

EBERHARD STEGER und KLAUS STOPPERKA

Die Schwingungsspektren von Triphenylphosphin und Diphenylphosphin

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Die Raman-Spektren von Triphenylphosphin (Schmelze) und Diphenylphosphin werden durch Anregung mit Hg 5461 erhalten. Durch Verbindung mit IR-Daten ist eine weitgehende Interpretation möglich. Für Triphenylphosphin gelangt man zu einer pyramidalen Struktur mit Phenylringen senkrecht zur Pyramidenbasis. P—Phenyl-Valenzschwingungen liegen bei 420/cm und 520/cm, ν PH des Diphenylphosphins bei 2276/cm.

SPEKTREN UND ZUORDNUNG

Triphenylphosphin ist schon häufig infrarotspektroskopisch untersucht worden¹⁻⁴⁾, das Raman-Spektrum fehlte aber noch wegen experimenteller Schwierigkeiten⁴⁾. Aus diesem Grunde konnten die Grundschiwingungen noch nicht zufriedenstellend zugeordnet werden. Die des weiteren dazu nötigen Vergleiche erhielten wir durch die Untersuchung des Diphenylphosphins.

Nach dem Vorgang von L. W. DAASCH und D. G. SMITH¹⁾ sind die PC-Schwingungen immer wieder bei 1000/cm und 1400/cm gesucht worden, wenn auch die genannten Autoren bei ihrer Hypothese darauf hingewiesen hatten, daß diese Absorptionen auch dem Phenylrest zugehören könnten. A. L. GEDDES³⁾ nimmt ν PC bei 1000/cm an und im optischen Anhang einer anderen Arbeit²⁾ wird von P—Phenyl-Schwingungen bei 1430/cm gesprochen. Bei weiteren P—C-Verbindungen hat man andererseits die PC-Valenzschwingungen im Bereich von 600 bis 770/cm angenommen (Tab. 1).

Tab. 1. Sicher bekannte PC-Valenz-Frequenzen (in cm^{-1})

	$\nu_{\text{as}} \text{PC}$	$\nu_{\text{s}} \text{PC}$
P(CH ₃) ₃ ⁵⁾	708	653
OP(CH ₃) ₃ ⁶⁾	734	665
[CIP(CH ₃) ₃]Cl ⁷⁾	773	688
P(CN) ₃ ⁸⁾	642	(598)

Es ist aber noch nicht untersucht, ob diese Ergebnisse auf die P—Phenyl-Schwingung übertragbar sind, Verstärkung der PC-Bindungen durch π -Elektronen des Ringes wäre denkbar.

¹⁾ Analytic. Chem. **23**, 857 [1951].

²⁾ G. WITTIG und G. GEISSLER, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 [1953].

³⁾ J. physic. Chem. **58**, 1062 [1954].

⁴⁾ W. LINKE, Diplomarb. Techn. Hochsch. Dresden 1958.

⁵⁾ E. J. ROSENBAUM, D. J. RUBIN und C. SANDBERG, J. chem. Physics **8**, 366 [1940].

⁶⁾ J. GOUBEAU und W. BERGER, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 147 [1960]; vgl. L. W. DAASCH und D. C. SMITH, J. chem. Physics **19**, 22 [1951].

⁷⁾ J. GOUBEAU und R. BAUMGÄRTNER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 598 [1960].

⁸⁾ P. A. STAATS und H. W. MORGAN, Appl. Spectroscopy **13**, 79 [1959].

Für $P(CN)_3$ erwartet man wegen der starken Kopplung des C-Atoms an N und seine dadurch erhöhte resultierende Masse an sich noch tiefere Frequenzen. Es liegen deshalb wohl verstärkte PC-Bindungen vor, nahegelegt auch durch die möglicherweise ebene Struktur (weil nur 2 Schwingungen beobachtet wurden; 2 weitere würden aber dann immer noch fehlen).

Die P-Phenyl-Valenzschwingung ist, vom Phenyl her betrachtet, den Massen nach mit der Cl-Phenyl-Schwingung vergleichbar; diese liegt bei $414/cm^9$.

Tab. 2. Raman- und IR-Spektren von Diphenylphosphin und Triphenylphosphin

Hg	Diphenylphosphin		Triphenylphosphin		Zuordnung		
	RE-Schmelze	IR in Substanz	RE-Schmelze	IR fest in KBr ⁴⁾			
5550 Å	[292] (8) 418 (1)	Bereich fehlt 422 (4)	201 (1)	Bereich fehlt 422 s 432 s 493 sst 499 sst 514 sst 542 m	} $\delta_s PC, \gamma PC,$ } $\delta_{as} PC$ $\nu_s PC$ $\nu_{as} PC$		
			254 (2)			[289] (1)	417 (2)
	620 (4)	514 (9)	519 (2)	618 s, b 670 s	} $\omega_{23} b_2$		
		619 (1)	616 (2)				
	5676 Å	[696] (10)	700 (10)	[700] (2)	693 sst 726 ss 746 sst 752 ss	} $\omega_{28}, \Gamma b_1$ $\omega_{27} \gamma CH, b_1$	
			754 (9) 775 (9)	843 (1)	853 s		} δPH $\omega_{13} \gamma CH, a_2$
		801 (3) 848 (2)	854 (3) 892 (7)		918 ss	} $\omega_{26} \gamma CH, b_1$	
		919 (3) [983] (9)	924 (4)		919 (1) [979] (4)		
		1001 (6)	1005 (6) 1030 (8)	1002 (3)	1068 m		
	5791 Å	[1046] (10)	1072 (7)	[1044] (3)	1089 st 1108 1120 ss	} $\omega_{22} \delta CH, b_2$	
1097 (6)			1086 (2)		1155 s 1177 s 1202 s 1274 s 1280 s 1309 s 1326 s 1372 ss 1388 s		} $\omega_{21} \delta CH, b_2$ $\omega_7 \delta CH, a_1$ $\delta CH-$ oder Oberschw.
1161 (4) 1186 (3)		1126 (4) 1162 (4) 1186 (5)	1161 (2)	1435 sst 1476 sst 1546 ss 1585 s	} $\omega_{19} b_2$ $\omega_5 a_1$ $\omega_4 a_1$		
		1286 (3)		1396 (3) 1438 (9) 1480 (9)		1585 (3) [1839] (2)	
6073 Å 6123 Å		1587 (9) [1846] (8)	1588 (6)	[1979] (2)	Bereich fehlt	} Oberschw. νPH	
		[1982] (9)		2158 (1)			
6234 Å		[2274] (10)	2276	[2273] (4)	bei l. c. ⁴⁾	} $\omega_{1,2,3} a_1$ $\omega_{15,16} b_2$ } νCH	
		3042 (4)	3048 (7)				

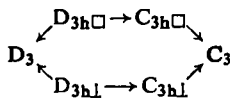
Die Schwingungsspektren der beiden untersuchten Substanzen finden sich in Tab. 2. Eine weitgehende Deutung ist durch den Vergleich der Raman- und IR-Spektren beider Verbindungen möglich.

Die meisten IR-Absorptionen und Raman-Linien lassen sich mit den von der Untersuchung der Benzolmonosubstitutionsprodukte mehr oder weniger zweifelsfrei bekannten Phenylfrequenzen identifizieren. In Tab. 2 ist angegeben, welche von den Schwingungsformen nach der Bezeichnungsweise von E. W. SCHMID, J. BRANDMÜLLER und G. NONNENMACHER⁹⁾ bei den einzelnen Frequenzen passend erscheinen. Die Bezeichnungen für die Rassen b_1 und b_2 bei der Phenylgruppe wurden von uns vertauscht¹⁰⁾. Im Bereich unter 600/cm liegen die P—Phenyl-Schwingungen. Ihre Zuordnung erfolgt unter Berücksichtigung der Intensitäten in der Weise, daß für antisymmetrische Schwingungen starke IR-Absorptionen erwartet werden, für symmetrische dagegen starke Raman-Linien. Bei der genaueren Betrachtung der Spektren sieht man sich zu weiteren Zuordnungen und zu gewissen Strukturaussagen berechtigt.

DIE STRUKTUR DES TRIPHENYLPHOSPHINS

Bei analogen Molekeln wie Triphenylamin¹¹⁾, dem Triphenylmethyl-Kation¹²⁾ und dem Triphenylmethyl-Radikal¹³⁾ sind Versuche zur spektroskopischen Strukturaufklärung angestellt worden. Speziell wurden die Möglichkeiten ebener oder pyramidalen Bindungsverteilung um das Zentralatom bei koplanarer oder „propellerartiger“ Anordnung der Phenylgruppen oder bei niederer Symmetrie diskutiert.

Die vollständige Theorie erfordert die Berücksichtigung von 6 Strukturen mit 3-zähliger Symmetrie, denn man darf wohl beim Phosphor nicht von vornherein die bindungstheoretisch ungewohnte Stellung der Phenylebenen senkrecht zu den PC_3 -Ebenen ausschließen. Bei der Beteiligung von d-Elektronenzuständen sind etwaige Wechselwirkungen mit den π -Elektronen der Ringe nicht an die Ebene gebunden¹⁴⁾. In nachstehendem Schema sind Bezeichnungen und Zusammenhänge von allen 3-zähligen Strukturen angegeben.



Symmetrie und Zusammenhänge der 3-zähligen symmetrischen Triphenylphosphinstrukturen. D_{3h} ebene Molekel, D_{3h1} Phenylringebenen senkrecht zur Ebene der PC_3 -Gruppierung. D_3 „propellerartige“ Stellung der Phenylringebenen bei ebener PC_3 -Gruppierung, C_{3h} , C_{3h1} , C_3 entsprechende pyramidale Strukturen. Die Pfeile geben an, wie sich die Unterdrückung eines bestimmten Symmetrie-Elementes auswirkt

D. W. A. SHARP und N. SHEPPARD¹²⁾ betrachten beim Triphenylmethylkation besonders eine Bande, die beim Toluol bei 728/cm liegt und als γ CH-Schwingung der Rasse b_1 (b_1 nach dem Kommissionsbeschluß über Achsenbezeichnungen¹⁰⁾) zweifelsfrei bekannt ist. Beim Triphenylphosphin liegt diese im IR-Spektrum der festen Substanz bei 746/cm mit Schultern bei 726 und 752/cm⁴⁾. Die letzteren sind in Lösung nicht zu beobachten²⁾, daher kennzeich-

⁹⁾ Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 762 [1960].

¹⁰⁾ [ohne Verfasser] J. chem. Physics **23**, 1997 [1955].

¹¹⁾ R. D. W. KEMMITT, R. H. NUTTALL und D. W. A. SHARP, J. chem. Soc. [London] **1960**, 46.

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 674.

¹³⁾ G. KARAGOUNIS, Helv. chim. Acta **34**, 994 [1951].

¹⁴⁾ D. P. CRAIG, J. chem. Soc. [London] **1959**, 997; Chem. and Ind. **1958**, 3.

nend für einen Kristallgittereffekt. Das ergänzt die Betrachtungen von SHARP und SHEPPARD, die die Lösungsspektren nicht aufgenommen hatten; sie mußten ebenfalls Effekte des festen Zustandes annehmen. Im Gegensatz zu anderen Fällen¹²⁾ erscheint die besprochene Bande also nicht verdoppelt. Ein Gegenbeispiel ist auch das IR-Spektrum des Diphenylphosphins mit der Aufspaltung 754–775/cm. Man kann nun schließen, daß bei der Zusammenfügung der Phenylringe zur Triphenylverbindung eine solche Symmetrie entsteht, daß durch Verbote und Entartungen die Anzahl der allgemein statt jeder Phenylschwingung zu erwartenden drei Frequenzen auf eine beschränkt wird.

Tab. 3. Verhalten der Phenylschwingungen und PC-Schwingungen bei den verschiedenen Strukturmöglichkeiten des Triphenylphosphins

Phenyl	D _{3h} □	D _{3h} ⊥	D ₃	C _{3v} □	C _{3v} ⊥	C ₃
a ₁	a ₁ ' + e' p, ia dp, a	a ₁ ' + e' p, ia dp, a	a ₁ + e p, ia p, a	a ₁ + e p, a p, a	a ₁ + e p, a p, a	a + e p, a p, a
a ₂	a ₁ '' + e'' v, ia dp, ia	a ₁ '' + e'' v, ia dp, ia		a ₂ + e v, ia p, a	a ₂ + e v, ia p, a	
b ₁	a ₂ '' + e'' v, a dp, ia	a ₂ ' + e' v, ia dp, a	a ₂ + e v, a p, a	a ₁ + e p, a p, a		
b ₂	a ₂ ' + e' v, ia dp, a	a ₂ '' + e'' v, a dp, ia		a ₂ + e v, ia p, a	a ₁ + e p, a p, a	
v _{as} PC ₃ δ _{as} PC ₃	e' dp, a		e p, a	e p, a		e p, a
v _g PC ₃ δ _g PC ₃	a ₁ p, ia		a ₁ p, ia	a ₁ p, a		

Weil es notwendig ist, diese Möglichkeiten für alle Schwingungen im Vergleich zu den Auswahlregeln aller denkbaren Strukturen zu prüfen, ist in Tab. 3 (unter Beschränkung auf 3-zählig-symmetrische Strukturen) dargestellt, wie die Schwingungen des Phenylrestes durch das Zusammenfügen dreier derartiger Gruppen vermehrt, aber durch Auswahlregeln u. U. eingeschränkt werden.

Der Vergleich der Tabelle mit dem Spektrum lehrt zunächst für die besonders charakteristischen γ CH-Schwingungen, daß von diesen möglicherweise nur drei und diese einfach beobachtet werden, und das könnten (auch nach den Frequenzwerten) die b₁-Schwingungen des Phenyls in einer D_{3h}-Struktur sein. Inaktive γ CH lägen in den Zwischenräumen. Weil aber entsprechende Raman-Frequenzen nicht in diesen, sondern (unter Fehlen einer Linie $\Delta\tilde{\nu} = 746/\text{cm}$) etwa gleich den Absorptionsmaxima auftrieten, läge die Struktur D_{3h}⊥ vor. Freilich darf man das Fehlen einzelner Infrarotbanden, wegen der Möglichkeit zufälliger Entartung und zufälliger Intensitätsschwäche nicht so streng werten. Rechnet man nur mit der Abwesenheit der Verdopplungen in Anbetracht des Gegenbeispiels Diphenylphosphin, so kommt die Struktur C_{3v}⊥ in Betracht. Alle anderen Strukturen erfordern vollständige oder teilweise Verdopplung der γ CH-Frequenzen. Aber die Hypothese ist weiter zu prüfen. Das Verhalten der weiteren a₁-Schwingung ω_{14} liefert kein Argument, sie fehlt zwar anscheinend, wurde aber auch in den Vergleichsspektren⁹⁾ nicht gefunden. Eine weitere b₁-Schwingung wäre ω_{28} , sie ist infrarot stark (und einfach) da – im Raman-Spektrum liegt eine Hg-Linie an der betr. Stelle. Im Bereich der δ CH (Rassen a₁ und b₂ bei Phenyl) liegen so viele Absorp-

tionen, daß man die bei C_{3vL} für diese Rasse erforderlichen Verdopplungen als gegeben annehmen kann. Doch könnten auch Oberschwingungen in dieses Gebiet fallen.

Die Entscheidung für eine bestimmte Struktur hängt schließlich davon ab, ob die als symmetrische PC-Valenzschwingung zugeordnete Raman-Linie von 417/cm die gleiche Schwingung ist, die auch die IR-Absorption bei 422 (oder 432)/cm verursacht. Das dürfte der Fall sein. Die IR-Frequenzen wären sonst nur mit ω_{14} erklärbar. Diese ist Rasse a_2 beim Phenyl, deshalb bei D_{3hL} genauso inaktiv wie $\nu_8 PC_3$, so daß also nur bei C_{3vL} das Spektrum zu verstehen ist. Im niederfrequenten Bereich ist die Zahl der Banden geeignet, für a_1 und b_2 erforderliche Verdopplungen anzunehmen. Wenn oben bei den γCH einiges auf D_{3hL} hinweist, kann man dem durch die Annahme Rechnung tragen, daß die Pyramidenform nur eine kleine Störung gegenüber einer ebenen PC_3 -Konfiguration bedeutet.

Die Betrachtung des Spektrums führt auf eine Struktur, die (im Gegensatz zu $D_{3h\Box}$ und $C_{3v\Box}$) sterisch gut möglich ist, und die mit den Ergebnissen von Dipolmessungen^{15, 16)} im Einklang steht.

ZUR STRUKTUR DES DIPHENYLPHOSPHINS

Beim Diphenylphosphin kann man über die Stellung der Phenylringe keine so weitgehende Auskunft erwarten, weil Strukturen niederer Symmetrie keinen so differenzierenden Auswahlregeln unterworfen sind.

Die Annahme einer planaren PC_2H -Anordnung würde die Symmetrie C_{2v} ermöglichen. Die (wahrscheinlicheren) verschiedenen Strukturen niederer Symmetrie sind, wie Tab. 4 zeigt, praktisch nicht unterscheidbar, so daß man die Frage nur so stellen darf, ob C_{2v} -Symmetrie vorliegt oder nicht. Sie ist zu entscheiden gemäß dem Ausbleiben von Verdopplungen bei bestimmten Phenylschwingungen. Für die γCH könnte man diese für a_2 -(Phenyl)-Schwingungen im Gegensatz zu b_1 -Schwingungen (754–775/cm) annehmen, und das würde auf die Struktur C_{2v} führen. Dagegen scheint aber auch Verdoppelung bei δCH -Schwingungen zu bestehen. Das schließt diese Symmetrie wieder aus.

Tab. 4. Verhalten der Phenylschwingungen bei verschiedenen Strukturmöglichkeiten des Diphenylphosphins

Phenyl	$C_{2v\Box}$	C_{2vL}	C_2	$C_{sL}, C_{s\Box}$	
a_1	a_1	p, a	a	a'	p oder dp a
	b_2	dp, a	b	a''	
a_2	a_2	dp, ia	a	a''	
	b_1	dp, a	b	a'	
b_1	a_1 p, a	a_2 dp, ia	a	a''	
	b_2 dp, a	b_1 dp, a	b	a'	
b_2	a_2 dp, ia	a_1 p, a	a	a'	
	b_1 dp, a	b_2 dp, a	b	a''	

Wenn man eine nichtebene, symmetrische Struktur annimmt (die natürlich einer ebenen nahekommen kann), so befindet man sich in Übereinstimmung mit sterischen Gesichtspunkten.

Zum Verständnis des Raman-Spektrums kann man annehmen, daß ziemlich alle Linien zur Beobachtung gekommen sind, die für $C_{2v\Box}$ polarisiert zu erwarten sind. Das sind diejenigen, die beim Phenyl zu a_1 und b_1 gehören.

¹⁵⁾ E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. physik. Chem., Abt. B 19, 401 [1932].

¹⁶⁾ R. J. W. LE FÈVRE, Dipole Moments, Verlag Methuen & Co., London 1953.

Es ergibt sich also ein gewisser Hinweis darauf, daß hier die Phenylringe in einer gemeinsamen Ebene liegen könnten.

CHARAKTERISTISCHE FREQUENZEN

Die Diskussion der Spektren bestätigt die eingangs ausgesprochene Vermutung über die Lage der P—Phenyl-Valenzschwingung. Sie liegt als ν_s PC bei 420/cm, als ν_{as} PC bei \approx 520/cm.

Eine in viel höherem Maße charakteristische Frequenz ist an sich für die PH-Valenzschwingung des Diphenylphosphins zu erwarten. Es ist aber schon darauf hingewiesen worden¹⁷⁾, daß die Umgebung anscheinend einen großen Einfluß auf ihre Lage ausübt. Es wurden bisher PH-Frequenzen in Lagen von 2502/cm (pyrophosphorige Säure¹⁸⁾) bis 2286/cm (Diphosphin¹⁹⁾) gefunden. Durch Diphenylphosphin mit 2276/cm wird dieser Bereich noch geringfügig nach kleineren Wellenzahlen ausgedehnt. Weitere Aussagen scheinen nicht angebracht, da an spektroskopisch untersuchten PH-Verbindungen mit 2-bindigem Phosphor Diphenylphosphin allein neben PH_3 und P_2H_7 steht.

EXPERIMENTELLES

Diphenylphosphin und Triphenylphosphin neben anderen Substanzen verdanken wir Herrn Prof. Dr. ISSLEIB. Raman-Aufnahmen waren möglich durch Anregung mit der Linie Hg c = 5461 Å. Durch kurzwelligere Strahlung entsteht bei diesen Verbindungen Fluoreszenz. Es wurde ein Dreiprismenspektrograph nach FÖRSTERLING von Zeiss Jena verwendet und die früher beschriebene Leuchte²⁰⁾.

Zur Isolierung von Hg c diente das Zeiss'sche Farbglasfilter „B“. Ein wesentlicher Fortschritt in der Ausschaltung der Fluoreszenz ließ sich noch durch gleichzeitige Anwendung gesättigter Natriumnitritlösung in 12 mm Schichtdicke als Filter gegen minimale Anteile restlichen Violettlichts erreichen. Die Aufnahmen erfolgten auf Raman-Platten panchromatisch der Agfa Wolfen.

Triphenylphosphin, Schmp. 79°, wurde in einem mit Heizdrahtwicklung versehenen Streurohr zusammengeschmolzen und belichtet. Bei der erhöhten Temperatur leidet die Klarheit der Schmelze, es war nicht möglich, Aufnahmen ohne störenden Untergrund zu erhalten.

Vom *Diphenylphosphin*, das von K. ISSLEIB und A. TZSCHACH aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PK} \cdot 2 \text{Dioxan} + \text{H}_2\text{O}$ bereitet worden war²¹⁾, wurden uns 4 ccm zur Verfügung gestellt. Bei genauer Untersuchung bemerkten wir eine gewisse Trübung, die sich aber durch Erwärmen beseitigen ließ. Unter Verwendung eines Streurohres mit Warmwassermantel erhielten wir sehr befriedigende Raman-Spektren. Die Substanz dürfte minimale Mengen Diphenylphosphinigsäure enthalten haben, die sich beim Erwärmen gelöst haben mußte. Wir sind überzeugt, daß davon bei den Aufnahmen bei weitem noch nichts erscheinen konnte.

Da Spektren mittels einer anderen Hg-Linie als Hg c nicht zu erzielen waren, entziehen sich Koinzidenzen von Raman-Frequenzen mit den im gelben Bereich zahlreicheren Quecksilberlinien der Beurteilung, und es ist nötig, in der Tab. 2 alle beobachteten Schwärzungen anzuführen. Die Vermessung geschah mit dem großen Abbé-Komparator, Hg 6123 Å wurde als Bezugslinie gewählt.

Diphenylphosphin wurde infrarotspektroskopisch untersucht, besonders weil eine der Hg-Linien im Gelben die Beobachtung der PH-Frequenz störte. Die Registrierung erfolgte an

17) L. J. BELLAMY, übers. v. W. Brügel, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 242, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

18) M. BAUDLER, Z. Naturforsch. 12b, 347 [1957].

19) M. BAUDLER und L. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 289, 219 [1957]; Naturwissenschaften 44, 488 [1957].

20) A. SIMON, H. KRIEGSMANN und E. STEGER, Z. physik. Chem. 205, 190 [1956].

21) Chem. Ber. 92, 1118 [1959].

der unverdünnten Probe bei 0.03 mm Schichtdicke mittels des Infrarotspektralphotometers UR 10. Die Küvette wurde im Stickstoffkasten gefüllt.

Herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. ISSLEIB, der uns die Substanzen zur Verfügung stellte, sowie Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. HEIN, Jena, und Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. SIMON, Dresden, für Anregung und Förderung dieser Untersuchung.

EBERHARD STEGER UND KLAUS STOPPERKA

Die Raman-Spektren von Tetraäthyldiphosphin und Tetrabutylidiphosphin

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Die Raman-Spektren von Tetraäthyl- und Tetrabutylidiphosphin können durch Anregung mit Hg 5461 Å gewonnen und weitgehend zugeordnet werden. ν PP liegt bei 420/cm, ν PC bei 640/cm.

Als Substanzen mit einer P—P-Bindung sind in Bezug auf das Schwingungsspektrum untersucht: Unterphosphorsäure und ihre Ester^{1, 2}), Diphosphit³), Diphosphin und seine Deuteriumverbindung⁴) und von seinen Abkömmlingen das Tetraphenyl-, Tetraphenyldioxo- und Tetraphenyldithio-⁵) sowie das Tetramethyldithioderivat⁶). Es fehlten noch Kenntnisse über die einfacheren Alkyldiphosphine, die allerdings erst kürzlich bekannt geworden sind⁷).

Bei diesen Verbindungen interessierte besonders der Vergleich der PP-Valenzschwingungen. BAUDLER stellte die Frequenz des Diphosphins von 437/cm der des Subphosphations von 278/cm gegenüber und führte aus, daß für den Unterschied sowohl veränderte Massenverhältnisse wie auch unterschiedliche Bindungskräfte verantwortlich sein können¹).

Durch die Untersuchung von Alkyldiphosphinen, bei denen die schwingenden Massen wohl ähnlich wie bei den Säuren sind, sollte sich zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden lassen. Folgende Tabelle zeigt die von uns erhaltenen Raman-Spektren.

1) M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 115 [1955].

2) M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 171 [1956].

3) M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 325 [1957].

4) M. BAUDLER und L. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 219 [1957].

5) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2871 [1958]; DMS-Karten Nr. 3665, 3660, 3667.

6) J. GOUBEAU, H. REINHARDT und D. BIANCHI, Z. physik. Chem. N. F. **12**, 387 [1957].

7) K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2681 [1959].