

IR-Spektren von Aminotriphenylphosphonium-Salzen

W. BUDER* und A. SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart D-7000 Stuttgart-80,
Pfaffenwaldring 55.

(Received 20 March, 1975)

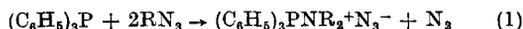
Abstract—The IR and ^{31}P -NMR spectra of the aminotriphenyl-phosphonium azides I and II, azidopentachloroantimonates (V) III and IV and of the 1:1-addition compound V of triphenylphosphine imine and antimony (V) chloride are measured, assigned and discussed in view of the PN-bonding.

EINLEITUNG

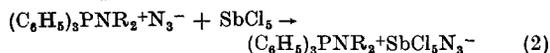
In Verbindung mit spektroskopischen Untersuchungen an Phosphoraziden und Phosphoraminoverbindungen [2-4] interessierten uns auch Aminotriphenylphosphonium-Salze, da in derartigen Verbindungen der PN-Bindungsgrad in Abhängigkeit von den Substituenten zwischen 1,0 und 2,0 variieren kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

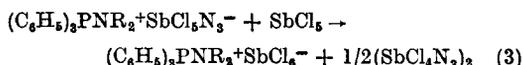
Das Triphenylaminophosphonium-azid (I) wurde nach Gl. (1) dargestellt [5]. In entsprechender Weise wurde das bisher nicht beschriebene N-deuterierte Produkt II erhalten.



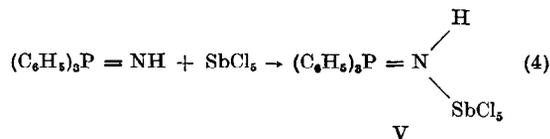
Durch Umsetzung von I bzw. II mit der äquimolaren Menge Antimon (V)-chlorid erhält man nach Gl. (2) die Azidopentachloroantimonate (V) III und IV.



Bei der Umsetzung nach Gl. (2) läuft bei zu schneller Antimon (V)-chloridzugabe und zu hoher Reaktions-temperatur auch eine Reaktion nach Gl. (3) ab.



Aus I wurde nach Appel [5] das Triphenylphosphinimin gewonnen, das mit Antimon (V)-chlorid nach Gl. (4) zum 1:1-Addukt V reagiert, in dem die Lewis-Säure an das N-Atom gebunden ist.



Zur Darstellung von III-V wurden jeweils 10 mMol der Triphenyl-Verbindungen in ca. 50 ml absolutem Dichlormethan mit Lösungen der entsprechenden Mengen Antimon (V)-chlorid in ca. 30 ml. Dichlormethan bei -10°C umgesetzt. III und IV lassen sich nur in reiner Form gewinnen wenn die Antimon (V)-chloridzugabe sehr langsam erfolgt. III, IV und V erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels in reiner Form. Alle Verbindungen sind extrem feuchtigkeitsempfindlich. III und IV sind intensiv gelb gefärbt.

* Reference [1]

Substanz (Mol.-Masse)		C	H	N	Cl	Sb	Fp.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}_2^+\text{N}_3^-$ (I) (320.3)	Ber.	67.50	5.35	17.49	-	-	192°C
	Gef.	67.30	5.45	17.25			(Lit. [5] 193°C)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PND}_2^+\text{N}_3^-$ (II) (322.4)	Ber.	67.06	5.32	17.38	-	-	179-181°C
	Gef.	67.51	5.32	17.17			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}_2^+\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ (III) (619.4)	Ber.	34.90	2.77	9.05	28.62	19.66	162-164°C
	Gef.	34.60	2.82	8.94	28.74	19.52	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PND}_2^+\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ (IV) (621.4)	Ber.	34.79	2.76	9.02	28.53	19.59	147-149°C
	Gef.	34.75	2.82	9.09	28.28	19.28	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{NH}\cdot\text{SbCl}_5$ (V) (576.3)	Ber.	37.51	2.80	2.43	30.76	21.13	62-64°C
	Gef.	36.96	2.84	2.40	30.58	21.24	(Zers.)

Die IR-Spektren wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden IR-Spektrophotometer PE 457 (Perkin-Elmer) als Verreibungen in Nujol bzw. Hostafonöl aufgenommen.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von I und II wurden an gesättigten äthanolischen, die von III-V an Dichlormethan-Lösungen mit einem C 60 HL der Firma Jeol gegen 85%ige Phosphorsäure als externem Standard gemessen.

DISKUSSION

In Tabelle I wurden die IR-Spektren von I-V zuzuordnen versucht. Durch Vergleich mit einer

Reihe von Verbindungen, die ebenfalls die Triphenylphosphin-Gruppierung enthalten [6], lassen sich die sehr lagekonstanten Eigenschwingungen dieser Gruppe sicher identifizieren. Zu ihrer Bezeichnung wurde die von WHIFFEN [7] vorgeschlagene Symbolik verwendet.

Um Aussagen über die Bindungsverhältnisse innerhalb der PN-Bindungen zu machen, ist eine Diskussion der Schwingungen der PNH-Gruppierung ausreichend.

Tabelle I. Zuordnung der IR-Spektren der Aminotriphenylphosphonium-Salze I-IV sowie des 1:1-Adduktes aus Antimon (V)-chlorid und Triphenylphosphinimin

Zuordnung	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}_2^+\text{N}_3^-$ (I)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PND}_2^+\text{N}_3^-$ (II)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}_2^+$ $\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ (III)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PND}_2^+$ $\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ (IV)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{NH}^+\text{SbCl}_5^-$ (V)
$\nu \text{NH, ND}$	3000 s (br) 2850 m (br)	2250 m (br) 2140 m (br)	3365 m 3290 mst	2540 sm 2430 sm	3210 s (br)
νCH	3070 s 3050 ss 3030 ss 3010 s	3070 s 3050 ss 3030 ss 3010 s	3060 ss	3060 ss 3020 ss	3070 ss 3050 ss
νN_3 as	2010 sst	2000 sst	2080 sst	2080 est	-
k $\nu \text{CC} (\text{A}_1)$	1586 s	1584 s	1589 m	1588 s	1586 s
l $\nu \text{CC} (\text{B}_1^+)$	1559 ss	1558 ss	?	?	?
$\delta \text{NH, ND}$	1559 ss	1180 sm	1542 sm	1169 sm	1261 sm
m $\nu \text{CC} (\text{A}_1)$	1480 sm	1480 sm	1483 sm	1485 s	1479 s
n $\nu \text{CC} (\text{B}_1^+)$	1438 st 1432 st	1438 st 1432 st	1438 st	1440 mst	1437 st
o $\nu \text{CC} (\text{B}_1)$	1336 s 1309 ss	1334 ss 1309 ss	1336 ss 1314 s	1338 s 1315 s	1310 ss
νN_3 s	-	-	1244 m 1229 m	1241 m 1230 Sch	-
a $\delta \text{CH} (\text{A}_1)$	1175 ss	1175 Sch	1188 s	1190 s	1173 s
c $\delta \text{CH} (\text{B}_1^+)$	1156 ss	1162 ss	1164 s	?	1162 s
q X-sens (A_1)	1118 st	1117 st	1118 st	1119 st	1110 st
d $\delta \text{CH} (\text{B}_1)$	1067 ss	1067 ss	1070 ss	1071 ss	?
b $\delta \text{CH} (\text{A}_1^+)$	1024 ss	1024 ss	1026 ss	1027 ss	1057 ss 1021 ss
p Ringpuls. (A_1)	997 sm	996 sm	997 m	997 sm	993 sm
j $\gamma \text{CH} (\text{B}_2)$	964 ss	964 ss	977 ss	975 ss	?
i $\gamma \text{CH} (\text{B}_2^-)$	920 ss	920 Sch	?	?	?
$\nu \text{P}=\text{N}$	987 sm	931 sm	938 sm	889 sm	926 sm
$\rho \text{NH, ND}$	978 Sch	800 ss	938 sm ?	796 sm	-
$\gamma \text{NH, ND}$?	?	789 ss	?	783 ss
g $\gamma \text{CH} (\text{A}_2)$	841 ss	840 ss	851 ss	849 ss	?
f $\gamma \text{CH} (\text{B}_2^-)$	771 sm 760 s 747 m	771 m 757 m 741 mst	753 mst 747 mst	755 Sch 743 st	742 mst
r X-sens (A_1)	724 st	724 st	726 st	731 st	721 st
v $\tau \text{CC} (\text{B}_1)$	700 m 690 mst 685 mst	700 m 690 mst 685 mst	690 st	689 st	684 mst
δN_3	630 s	630 s	?	?	-
s $\Delta \text{CCC} (\text{B}_1)$	615 ss	612 ss	619 ss	618 ss	616 ss
y X-sens (B_2)	530 st 522 st	530 st 511 st	526 st 520 st	523 st	522 st
ΔPC_3	490 sm	491 sm	504 m 496 Sch	498 s	496 Sch
t X-sens (A_1)	454 s 440 ss	440 ss	442 ss	438 ss	438 ss
$\nu \text{Sb-N}$	-	-	412 s	412 sm	?
$\nu \text{Sb-Cl}$ as	-	-	337 sst	338 sst	345 sst

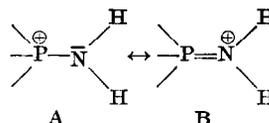
Tabelle 2. Vergleich der Lagen der PN-Valenzschwingungsabsorptionen und der chemischen Verschiebung der P-Atome

	ν PN	$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNC}_6\text{H}_5$	1344 [8]	0.0 [11]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNCH}_3$	1230 [8]	-11.7
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}$	1198 [10] 1053 [1]	-14.4 [12] -20.8 [1]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PND}$	1036 [1]	-20.8 [1]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}_2^+\text{N}_3^-$ (I)	987	-35.5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PND}_2^+\text{N}_3^-$ (II)	931	-35.0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}_2^+\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ (III)	938	-36.2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PND}_2^+\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ (IV)	889	-35.6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}\cdot\text{SbCl}_5$ (V)	926	-37.8
$\text{Cl}_3\text{PN}(\text{CH}_3)_2^+\text{SbCl}_6^-$	738 [4]	-61 [13]

In I und II absorbieren die NH- bzw. ND-Valenzschwingungen im Vergleich zu III und IV im Mittel um 300 cm^{-1} langwelliger. Während diese Schwingungen in den beiden letzteren Anlass zu sehr scharfen Banden geben, beobachtet man in I und II breite Absorptionen. Dies hängt damit zusammen, dass in I und II relativ starke H-Brückenbindungen zwischen Kationen und den Azidanionen ausgebildet sind. In III und IV ist dies wegen der grossen Azidopentachloroantimonat (V)-Anionen, die kaum als H-Brückenacceptoren in Frage kommen, nicht mehr möglich.

Alle NH- bzw. ND-Deformationsabsorptionen beobachtet man in den erwarteten Bereichen. Daneben zeigen sie erwartungsgemäss NH/ND-Verhältnisse zwischen 1,32 und 1,22. In III und IV absorbieren die NH-Deformationsschwingungen langwelliger als in I und II was ebenfalls mit den H-Brückenbindungen in Übereinstimmung steht. Dass die NH-Deformation in V bei 1261 cm^{-1} langwelliger auftritt als in I-IV wird dadurch bedingt, dass an der Bewegung dieser Schwingung auch das vergleichsweise schwere P-Atom beteiligt ist.

In allen Verbindungen ordnen wir die PN-Valenzschwingungen Banden zwischen 890 und 990 cm^{-1} zu. Sie absorbieren damit in einem Bereich der zwischen dem von P-N-Doppel- und P-N-Einfachbindungen liegt. Zum elektronischen Grundzustand der PN-Bindung müssen deshalb beide Grenzformen A und B betragen.



Auffallend ist, dass die PN-Schwingungen nicht nur in den deuterierten Verbindungen *ca.* 50 cm^{-1} langwelliger absorbieren als in den H-Verbindungen sondern, dass auch beim Übergang von den Aziden I und II zu den Azidopentachloroantimonaten (V) III und IV eine langwellige Verschiebung um *ca.* 50 cm^{-1} erfolgt.

Wenn man die NH_2 - bzw. ND_2 -Gruppen als Massenpunkte betrachtet, dann zeigt eine einfache Rechnung, dass die Verschiebung beim Übergang von den H- zu den D-Verbindungen vornehmlich durch einen Masseneffekt und nicht durch eine Veränderung der Bindungsverhältnisse verursacht wird.

Die langwelligere Lage der PN-Valenzabsorptionen in III und IV gegenüber I und II dagegen ist sicher eine Folge der Veränderung der Bindungsverhältnisse der PN-Bindung. In I und II werden die H- bzw. D-Atome durch die H-Brückenbindungen aus der Sphäre der Bindungselektronen herausgezogen d.h., dass die NH-Bindungen in I und II polarer sind als in III und IV. Damit sind in den ersteren die N-Atome elektronenreicher und können zum Abbau der positiven Formelladung des P-Atoms mehr Ladung zur Verfügung stellen. Die Grenzform B dürfte

deshalb in I und II ein grösseres Gewicht besitzen.

In Tabelle 2 sind die Lagen der PN-Valenzschwingungen und der ^{31}P -NMR-Signale einer Reihe von PN-Verbindungen gegenübergestellt. Wie ein Vergleich zeigt, liegen nicht nur die Absorptionen von I-V zwischen denen von Verbindungen mit PN-Einfach- und Doppelbindung, sondern auch die chemischen Verschiebungen der P-Atome.

Die Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestätigen, dass in I-V der Bindungsgrad der PN-Bindung zwischen 1 und 2 liegt was bereits früher [2] beim Amino-trimethylphosphonium-hexachloroantimonat (V) festgestellt wurde.

Im Gegensatz dazu spielt in Aminophosphonium-Kationen, in denen die H-Atome der Aminogruppe durch Methylreste ersetzt sind die Grenzform B keine Rolle [4, 13, 14]. In derartigen Verbindungen liegen ausschliesslich PN-Einfachbindungen vor.

Anerkennungen—Dem Institut für Anorganische Chemie danken wir für die Überlassung von Chemikalien und Geräten. Dem "Fond der Chemischen Industrie" und der "Deutschen Forschungsgemeinschaft" danken wir für finanzielle Unterstützung.

REFERENCES

- [1] W. BUDER, Dissertation Universität Stuttgart, 1974.
- [2] A. SCHMIDT, *Z. anorg. allgem. Chem.* **362**, 129 (1968).
- [3] A. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **101**, 4015 (1968); *ibid.* **103**, 3923 (1970).
- [4] K. PRESSL und A. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **105**, 3518 (1972), *ibid.* **106**, 2217 (1973), W. BUDER und A. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **106**, 3812 (1973), *Spectrochim. Acta*, **31A** 1813 (1975).
- [5] R. APFEL, G. KÖHNLEIN und R. SCHÖLLHORN, *Chem. Ber.* **88**, 1355 (1965); H. STAUDINGER und E. HAUSER, *Helv. Chim. Acta* **4**, 861 (1921).
- [6] J. GOUBEAU, R. BAUMGÄRTNER, W. KOOH und U. MÜLLER, *Z. anorg. allgem. Chem.* **337**, 174 (1965); G. B. DEACON und H. S. GREEN, *Spectrochim. Acta* **24A**, 845 (1968); W. BUDER und A. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **106**, 3812 (1973); *Spectrochim. Acta* **30A**, 1311 (1974); *Spectrochim. Acta* **31A**, 1813 (1975).
- [7] D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.* 1350 (1956).
- [8] W. WIEGRÄBE, H. BOCK und W. LUTKE, *Chem. Ber.* **99**, 3737 (1966).
- [9] W. WIEGRÄBE und H. BOCK, *Chem. Ber.* **101**, 1414 (1968).
- [10] H. BOCK und H. TOM DIECK, *Z. Naturf.* **21b**, 739 (1966).
- [11] G. S. REDDY und C. D. WEISS, *J. Org. Chem.* **28**, 1824 (1963).
- [12] E. FLUCK, *Die Kernmagnetische Resonanz*. Springer, Berlin, (1963).
- [13] H. BINDER und E. FLUCK, *Z. anorg. allgem. Chem.* **381**, 123 (1971).
- [14] R. HAASEMANN und J. GOUBEAU, *Z. anorg. allgem. Chem.* **408**, 293 (1974).