei einem Ansatz von Base:Phosphin von 2:1 entsteht auch bei Variation der Reaktionsbedingungen nur das entsprechende Monophosphid. Eine weitere Deprotonierung der erhaltenen Phosphide gemäß Gleichung (5) ist aufgrund des drastisch geänderten pKs-Wertes von 6 und 7 also nicht möglich.



$\text{R} = \text{Ph}$  (**6**) ; Mesityl (**7**)

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 6 sind im Vergleich mit denen des Natriumphenylphosphides<sup>5</sup> und des Phenylphosphins<sup>5</sup> in Tabelle III angeführt.

TABELLE III

$^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter für den Phenylphosphidteil von 6 im Vergleich mit  $\text{PhPH}_2^5$  und  $\text{PhP(H)Na}^5$

Verb.	$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta[\text{ppm}]/J_{\text{HP}}[\text{Hz}]$	$^{13}\text{C}$ -NMR $\delta[\text{ppm}]/J_{\text{CP}}[\text{Hz}]$			
		$\text{C}_i$	$\text{C}_o$	$\text{C}_m$	$\text{C}_p$
$\text{PhPH}_2^5$	-127/198 (t)	129/ 9	135,5/16	129,2/6	128,8/ <sup>a)</sup>
$\text{PhP(H)Na}^5$	-121/163 (d)	160/44	130,2/16	127,0/6	117,3/ <sup>a)</sup>
<b>6</b>	-79,5/134 (d)	171/57	128,4/16	125,9/4	111,0/ <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> nicht beobachtet bzw. beschrieben

<sup>b)</sup> d - Dublett; t - Triplett

TABELLE IV

Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von 5–7 mit denen der entsprechenden Phosphine<sup>6</sup> und Alkalimetallphosphide<sup>5–8</sup>

Phosphid	H	Li	Na	K	Rb	Cs	[H-4]
$\text{Ph}_2\text{P}$	-41,5	-23,5	-24,5	-12,5	- 7,6	0	4,6
$\text{PhP(H)}$	-122	-121	-125	-99,6	-	-	-79,5
$\text{MesP(H)}$	-162 <sup>b)</sup>	-157 <sup>c)</sup>	-	-	-	-	-125 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>  $^1J_{\text{P,H}} = 140 \text{ Hz (d)}$

<sup>b)</sup>  $^1J_{\text{P,H}} = 220 \text{ Hz (t); s.Lit.(6)}$

<sup>c)</sup>  $^1J_{\text{P,H}} = 168 \text{ Hz (d); s.Lit.(8)}$

Die stärkere Tieffeldverschiebung der Signale des Phenylringes steht dabei im Einklang mit den hinsichtlich der Phosphorkernresonanzverschiebung zu treffenden Aussagen.

Der Betrag, um den die Signale der Phosphide 5–7 gegenüber denen der Phosphine in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren tieffeldverschoben sind, ist in allen Fällen mit etwa 35–50 ppm nahezu gleich (s. Tabelle IV). Vergleicht man dies mit den für die Alkalisalze der Phosphide bekannten Werte,<sup>5–9</sup> so zeigen 5–7 in der jeweiligen Reihe die stärkste Tieffeldverschiebung.

Ursache sollte eine stärkere Übernahme der negativen Ladung durch den Phosphidrest als Folge einer schwächeren Wechselwirkung mit dem sehr voluminösen Kation sein. Die für 5–7 erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungswerte scheinen damit die für ein von Kationeneinflüssen nahezu freies Aryl- bzw. Diphenylphosphidion erwarteten  $\delta$ -Werte darzustellen. Diese Vermutung steht dabei in guter Übereinstimmung mit den von Stalke angegebenen Phosphorkernresonanzwerten für das Lithium-di-2-pyridylphosphid, in dem keine direkte Wechselwirkung zwischen dem Phosphor- und dem Alkalimetallion besteht (Di-2-pyridyl PH  $\delta = -34.1 \text{ ppm}$ ; Li-Phosphid  $\delta = 13.0 \text{ ppm}$ ).<sup>9</sup>

Bei Wechselwirkung von 4 mit den weniger aciden primären und sekundären Alkylphosphanen (s. Tabelle V) wird, ebenso wie bei Umsetzung von Diphenylphosphan mit den Basen 1–3, keine signifikante Verschiebungsänderung in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gefunden. Die Kopplungskonstanten sind ebenfalls wiederum um 20 bis 30 Hz gegenüber denen der Ausgangsphosphine vermindert.

Im Falle des primären Dodecylphosphans werden bei einem 1:1-Ansatz beide Protonen am Phosphin von diesem Phänomen betroffen. Dies deutet auf einen schnellen Austausch der Base mit den Protonen der P-H-funktionellen Komponente im Sinne von Gleichung (2) hin.

Nach den Untersuchungen am Dodecylphosphan wurde erwartet, daß auch bei den Arylphosphanen dann ein gemittelttes Signal für den Phosphin/Phosphidteil

TABELLE V  
Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen der Umsetzungen von primären und sekundären Alkylphosphinen mit **4**

Phosphan	$^{31}\text{P}$ -NMR				
	RR <sup>1</sup> P — Teil		Basen		
	$\delta$ in ppm	$^1J_{\text{P-H}}$ in Hz	$\delta_{\text{R}}$ in ppm	$\delta_{\text{B}}$ in ppm	$J_{\text{P-B}}$ in Hz
Et <sub>2</sub> PH	-54,0(d)	188	-24,4	6,1	21
	(-55,5) <sup>a</sup>	(197) <sup>a</sup>	(-25,40) <sup>a</sup>	( 4,3) <sup>a</sup>	(18) <sup>a</sup>
i-Pr <sub>2</sub> PH	-15,3(d)	190	-24,6	6,2	21
	(-17,0) <sup>a</sup>	(199) <sup>a</sup>			
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> PH <sub>2</sub>	-139(t)	188	-24,8	6,2	19
	(-139) <sup>a</sup>	(198) <sup>a</sup>			

<sup>a</sup> in Klammern die Verschiebung der entsprechenden Ausgangsstoffe, s.Lit. (6)

<sup>b</sup> d - Dublett; t - Triplett

des Phosphorkernresonanzspektrums gefunden wird, wenn **4** im Unterschuß zugesetzt wird. Eine sukzessive Zugabe von **4** zu Diphenyl- bzw. Mesitylphosphan bestätigte diese Vermutung.

So erhält man eine schrittweise Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des Phosphin/Phosphid-Teils, die sich bei einem Base:Phosphin/Phosphid-Verhältnis von größer 1:1 einem Grenzwert nähert. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man für die Phosphorkernresonanzverschiebung des Basenteiles, wobei im Gegensatz zum oben gesagten eine Hochfeldverschiebung gefunden wird. Der Grenzwert ist hier durch die Verschiebung und Kopplungskonstante der unprotonierten Base gegeben und wird etwa ab einem Base:Phosphin/Phosphid-Verhältnis von 3:1 erreicht.

Die Stärke der Assoziation eines der angeführten Arylphosphane mit **4** kann mit Hilfe der Komplexbildungskonstante  $k_a$  gut beschrieben werden. Diese Konstante läßt sich mit Hilfe der modifizierten Hildebrand-Benesi-Gleichung aus den phosphorchemischen Verschiebungen des jeweiligen Phosphines bzw. Phosphides bei einem bestimmten molekularen Verhältnis bestimmen.<sup>10,11</sup>

Trägt man die  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebung gegenüber dem Verhältnis zwischen Diphenylphosphin bzw. Mesitylphosphin und der Schwesinger Base **4** auf, so ergeben sich die dargestellten Kurven (s. Abbildung 2 und 3).

Nach einem charakteristischen Anstieg der Kurve bei einem molekularen Ver-

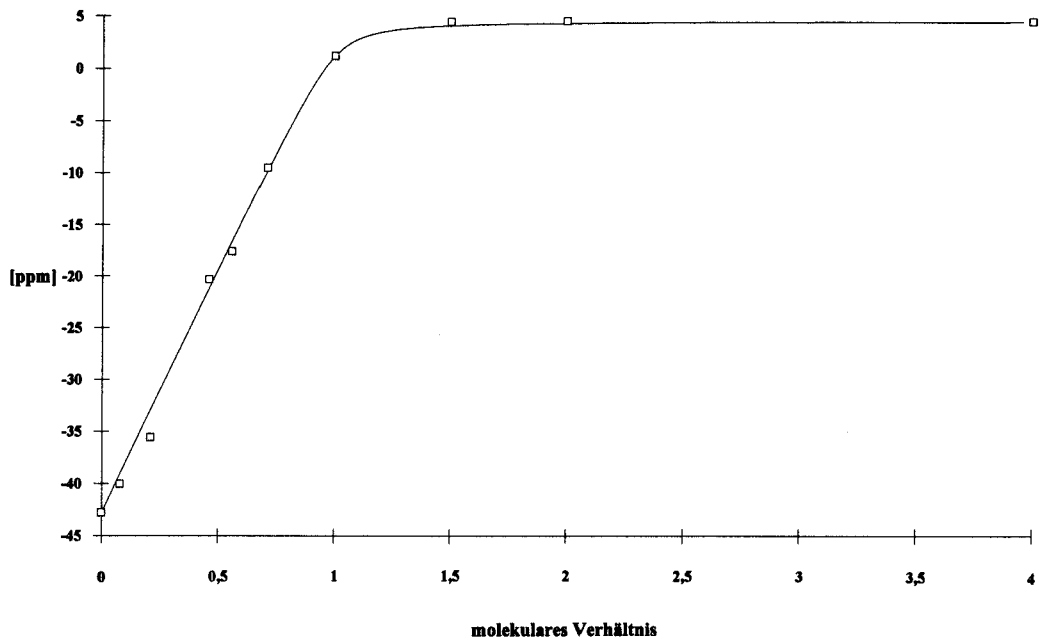


ABBILDUNG 2 Diphenylphosphin;  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebung in Abhängigkeit vom molekularem Verhältnis Phosphin/Schwesinger Base 4.

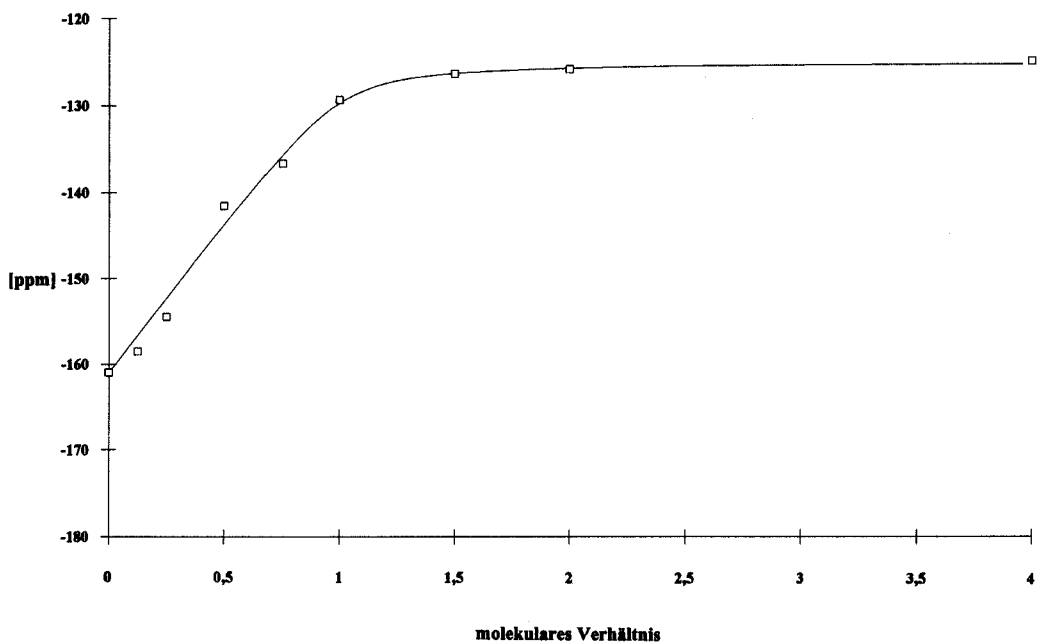


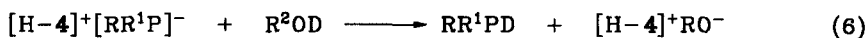
ABBILDUNG 3 Mesitylphosphin;  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebung in Abhängigkeit vom molekularem Verhältnis Phosphin/Schwesinger Base 4.



hältnis kleiner 1:1 nähert sie sich einem Grenzwert bei einem molekularen Verhältnis größer 1:1. Die extrapolierte chemische Verschiebung bei  $\infty$ :1 (Base:Phosphin) beträgt für das Diphenylphosphin 4.6 ppm ( $c_m = 0.4$  M) und für Mesitylphosphin  $-125.1$  ppm ( $c_m = 0.16$  M). Die resultierenden Assoziationskonstanten der Komplexe betragen beim Diphenylphosphin  $k_a = 451 \text{ M}^{-1}$  ( $R = 3.1$ ) und beim Mesitylphosphin  $k_a = 321 \text{ M}^{-1}$  ( $R = 5.0$ ).

Im Gegensatz zu den Alkalimetallphosphiden, bei denen das Phosphinproton irreversibel entfernt wird, erhält man somit bei der Umsetzung von Arylphosphinen mit der Schwesinger Base **4** ein Gleichgewicht zwischen dem Phosphin und dem korrespondierenden Phosphid, das jedoch fast vollständig auf der Seite der deprotonierten Verbindung liegt. Im Reaktionsverhalten unterscheiden sich die Phosphide jedoch nur unwesentlich von dem der Alkalimetallphosphide.

Bringt man **5–7** mit deuteriertem Methanol oder  $\text{D}_2\text{O}$  zur Reaktion, so entstehen gemäß Gleichung (6) entsprechende deuterierte Phosphine.



Das Reaktionsverhalten aller bisher betrachteten Systeme gegenüber halogenfunktionellen Kohlenstoff- oder Siliziumverbindungen ist analog den Reaktionen, bei denen die Base erst nach dem Zusammengeben des P—H-Phosphins mit dem Halogenid zugesetzt wird.<sup>1</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten mit oxidations- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon bzw. Reinststickstoffatmosphäre durchgeführt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für Umsetzungen von Schwesinger Basen mit primären und sekundären Phosphanen.* Zu 2 mmol des jeweiligen Phosphins in 2 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei Raumtemperatur die entsprechende Menge einer Schwesinger Base (SB) in 1 ml THF gegeben. Es wird 2 h nachgerührt und anschließend die Lösung  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Ergebnisse: s. Tabellen II bis V

*Arbeitsvorschrift für die Reaktion von Diphenyl- und Mesitylphosphin mit 4.* Zu 0.223 g Diphenylphosphin bzw. 0.073 g Mesitylphosphin in 3 ml Tetrahydrofuran (0.4/0.16 M) wird sukzessive die jeweilige Menge **4** zugesetzt (s. Abbildung 2 und 3) und die Lösung nach jeder Zugabe (+30 min) mittels Phosphorkernresonanzspektroskopie vermessen. Die Lösung wird dabei unabhängig von der Menge der zugegebenen Base bei einem konstanten Volumen von 3 ml gehalten.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit den Multikernspektrometern AC 80 ( $^{31}\text{P}$ : 32.438 MHz) und WP 200 ( $^{13}\text{C}$ : 50.30 M;  $^{31}\text{P}$ : 81.03 MHz) der Fa. Bruker.

## LITERATUR

1. F. Uhlig, B. Puschner, E. Herrmann, B. Zobel, H. Bernhardt und W. Uhlig, *Phosphorus and Sulfur*, 1993, im Druck.
2. (a) K. Issleib und R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 84 (1965); (b) R. Schwesinger, *Chimia*, **39**, 269 (1985).
3. A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner und I. Jibril, *Chem. Ber.*, **117**, 1695 (1984).
4. R. Schwesinger und H. Schlemper, *Angew. Chem.*, **99**, 1212 (1987).
5. R. Batchelor und T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 674 (1982).

6. L. Maier, P. J. Diel und J. C. Tebby, in "Handbook of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance Data," CRC Press, Inc., Chapter 6, Boca Raton, Florida, 1991.
7. E. Fluck und K. Issleib, *Z. Naturf.*, **20b**, 419 (1965).
8. A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt und K. Issleib, *Phosphorus and Sulfur*, **17**, 237 (1983).
9. A. Steiner und D. Stalke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **444** (1993).
10. H. A. Benesi und J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
11. R. J. Bergeron, M. A. Channing, G. J. Gilbeily und D. M. Pillor, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5146 (1977).