

Die Schwingungsspektren von Verbindungen des Typus $C_6H_5PX_2$

Von J. GOUBEAU und D. LANGHARDT¹⁾

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es werden die Infrarot- und RAMAN-Spektren der Verbindungen $C_6H_5PX_2$ ($X = H, F, CH_3, Cl, Br$) berichtet und den Grundschrwingungen zugeordnet. Es werden Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse gezogen.

Summary

The vibrational spectra of $C_6H_5PX_2$ ($X = H, F, CH_3, Cl, Br$) are reported and discussed.

In einer früheren Arbeit wurde über die Schwingungsspektren der Methyl- und Phenyl-chlorphosphine berichtet²⁾. Zur weiteren Aufklärung dieser Spektren und zum weiteren Studium der Bindungsverhältnisse des Phosphors wird im folgenden über die Schwingungsspektren von verschiedenen Verbindungen des Typus $C_6H_5PX_2$ mit $X = H, F, CH_3, Cl$ und Br berichtet

Die Spektren und ihre Diskussion

In Tab. 1 sind die Frequenzen und Intensitäten der RAMAN- und IR-Banden dieser Verbindungen zusammengestellt. Auch das $C_6H_5PCl_2$ wurde nochmals aufgenommen, über dessen Spektrum schon berichtet wurde²⁾. Wie bei dessen Diskussion sind zunächst die gleichbleibenden Schwingungen des monosubstituierten Benzols bezeichnet, ω_{1-6} , δ_{1-5} , γ_{1-5} , Γ_{1-3} . Am stärksten weichen die Werte des Fluorids ab, deutlich zu erkennen an einer Erhöhung der CH-Valenzschwingungen um ungefähr 30 cm^{-1} .

Neben diesen nahezu unveränderten Schwingungen des Benzolringes sind sechs substituenten abhängige Schwingungen zu erwarten, $\nu_{1-3} PC$, δPC , γPC und ΓPC , die bei Phosphorsubstitution ungefähr bei 1100, 700,

¹⁾ DIETER LANGHARDT, Diplomarbeit, TH Stuttgart 1964.

²⁾ J. GOUBEAU, R. BAUMGÄRTNER, W. KOCH u. U. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 174 (1965).

Tabelle 1
Spektren der Verbindungen $C_6H_5PX_2$ mit Intensitäten

	$C_6H_5PH_2$ RA IR	$C_6H_5PF_2$ RA IR	$C_6H_5P(CH_3)_2$ RA IR	$C_6H_5PCl_2$ RA IR	$C_6H_5PBr_2$ RA IR
				145 s —	115 s —
Γ CP	172 st —	175 st —		190 m —	
δ PC	254 ss —	230 sch —	250 s —	246 ss —	215 s —
		320 st st	280 s	292 s —	240 st —
			325 s ss		
$A_2 \Gamma_1$	391 m st	395 — ss	390 ss st	395 schs	374 sst st
ν_3 CP	442 ss st	446 ss m	434 — m	420 ss st	403 st st
				452 m st	422 st st
			481 ss st		
				497 st st	474 s st
					510 — s
γ PC	538 — m	521 ss st		542 — s	543 — sch
$B_1 \Gamma_2$	620 s ss	541 s sst		615 m s	615 s ss
		620 st st	620 m —		
			653 st m		
$B_2 \Gamma_3$	687 — st	682 — st	685 — sst	687 s sst	890 — sst
ν_2 C—P	693 m —	700 st s	693 sch —	687 s sst	698 s sch
			707 m sch	719 — s	
$B_2 \gamma_1$	715 s sst	745 ss st	372 ss sst	743 ss sst	837 ss sst
$A_2 \gamma_2$	820 m st	827 — sst	815 ss s		
	845 — sch			841 ss m	835 ss m
		865 m st	860 ss m		
			890 st sst		
$B_2 \gamma_3$	920 ss sch	930 — sch	937 s sst	927 ss m	910 — ss
		947 schsst			
$A_1 \gamma_4$	965 sch s		970 sch sch	970 — sch	
$A_1 \omega_1$	1000 sst s	1000 sst ss	999 sst m	1000 sst st	993 sst st
$A_1 \delta_1$	1025 m m	1035 st ss	1027 st m	1026 st m	1025 m s
$B_1 \delta_2$	1065 s m—st	1060 — sch	1066 — m	1065 — m	1060 — m
					1079 st st
ν_1 C—P	1110 m m	1122 st sst	1103 st st	1089 st sst	1098 ss st
	1123 — s			1116 — s	
$B_1 \delta_3$	1158 s sch	1170 m s	1157 m ss	1159 m m	1157 s s
$A_1 \delta_4$	1185 s m	1197 s m	1198 s m	1180 s m	1181 s s
	1256 — ss			1224 — s	1253 ss st
			1273 — m		
$B_1 \delta_5$	1293 — s	1280 — s	1287 m st	1274 ss st	1300 — m
$B_1 \omega_2$	1328 — s	1335 — m	1315 — s	1326 ss st	1330 — m
	1376 — ss	1393 — s	1375 — sch	1380 ss m	1375 — ss
$B_1 \omega_3$	1435 ss st	1444 ss st	1842 m sst	1437 s sst	1432 ss st

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	$C_6H_5PH_2$ RA IR	$C_6H_5PF_2$ RA IR	$C_6H_5P(CH_3)_2$ RA IR	$C_6H_5PCl_2$ RA IR	$C_6H_5PBr_2$ RA IR
$A_1 \omega_4$	1482 — st	1490 ss m 1532 — ss	1485 ss st	1489 ss st 1529 — s	1482 ss m 1520 — ss
$B_1 \omega_5$	1568 — s				
$A_1 \omega_6$	1587 st m 1630 ss	1600 sst st 1618 ss 1682 s	1584 sst m 1645 ss	1588 sst sst 1662	1580 sst m 1650 ss
	1745 ss 1797 s 1865 s	1775 s 1815 m	1795 ss 1867 ss	1755 s 1870 m	1750 ss 1790 s 1875 s
Kombina- tions- schwin- gungen	1945 s	1910 s 1980 s 2006 sch 2230 ss	1943 s	1889 m 1911 s 1968 s 1989 s	1895 sch 1953 s 1975 sch
νPH_2	2270 sst 2290 sst sch	2280	2260 ss 2288 ss 2770 m 2812 ss		
νCH_3		2920 ss 2975 ss	2857 st 2897 st		
	2965 ss sch 3010 st		3010 st	3005 s	3015 sst
νCH_{asym}	3050 sst	3040 m 3082 sst	3050 sst	3057 st	3058 sst

430–450, 300, 470 und 200 cm^{-1} zu erwarten sind. ν_1 und ν_3 sind gut zu erkennen. Sie zeigen, wenn man von den etwas höher liegenden Werten des Fluorids absieht, die für die Zunahme der Substituentenmasse zu erwartende Abnahme: ν_1 1110–1079, ν_3 442–422 cm^{-1} . Nicht ganz so klar läßt sich ν_2 erkennen. Sie tritt meistens als starke RAMAN-Linie auf, die im Hydrid und Fluorid auch bei 693 und 700 cm^{-1} beobachtet wird. Aus Analogiegründen müssen auch in den übrigen drei Verbindungen ähnliche Frequenzwerte zugeordnet werden, obwohl die Intensitäten der RAMAN-Linien deutlich abgenommen haben. Als δ CP können die in allen Spektren auftretenden Frequenzen um 250 cm^{-1} betrachtet werden, die auch einen schwachen Masseneffekt erkennen lassen. γ PC wird im Hydrid 538, im Fluorid 521 oder 541 und in der Methylverbindung 481 cm^{-1} zugeordnet. Aus diesem Frequenzverlauf muß gefolgert werden, daß hier der Masseneffekt gegenüber der Änderung der Bindungskräfte zurücktritt. Im Chlorid konnte die Linie früher nicht zugeordnet werden. Da aus Intensitätsgründen im Bromid der γ PC 474 cm^{-1} zugeordnet wird, so darf im Chlorid für diese Schwingung eine

zufällige Entartung mit $\nu_s \text{PCl}_2$ 497 cm^{-1} angenommen werden. Die $I' \text{PC}$ wird im Hydrid und Fluorid der starken RAMAN-Linie 175 cm^{-1} zugeordnet. In den anderen Spektren wird sie nicht beobachtet, bzw. läßt sich nicht eindeutig erkennen.

Neben den Schwingungen des mit einem Phosphoratom substituierten Benzolringes liegen noch die inneren Schwingungen von PX_2 vor, zwei Valenzschwingungen ν_s , ν_{as} eine δ , eine ϱ und γ . Die Frequenzwerte der ersten drei dürften denen von PX_3 ähnlich sein. Sie müssen sich in den Spektren deutlich abheben, da sie nur in den betreffenden Spektren auftreten. Die getroffene Zuordnung ist in Tab. 1 durch Verbindungslinien wiedergegeben und die Frequenzwerte sind in Tab. 2 nochmals zusammengestellt.

Tabelle 2
Valenz- und Deformationsschwingungen der Gruppe
 PX_2

	PH_2	PF_2	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	PCl_2	PBr_2
ν_s	2290	865	653	497	374
ν_{as}	2270	947	707	452	403
δ	1123	541	325	292	215
γ oder ϱ	—	320	280	190	115

Für die spezielle Zuordnung wurden die Intensitäten mitberücksichtigt. Die stärksten RAMAN-Linien wurden den symmetrischen Valenzschwingungen zugeordnet, die stärksten IR-Banden den antisymmetrischen. Beim Chlorid und besonders beim Bromid ist die Zuordnung etwas schwierig, da die Valenzschwingungen in das Gebiet von γPC und $\nu_s \text{PC}$ fallen, so daß Kopplungen auftreten. So ist der zu hohe Wert 422 für $\nu_s \text{PC}$ im Bromid mit der Abstoßung durch $\nu_s \text{PBr}_2$ bei 374 cm^{-1} zu erklären, die derselben Schwingungsrasse angehört. Noch schwieriger ist die Zuordnung der Deformationsschwingungen, da Erwartungen für diese Schwingungen unsicher sind. Dazu kommen noch Kopplungen, so daß die in Tab. 2 gegebene Zuordnung beim Chlorid und Bromid unsicher ist. Schließlich sind noch die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen in den üblichen Bereichen zu erkennen: ϱCH_3 860, 890, 937, δ_s 1273, 1287, δ_{as} 1428 und ν 2770, 2812, 2857, 2897 cm^{-1} , die merkwürdig tief liegen.

Vergleicht man die Mittelwerte der PX -Valenzschwingungen in $\text{C}_6\text{H}_5\text{PX}_2$ und PX_3 (Tab. 3), so ergeben sich beim Hydrid und Fluorid deutliche Änderungen, die nicht auf Kopplungen zurückzuführen sind, sondern Änderungen der Bindungen entsprechen. Beim Chlorid und Bromid sind wegen der Kopplung mit Ringschwingungen keine sicheren Aussagen möglich.

Eine einfache Kraftkonstantenberechnung ergibt beim Hydrid eine Erniedrigung von $k \text{PH}$ von 3,36 auf 3,1, während sich beim Fluorid eine Erhöhung von 4,6 im PF_3 auf 5,1 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ergibt. Für die Methylverbindung darf auf dieselbe Kraftkonstante wie im $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ $k \text{PC} = 2,77 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ geschlossen werden.

Tabelle 3
Mittelwerte der Valenzschwingungen von PX_3 und $C_6H_5PX_2$

	PH	PF	PCH ₃	PCl	PBr
PX_3	2374	865	681	495	390
$C_6H_5PX_2$	2280	906	680	475	389
Δ	-94	+41	-1	-20	-1

Leider ist zur Zeit eine einigermaßen sichere Berechnung der Kraftkonstanten von monosubstituierten Benzolderivaten nicht möglich, so daß aus den Frequenzwerten über die PC-Bindungen nicht viel ausgesagt werden kann. Mit einiger Sicherheit kann gefolgert werden, daß k_{PC} im Fluorid höher ist als in der Methylverbindung. Dagegen erlaubt das Intensitätsverhältnis ω_6/ω_1 im RAMAN-Effekt eine Aussage über die Bindungsverhältnisse im Ring und damit auch über die PC-Bindung. Die Werte für diese Verhältnisse in den untersuchten Verbindungen sind in Tab. 4 mit den Werten für C_6H_5H , C_6H_5F , $C_6H_5CH_3$, C_6H_5OH und $C_6H_5NH_2$ ³⁾ zusammengestellt, bei denen in steigendem Maße ein Doppelbindungsanteil zwischen Substituenten und Ring anzunehmen ist.

Tabelle 4
Intensitätsverhältnisse ω_6/ω_1 im RAMAN-Effekt von monosubstituierten Benzolen

C_6H_6	H	CH ₃	F	PH ₂	OH	P(CH ₃) ₂	PF ₂	PCl ₂	NH ₂	PBr ₂
ω_6/ω_1	0,13	0,23	0,29	0,38	0,39	0,43	0,60	0,78	0,83	1,00
Bind. Gr.	1,00	1,03	1,06	1,09	1,09	1,10	1,16	1,22	1,24	1,30

Nimmt man nun im Benzol einen Bindungsgrad 1,00 für CH an und im Anilin den von COULSON angegebenen Wert von 1,24⁴⁾, weiterhin Proportionalität zwischen ω_6/ω_1 und Bindungsgrad, so ergeben sich die in Tab. 4 angegebenen Bindungsgrade, die natürlich in ihren Absolutwerten sehr unsicher sind, aber zu Vergleichszwecken herangezogen werden können. So ergibt sich beim Übergang von NH_2 zu PH_2 die erwartete Erniedrigung. Auch die geringe Änderung zur Methylverbindung ist verständlich. Interessant und zunächst überraschend sind die Effekte bei den Halogeniden. Es ergibt sich, daß der PC-Bindungsgrad im Bromid am höchsten ist. Nimmt man an, daß die Tendenz zur Ausbildung höherer Bindungsgrade mit der Elektro-negativität zunimmt (vgl. Bindungsgrade in PF_3 1,70, PCl_3 1,32, PBr_3 1,25), so muß in einer Verbindung, in der Fluor und Phenyl gleichzeitig gebunden

³⁾ E. RAU, Staatsexamensarbeit, TH Stuttgart 1959.

⁴⁾ C. A. COULSON, Valence S. 273 Oxford 1961.

sind, das Fluor den höchsten Bindungsgrad aufweisen. Tatsächlich ist im $C_6H_5PF_2$ der Bindungsgrad mit 1,86 sogar noch höher als im PF_3 . Damit ist aber das Elektronendefizit am Phosphor schon weitgehend ausgeglichen, so

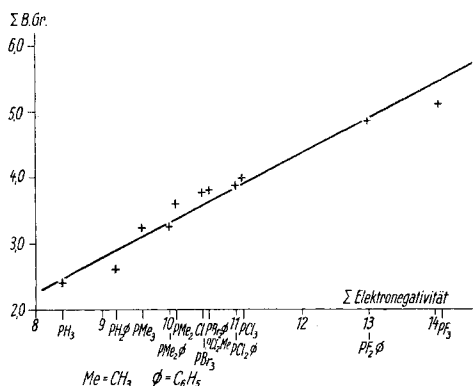


Abb. 1. Summe der Bindungsgrade verschiedener Phosphorverbindungen gegen Summe der Elektronegativitäten

daß sich für PC nur noch ein Bindungsgrad von 1,16 ergibt. Geht man nun zum Chlorid und Bromid über, bei denen für PCl und PBr ungefähr die gleichen Bindungsgrade wie im PCl_3 und PBr_3 anzunehmen sind, so sind diese nicht mehr in gleicher Weise geeignet, das Elektronendefizit des Phosphors zu decken, so daß in steigendem Maße der Kohlenstoff herangezogen wird: 1,22 und 1,30.

Bildet man für die verschiedenen Verbindungen die Summe der ermittelten Bindungsgrade,

die als Maßstab für die an den Bindungen beteiligten Elektronen gelten können, und vergleicht man diese Zahlen mit der Summe der Elektronegativitäten aller Gruppen, die an den Phosphor gebunden sind, so ergibt sich eine ungefähr lineare Beziehung (Abb. 1). Dabei wurde für die Elektronegativität des Kohlenstoffs im Phenylrest der höhere Wert von 2,9

Tabelle 5

Summe der Bindungsgrade verschiedener Phosphorverbindungen im Vergleich zur Summe der Elektronegativitäten der Gruppe PX_3

		Σ Bind.-Grade	Σ Elektronegativität
PF_3	3 $\times$ 1,70	5,10	14,1
$C_6H_5PF_2$	2 $\times$ 1,86 + 1,16	4,88	13,0
PCl_3	3 $\times$ 1,32	3,96	11,1
$C_6H_5PCl_2$	2 $\times$ 1,32 + 1,22	3,86	11,0
CH_3PCl_2) ²⁾	2 $\times$ 1,37 + 1,08	3,82	10,6
$C_6H_5PBr_2$	2 $\times$ 1,25 + 1,30	3,80	10,6
PBr_3	3 $\times$ 1,25	3,75	10,5
$(CH_3)_2PCl$) ²⁾	1,36 + 2 $\times$ 1,10	3,56	10,1
$P(C_6H_5)_3$	3 $\times$ 1,18	3,54	10,1
$C_6H_5P(CH_3)_2$	2 $\times$ 1,08 + 1,10	3,26	10,0
$P(CH_3)_3$	3 $\times$ 1,08	3,24	9,6
$C_6H_5PH_2$	2 $\times$ 0,75 + 1,09	2,59	9,2
PH_3	3 $\times$ 0,81	2,43	8,4

angesetzt. Berücksichtigt man, daß die gesamten Zahlenwerte unter verhältnismäßig sehr einfachen Vorstellungen erhalten wurden, so ist diese Beziehung doch überraschend gut gegeben. Dies darf als Beweis angesehen werden, daß für die Ausbildung von Mehrfachbindungen nicht die Elektronegativität eines einzelnen Atoms maßgeblich ist, sondern die Summe der Elektronegativitäten aller Atome, die der Bindung benachbart sind⁵⁾. Eine ähnliche Beobachtung machten verschiedene Autoren an Zinnverbindungen mit Hilfe des MÖSSBAUER-Effektes⁶⁾.

Experimentelles

Als Ausgangsmaterial wurde Phenyldichlorphosphin nach E. L. GEFTER⁷⁾ über das aus Benzol, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid resultierende Additionsprodukt von $AlCl_3$ durch Umsetzung mit Pyridin erhalten. Ausbeute: 76%; Kp.₁ 60°.

Phenyldifluorphosphin: In einem mit absteigendem LIEBIG-Kühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter ausgerüsteten 250-ml-Dreihalskolben wurden 50 g (0,29 Mol) SbF_3 und eine Spatelspitze $SbCl_5$ gegeben und tropfenweise 50 g (0,30 Mol) $C_6H_5PCl_2$ zugesetzt, wobei sich der Kolbeninhalt erwärmte. Anschließend wurde einige Stunden im Ölbad auf 140°C erhitzt, wobei sich in der Vorlage schon einige ml Rohprodukt sammelten. Bei Steigerung der Badtemperatur auf 170–180°C destillierte das gesamte Rohprodukt bei 120 bis 130°C über. Eine Reinigung durch fraktionierte Destillation ergab eine Ausbeute von 64%. (Kp.₇₆₀ 122°C, Fp. –36°C). Der Kp. weicht stark vom Literaturwert⁸⁾ (64–70°C) ab.

$C_6H_5PF_2$: P 21,45 (ber. 21,20); F 26,48 (ber. 26,00); Mol.-Gew. 144 ± 9 (ber. 146).

Phenyldifluorphosphin ist eine farblose, gegen feuchte Luft empfindliche Flüssigkeit, die weniger unangenehm riecht als das Phenyldichlorphosphin.

Phenyldibromphosphin wurde durch Umhalogenierung des Chlorids (89 g = 0,53 Mol) mit trockenem Bromwasserstoff nach A. MICHAELIS⁹⁾ in einem 250-ml-Zweihalskolben in einem Metallbad von 250–270°C in 8½ Stunden erhalten. Das Ende der Reaktion wurde durch Wägung ermittelt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch eine einfache Kurzweg-Destillation bei einer Badtemperatur von 160–180°C, indem das Rohprodukt in den erhitzten, evakuierten Kolben ganz langsam getropft und das Destillat über einen sehr kurzen Luftkühler in eine Kühlfalle aufgefangen wurde (Methanol/Trockeneis). Diese Operation war notwendig, weil das Bromid bei der Destillation unter Normaldruck (Kp. 255°C) sich unter Ausbildung eines festen, gelben Niederschlages zersetzt (Ausbeute 90%).

$C_6H_5PBr_2$: P 11,61 (ber. 11,57); Br 58,86 (ber. 59,70); Mol.-Gew. 258 ± 9 (ber. 268).

⁵⁾ J. GOUBEAU, Angew. Chem. **69**, 77 (1957).

⁶⁾ A. J. F. BOYLE, D. SR. P. BUNBURY u. C. EDWARDS, Proc. phys. Soc. [London] **79**, 416 (1964); N. N. DELYAGIN u. V. J. GOLDOWSKI, Verh. d. Konferenz ü. d. MÖSSBAUER-Effekt, Dubna 1963; R. H. HERBER u. A. STÖCKLER, Chem. Engng. News **13**, VIII, 66 (1964).

⁷⁾ E. L. GEFTER, Журнал общей Химии [J. allg. Chem.] **28**, 1338 (1958).

⁸⁾ V. N. KULAKOVA, Журнал общей Химии [J. allg. Chem.] **29**, 3957 (1959).

⁹⁾ A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 519 (1876).

Phenylphosphin wurde nach W. KUCHEN¹⁰⁾ aus dem Chlorid $C_6H_5PCl_2$ durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten (Kp.₁₁ 41°; Ausbeute 49%).

$C_6H_5PH_2$: P 27,31 (ber. 28,18); Mol.-Gew. 104 ± 11 (ber. 110).

Phenyldimethylphosphin wurde nach J. MEISENHEINER¹¹⁾ durch Umsetzung des Chlorids mit Methylmagnesiumjodid erhalten (Kp.₁₃ 83–84°C; Ausbeute 40%).

$C_6H_5P(CH_3)_2$: P 21,83 (ber. 22,46); Mol.-Gew. 120 ± 12 (ber. 138).

Zur Phosphorbestimmung wurden die Substanzen mit etwas Zucker und Na_2O_2 als Oxydationsmittel in einer PARR-Bombe zur Explosion gebracht und die gebildete Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat ausgewogen. Fluor wurde gravimetrisch als Calciumfluorid und Brom gravimetrisch als Silberbromid bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte kryoskopisch in Benzol.

Die IR-Spektren wurden im NaCl- und CsBr-Bereich mit einem PERKIN-ELMER-IR-Spektrometer, Modell 21, aufgenommen. Zur Aufnahme der RAMAN-Spektren diente ein CARY-RAMAN-Spektrometer, Modell 81.

Für die apparative Untersuchung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Ministerium für Wissenschaftliche Forschung.

¹⁰⁾ W. KUCHEN, Chem. Ber. **91**, 2300 (1958).

¹¹⁾ J. MEISENHEINER, Liebigs Ann. Chem. **449**, 227 (1926).

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1964.