

Dialkylphosphinsäureazide ¹⁾

Von HORST FR. SCHRÖDER [1] und JOACHIM MÜLLER

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Inhaltsübersicht. Die Phosphinsäureazide des Typs $R_2P(X)N_3$ mit $R = Me$ und Et und $X = O$ und S bilden farblose bis schwach gelbe, nicht explosive, monomere Verbindungen. Aus der Diskussion der Schwingungs- und NMR-Spektren folgt bei den Thiophosphinsäureaziden eine $P-S$ Einfachbindung, während bei den Oxoverbindungen eine $P=O$ Doppelbindung angenommen werden kann. Aus den Massenspektren geht hervor, daß nur die Oxoverbindungen eine Alkylgruppe einfangen.

Dialkylphosphonylazides

Abstract. The phosphonylazides of the type $R_2P(X)N_3$ with $R = Me, Et$ and $X = O, S$ form colourless to light yellow, not explosive, monomeric compounds. The vibrational and NMR spectra are discussed. So the bond order of the $P-S$ bond is nearly one in opposition to the $P=O$ double bond. Only the mass spectra of the oxo-compounds show the capture of an alkyl group.

Einleitung

Organometallazide beinhalten eine große Vielfalt von Strukturmöglichkeiten [2–4] und haben einen weiten Stabilitätsbereich; gleiches gilt für die Chemie des Phosphors [5, 6].

Um spektroskopisches Vergleichsmaterial für die noch darzustellenden Dialkylphosphor(III)-azide zu erhalten, wurden die bislang nur im Rahmen von Patentvorschriften erwähnten Dialkylphosphinsäureazide gewählt.

Im folgenden sollen daher die Darstellung der spektroskopisch reinen Azide, deren Eigenschaften, Massenspektren, Schwingungsspektren und 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren beschrieben werden.

Darstellung und Eigenschaften

Die im Rahmen der Insektizidforschung hergestellten Phosphinsäureazide sind in den veröffentlichten Patenten und Kurzmitteilungen teilweise überhaupt nicht charakterisiert.

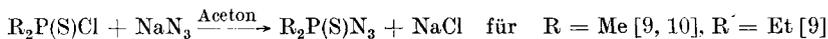
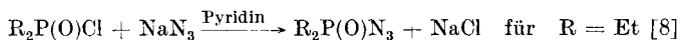
So beschreiben PACIOREK und KRATZER [7] die Darstellung von Diphenylphosphinsäureazid nach



¹⁾ Professor CARL MAHR zum 75. Geburtstag am 22. Dezember 1975 gewidmet.

in einer geschlossenen Ampulle und erweitern in einem Schlußsatz dieses Verfahren auf die Darstellung von Dimethylphosphinsäureazid.

Im allgemeinen können diese Azide durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit Natriumazid in Pyridin oder Aceton hergestellt werden, wobei Aceton als Lösungsmittel vornehmlich für die Synthese der Thioverbindungen verwandt wird.



Außer im Fall des kristallinen Dimethylthiophosphinsäureazids erhält man nach den beschriebenen Methoden Flüssigkeiten, die teilweise noch stark verunreinigt sind. Um farblose bis schwach gelb gefärbte Verbindungen zu erhalten und um für spektroskopische Zwecke genügend reine Präparate zu erzielen, bedarf es einer anschließenden Hochvakuumsublimation bzw. -destillation. Lediglich das Diphenylthiophosphinsäureazid entzieht sich dieser Reinigungsart; hier führt jedoch eine Tieftemperaturumkristallisation in Pentan zum Erfolg [1].

Die Schmelz- bzw. Siedepunkte sind für das Dimethylphosphinsäureazid: Smp. 14–17°C; Sdp. 46–48°C/1 Torr, das Diäthylphosphinsäureazid: Sdp. 97°C/8 Torr, Dimethylthiophosphinsäureazid: Smp. 69–70°C und das Diäthylthiophosphinsäureazid: Sdp. 70–71°C/1 Torr.

Alle Azide sind gegenüber den entsprechenden Chloriden weniger hydrolyseempfindlich, im Gegensatz zu ihnen lichtbeständig. Beim Erhitzen mit der freien Flamme brennen sie gefahrlos ab; ebenso ist auf Schlag keine Explosion zu erreichen. Der Geruch ist für Phosphinsäurederivate charakteristisch, verringert sich aber mit abnehmendem Dampfdruck stark. Lediglich das Dimethylthiophosphinsäureazid hat infolge seiner leichten Hydrolyse einen etwas anderen, stechenden Geruch, der durch die zusätzlich auftretende Stickstoffwasserstoffsäure bedingt ist. Alle Azide lösen sich gut in polaren und aromatischen, aprotischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Trichlorfluormethan, Pyridin, Aceton und in Benzol, dagegen weniger gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan und Tetrachlorkohlenstoff.

Massenspektren

Wie aus den Massenspektren (Tab. 1) ersichtlich ist, verdampfen alle Azide in monomeren Einheiten. Lediglich bei den Oxoverbindungen wird über dem M^+ -Peak noch bei der Methylverbindung ein $[M + 16]^+$ und bei der Äthylverbindung ein $[M + 29]^+$ Peak beobachtet. Hier wird also eine Alkylgruppe eingefangen

— wahrscheinlich unter Bildung des sehr stabilen Phosphoniumions $[\text{R}_2\text{P} \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{N}_3 \end{matrix}]^+$.

Als Zuordnungshilfe bei der Aufstellung der Fragmentierungsschemata diente bei den Schwefelverbindungen das Isotopenmuster des Schwefels ($^{32}\text{S}:^{34}\text{S} = 95:4$) und die Zerfallsschemata von Trimethylphosphinoxid [11] und Triäthyl-

phosphin [12]. Wie aus Tab. 1 zudem ersichtlich, existieren mehrere Zerfallswege; dies deutet auf ähnliche Bindungsenergien hin, wenngleich eine Ionisierungsenergie von 70 eV sich wenig selektiv auswirkt. Weiterhin fällt auf, daß die Tendenz zur Abspaltung der ganzen Azidogruppe wesentlich größer ist, als die zur Abspaltung eines Stickstoffmoleküls.

Tabelle 1 Massenspektren der Dialkylphosphinsäureazide

Massenzahl m/e ⁺	Me ₂ P(O)N ₃ rel. Int./%	Et ₂ P(O)N ₃ rel. Int./%	Me ₂ P(S)N ₃ rel. Int./%	Et ₂ P(S)N ₃ rel. Int./%	Zuordnung m/e ⁺
14	6,4	5,1	—	—	CH ₂ , N
15	12,8	10,2	—	—	CH ₃
18	6,4	10,8	33,5	—	OH ₂
26	—	—	—	7,5	C ₂ H ₂
27	4,8	6,4	3,6	22,5	C ₂ H ₃
28	96,0	70,1	96,0	100,0	N ₂ , C ₂ H ₄
29	9,6	12,1	—	22,5	C ₂ H ₃
32	—	3,8	19,5	18,5	P—H, S
33	3,2	—	—	—	PH ₂
41	—	—	—	3,7	—
42	6,4	8,2	—	5,2	N ₃
43	100,0	100,0	—	15,5	HN ₃
44	4,8	4,5	6,0	25,4	P—CH
45	4,8	—	13,8	4,5	P—CH ₂ , PN
46	3,2	5,8	8,4	26,0	P—CH ₃ , PNH
47	32,0	—	5,3	—	P=O, HPCH ₃ , PNH ₂
49	14,5	—	4,2	—	H ₂ PO, H ₂ PCH ₃ , H ₂ PNH ₂
55	—	—	—	3,0	C ₂ P
57	—	—	4,2	6,0	CPN, (CH) ₂ P
58	—	—	—	3,0	HCPN, (CH) ₂ PH
59	2,4	—	—	7,5	(CH ₃) ₂ P, OPC
60	—	—	6,0	—	CH ₃ PN, CH ₃ PCH ₃
61	2,0	—	15,4	16,5	CH ₂ PO, (CH ₃) ₂ P
62	2,4	—	—	—	CH ₃ PO
63	—	—	12,5	19,5	P—S
64	—	—	—	5,2	HPS
65	—	—	28,0	21,1	H ₂ PS
74	—	—	—	3,0	—
76	3,2	—	—	—	CH ₃ P(O)N, CH ₂ CH ₂ PO
77	100,0	3,2	7,8	3,0	(CH ₃) ₂ PO, CH ₃ POCH ₃ , C ₂ H ₅ P(O)H, NPS, CH ₂ PS
78	4,0	5,1	7,8	16,5	(CH ₃) ₂ P(O)H, C ₂ H ₅ P(O)H ₂ , CH ₃ PS, *
79	2,4	—	—	20,2	(CH ₃) ₂ P(H)OH, CH ₃ P(S)H
81	4,8	—	—	—	—
89	—	—	—	3,7	(C ₂ H ₅) ₂ P
92	—	—	2,4	4,5	CH ₂ P(S)N, C ₂ H ₅ PS
93	3,2	—	54,5	27,5	(CH ₃) ₂ POH, (CH ₃) ₂ PO ₂ , (CH ₃) ₂ PS, (CH ₃) ₂ P(H)OCH ₃ , C ₂ H ₅ P(S)H
94	—	—	2,4	3,7	C ₂ H ₅ P(H)SH, *
95	—	—	2,4	2,0	M-93 mit ³⁴ S
96	2,4	—	—	—	—
98	—	4,5	—	—	—
104	27,0	—	—	—	CH ₂ P(O)N ₃
105	—	5,1	—	3,7	(C ₂ H ₅) ₂ PO, (CH ₂) ₂ PS, (CH ₂) ₂ PSN
107	—	—	7,2	3,7	(CH ₃) ₂ PSN, C ₂ H ₅ (CH ₃)PS
118	—	4,5	—	—	C ₂ H ₅ P(O)N ₃
119	42,0 (M ⁺)	3,8	—	—	(CH ₃) ₂ P(O)N ₃ , (C ₂ H ₅) ₂ P(O)N, (C ₂ H ₅)HP(O)N ₃
120	—	—	2,0	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Massenzahl m/e ⁺	Me ₂ P(O)N ₃ rel. Int./%	Et ₂ P(O)N ₃ rel. Int./%	Me ₂ P(S)N ₃ rel. Int./%	Et ₂ P(S)N ₃ rel. Int./%	Zuordnung m/e ⁺
121	—	—	—	62,5	(C ₂ H ₅) ₂ PS
122	—	—	—	6,0	*
123	—	—	—	3,0	M-121 mit ³¹ S
134	—	9,6	—	—	(C ₂ H ₅) ₂ PO, (C ₂ H ₅) ₂ POC ₂ H ₅
135	8,1	—	100,0 (M ⁺)	33,5	(CH ₃) ₂ HP(N ₃)OCH ₃ , (CH ₃) ₂ P(S)N ₃ , (C ₂ H ₅) ₂ P(S)N, C ₂ H ₅ (H)P(S)N ₃
136	—	—	4,2	1,5	*
137	—	—	4,2	1,5	M-135 mit ³¹ S
147	—	0,9 (M ⁺)	—	—	(C ₂ H ₅) ₂ P(O)N ₃
148	—	2,0	—	—	(C ₂ H ₅) ₂ HP(O)N ₃
154	—	—	—	7,5	—
163	—	—	—	91,1 (M ⁺)	(C ₂ H ₅) ₂ P(S)N ₃
164	—	—	—	6,7	*
165	—	—	—	4,5	M-163 mit ³¹ S
176	—	16,0	—	—	(C ₂ H ₅) ₂ P(N ₃)OC ₂ H ₅

70 eV Ionisierungsenergie; Ionenquellentemperatur 50 °C; Direktinlaß.

In Tab.1 sind alle Peaks >2,0% aufgelistet.

Mit * bezeichnete Zuordnung bedeutet: um eine Massenzahl niedrigere Zuordnung mit ²H, ¹³C, ¹⁵N, ³³S.

Schwingungsspektren

Bei den dargestellten, monomer vorliegenden Dialkylphosphinsäureaziden ist das Phosphoratom nahezu tetraedrisch von den beiden Alkylgruppen, dem Sauerstoff- bzw. Schwefelatom und der Azidogruppe umgeben. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene und hat somit C_s-Symmetrie.

Da die zwei Alkylgruppen im allgemeinen wenig koppeln, empfiehlt es sich, die Schwingungen dieser Gruppen getrennt von denen des Grundgerüsts C₂P $\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{N}_3 \end{matrix}$ zu betrachten. Dieses hat mit 7 Atomen nur 15 zu erwartende Schwingungen, die sich auf die beiden Rassen A' (IR-aktiv und Raman-teilpolarisiert) und A'' (IR-aktiv und Raman-depolarisiert) wie folgt verteilen:

$$A': \nu_{P-X}, \nu_{\text{sym. PC}_2}, \nu_{\text{as. N}_3}, \nu_{\text{sym. N}_3}, \nu_{P-N}, \delta_{N_3}, \delta_{P-N-N}, \delta_{C_2P(X)N}, \delta_{\text{sym. C}_2PN}, \varrho_{C_2PN}$$

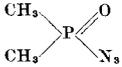
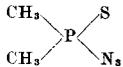
$$A'': \nu_{\text{as. PC}_2}, \gamma_{N_3}, \gamma_{P-N-N}, \tau_{C_2P(X)N}, \omega_{C_2P(X)N}$$

Die in den Tab.2 und 3 und Abb.1 gezeigten Schwingungsspektren werden mit Hilfe der Spektren von Trimethylphosphin [13], Trimethylphosphinoxid [14], Methylphosphinsäuredichlorid [15], Dimethylphosphorchlorid [16], Dimethylphosphinsäurechlorid [17], Dimethylthiophosphinsäurechlorid [17], Azidotrimethylphosphoniumhexachloroantimonat [18], Triäthylphosphin [19–21] und den Spektren der entsprechenden Chloride, sowie durch Vergleich untereinander zugeordnet.

An Hand des Dimethylphosphinsäureazids und des Dimethylthiophosphinsäureazids (Frequenzwerte in Klammern) soll die Zuordnung geschildert werden.

Die symmetrische und asymmetrische C–H-Valenzschwingungen der beiden Methylgruppen sind den beiden IR-Absorptionen bei 2922 bzw. 2993 cm⁻¹ (2908 bzw. 2982 und 2994 cm⁻¹) zuzuordnen, während die asymmetrische CH₃-Deformationsschwingung bei 1423 cm⁻¹ (1412 und 1391 cm⁻¹) als starke Absorp-

Tabelle 2 Schwingungsspektren des Dimethylphosphinsäureazids und des Dimethylthiophosphinsäureazids

									
IR ν [cm ⁻¹]	Int.	Raman ν [cm ⁻¹]	Int.	Depol- grd.	Zuordnung	IR ν [cm ⁻¹]	Int.	Raman ν [cm ⁻¹]	Int.
3397	s				$\nu_{as} + \nu_s N_3$	3410	s		
2993	st	2998	m	0,9	$\nu_{as} CH_3$	2994	m	3000	m
					$\nu_{as} CH_3$	2982	s	2984	m
2922	st	2922	st	0,02	$\nu_s CH_3$	2908	s	2915	st
2820	sh	2810	ss	p	$2 \times \delta_{as} CH_3$				
2521	s				$2 \times \nu_s N_3$	2540	s		
2143	ssst	2150	m	0,25	$\nu_{as} N_3$	2143	ssst	2158	s
1462	s; sh	1468	ss; sh	0,5	$\nu_{as} + \nu_s PC_2$				
1423	st	1430	m	0,6	$\delta_{as} CH_3$	1429	ss	1430	ss
					$\delta_{as} CH_3$	1412	m	1412	ss
					$\nu PC_2 + \nu P-S$	1391	s	1405	s
1309	st	1310	ss	0,2	$\delta_s CH_3$	1352	ss		
1299	st	1300	s; sh	0,6	$\delta_s CH_3$	1308	st	1305	s
1268	ssst	1269	m	~p	$\nu_s N_3$	1283	st		
1214	ssst	1209	m	0,1	$\nu P-O$	1268	st	1275	m
1146	s; sh					1190	ss		
						1108	ss		
						1070	ss		
938	st	935	s; sh	0,6	ρCH_3	955	ssst	950	s
917	st	914	m	0,1	ρCH_3	920	ssst	913	s
						895	sh		
880	st	877	s	0,9	ρCH_3	865	st	866	s
801	s							852	s
760	m-st	758	m	0,6	$\nu_{as} PC_2$	759	st	755	m
								745	sh
735	st	732	s	0,6	$\nu P-N + \delta N_3$ in Phase	722	st	715	s
707	m	703	ssst	0,02	$\nu_s PC_2$	759	st	755	m
		695	s; sh	p					
605	ss; sh	600	s	p					
					$\nu P-S$	600	st	590	ssst
					γN_3	560	m		
					$\nu P-N + \delta N_3$ gegenphas.	538	st	533	ssst
554	ssst	552	ssst	0,05					
456	ss; sh								
430	s; sh								
393	st	399	m	0,5	$\delta C_2P(O)N$				
					$\delta C_2P(S)N$	338	m	338	st
317	ss; sh	312	m	0,5	ωPC_2N	316	m	308	s
260	m	258	st	0,5	$\rho C_2P(X)N$	280	s	282	m
						250	ss	253	m
						223	m-s	225	m
		142	st	0,3	$\tau C_2P(X)N$			128	st

tion erscheint. Die Absorptionen der symmetrischen CH₃-Deformationsschwingung sind beim Dimethylphosphinsäureazid in der vierfach aufgespaltenen Bande zwischen 1200 und 1320 cm⁻¹ aus folgenden Gründen als die beiden frequenzhöchsten Maxima enthalten: die Bande bei 1268 cm⁻¹ (1268 cm⁻¹) muß der symmetrischen Azidvalenzschwingung entsprechen, da bei 3397 cm⁻¹ (3410 cm⁻¹) ein Kombinationston mit der asymmetrischen Azidvalenzschwingung bei 2143 cm⁻¹ (2143 cm⁻¹) beobachtet wird. Das frequenz tiefste der 4 Maxima bei 1214 cm⁻¹ fehlt naturgemäß im Spektrum der Thioverbindung — es ist der P—O-Valenzschwingung zuzuordnen. Somit folgen in Übereinstimmung mit GOUBEAU et al.

Tabelle 3 Schwingungsspektren des Diäthylphosphinsäureazids und des Diäthylthiophosphinsäureazids

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}_3 \end{array}$					$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{N}_3 \end{array}$						
IR ν [cm ⁻¹]	Int.	Raman ν [cm ⁻¹]	Int.	Depol- grd.	Zuordnung	IR ν [cm ⁻¹]	Int.	Raman ν [cm ⁻¹]	Int.	Depol- grd.	
3394	s				$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}} \text{N}_3$	3393	s				
2980	m-st	2985	s	0,5	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2988	m	2980	s-ss	0,4	
2945	m-st	2947	m	0,25	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2942	m	2940	m	0,3	
2915	m	2918	m	0,1	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2911	m-s	2913	m	0,1	
2883	m	2884	m-s	0,15	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2882	m-s	2880	m-s	0,05	
2520	s				$2 \times \nu_{\text{s}} \text{N}_3$	2510	s				
2144	sst	2146	m	0,3	$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$	2149	sst	2140	m-s	0,4	
1462	s	1465	m	0,6	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	1460	m	1455	m	0,15	
1410	m	1415	m	0,6	δCH_3	1410	m	1405	m	0,15	
1384	s				$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$	1379	s				
1265	sst	1270	m	0,2	$\nu_{\text{s}} \text{N}_3$	1261	st	1262	m	0,1	
1206	sst	1205	m	0,15	$\nu \text{P}=\text{O}$ τCH_3			1225	s	p	
						1206	s	1208	ss	p	
						1051	m	1055	s	p	
1045	sh	1050	s; sh	0,1	$\left. \begin{array}{l} \nu \text{C}-\text{C} \\ \rho \text{CH}_3 \\ \gamma \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \omega \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	1042	m	1045	s	p	
1032	m	1035	s-m	p		1034	m	1034	s	p	
1020	m	1015	s	p		1021	m	1023	s	p	
1008	sh	1005	ss	p		1010	m-s	1005	s	p	
990	sh	990	m			980	s; br	975	s	0,1	
935	s; br					936	s; br				
						880	s; br				
775	sst	775	s	0,5	$\rho \text{CH}_3, \nu_{\text{as}} \text{PC}_2$	788	st	780	s	p	
765	sh				$\nu_{\text{as}} \text{PC}_2$	776	st	773	ss	p	
725	st	725	m-st	0,1	$\left. \begin{array}{l} \nu \text{P}-\text{N} + \delta \text{N}_3 \text{ in Phase} \\ \nu_{\text{s}} \text{PC}_2 \end{array} \right\}$	758	st	760	s	p	
700	sh	704	m-st	p		734	m				
670	m	675	st	0,05		706	m	703	m-s	0,35	
660	sh				$\nu \text{P}-\text{S}$	596	st	592	sst	0,15	
586	s; sh				γN_3	562	s				
					$\left. \begin{array}{l} \nu \text{P}-\text{N} + \delta \text{N}_3 \text{ gegenphas.} \end{array} \right\}$	531	m				
557	m-st	558	st	0,12		522	m-st	522	sst	0,1	
543	m	548	st	0,15							
515	s	525	s; sh	p							
487	m	490	ss	0,1							
450	m-s	450	s	0,5	$\left. \begin{array}{l} \delta + \gamma \text{C}_2\text{P(X)N} \\ \delta + \gamma \text{C}-\text{C}-\text{P} \end{array} \right\}$	455	s				
441	m-s					435	s	430	s-ss	0,3	
408	m	409	s	0,7		420	s	418	s-ss	0,75	
392	m	395	s	0,7							
370	m	375	s	1,0		370	ss	372	s	p	
330	ss	335	m	0,3		350	s	345	m	0,25	
310	ss	315	s	0,5		310	s	304	m	0,4	
300	ss	285	s	1,0		270	s	270	s	0,3	
235	m-s										
		190	s						121	m	0,5
		135	s								

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit, p = totalpolarisiert.

[14] und DURIG et al. [17] für die Gleich- und Gegentaktbewegung der symmetrischen Methylgruppendiformation der beiden Banden bei 1309 und 1299 cm⁻¹ (1308 und 1283 cm⁻¹). Die CH₃-rocking-Schwingungen werden bei 938 und 917 bzw. 880 cm⁻¹ (955 und 920 bzw. 865 cm⁻¹) beobachtet. In Anlehnung an die Diskussion und Zuordnung des Spektrums des Dimethylarsenazids [3] soll die Größe

der Aufspaltung aber eher mit einer Wechselwirkung der Methylgruppen-Wasserstoffatome mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoff- bzw. Schwefelatoms oder der Azidogruppe und somit einer Symmetrierniedrigung als durch Aufspaltung in Gleich- und Gegentaktbewegung der Methylgruppen erklärt werden. Die symmetrische und asymmetrische PC_2 -Valenzschwingungen werden den Banden bei 707 bzw. 760 cm^{-1} (759 cm^{-1} mit Schulter im Ramanspektrum) wegen ihres Intensitätsverhaltens im IR-Spektrum (mittel:stark) und im Ramanspektrum (stark: mittel) zugeordnet. In ähnlicher Lage werden sie beim Dimethylphosphinsäurechlorid [17] und im Dimethylphosphorchlorid [16] gefunden.

Eine $P-N$ -Valenzschwingungsfrequenz um 650 cm^{-1} , wo sie durch einen Vergleich mit der $P-Cl$ -Valenzschwingung im Dimethylphosphinsäurechlorid erwartet und im Dimethylphosphinsäuredimethylamid bei 630 cm^{-1} [22] gefunden wird, kann nicht gefunden werden, ebenso nicht die Aziddeformation mit ähnlicher

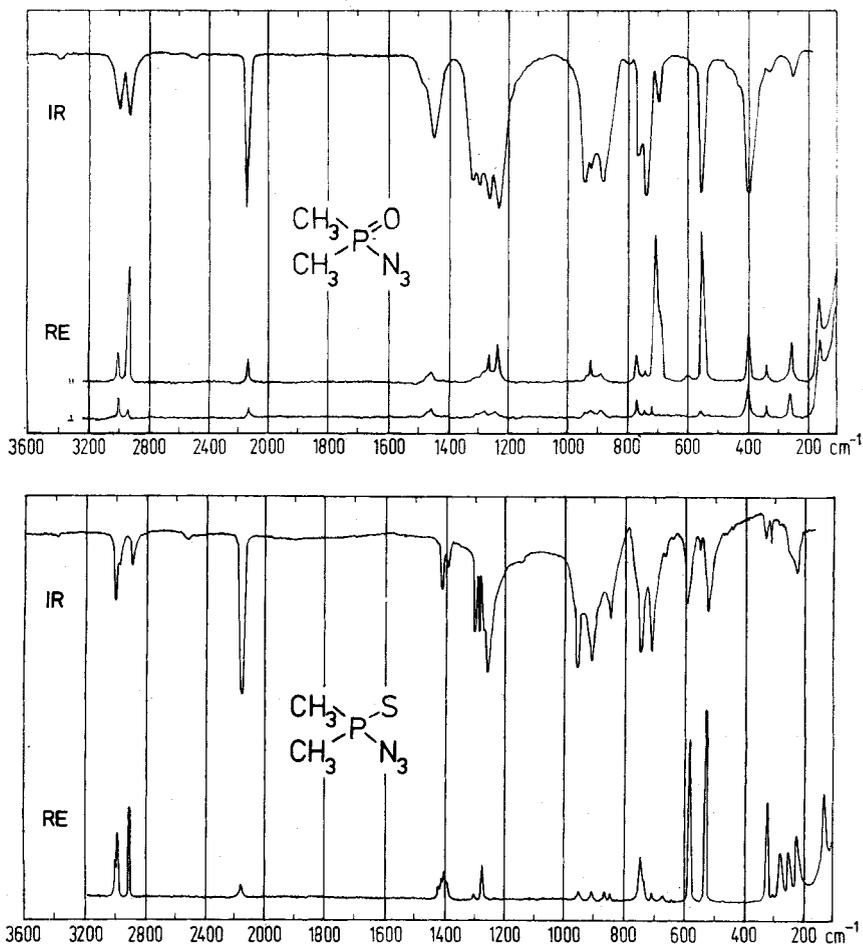


Abb. 1 Schwingungsspektren des Dimethylphosphinsäureazids und des Dimethylthiophosphinsäureazids

Wellenzahl. Dagegen tauchen bei 735 und 554 cm^{-1} (722 und 538 cm^{-1}) zwei jeweils starke Banden auf, deren Mittelwert bei der erwarteten Schwingungsfrequenz liegt. Es muß also eine Kopplung der P–N-Valenzschwingung und der Aziddeformationsschwingung angenommen werden; man erhält somit eine gleichphasige, frequenzhöhere (I) und eine gegenphasige Schwingung (II).



Eine ähnliche Kopplung wird von MÜLLER et al. [23] beim Chlorazid beobachtet und von SCHMIDT bei den Methylazidophosphoniumsalzen [18] mitdiskutiert.

Die sehr intensitätsstarke IR-Absorption bei 393 cm^{-1} ist derjenigen Deformationsschwingung des $\text{C}_2\text{P}(\text{O})\text{N}$ -Tetraeders zuzuordnen, bei der das Tetraeder einmal längs der zweizähligen Achse langgestreckt und dann in Richtung auf ein Quadrat gestaucht wird, denn diese Bewegung verändert das Dipolmoment am stärksten. In der Thioverbindung dagegen schwingen hauptsächlich nur die drei leichten Atome des Tetraeders. Man erwartet somit eine asymmetrische und eine symmetrische C_2PN -Deformationsschwingung, die bei 338 und 316 cm^{-1} gefunden werden. Die auftretenden, frequenztieferen Schwingungen bei 312 , 258 und 142 cm^{-1} (280 , 250 , 223 und 128 cm^{-1}) sind den wagging-, rocking- und twisting-Schwingungen des Skeletts zuzuordnen.

Auf der Suche nach der P–S-Valenzschwingungsfrequenz durch Vergleich der Spektren der beiden diskutierten Azide bemerkt man bei der Thioverbindung eine sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum starke Bande bei 600 cm^{-1} . Diese im Vergleich zur P–O-Valenzschwingung (bei etwa 1210 cm^{-1}) ungewöhnlich niedrige Frequenz erklären DURIG et al. [17] beim Dimethylthiophosphorsäurechlorid mit einer Entartung der PC_2 -Valenzschwingung und Wechselwirkung mit der P–S-Valenzschwingung. Die sehr viel näher liegende Annahme, daß nämlich keine P–S-Doppelbindung vorliegt (selbst beim Phosphorsulfidtrichlorid mit $\nu_{\text{P-S}} = 752\text{ cm}^{-1}$ wurde ein Bindungsgrad von nur 1,6 berechnet [24]), sondern eine nur knapp über 1 liegende Bindungsordnung, führt zu derselben niedrigen Schwingungsfrequenz und deckt sich mit den im folgenden geschilderten kernresonanzspektroskopischen Befunden.

NMR-Spektren

Da die Dialkylphosphinsäureazide aus den entsprechenden Chloriden dargestellt wurden, war die Möglichkeit gegeben, sowohl die NMR-Spektren der Azide als auch der Chloride aufzunehmen. Außer den Veränderungen der chemischen Verschiebung durch den Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, konnte somit auch die Änderung beobachtet werden, die sich aus der Substitution des elektronegativeren Chloratoms durch die Azidogruppe ergibt.

Die aus den Spektren ermittelten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tab. 4 und in einer graphischen Darstellung (Abb. 2) aufgetra-

Tabelle 4 NMR-Spektren von Dialkylphosphinsäurechloriden und -aziden

Kern Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm]		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]		$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$ [Hz]	$^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$ [Hz]	$^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ [Hz]	$^4\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ [Hz]
	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2					
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	1,59		23,4		58,7	80		13,8	
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	1,37		17,2		46,4	85		14,1	
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	1,92		30,3		84,9	61		13,1	
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	1,44		24,2		74,2	68		13,4	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	1,07	1,88	6,1	27,8	73,7	75	5	11	21
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	1,00	1,64	5,6	22,7	55,7	82	7	12	19
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	1,10	1,96	6,9	33,4	108,7	58	6	8	23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	0,96	1,60	6,3	28,1	91,4	65	5	11	21

Alle chemischen Verschiebungen δ sind mit zunehmender Frequenz positiv vom Standard (TMS, 85% H_3PO_4) aus angegeben.

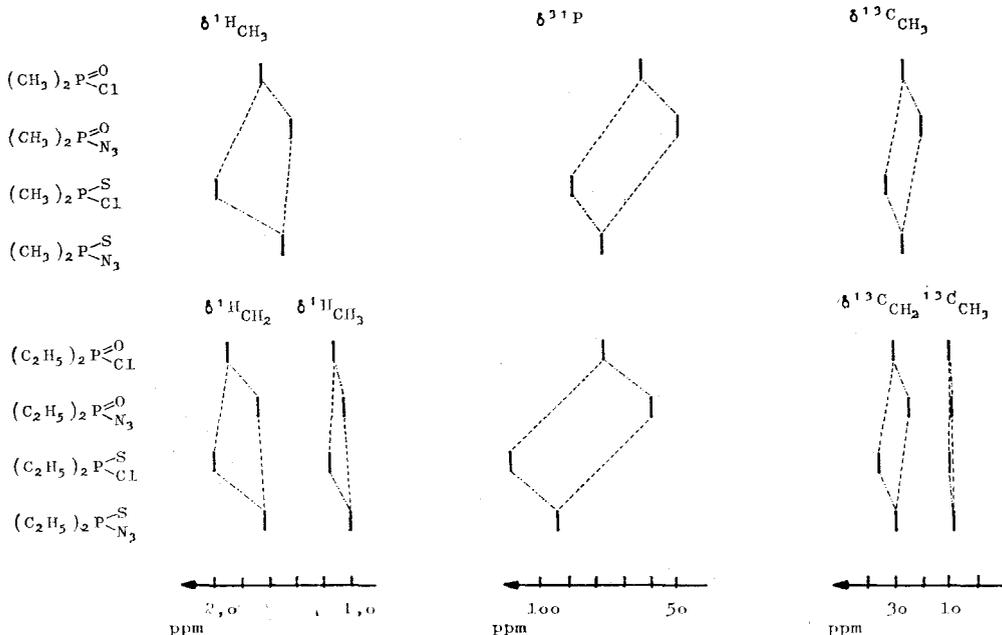


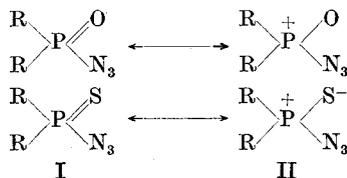
Abb. 2 Graphische Darstellung der chemischen Verschiebungen δ von Dialkylphosphinsäurechloriden und -aziden (Substitution $\text{Cl}-\text{N}_3$ — · · · · ·; Substitution $\text{O}-\text{S}$ — — — —).

gen. Wie man aus dieser Darstellung erkennt, weisen die Änderungen der chemischen Verschiebung bei der Substitution Cl gegen N_3 (strichpunktiert in Abb. 2), O gegen S (gestrichelt in Abb. 2) bei allen spektroskopierten Kernen — ^1H , ^{13}C und ^{31}P — in dieselbe Richtung mit der einzigen, unbedeutenden Ausnahme des ^1H -NMR-Spektrums des Diäthylphosphinsäureazids. Außer für die Protonen, die am weitesten von den Substitutionsstelle entfernt sind und zudem noch die größte Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen haben, findet man auch den Betrag der Änderung der chemischen Verschiebung für viele der zu ver-

gleichenden Paare nahezu gleich, was auf eine Additivität von Inkrementen der chemischen Verschiebung schließen läßt, infolge des zu geringen Materials läßt sich jedoch noch keine Regel aufstellen.

Während die Richtung der Änderung der chemischen Verschiebung beim Austausch des elektronegativeren Chloratoms durch die Azidogruppe eine dadurch am ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Atom erhöhte Elektronendichte beweist, erhält man bei der Substitution des Sauerstoffs gegen Schwefel entgegen der geringer werdenden Elektronegativität eine erhöhte positive Ladung an den beobachteten Kernen. Dieser Elektronenzug setzt sich durch das ganze Molekül hindurch fort, was eine geringe Pufferwirkung durch das ^{13}C - und ^{31}P -Atom, das jeweils elektronegativer als der weiter außen stehende Nachbar ist, bedeutet.

Diese Umkehrung der nach der Elektronegativität zu erwartenden Änderung läßt sich mit einem überwiegenden Anteil der Grenzformel I bei den Phosphinsäurederivaten und der Grenzformel II bei den Thiophosphinsäurederivaten erklären.



Dieses Ergebnis entspricht dem schwingungsspektroskopischen Befund und steht in Einklang mit der Doppelbindungsregel von GOUBEAU, nach der für eine Doppelbindung $\Sigma E.N. > 5$ sein soll.

Auch die gemessenen Kopplungskonstanten folgen dem Trend der chemischen Verschiebungen, selbstverständlich jetzt sowohl der einen wie auch der anderen Änderung proportional.

Eine bei vielen metallorganischen Äthylverbindungen auch hier gefundene größere Kopplungskonstante $^3J_{\text{aP-H}}$ als $^2J_{\text{aP-H}}$ der Kopplung des Phosphoratoms zu den räumlich näherliegenden Methylenprotonen hat seine Ursache in der freien Rotation der Methylgruppe, wobei die H-Atome alle möglichen Diederwinkel $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{P}$ beschreiben und sich ein Mittelwert für 3J ergibt, der größer ist als der Wert von 2J , der, bedingt durch den sich auch durch Rotation nicht verändernden Tetraederwinkel am Methylen-Kohlenstoffatom, sehr klein ist.

Experimenteller Teil

Darstellung des Dimethylphosphinsäureazids. 3,4 g durch Umkristallisation gereinigtes Dimethylphosphinsäurechlorid werden mit 2,25 g Natriumazid in 25 cm³ trockenem Pyridin 24 h bei 20°C gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels wird das braune Produkt destilliert. Es geht bei 46–48°C (1 Torr) das farblose Azid über, das im Kühlschrank auskristallisiert (Smp. 14–17°C). Ausbeute 69%.

Darstellung des Dimethylthiophosphinsäureazids nach SCHRADER [9] aus Dimethylthiophosphinsäurechlorid und Natriumazid. Nach einer Hochvakuumsublimation des Rohproduktes (Smp. 65°C) erhält man weiße Kristalle vom Smp. 69–70°C. Ausbeute 73%.

Darstellung des Diäthylphosphinsäureazids. 5,95 g Diäthylphosphinsäurechlorid und 2,75 g Natriumazid werden 10 h in 30 cm³ trockenem Pyridin bei 20°C gerührt, anschließend das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der braune Rückstand ergab nach der Destillation 5,1 g Diäthylphosphinsäureazid vom Sdp. 97°C (8 Torr). Ausbeute 85%.

Darstellung des Diäthylthiophosphinsäureazids. 5,4 g frisch destilliertes Diäthylthiophosphinsäurechlorid werden mit 2,24 g Natriumazid in 50 cm³ trockenem Aceton bei 20°C 1 h gerührt. Nach obiger Aufarbeitung erhält man 4,9 g schwach gelbes Diäthylthiophosphinsäureazid vom Sdp. 70–71°C (1 Torr). Ausbeute 87%.

Die Verbindungen wurden von der Fa. Bernhardt, Elbach, analysiert.

Analysen:

	C		H		N		P		O		S	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
(CH ₃) ₂ P(O)N ₃	20,17	20,12	5,07	4,78	35,29	35,18	26,01	26,07	13,43	13,36		
(CH ₃) ₂ P(S)N ₃	17,78	17,87	4,47	4,28	31,06	30,95	22,92	22,83			23,73	23,73
(C ₂ H ₅) ₂ P(O)N ₃	32,65	32,60	6,85	6,49	28,56	28,82	10,87	10,74	21,05	21,07		
(C ₂ H ₅) ₂ P(S)N ₃	29,44	29,70	6,17	6,06	25,75	25,55	18,98	18,85			19,65	19,45

Zur Aufnahme der IR-Spektren standen die Perkin Elmer Geräte PE 225 und PE 457 zur Verfügung. Die Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schicht, das feste Dimethylthiophosphinsäureazid als Verreibung in Nujol bzw. Poly-ClF-äthylen zwischen CsBr- oder CsJ-Scheiben aufgenommen. Die Ramanspektren wurden bis auf das Diäthylphosphinsäureazid, das mit dem Ramanerät PH 1 der Fa. Coderg und einem Laser von Spectra Physics ($\lambda = 632,8$ nm) aufgenommen wurde, mit dem Ramanspektrographen Cary 83 der Fa. Varian ($\lambda = 488,0$ nm) registriert. Die in Tab. 2 und 3 aufgeführten Intensitäten sind geschätzt, die Depolarisationsgrade unkorrigiert.

Die Verbindungen wurden mit dem NMR-Gerät XL 100–15 der Fa. Varian, gelöst in C₆D₆ in 5 mm Röhren mit internem TMS-Standard und einer Kapillare mit 85%iger Phosphorsäure, gemessen.

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer der Fa. Varian MAT, Atlas CH 4 und CH 7 bei 70 eV Anregungsenergie und 50°C Ionenquellentemperatur aufgenommen. Der Einlaß erfolgte direkt.

Alle präparativen Handhabungen erfolgten entweder im Vakuum oder unter nachgereinigtem Stickstoff.

Wir danken Herrn Dr. R. SCHMITT für die Aufnahme der Ramanspektren, Herrn K. KUNDEL für die Massenspektren.

Herrn Prof. HOFFMANN, Bayer AG, Elberfeld, danken wir für die Überlassung mehrerer Dialkylphosphinsäurechloride.

Literatur

- [1] H. FR. SCHRÖDER, Teil der Diplomarbeit, 1974, Uni. Marburg.
- [2] U. MÜLLER, Strukturchemie der Azide in *Structure and Bonding* **14**, 141 (1973).
- [3] J. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **381**, 103 (1971).
- [4] J. MÜLLER, *J. Organomet. Chem.* **51**, 119 (1973).
- [5] VAN WAZER, *Phosphorous and its Compounds*, Vol. 1 + 2, Interscience Publishers, New York 1968.
- [6] HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie* 12, Vol. 1 + 2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963.
- [7] R. L. PACIOREK u. R. KRATZER, U. S. Patent 3.272.846 vom 13. 9. 66; *C. A.* **65**, 18618g (1966).

- [8] I. M. FILATOVA, E. L. ZAITSEVA, A. P. SIMONOV u. A. Y. YAKUBOVICH, Zh. Obshch. Khim. **38**, 1304 (1968); C. A. **69**, 87091 b (1968).
- [9] G. SCHRADER, Bayer AG, D.B.P. 1.058.056 vom 27. 5. 1959; C. A. **55**, 7290 b (1961).
- [10] S. IVIN, I. D. SHELAKOVA u. V. K. PROMONENKOV, Zh. Obshch. Khim. **40**, 561 (1970); C. A. **73**, 14940 (1970).
- [11] M. HALMAN u. Y. KLEIN, Advan. Mass Spectrometry **3**, 267 (1966).
- [12] Y. WADA u. R. W. KISER, J. Phys. Chem. **68**, 2290 (1964).
- [13] M. HALMAN, Spectrochim. Acta **16**, 407 (1960).
- [14] J. GOUBEAU u. W. BERGER, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 147 (1960).
- [15] J. R. DURIG u. F. BLOCK, Spectrochim. Acta **21**, 1105 (1965).
- [16] J. GOUBEAU u. R. BAUMGÄRTNER, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 175 (1965).
- [17] J. R. DURIG, D. W. WERTZ, B. R. MITCHELL, F. BLOCK u. J. M. GREENE, J. Phys. Chem. **71**, 3815 (1967).
- [18] A. SCHMIDT, Chem. Ber. **103**, 3923 (1970).
- [19] M. BAUDLER u. H. GUNDLACH, Naturwissenschaften **42**, 152 (1955).
- [20] J. GREEN, Spectrochim. Acta **24 A**, 137 (1968).
- [21] A. CREIGHTON, Aust. J. Chem. **20**, 583 (1967).
- [22] P. KROMMES, Privatmitteilung, FB Chemie, Marburg.
- [23] U. MÜLLER u. W. KOLITSCH, unveröffentlicht; W. KOLITSCH, Dissertation 1974, Marburg.
- [24] H. SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie, S. 70 u. 137, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1966.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1975.

Anschr. d. Verf.: Dr. JOACHIM MÜLLER u. HORST FR. SCHRÖDER, Fachbereich Chemie d. Univ.,
BRD-355 Marburg, Lahnberge