

Winfried Wiegräbe\*), Hans Bock und Wolfgang Lüttke

Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung, V<sup>1)</sup>

## IR-Spektren <sup>15</sup>N-substituierter Phosphinimine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 26. Mai 1966)

Die IR-Spektren der Phosphinimine  $(C_6H_5)_3P=N-C_6H_5$  (1),  $(C_6H_5)_3P=N-SO_2-C_6H_4-CH_3$  (*p*) (2) und  $Cl_3P=N-SO_2-C_6H_4-CH_3$  (*p*) (3) werden im Bereich von 5000 bis 400/cm aufgenommen und mit Hilfe der Isotopen-Effekte <sup>15</sup>N-substituierter Phosphinimine zugeordnet. Die P=N-Valenzschwingungsfrequenz findet sich bei 1344 (1), 1147 (2) und 1199/cm (3) mit Isotopenverschiebungen von 15 bis 23/cm.

Die Reaktivität der P=N-Doppelbindung wird vor allem von den Substituenten am Stickstoff entscheidend beeinflusst<sup>2)</sup>. Als empfindliches Kriterium für die substituentenabhängige Veränderung ihres Bindungszustandes bot sich bei unseren Untersuchungen die Änderung der P=N-Valenzfrequenz an, die zu einer intensiven Absorption im Infrarot Anlaß gibt. Hierzu war die genaue Lage der entsprechenden Bande festzulegen und zu klären, wieweit diese Absorption als charakteristisch für die P=N-Bindung gelten kann.

Über die Lage der P=N-Valenzschwingungsfrequenz finden sich in der Literatur verschiedene und teilweise widersprüchliche Angaben. Zusammenfassungen geben Gribova und Ban-yuan<sup>3)</sup> sowie Popov, Kabachnik und Mayants<sup>4)</sup>. Danach soll die P=N-Valenzschwingungsfrequenz bei monomeren Phosphiniminen  $(RO)_3P=N-R$  mit  $R=CH_3$ , Aryl,  $COCH_3$  oder  $SO_2CH_3$  zwischen 1320 und 1385/cm liegen. In *N*-Sulfonyl-phosphiniminen des Typs  $Ar_3P=N-SO_2-N=PAR_3$  oder  $Ar_3P=N-SO_2-NR_2$  beobachteten Moeller und Vandi<sup>5)</sup> Banden bei 1255–1300/cm, die sie einer kombinierten  $SO_2$ - und P=N-Schwingung zuschrieben. Schließlich untersuchten Horner und Oediger<sup>6)</sup> eine größere Zahl von *N*-Aryl-phosphiniminen  $(C_6H_5)_3P=N-Ar$  und ordneten eine Bande um 1170/cm der P=N-Valenzschwingung zu.

\*) Jetzige Anschrift: Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rh., Hauptlaboratorium.

1) IV. Mittelteil: H. Bock und W. Wiegräbe, Chem. Ber. 99, 1068 (1966).

2) Dissertat. W. Wiegräbe, Univ. München 1963.

3) J. A. Gribova und U. Ban-yuan, Russ. chem. Reviews 30, 1 (1961) (engl. Übers.), C. A. 55, 15321 g (1961).

4) E. M. Popov, M. I. Kabachnik und L. S. Mayants, Russ. chem. Reviews 30, 362 (1961), C. A. 55, 26665 f (1961); (engl. Übers.); vgl. auch: M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov und E. N. Tsveitkov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1959, 2135, C. A. 54, 10918 g; A. V. Kirsanov und V. I. Shevchenko, J. Gen. Chem. UdSSR 26, 267 (1956) (engl. Übers.), C. A. 50, 13785 g (1956); V. A. Shokol, G. I. Derkach und A. A. Kisilenko, J. Gen. Chem. UdSSR 33, 2592 (1963) (engl. Übers.), C. A. 60, 2455 g (1964).

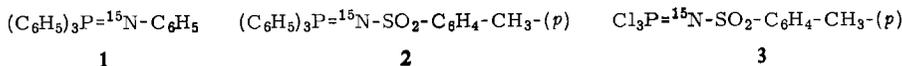
5) T. Moeller und A. Vandi, J. org. Chemistry 27, 3511 (1962).

6) L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959).

Angesichts dieser widersprüchlichen, auch mit unserem Material<sup>7)</sup> nicht in Einklang zu bringenden Aussagen schien eine Klärung nötig. Wir wählten als Methode zur eindeutigen Zuordnung der P=N-Valenzschwingungsfrequenz einiger charakteristischer Phosphinimine die <sup>15</sup>N-Substitution, die bereits mehrfach zur infrarotspektroskopischen Lokalisierung von charakteristischen Gruppenfrequenzen herangezogen worden war<sup>8, 9)</sup>.

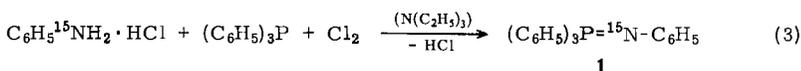
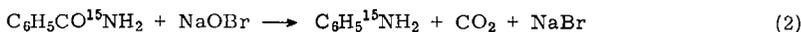
### A. Darstellung <sup>15</sup>N-substituierter Phosphinimine

Folgende Phosphinimine mit <sup>15</sup>N-Isotop in der P=N-Bindung wurden dargestellt:

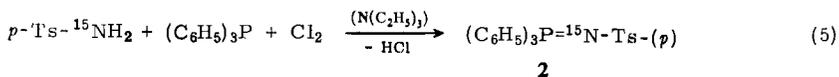
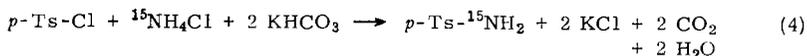


Wegen des hohen Preises von <sup>15</sup>N-Ausgangsverbindungen mußten zunächst Mikromethoden entwickelt werden, um von <sup>15</sup>NH<sub>4</sub>Cl ausgehend die reinen Phosphinimine in hohen Ausbeuten und in guter Reinheit zu erhalten. Nach systematischen Versuchen mit unmarkiertem Material wählten wir folgende Synthesewege:

*N*-Phenyl-triphenylphosphinimin (**1**) erhält man in Anlehnung an eine von Horner<sup>6)</sup> gefundene Reaktion durch Umsetzung von Triphenylphosphordichlorid mit <sup>15</sup>N-Anilinhydrochlorid, welches durch Reaktion von <sup>15</sup>N-Ammoniumchlorid und Benzoylchlorid und anschließenden Hofmann-Abbau des entstandenen <sup>15</sup>N-Benzamids gewonnen wird<sup>10)</sup> (Gl. 1–3).



Das *N-p*-Tosyl-triphenylphosphinimin entsteht nach Gleichung (5) aus in situ erzeugtem Triphenylphosphordichlorid und *p*-Tosylamid, welches aus *p*-Toluolsulfochlorid und <sup>15</sup>N-Ammoniumchlorid zugänglich ist<sup>11)</sup>.



<sup>7)</sup> W. Wiegräbe und H. Bock, in Vorbereitung.

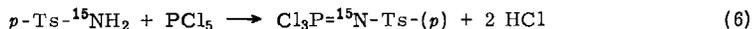
<sup>8)</sup> R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckherlin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 650 (1960).

<sup>9)</sup> S. Weckherlin und W. Lüttke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1228 (1960).

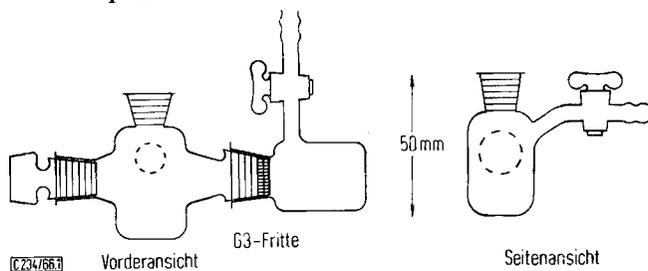
<sup>10)</sup> S. Weckherlin, Diplomarb., Univ. Freiburg 1959; vgl. auch A. Murray und L. Williams, Organic Syntheses with Isotopes, II, S. 1726, Interscience Publishers Inc., New York 1958.

<sup>11)</sup> P. Rademacher, W. Wiegräbe und W. Lüttke, in Vorbereitung.

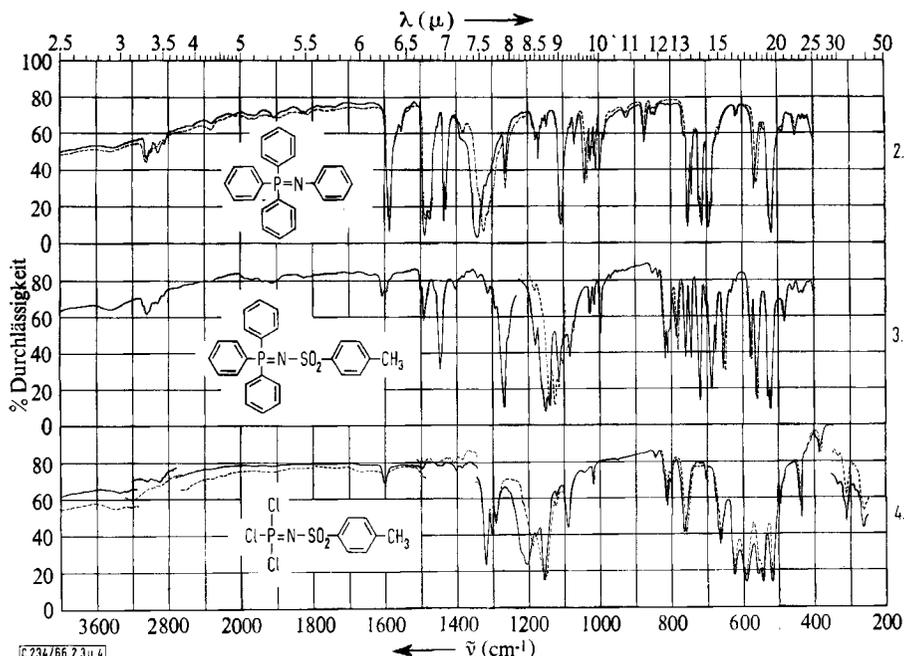
Das *N-p*-Tosyl-trichlorphosphinimin (3) entsteht in schönen Nadeln nach einer *Kirsanov*-Reaktion<sup>12)</sup> gemäß Gleichung (6).



Für diese Synthese hat sich das in Abbild. 1 angegebene Reaktionsgefäß bewährt. Im linken Teil werden unter Stickstoff die Reaktanten geschmolzen, das Produkt in 1 ccm  $\text{CCl}_4$  heiß gelöst und mit Stickstoff durch die Fritte gedrückt. Im rechten Gefäß kristallisiert das Phosphinimin aus.



Abbild. 1. Reaktionsgefäß zur Darstellung von  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N-Ts-}(p)$  (3)



Abbild. 2. IR-Spektrum von *N*-Phenyl-triphenylphosphinimin (—:  $^{14}\text{N}$ , - - - :  $^{15}\text{N}$ ) (KBr)

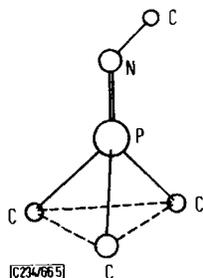
Abbild. 3. IR-Spektrum von *N-p*-Tosyl-triphenylphosphinimin (—:  $^{14}\text{N}$ , - - - :  $^{15}\text{N}$ ) (KBr)

Abbild. 4. IR-Spektrum von *N-p*-Tosyl-trichlorphosphinimin (—:  $^{14}\text{N}$ , - - - :  $^{15}\text{N}$ ) (Nujol/Hostafionöl)

12) A. V. Kirsanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1950, 426, C. A. 45, 1503 a (1951).

## B. Das Schwingungsspektrum von *N*-Phenyl-triphenylphosphinimin

Zur Abschätzung der zu erwartenden Schwingungen wird das komplizierte Gesamt-molekül zweckmäßig formal in einzelne Baugruppen zerlegt, die man in erster Näherung als voneinander unabhängig schwingend betrachtet. So erhält man einen Phenylkern am Stickstoff, drei etwa gleichwertige Phenylkerne am Phosphor und das Gerüst  $\text{Ar}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ar}$  (Abbild. 5).



Abbild. 5  
Das Molekülgerüst  $\text{Ar}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ar}$   
(schematisch)

Die Gruppe  $=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  läßt sich analog dem Triphenylphosphin behandeln, das von *Steger* und *Stopperka*<sup>13)</sup>, *Deakon* und *Jones*<sup>14)</sup> und zuletzt von *Goubeau* und *Wenzel*<sup>15)</sup> untersucht wurde. Die Schwingungen der am Phosphor gebundenen Phenylkerne lassen sich unter Hinzuziehung der grundlegenden Arbeiten von *Whiffen*<sup>16)</sup> sowie *Schmid*, *Brandmüller* und *Nonnenmacher*<sup>17,18)</sup> ohne Schwierigkeiten aussondern. Das Gleiche gilt für den *N*-ständigen Phenylkern. Hier kann man, insbesondere für die substituentenabhängigen Schwingungen, außerdem die Untersuchungen von *Weckherlin* und *Lüttke*<sup>9)</sup> am <sup>15</sup>N-substituierten Anilin und am *trans*-Azobenzol heranziehen.

Das Sechsmassenmodell des Gerüsts  $\text{Ar}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ar}$  (Abbild. 5) gehört der Punktgruppe  $C_s$  an. Zu erwarten sind demnach 12 Normalschwingungen, davon acht in Klasse  $A'$  und vier in  $A''$ . Gemäß Abbild. 6 lassen sie sich angenähert auf folgende ungekoppelte Schwingungsformen verteilen.

$\nu_1$	$\nu \text{ P}=\text{N}$	$A'$
$\nu_2$	$\nu \text{ N}-\text{C}_6\text{H}_5$	$A'$
$\nu_3$	$\delta \text{ P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	$A$
$\nu_4$	$\nu_s \text{ P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$A'$
$\nu_5$	$\delta_s \text{ P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$A'$
$\nu_{6/7}$	$\nu_{as} \text{ P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$A'A''$
$\nu_{8/9}$	$\delta_{as} \text{ P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$A'A''$
$\nu_{10/11}$	$\rho \text{ P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$A'A''$
$\nu_{12}$	$\tau \text{ P}=\text{N}$	$A''$

13) *E. Steger* und *K. Stopperka*, Chem. Ber. **94**, 3023 (1961).

14) *G. B. Deakon* und *R. A. Jones*, Austral. J. Chem. **16**, 499 (1963).

15) *J. Goubeau* und *G. Wenzel*, Z. physik. Chem. (N. F.) **45**, 31 (1965).

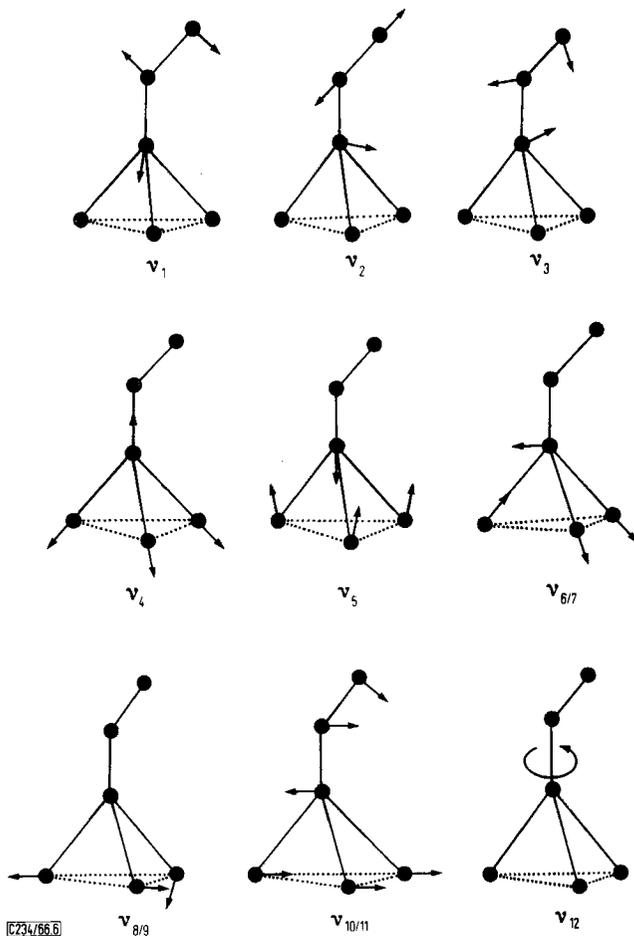
16) *D. H. Whiffen*, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1350.

17) *E. W. Schmid*, *J. Brandmüller* und *G. Nonnenmacher*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 726 (1960).

18) *G. Nonnenmacher*, Dissertat., Univ. Freiburg 1961.

Hierbei bedeuten die Symbole wie üblich:

- $\nu$  = Valenzschwingung  
 $\delta$  = Deformationsschwingung  
 $\rho$  = Pendelschwingung  
 $\tau$  = Torsionsschwingung



Abbild. 6  
 Ungekoppelte Normal-  
 schwingungen des Ge-  
 rüsts  $\text{Ar}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ar}$   
 (schematisch)

Für die einzelnen Frequenzen sind folgende Erwartungsbereiche aus der Literatur zu entnehmen (vgl. Tab. 1):

Die P=N-Valenzschwingung ( $\nu_1$ ) sollte sich, wie bereits erwähnt, zwischen etwa 1170 und 1385/cm finden.  $\nu_2$  kann als eine „N-Phenyl-Valenzschwingung“ angesehen werden. Wie aus den angeführten Arbeiten von Schmid, Brandmüller und Nonnenmacher sowie Whiffen hervorgeht, spaltet sie jedoch infolge Kopplung mit inneren Schwingungen des Benzolkerns in drei Banden auf. Diese liegen im Spektrum des Anilins bei 1274, 812 und 528/cm, in dem des *trans*-Azobenzols<sup>8)</sup>, das der hier be-

trachteten Gruppierung geometrisch besonders nahe kommt, bei 1223, 813 und 521/cm. Über die Lage der  $\delta P=N-Ar$ -Deformationsschwingung (falls sie nicht überhaupt wie die  $\nu_2$ -Schwingung in mehrere Banden aufspaltet) lassen sich aus der Literatur kaum Hinweise gewinnen. Im Difluordiazin  $F-N=N-F$  wird die  $\delta(F-N=N-F)$ -Frequenz bei 592/cm zugeordnet<sup>19)</sup>, im monomeren Nitrosobenzol scheint  $\delta(Ar-N=O)$  bei 475/cm zu liegen<sup>20)</sup>. Demnach sollte man die entsprechende Schwingung, an der hier der schwere Phosphor beteiligt ist, wohl unterhalb 400/cm suchen.

Die Schwingungen der  $P(C_6H_5)_3$ -Gruppe ( $\nu_4$  bis  $\nu_9$ ) sind aus den angeführten Arbeiten von Steger und Stopperka<sup>13)</sup>, Deakon und Jones<sup>14)</sup> und Goubeau und Wenzel<sup>15)</sup> bekannt.

So liegen beim Triphenylphosphin  $\nu_s P(C_6H_5)_3$  ( $\nu_4$ ) bei 422/cm,  $\delta_s P(C_6H_5)_3$  ( $\nu_5$ ) bei 254/cm,  $\nu_{as} P(C_6H_5)_3$  ( $\nu_{6/7}$ ) als aufgespaltene Bande bei 514/499/493/cm, schließlich  $\delta_{as} P(C_6H_5)_3$  ( $\nu_{8/9}$ ) bei 201/cm.

Für die Rocking-Schwingungen ( $\nu_{10/11}$ ) bieten sich zum Vergleich die entsprechenden Frequenzen von  $POCl_3$ ,  $POBr_3$  und  $PSCl_3$ <sup>21,22)</sup> an, deren Schwingungen, soweit sie die  $PX_3$ -Pyramide betreffen, mit denen des Triphenylphosphins gut übereinstimmen. Sie finden sich bei 337, 267 und 382/cm. Man wird daher auch die  $N=P(C_6H_5)_3$ -Pendelschwingung unterhalb 400/cm suchen müssen. Für die Torsionsschwingung ( $\nu_{12}$ ) läßt sich aus der Literatur kein Vergleich ziehen, doch ist eine solche Bewegung schwerer Molekülteile sicherlich bei sehr niederen Frequenzen zu erwarten.

Von den vorstehend aufgeführten Schwingungen sind somit  $\nu_3$  sowie  $\nu_8-\nu_{12}$  im untersuchten Gebiet nicht zu beobachten. Ein Isotopieeffekt ist bei den Valenzschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_2$ , bei der Deformationsschwingung  $\nu_3$  sowie in geringerem Maße bei den substituentenempfindlichen Schwingungen des *N*-ständigen Phenylkerns zu erwarten.

Tab. 1. Erwartete und gefundene  $Ar_3P=NAr$ -Schwingungen ( $cm^{-1}$ ) von *N*-Phenyl-triphenylphosphinimin (in KBr)

	Schwingungsbezeichnung	erwartet	gefunden	$-\Delta\nu_i$ ( $cm^{-1}$ )
$\nu_1$	P=N-Valenzschwingung	1170–1385	1344 sst	20
$\nu_2$	„N-Phenyl“-Schwingung	1) 1250	1039 m	6
		2) 820	761 Sch	3
		3) 520	564 m	5
$\nu_3$	Ar–N=P-Deformation	<400	n. b.	
$\nu_4$	sym. $P(C_6H_5)_3$ -Valenzschw.	420	n. b.	
$\nu_5$	sym. $P(C_6H_5)_3$ -Deformat.	250	n. b.	
$\nu_{6/7}$	as. $P(C_6H_5)_3$ -Valenzschw.	500	519 sst	1
$\nu_{8/9}$	as. $P(C_6H_5)_3$ -Deformat.	200	n. b.	
$\nu_{10/11}$	$P(C_6H_5)_3$ -Pendelschwing.	200–300	n. b.	
$\nu_{12}$	P=N-Torsionsschwingung	400	n. b.	

n. b. = nicht beobachtet.

Die aufgrund von Lage, Intensität und vor allem <sup>15</sup>N-Isotopenverschiebung zugeordneten Gerüstschwingungsfrequenzen sind in Tabelle 1 den Erwartungswerten gegenübergestellt. Dabei ergibt sich, daß in den von Horner und Oediger<sup>6)</sup> angeführten

<sup>19)</sup> M. Davies, *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, S. 328, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1963.

<sup>20)</sup> W. Lüttke, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61**, 302 (1957).

<sup>21)</sup> A. Simon und G. Schulze, *Naturwissenschaften* **41**, 669 (1937).

<sup>22)</sup> H. Gerding und M. Vandriël, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **61**, 419 (1942).

Beispielen die einer C—N-Schwingung zugeschriebene Bande zwischen 1330 und 1370/cm richtiger der P=N-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Lage der ersten „N—Phenyl“-Schwingung ist nicht ganz sicher zuzuordnen. Die zum Vergleich angeführten Frequenzwerte würden die Bande bei 1264/cm als die gesuchte erscheinen lassen, doch spricht der starke Isotopieeffekt bei 1039/cm eher für eine derartige Schwingung, an welcher der Stickstoff unmittelbar beteiligt ist. Die recht feste Bindung an das schwere Phosphoratom läßt die Verschiebung dieser Valenzschwingung nach niederen Frequenzen (gegenüber Azobenzol und Anilin) durchaus plausibel erscheinen.

Für die P—Phenyl-Schwingung gilt grundsätzlich dasselbe wie für die N—Phenyl-Schwingung, so daß man hier drei, evtl. in symmetrische und antisymmetrische aufgespaltene Banden erwartet. Nach den Befunden bei Chlor- und Brombenzol sowie Thiophenol<sup>18)</sup> liegen sie um 1100, 700 und 400/cm. Wir folgen bei unserer Zuordnung Deakon und Jones<sup>14,23)</sup> sowie Goubeau und Wenzel<sup>15)</sup>, denen zufolge die starken Banden bei 1106 und 714/cm diesen substituentenempfindlichen Ringschwingungen zugehören. Die dritte Frequenz stellt dann die „eigentliche“, oben angeführte P-Phenyl-Valenzschwingung dar. Sie spaltet, wie für eine C<sub>3v</sub>-Pyramide zu erwarten, in eine symmetrische und eine antisymmetrische Bewegung auf. Nur die letztere konnten wir beobachten. Eine vollständige Zuordnung des Spektrums von *N*-Phenyl-triphenylphosphinimin findet sich in Tabelle 4.

### C. Das Schwingungsspektrum von *N-p*-Tosyl-triphenylphosphinimin

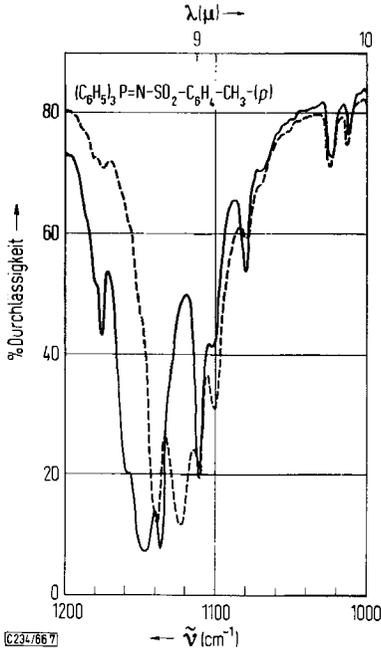
Eine zuverlässige Deutung des IR-Spektrums eines so komplizierten Moleküls erschiene sehr wenig aussichtsreich, gäben nicht auch hier markante <sup>15</sup>N-Isotopenverschiebungen die nötigen Hinweise. Grundsätzlich bewährt sich das vorstehende Verfahren der formalen Aufteilung in Phenylkerne und Gerüst. Das Gerüst kann weiterhin in die Gruppen N=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und P=N—SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> unterteilt werden, wenn man dem schweren Phosphoratom die Rolle einer „schwingungsmechanischen Barriere“ zubilligt. So können wir einerseits die für *p*-Toluolsulfonamid<sup>11)</sup>, andererseits die für das Teilstück N=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> abgeleiteten Grundschwingungen heranziehen.

Auf diese Weise werden 20 der insgesamt zu erwartenden (27—6) = 21 Normal-schwingungen (vgl. Tab. 2) erhalten. Die Erwartungsbereiche der einzelnen Schwingungsfrequenzen (Tab. 2) wird man wegen des veränderten Bindungszustandes von Stickstoff in Tosylamid wie auch in *N*-Phenyl-triphenylphosphinimin nur innerhalb gewisser Grenzen übernehmen können.

ν P=N- (1147/cm) und symmetrische SO<sub>2</sub>-Valenzschwingung (1136/cm) liegen in *N-p*-Tosylphosphinimin nahe beieinander; eine sichere Zuordnung fällt zunächst schwer (Abbild. 7). Zu entscheiden ist zwischen zwei Möglichkeiten: Entweder zeigen SO<sub>2</sub>- und P=N-Bande beide etwa gleich große Isotopenverschiebungen (um 8 bzw. 12/cm), oder aber es wird die P=N-Bande um 23/cm verschoben, während die SO<sub>2</sub>-Frequenz um 3/cm nach kürzeren Wellen rückt. Bei den untersuchten Phosphiniminen **1** und **3** verschiebt sich die P=N-Absorption um 20 bzw. 16/cm, während die SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsbanden im <sup>15</sup>*N-p*-Tosyl-trichlorphosphinimin wie im *p*-Tosylamid<sup>11)</sup> nahezu konstant bleiben. Dieses Ergebnis ist nach der Molekülgeometrie zu erwarten. Die Formen der ursprünglichen und der verschobenen

<sup>23)</sup> G. B. Deakon und R. A. Jones, Austral. J. Chem. **16**, 360 (1963).

Banden sprechen ebenfalls dafür, daß nur die höherfrequente, dann der P=N-Schwingung zuzuordnende Bande nach längeren Wellen abwandert; die geringe Verschiebung der SO<sub>2</sub>-Absorption nach höheren Wellen läßt sich zwanglos auf Resonanzabstoßung der unmittelbar benachbarten Schwingungen zurückführen.



Abbild. 7  
Isotopenverschiebung im  
Bereich der P=N-Valenz-  
schwingung von  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=N-Ts-(p)  
(— : <sup>14</sup>N,  
--- : <sup>15</sup>N) (KBr)

Tab. 2. Erwartete und gefundene Ar-SO<sub>2</sub>-N=PAR<sub>3</sub>-Schwingungen (cm<sup>-1</sup>) von *N-p*-Tosyl-triphenylphosphinimin (in KBr)

	Schwingungsbezeichnung	erwartet	gefunden	-Δν <sub>i</sub> (cm <sup>-1</sup> )
ν <sub>1</sub>	P=N-Valenzschwingung	1170—1385	1147 sst	23
ν <sub>2</sub>	S=N-Valenzschwingung	840	784 m	4
ν <sub>3</sub>	P=N-S-Deformation	530	578 m	4
ν <sub>4</sub>	sym. P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -Valenzschw.	420	n. b.	
ν <sub>5</sub>	sym. P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -Deformat.	250	n. b.	
ν <sub>6/7</sub>	as. P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -Valenzschw.	500	521 sst	—
ν <sub>8/9</sub>	as. P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -Deformat.	200	n. b.	
ν <sub>10/11</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -Pendelschw.	200—300	n. b.	
ν <sub>12</sub>	P=N-Torsion	400	n. b.	
ν <sub>13</sub>	sym. SO <sub>2</sub> -Valenzschw.	1140—1180	1136 sst	2
ν <sub>14</sub>	„S-Phenyl-Schwingung“	680	652 m	2
ν <sub>15</sub>	≡ ν <sub>3</sub>			
ν <sub>16</sub>	sym. SO <sub>2</sub> -Deformation	520—590	559 st	2
ν <sub>17</sub>	C-S-N-Deformation	400	n. b.	
ν <sub>18</sub>	S(C,N)-Pendelschw.	400	n. b.	
ν <sub>19</sub>	as. SO <sub>2</sub> -Valenzschw.	1300—1350	1262 st	—
ν <sub>20</sub>	SO <sub>2</sub> -Pendelschwingung	400—580	528 a	1
ν <sub>21</sub>	SO <sub>2</sub> (C,N)-Torsion	400	n. b.	

n. b. = nicht beobachtet.

Bemerkenswert ist die ungewöhnlich langwellige Lage der antisymmetrischen  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingung bei  $1262/\text{cm}$ . Daß es sich tatsächlich um eine reine  $\text{SO}_2$ -Frequenz und nicht, wie *Moeller* und *Vandi*<sup>5)</sup> vermuten, um eine Kombination aus P=N- und  $\text{SO}_2$ -Schwingung handelt oder gar um die P=N-Schwingung selbst, zeigt das Fehlen jeder Isotopenverschiebung\*).

Die geschilderten Zuordnungsschwierigkeiten machen es verständlich, daß die  $\nu\text{P}=\text{N}$ -Schwingung für *N*-Sulfonyl-phosphinimine bisher in durchaus anderen Gegenden des Spektrums vermutet wurde.

#### D. Das Schwingungsspektrum des *N-p*-Tosyl-trichlorphosphinims

Die Interpretation dieses Spektrums bietet gegenüber den vorhergehenden keine Besonderheiten. Die Normalschwingungen der  $\text{PCl}_3$ -Gruppe lassen sich aus den zahlreichen Untersuchungen an Phosphor-Halogenverbindungen abschätzen. *Daasch* und *Smith*<sup>24)</sup> geben für charakteristische  $\text{PCl}$ -Gruppenfrequenzen einen Bereich von  $476$  bis  $540/\text{cm}$  an, *Thomas* und *Chittenden*<sup>25)</sup> einen etwas weiteren zwischen  $435$  und  $578/\text{cm}$ , *Kuchen*, *Ecke* und *Beckers*<sup>26)</sup> für Phosphoroxy- und -thiotrichloride  $518$  bis  $580/\text{cm}$ , übereinstimmend mit Zuordnungen durch *Gerding* und *Vandriel*<sup>22)</sup> sowie *Simon* und *Schulze*<sup>21)</sup>. Symmetrische und antisymmetrische  $\text{PCl}_2$ -Streckschwingungen finden sich nach *Daasch*<sup>27)</sup> in Phosphornitridchloriden, die ähnliche

Tab. 3. Erwartete und gefundene  $\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ -Schwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von *N-p*-Tosyl-trichlorphosphinimin (in Nujol/Hostaflonöl)

	Schwingungsbezeichnung	erwartet	gefunden	$-\Delta\nu_i$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_1$	P=N-Valenzschwingung	1170–1385	1199 st	16
$\nu_2$	S–N-Valenzschwingung	840	763 m	7
$\nu_3$	P=N–S-Deformation	530	549 st	3
$\nu_4$	sym. $\text{PCl}_3$ -Valenzschw.	430–790	592 st	—
$\nu_5$	sym. $\text{PCl}_3$ -Deformation	250	n. b.	
$\nu_{6/7}$	as. $\text{PCl}_3$ -Valenzschw.	530–615	625 m	--
$\nu_{8/9}$	as. $\text{PCl}_3$ -Deformation	180	n. b.	
$\nu_{10/11}$	$\text{PCl}_3$ -Pendelschwingung	300–400	?	
$\nu_{12}$	P=N-Torsion	400	n. b.	
$\nu_{13}$	sym. $\text{SO}_2$ -Valenzschw.	1140–1180	1155 sst	3
$\nu_{14}$	„S–Phenyl-Schwingung“	680	665 m	2
$\nu_{15}$	$\equiv \nu_3$			
$\nu_{16}$	sym. $\text{SO}_2$ -Deformation	520–590	561 m	2
$\nu_{17}$	C–S–N-Deformation	400	n. b.	
$\nu_{18}$	S(C,N)-Pendelschwing.	400	n. b.	
$\nu_{19}$	as. $\text{SO}_2$ -Valenzschw.	1300–1350	1316 st	—
$\nu_{20}$	$\text{SO}_2$ -Pendelschwingung	400–580	523 st	3
$\nu_{21}$	$\text{SO}_2(\text{C,N})$ -Torsion	400	n. b.	

n. b. = nicht beobachtet.

\*) Insofern müssen wir auch unsere frühere Ansicht (*H. Bock* und *W. Wiegäbe*, *Angew. Chem.* **75**, 789 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 484 (1963)), die sich auf *Moeller* und *Vandi* stützte, korrigieren. Die dort gezogenen Schlußfolgerungen werden hiervon jedoch nicht berührt.

24) *L. W. Daasch* und *D. C. Smith*, *Analytic. Chem.* **23**, 853 (1951).

25) *L. C. Thomas* und *R. A. Chittenden*, *Chem. and Ind.* **1961**, 1913.

26) *W. Kuchen*, *H. Ecke* und *H. G. Beckers*, *Z. anorg. allg. Chem.* **313**, 138 (1961).

27) *L. W. Daasch*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3403 (1954).

Bindungsverhältnisse aufweisen, bei 672 und 575/cm (trimer) bzw. 790 und 615/cm (tetramer). Aufgrund dieser Angaben haben wir die zwei starken Banden bei 625 und 592/cm, die als einzige im Bereich zwischen 500 und 700/cm ohne Isotopenverschiebungen sind, den  $\text{PCl}_3$ -Valenzschwingungen zugeordnet. Für die übrigen Normalschwingungen der  $\text{PCl}_3$ -Gruppe lassen sich aus Analogieschlüssen allein keine sicheren Zuordnungen geben. Die vorgeschlagenen Zuordnungen sind in Tabelle 3, die beobachteten Frequenzen des Gesamtmoleküls in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Beobachtete Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) des Gesamtmoleküls  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{X}$

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{Ts}(p)$	$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ts}(p)$	Zuordnung
3061 s	3049 ss	3058 ss	$\omega', \omega''_{1-3} = \nu_{\text{CH}}$
3044 s	3025 ss	3030 ss	
3015 ss			
2998 ss			
2978 ss		2959 ss	
2950 ss			
2917 s	2924 s	2915 s	
2845 ss	2865 Sch	2865 ss	
2310 ss			
1585 st	1586 s	1595 s	$\omega', \omega''_4 = \omega_{\text{A}_1}$
	1583 s		
1556 s	1564 ss		$\omega', \omega''_{18} = \omega_{\text{B}_1}$
1488 (-3) st	1489 s	1495 s	$\omega', \omega''_5 = \omega_{\text{A}_1}$
1476 m	1480 m		
1436 m	1438 m		$\omega'_{19} = \omega_{\text{B}_2}$
1432 m	1432 m		
	1390 ss	1403 s	$\omega''_{19} = \omega_{\text{B}_2}$
1386 s		1385 s	
1381 Sch			
1344 (-20) sst	1147 (-23) sst	1199 (-16) st	$\nu_1 = \nu_{\text{P}=\text{N}}$
1315 Sch			$\omega'_{17} = \omega_{\text{B}_1}$
1304 Sch	1306 s	1302	$\omega''_{20} = \delta_{\text{CH}}\text{B}_1$
1264 (-1) m	1282 Sch	1288 m	$\omega''_6 = \omega_{\text{X}}\text{A}_1$
	1262 st	1316 st	$\nu_{19} = \nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1182 Sch			
1175 s	1174 m	1179 m	$\omega', \omega''_7 = \delta_{\text{CH}}\text{A}_1$
1168 m			$\omega'_{21} = \delta_{\text{CH}}\text{B}_2$
1162 s			
1153 s			
1145 s			
	1136 (+2) sst	1155 (-3) sst	$\nu_{13} = \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
1106 st	1110 st		$\omega'_6 = \omega_{\text{X}}\text{A}_1$
			[,P-Phenyl (1) <sup>cc</sup> ]
	1103 (-2) m	1089 m	$\omega''_3 = \omega_{\text{X}}\text{A}_1$
1082 Sch			
1069 s	1079 m		$\omega'_{22} = \delta_{\text{CH}}\text{B}_2$
1039 (-6) m			$\nu_{2(1)} \omega''_8$
			[,N-Phenyl (1) <sup>cc</sup> ]

Tab. 4 (Fortsetzung)

$(C_6H_5)_3P=N-C_6H_5$	$(C_6H_5)_3P=N-Ts-(p)$	$Cl_3P=N-Ts-(p)$	Zuordnung
1025 (-1) m	1022 s		$\omega'_8 = \delta_{CHA_1}$
	1011 s	1018 s	$\omega''_8 = \delta_{CHA_1}$
1012 (-4) m			} $\omega', \omega''_9 = \omega A_1$
996 m	996 m		
988 (-2) s			} $\omega', \omega''_{25} = \gamma_{CHB_2}$
922 ss		954 s	
875 m			$\omega''_{26} = \gamma_{CHB_2}$
854 s			
845 s	842 ss	847 ss	
	834 ss		
	817 (-1) m		
	811 m	812 m	$\omega''_{26} = \gamma_{CH}$
	805 (-2) m	800 s	$\omega''_9 = \omega_x A_1$
	784 (-4) m	763 (-7) m	$\nu_2 = \nu_{S-N}$
761 (-3) Sch			$\nu_{2(2)} \equiv \omega''_{10} = \omega_x A_1$
			[,,N-Phenyl (2)“]
752 st	760 m		$\omega'_{27} = \gamma_{CHB_1}$
	747 m		
741 (-1) m			$\omega''_{27} = \gamma_{CHB_1}$
719 Sch	723 sst		$\omega'_{10} = \omega_x A_1$
714 st			[,,P-Phenyl (2)“]
	704 s	704 s	
693 st	691 st		} $\omega'_{28} = \Gamma B_1$
687 Sch	689 Sch		
666 s	679 m		
	652 (-2) st	665 (-2) st	$\nu_{14}$ [,,S-Phenyl“]
	632 ss		
		625 st	} $\nu_{4,6/7} = \nu_{PCl}$
		592 st	
617			} $\omega', \omega''_{23} = \omega B_1$
613			
564 (-5) m			$\nu_{2(3)} = \omega''_{11} =$ [,,N-Phenyl (3)“]
	578 (-4) m	549 (-3) st	$\nu_3 = \delta_{S-N=P}$
	559 (-2) st	561 (-2) m	$\nu_{16} = \delta(SO_2)$
540 Sch			$\nu_{20} = \rho(SO_2)$
	528 (-1) st	523 (-3) st	$\nu_{6/7} = \nu_{as}(C_6H_5)_3$
519 (-1) sst	521 sst		
491 (-6) s	485 (-1) m	495 s	
452 (-1)			$\omega''_{29} = \Gamma B_2$
436 ss		437 m	$\omega'_{29} = \Gamma B_2$
425 ss			
418 ss			$\omega'_{11} = \omega_x A_1$

$\nu$  = Schwingungen des Gerüsts,  $\omega'$  = Schwingungen der P-seitigen Phenylkerne,  $\omega''$  = Schwingungen des N-seitigen Phenylkerns (Numerierung nach *Nonnenmacher*<sup>17)</sup> für Benzol-Monoderivate).

Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter. In Klammern: Isotopieverschiebungen.

## E. Die Festlegung der P=N-Valenzschwingungsfrequenzen

Als Ergebnis der Untersuchungen läßt sich festhalten: Aufgrund der  $^{15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen sind drei Banden bei 1350–1200, um 770 und 560/cm ausgezeichnet, die man den Schwingungen der P=N- und der N–X-Bindung (X = S) sowie der Deformationsbewegung der P=N–X-Gruppe zuschreiben kann. Die übrigen Teile des Moleküls bleiben, wenigstens im Frequenzbereich oberhalb 600/cm, von diesen Schwingungen weitgehend unberührt.

Die Lage der P=N-Valenzfrequenz ist von den Substituenten am Phosphor und insbesondere am Stickstoff abhängig. Ihre Verschiebung kann eine Veränderung der Bindungsfestigkeiten zur Ursache haben, aber z. T. auch durch Kopplung mit der gleichrassigen N–X-Valenzschwingung hervorgerufen sein. Bindungsveränderungen lassen sich daher nur an Reihen von Phosphiniminen mit gleichartigen Stickstoffsubstituenten diskutieren.

Die Verschiebung der P=N-Bande von 1147/cm im *N-p*-Tosyl-triphenylphosphinimin nach 1199/cm bei *p*-Ts–N=PCl<sub>3</sub> dürfte sehr wahrscheinlich die Folge einer Verstärkung der P=N-Doppelbindung sein; dieser Effekt stark elektronegativer Liganden läßt sich durch die Annahme erklären, daß leere d-Orbitale durch eine positive Partialladung am Phosphor kontrahiert werden sollten und damit über eine verstärkte Überlappung die Bindungsordnung erhöht wird<sup>28–30</sup>.

Die eindeutige Festlegung der P=N-Valenzfrequenz erbrachte zugleich einen Eichwert, mit dessen Hilfe es möglich wurde, in einer größeren Zahl von uns dargestellter Phosphinimine die P=N-Valenzfrequenz zuzuordnen und ihre substituentenabhängige Verschiebung zu studieren. Über diese Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet<sup>7</sup>.

Herrn Dr. S. Weckherlin, Göttingen, sind wir für viele hilfreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

$^{15}\text{N}$ -Phenyl-triphenylphosphinimin (1): In einem Schlenk-Kölbchen werden unter trockenem Stickstoff 105.5 mg (0.4 mMol) *Triphenylphosphin* in 7 ccm trockenem Benzol bei 0° unter Rühren mit 0.7 ccm einer 0.6 molaren *Chlor*/Tetrachlorkohlenstofflösung versetzt, wobei sich gelbliche Öltropfen abscheiden. Dann werden 51 mg (0.4 mMol)  $^{15}\text{N}$ -Anilin-hydrochlorid und 1.8 ccm *Triäthylamin* zugesetzt und 2 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Man läßt über Nacht stehen, zieht das Lösungsmittel ab, löst in einigen Tropfen Chloroform und chromatographiert über eine trockene Säule von basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. 1). Die 1 enthaltende Fraktion wird eingedampft und der Rückstand aus wenig hochsiedendem Petroläther umkristallisiert; 40.2 mg (29%) gelbe Nadeln mit Schmp. 130–131° (unmarkiertes Vergleichspräparat: 131–132°).

<sup>28</sup> D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1954, 332.

<sup>29</sup> D. P. Craig und C. Zauli, J. chem. Physics, 37, 614 (1962).

<sup>30</sup> P. A. Fowell und C. T. Mortimer, Chem. and Ind. 1960, 444.

<sup>15</sup>N-*p*-Tosyl-triphenylphosphinimin (**2**): In Analogie zur vorhergehenden Vorschrift werden 79 mg (0.3 mMol) *Triphenylphosphin* in 5 ccm Benzol mit 0.8 ccm *Chlor-Lösung* und anschließend mit einer Lösung von 51.3 mg (0.3 mMol) <sup>15</sup>N-*p*-Tosylamid<sup>11)</sup> und 0.15 ccm *Triäthylamin* in 2 ccm Benzol umgesetzt. Nach 20 Min. wird wie bei **1** chromatographiert, das vorgereinigte **2** in wenig Methanol heiß gelöst und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle aus. Schmp. 190–191° (unmarkiertes Vergleichspräparat: 193–194°).

<sup>15</sup>N-*p*-Tosyl-trichlorphosphinimin (**3**): Im Schlenk-Gefäß der Abbild. 1 werden 245 mg (1.2 mMol) unter Stickstoff resublimiertes *Phosphorpentachlorid* mit 68 mg (0.4 mMol) <sup>15</sup>N-*p*-Tosylamid<sup>11)</sup> innig verrieben und im Ölbad auf 90° erwärmt, wobei die Masse schmilzt. Der entweichende Chlorwasserstoff wird in einem aufgesetzten Ätzkaliröhrchen absorbiert. Zuletzt steigert man die Badtemperatur auf 140° und sublimiert überschüss. PCl<sub>5</sub> i. Vak. ab. Das Reaktionsprodukt wird unter Erwärmen in 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die warme Lösung durch Kippen des Gefäßes mit Stickstoff durch die angeschmolzene Fritte gedrückt. In der Vorlage kristallisiert **3** in langen Nadeln aus. Das Lösungsmittel wird anschließend durch Dekantieren über die Fritte und anschließendes Evakuieren entfernt. Alle Operationen müssen unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß erfolgen. Ausb. 75.8 mg (64%); Schmp. 101–103° (authent. Vergleichspräparat: 103–104°).

[234/66]