

Hans Bock, Manfred Schnöller<sup>1)</sup> und Heindirk tom Dieck

Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung, IX<sup>2)</sup>

## Synthesen und Schwingungsspektren <sup>15</sup>N- und D-markierter P-Triphenyl-N-methylen-phosphaketazine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

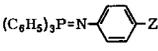
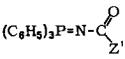
(Eingegangen am 18. September 1968)

Für vergleichende Untersuchungen an  $\pi$ -Elektronensystemen mit P=N- und C=N-Doppelbindungen wurden die Infrarotspektren von P-Triphenyl-N-methylen-phosphaketazinen  $(C_6X_5)_3P=N^\alpha-N^\beta=CY_2$  (X = Y = H) sowie von acht verschiedenen <sup>15</sup>N-markierten, kern- und methylen-deuterierten Derivaten ( $N^\alpha, N^\beta = ^{15}N$ ; X, Y = D) zugeordnet. Die charakteristischen Valenzschwingungen des unmarkierten P=N-N=C-Systems liegen bei 1549 ( $\nu_1 \sim \nu_{C=N}$ ), 1053 ( $\nu_2 \sim \nu_{P=N}$ ) und 847/cm ( $\nu_3 \sim \nu_{N-N}$ ).

Die P=N-Valenzschwingung von Phosphinimin-Derivaten  $X_3P=N-N-Z$  ( $\nu_{P=N} \sim 1140 - 1380/cm$ )<sup>3)</sup> wird insbesondere von den Stickstoff-Substituenten Z in einer Weise beeinflusst, die ihren Gruppenfrequenzcharakter in Frage stellt (Tab. 1).

Neben Masseneffekten treten vor allem Schwingungskopplungen [a) und b), Tab. 1] auf; induktiv ziehende Phosphorsubstituenten X verstärken offenbar die  $(P \leftarrow N)_\pi$ -Wechselwirkung [c), Tab. 1]<sup>3)</sup>.

Tab. 1. P=N-Valenzschwingungen von Phosphinimin-Derivaten  $X_3P=N-N-Z$

Verbindungstyp	Substituent	$\nu_{P=N}$ [ $cm^{-1}$ ]
a) 	Z' = NO <sub>2</sub> = NR <sub>2</sub>	1373 1328
b) 	Z' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1337 1274
c) $X_3P=N-SO_2-C_6H_4-CH_3$ (p)	X = Cl = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1199 1147

In den Phosphaketazinen  $X_3P=N-N=CZ_2$  ist die Beeinflussung der P=N-Bindung durch Kopplung mit der C=N-Gruppe nicht ohne weiteres zu überblicken. Für einen intramolekularen Ladungstransfer a  $\rightarrow$  b scheinen die mit zunehmender Stabilisierungsmöglichkeit der negativen Formalladung langwellig verschobenen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen<sup>4)</sup> zu sprechen (c, d).

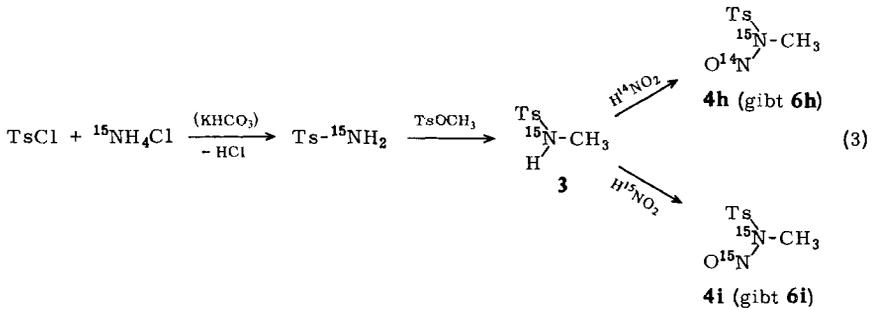
<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. M. Schnöller, Univ. München 1968.

<sup>2)</sup> VIII. Mittelteil.: H. Bock und M. Schnöller, Chem. Ber. 102, 38 (1969).

<sup>3)</sup> W. Wiegräbe und H. Bock, Chem. Ber. 101, 1414 (1968).

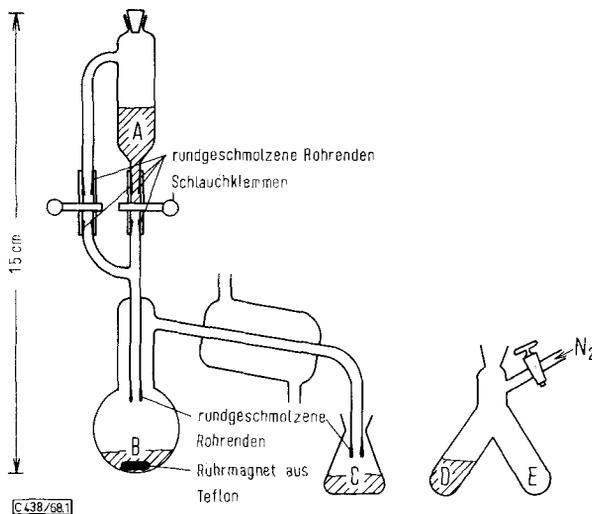
<sup>4)</sup> H. Bock und M. Schnöller, unveröffentlicht.





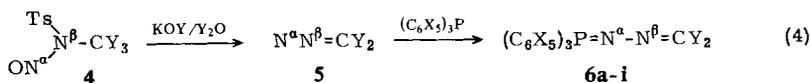
sulfonsäureamiden 1–3 über die aus diesen erhältlichen  $^{15}\text{N}$ -markierten und/oder deuterierten *N*-Nitroso-*N*-methyl-toluolsulfonsäureamide 4 gewinnen.

Um 8–15 mg der isotop substituierten Diazomethane 5 durch Hydrolyse oder Deuterolyse aus 4 darzustellen und nach (4) anschließend mit Triphenylphosphin umzusetzen, bewährten sich folgende Mikroapparaturen (Abbild. 1), die zur Vermeidung von Zersetzungsverlusten keine rauen Stellen aufweisen dürfen.



Abbild. 1. Mikroapparaturen zur Darstellung und Umsetzung kleiner Mengen Diazomethan

Die ätherische Lösung (A) des *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-toluolsulfonsäureamids 4 wird zur Lösung B von Kaliumhydroxid in Wasser/Äther/Carbitol getropft und nach 1–2 Min. durch Erhitzen mit Warmluft das entwickelte Diazomethan 5 zusammen mit Äther in die auf  $-20^\circ$  gekühlte Vorlage übergetrieben. Mit der über einem Kaliumhydroxidplättchen getrockneten ätherischen Lösung (C) löst man unter Stickstoffspülung die äquivalente Menge Triphenylphosphin in D. Von eventuell gebildetem, flockigem Niederschlag wird nach E dekantiert, wo das gelöste Methylene-phosphaketazin 6 auskristallisiert. Die Ausbeute läßt sich durch teilweises Abkondensieren des Äthers nach D steigern.

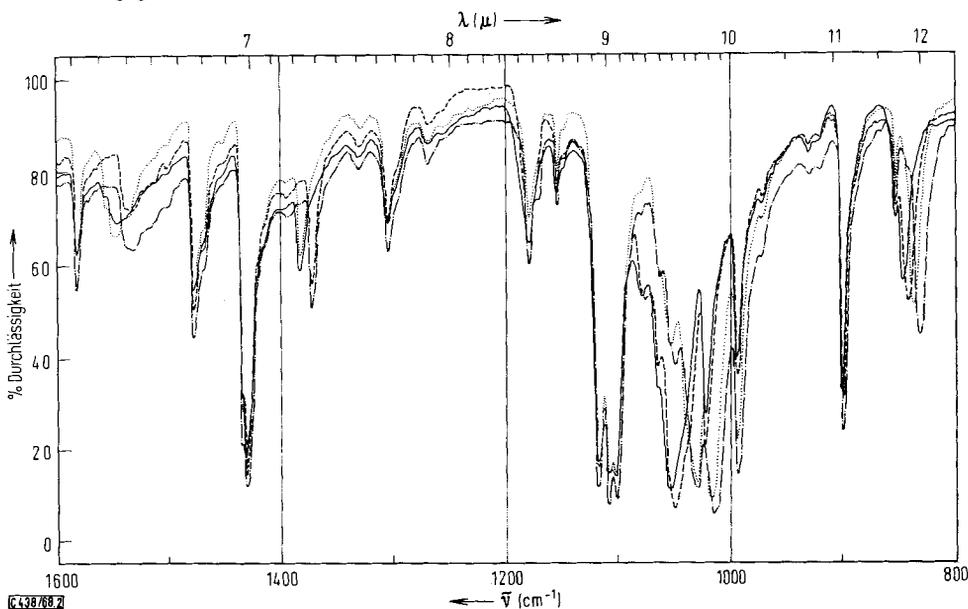


	X	N <sup>α</sup>	N <sup>β</sup>	Y
<b>6a</b>	H	<sup>14</sup> N	<sup>14</sup> N	H
<b>b</b>	D	<sup>14</sup> N	<sup>14</sup> N	H
<b>c</b>	H	<sup>15</sup> N	<sup>14</sup> N	H
<b>d</b>	D	<sup>15</sup> N	<sup>14</sup> N	H
<b>e</b>	H	<sup>14</sup> N	<sup>14</sup> N	D
<b>f</b>	D	<sup>14</sup> N	<sup>14</sup> N	D
<b>g</b>	D	<sup>15</sup> N	<sup>14</sup> N	D
<b>h</b>	H	<sup>14</sup> N	<sup>15</sup> N	H
<b>i</b>	H	<sup>15</sup> N	<sup>15</sup> N	H

## B. Zuordnung der Schwingungsspektren

Das *P*-Triphenyl-*N*-methylen-phosphaketazin **6a** oder dessen isotop substituierte Analoga bestehen aus 39 Atomen und enthalten bei Vernachlässigung der Phosphorsubstituenten und planarer Anordnung als einziges Symmetrieelement die Molekülebene (C<sub>s</sub>). Damit sind alle 111 Normalschwingungen infrarotaktiv.

In Abbild. 2 sind die Infrarotspektren des unmarkierten Standards **6a** sowie der α- und/oder β-<sup>15</sup>N-substituierten Verbindungen **6c**, **h**, **i** im Bereich von 1600–800/cm wiedergegeben.

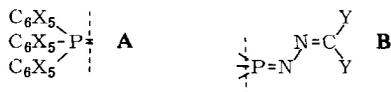


Abbild. 2. Infrarotspektren von **6a**, **6c**, **6h** und **6i** im Bereich von 1600–800/cm

- **6a** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=N–N=CH<sub>2</sub>
- **6c** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=<sup>15</sup>N–N=CH<sub>2</sub>
- **6h** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=N–<sup>15</sup>N=CH<sub>2</sub>
- · - · **6i** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=<sup>15</sup>N–<sup>15</sup>N=CH<sub>2</sub>

Der Diskussion der Schwingungsspektren wird eine *s-trans*-Konformation des P=N-N=C-Moleküls zugrundegelegt, da die *s-cis*-Anordnung infolge sterischer Wechselwirkung eines Methylenprotons mit den *P*-Phenylsubstituenten benachteiligt ist.

Eine Zuordnung der IR-Absorptionen des komplizierten Moleküls erscheint ohne Bezugnahme auf bekannte Schwingungen einzelner Molekülteile unmöglich. Das Phosphaketazin wird deshalb zweckmäßigerweise in solche Gruppen zerlegt, deren Schwingungen als voneinander weitgehend unabhängig angesehen werden können. Eine formale Unterteilung des Moleküls am Phosphor<sup>8)</sup> bietet sich dabei aus zweierlei Gründen an: Die IR-Spektren von *P*-Triphenylderivaten<sup>8-12)</sup> sowie von monosubstituierten Benzolen<sup>13-15)</sup> sind bereits eingehend untersucht worden. Zudem sollten die Kopplungen zwischen den verbleibenden Molekülteilen **A** und **B** wegen der relativ großen Masse des Phosphors und dementsprechend kleinen Schwingungsamplituden näherungsweise vernachlässigbar sein.



Die Rechtfertigung für diese Unterteilung kann durch die Ergebnisse der Isotopenmarkierung erbracht werden. Keine Schwingung des Molekülteils **A** wird durch <sup>15</sup>N-Substitution langwellig verschoben, es sei denn durch zufällige Resonanzeffekte. Umgekehrt führt die Perdeuterierung aller Phenylkerne (**6b**) zu einer Verschiebung der „P=N“-Frequenz von nur 18/cm.

In den Tabellen 2 und 3 sind für die neun Phosphaketazine **6a**–**6i** alle im Bereich von 4000–400/cm beobachteten Infrarotabsorptionen mit ihren relativen Intensitäten angegeben. Dabei sind in Tab. 2 dem Standard **6a** die drei verschiedenen <sup>15</sup>N-markierten Verbindungen **6c**, **6h** und **6i** (vgl. Abbild. 2) sowie das Deuteromethylen-Derivat **6e** gegenübergestellt. In Tab. 3 werden die Frequenzen von **6a** mit jenen der Deuterophenyl-Derivate **6b**, **6d**, **6f** und **6g** verglichen. Alle in den Tabellen enthaltenen  $\Delta\nu$ -Werte beziehen sich auf das unmarkierte *P*-Triphenyl-*N*-methylene-phosphaketazin **6a**. Unter der Spalte „Zuordnung“ ist zur besseren Übersicht für Schwingungen aus dem Triphenyl-Teil **A** jeweils eine andere Bezeichnungsweise ( $\omega_i$ ) als für den Molekülteil **B** ( $\nu_i$ ,  $\nu'_i$ ) benutzt worden.

<sup>8)</sup> W. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttke, Chem. Ber. **99**, 3737 (1966).

<sup>9)</sup> D. H. Whiffen, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1350.

<sup>10)</sup> E. Steger und K. Stopperka, Chem. Ber. **94**, 3023 (1961).

<sup>11)</sup> G. B. Deakon, R. A. Jones und P. E. Rogasch, Austral. J. Chem. **16**, 362 und 499 (1963).

<sup>12)</sup> J. Goubeau und G. Wenzel, Z. physik. Chem. (N. F.) **45**, 31 (1965).

<sup>13)</sup> Dissertat. G. Nonnenmacher, Univ. Freiburg i. Br. 1961.

<sup>14)</sup> E. W. Schmidt, J. Brandmüller und G. Nonnenmacher, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 726 (1960).

<sup>15)</sup> J. R. Durig und C. W. Sink, Spectrochim. Acta **24 A**, 575 (1968).

Tab. 2. IR-Absorptionen des Systems  $(C_6X_5)_3P=N\alpha-N\beta=CY_2$ : Vergleich des Standards **6a** mit den im Phosphaketazin-Teil B  $^{15}N$ - oder D-markierten Verbindungen **6c**, **6e**, **6h**, **6i** ( $\nu$  in  $cm^{-1}$ ;  $\Delta\nu$  infolge der angegebenen Markierung und bezogen auf **6a** in  $cm^{-1}$ ;  $I$  = Intensität)

<b>6a</b> $(C_6H_5)_3P=N-N=CH_2$ $\nu$ $I$	<b>6h</b> $(C_6H_5)_3P=N-N-^{15}N=CH_2$ $\nu$ $I$ $\Delta\nu^{15}N^{\beta}$	<b>6c</b> $(C_6H_5)_3P=^{15}N-N=CH_2$ $\nu$ $I$ $\Delta\nu^{15}N^{\alpha}$	<b>6i</b> $(C_6H_5)_3P=^{15}N-N=CH_2$ $\nu$ $I$ $\Delta\nu^{15}N^{\alpha,\beta}$	<b>6e</b> $(C_6H_5)_3P=N-N=CD_2$ $\nu$ $I$ $\Delta\nu CD_2$	Zuordnung
3062 ss	3062 ss	3062 ss	3062 ss	3062 ss	$\omega_{15} = \nu(CH)$ <b>B<sub>1</sub></b>
3032 s	3032 s	3032 s	3032 s	3032 s	$\omega_2 = \nu(CH)$ <b>A<sub>1</sub></b>
				2970 s	$\omega_{16} = \nu(CH)$ <b>B<sub>1</sub></b>
2881 s	2881 s	2881 s	2881 s	2920 s	$\nu_4 = \nu_{as}(CH_2; CD_2)$
				2276 s	$\nu'_1 = \nu_s(CD_2)$
				2160 s	$2 \nu'_6$
				2125 s	$\omega_4 = \omega$ <b>A<sub>1</sub></b>
1800 s	1800 s	1800 s	1800 s	1582 m	$\nu'_2 = \nu C=N$ <b>A<sub>1</sub></b>
1582 m	1582 m	1582 m	1582 m	1511 m	$\omega_5 = \omega$ <b>A<sub>1</sub></b>
1549 m	1530 m	1549 m	1530 m	1477 m	$\omega_{18} = \omega$ <b>B<sub>1</sub></b>
1477 m	1477 m	1477 m	1477 m	1434 Sch	$\nu'_3 = CH_2$ -Scissoring Schw. <b>B<sub>1</sub></b>
1434 Sch	1434 Sch	1434 Sch	1434 Sch	1429 st	$\omega_{19} = \omega$ <b>B<sub>1</sub></b>
1429 st	1429 st	1429 st	1429 st	1429 st	$\omega_{20} = \delta(CH)$ <b>B<sub>1</sub></b>
1383 m	1372 m	1383 m	1372 m	1004 m	$\nu'_5 = CH_2$ -Scissoring Schw. <b>B<sub>1</sub></b>
1330 ss	1330 ss	1330 ss	1330 ss	1330 ss	$\omega_{19} = \omega$ <b>B<sub>1</sub></b>
1304 m	1304 m	1304 m	1304 m	1304 m	$\omega_{20} = \delta(CH)$ <b>B<sub>1</sub></b>
1269 ss	1269 ss	1269 ss	1269 ss	1269 ss	$\nu'_5 = CH_2$ -Pendelschw. <b>A<sub>1</sub></b>
1184 Sch	1184 Sch	1184 Sch	1184 Sch	901 s	$\omega_{17} = \delta(CH)$ <b>B<sub>1</sub></b>
1179 m	1179 m	1179 m	1179 m	1179 m	$\omega_{21} = \delta(CH)$ <b>B<sub>1</sub></b>
1154 s	1154 s	1154 s	1154 s	1179 m	$\omega_{18} = \omega$ <b>A<sub>1</sub></b>
1117 sst	1117 sst	1117 sst	1117 sst	1117 sst	$\omega_{19} = \omega$ <b>A<sub>1</sub></b>
1108 sst	1108 sst	1108 sst	1108 sst	1107 Sch	$\omega_{20} = \omega_x$ <b>A<sub>1</sub></b>
1100 sst	1100 sst	1100 sst	1100 sst	1107 Sch	} (P-Phenyl(l))
1079 ss	1079 Sch	1079 Sch	1079 ss	1101 sst	
				1078 Sch	$\omega_{22} = \delta(CH)$ <b>B<sub>1</sub></b>
1063 Sch	1063 Sch	1063 Sch	1063 Sch	1078 Sch	
				1058	

1053	sst	1053	ss	-4	1053	ss	-25	1049	ss	-24	1012	st	-41	(Verunreinigung m. $\nu_{\text{N}}$ )
1022	m	1049	sst		1028	sst	-7	1029	sst		1022	Sch		$\nu_{\text{P}=\text{N}}$
993	st	1022	m		1015	sst		1012	sst	-10	993	Sch		$\omega_8 = \delta(\text{CH})$
972	Sch	993	st		993	st		993	st		972	Sch		$\omega_9 = \omega$
		972	Sch		972	Sch		972	Sch		930	ss		$\omega_{25} = \gamma(\text{CH})$
		930	ss		930	ss		930	ss		729	Sch		$\omega_{26} = \gamma(\text{CH})$
		920	ss		920	ss		920	ss		866	ss		$\nu'_6 = \text{CH}_2\text{-Kippschw.}$
901	sst	901	sst	-1	901	sst		900	sst	-1	853	s		$\omega_{13} = \gamma(\text{CH})$
853	m	853	m		853	m		853	m		799	m		$\nu_{\text{N}-\text{N}}$
847	st	841	st	-6	837	st	-10	831	st	-16	831	s		
								822	s		822	s		
								811	s		811	s		
761	Sch	761	Sch		761	Sch		761	Sch		754	Sch		
754	st	754	st		754	st		754	Sch		745	st		
746	st	746	st		746	st		746	st		725	st		$\omega_{27} = \gamma(\text{CH})$
725	st	725	st		725	st		725	st		715	st		$\omega_{10} = \omega_X$
716	st	716	st		716	st		716	st					(P-Phenyl)(Z))
700	Sch	700	Sch		700	Sch		700	Sch		693	st		$\omega_{28} = \Gamma$
693	st	693	st		693	st		693	st					
681	Sch	681	Sch		680	Sch	-1	680	Sch	-1				
614	m	614	m		614	m		614	m		614	m		$\omega_{23} = \omega$
556	sst	554	sst	-2	554	sst	-2	553	sst	-3	548	sst	-8	$\delta\text{PNN}$
525	Sch	525	Sch		525	Sch		525	Sch		520	Sch	-5	$\nu_{\text{as}}(\text{P-Phenyl})$
519	sst	519	sst		519	sst		519	sst		519	sst		
467	s	467	s		467	s		467	s		467	m		$\omega_{29} = \gamma_X, \Gamma_X$
462	Sch	461	Sch	-2	461	Sch	-1	459	Sch	-3				
442	s	442	s		442	s		442	s		442	s		$\omega_{11} = \omega_X$

Intensitäten: sst = sehr stark, st = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter.

Tab. 3. IR-Absorptionen des Systems  $(C_6X_5)_3P=N^{\alpha}-N^{\beta}=CY_2$ ; Vergleich des Standards **6a** mit den im Triphenyl-Teil A perdeuterten Verbindungen **6b**, **6d**, **6f** und **6g**  
( $\nu$  in  $cm^{-1}$ ;  $\Delta\nu$  infolge der Deutero-Substitution und der angegebenen Markierung, bezogen auf **6a** in  $cm^{-1}$ ; I = Intensität)

<b>6a</b> $(C_6H_5)_3P=N-N=CH_2$	<b>6b</b> $(C_6D_5)_3P=N-N=CH_2$	<b>6d</b> $(C_6D_3)_3P=N-N=CH_2$ $\nu$ I $\Delta\nu^{15}N^{\alpha}$	<b>6f</b> $(C_6D_3)_3P=N-N=CD_2$ $\nu$ I $\Delta\nu^{15}N^{\alpha}$	<b>6g</b> $(C_6D_3)_3P=N-N=CD_2$ $\nu$ I $\Delta\nu^{15}N^{\alpha}$	Zuordnung
3062 ss			2270 m	2255 ss	$\omega_{15} = \nu(CH; CD)$ B <sub>1</sub>
3030 s	2255 ss	2255 ss	2255 Sch	2255 ss	$\omega_2 = \nu(CH; CD)$ A <sub>1</sub>
		2235 ss	2243 Sch	2235 ss	$\omega_{16} = \nu(CH; CD)$ B <sub>1</sub>
		2920 s	2920 s	2920 ss	$\nu_4 = \nu_{as}(CH_2; CD_2)$
2881 s	2876 Sch	2876 ss	2276 Sch 2162 s	2125 ss	$\nu_1 = \nu_g(CH_2; CD_2)$ $2\nu'_6 = 1802$
1800 s	1542 Sch	1542 m	1542 m	1542 Sch	$\omega_4 = \omega$ A <sub>1</sub>
1582 m			1529 m		$\omega_{17} = \omega$ B <sub>1</sub>
1549 m	1549 m	1549 Sch	1511 m	1511 Sch	$\nu_2 = \nu_{C=N}$ A <sub>1</sub>
1477 m			1337 ss		$\omega_5 = \omega$ B <sub>1</sub>
1434 Sch	1305 Sch	1305 Sch	1305 Sch	1305 Sch	} $\omega_{18} = \omega$
1429 sst	1301 sst	1301 sst	1301 sst	1301 sst	
1383 m	1383 m	1383 m	1004 Sch	1004 Sch	$\nu_3$ $\leftarrow \leftarrow \begin{matrix} H^{\delta} \\ -N=C-H^{\delta} \\ H^{\delta} \end{matrix}$
1330 ss					$\omega_{19} = \omega$ B <sub>1</sub>
1304 m			1039 s	1033 ss	$\omega_{20} = \delta(CH; CD)$ B <sub>1</sub>
1269 ss					
1184 Sch	1181 Sch	1181 Sch	898 s	898 ss	$\nu_5$ (Pendelschwing. CH <sub>2</sub> ) A <sub>1</sub>
1179 m	868 Sch	868 s	868 s	868 ss	$\omega_{07} = (CH; CD)$ A <sub>1</sub>
1154 s	1084 Sch		1083 st	1084 Sch	$\omega_{21} = (CH)$ B <sub>1</sub>



### Molekülteil A: Die Triphenylphosphor-Gruppe

Die Schwingungen der Triphenylphosphor-Gruppe **A** sind nach Arbeiten von Whiffen<sup>9)</sup>, Steger und Stopperka<sup>10)</sup>, Deakon und Jones<sup>11)</sup> sowie Goubeau und Wenzel<sup>12)</sup> meist leicht aus den Spektren der Phosphaketazine auszusondern. Um Unsicherheiten der Zuordnung von Schwingungen dieses Molekülteils gegenüber solchen aus **B** auszuschließen, wurden die kerndeutierten Verbindungen **6b**, **6d**, **6f** und **6g** dargestellt. Neben zufälligen Koinzidenzen können anhand ihrer IR-Spektren auch Kopplungs- und Resonanzphänomene leichter erkannt werden.

Die  $\omega_i$ -Numerierung der aus den Phenylgruppen stammenden Absorptionen in Tab. 2 ist von Nonnenmacher<sup>13)</sup> übernommen. Für die zusätzlich angegebene Schwingungsrasse ist die  $C_{2v}$ -Symmetrie des monosubstituierten Ringes zugrunde gelegt worden. Entsprechend sind die Absorptionen in die Rassen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  unterteilt, wobei Schwingungen gleicher Rasse, beginnend mit  $A_1$ , nach fallenden Frequenzen numeriert werden. Zur besseren Übersicht sind in Tab. 3 die durch Kerndeuterierung in **6b**, **d**, **f**, **g** auftretenden Isotopenverschiebungen für Schwingungen des Teiles **A** weggelassen worden. Unberücksichtigt blieb ferner, daß im Teil **A** drei Phenylgruppen mit (maximaler) Lokalsymmetrie  $C_{3v}$  vorhanden sind. Unter der Annahme, daß nichtsterische Wechselwirkungen zwischen Ringen nur für stärker substituentenabhängige Schwingungen auftreten, sollten hauptsächlich bei diesen deutliche Aufspaltungen in A- und E-Schwingungsrasse gefunden werden. Tatsächlich erkennt man für die typisch substituentenempfindlichen Schwingungen  $\omega_6$  und  $\omega_{10}$ , die sogenannten „P-Phenyl-Schwingungen“<sup>(11)</sup>, aber auch für einige andere wie  $\omega_{18}$ ,  $\omega_{27}$ ,  $\omega_{28}$  kurzweilig auftretende Schultern oder gar drei Banden. Wechselwirkungen von Schwingungen aus **A** ( $\omega_6$ ,  $\omega_8$ ) mit solchen aus **B** werden im folgenden erörtert.

### Molekülteil B: Die Phosphaketazin-Gruppe

Von besonderem Interesse für den Bindungszustand in Phosphaketazinen sind die Schwingungen des Molekülteiles **B**.

Abgesehen von den Kohlenstoffsubstituenten **Y** ist das  $P=N-N=C$ -System zunächst durch drei Abstandskordinaten, d. h. durch die drei Bindungen  $P=N$ ,  $N-N$  und  $C=N$  charakterisiert. Wir erwarten daher drei „Valenzschwingungen“, an denen diese drei Bindungen, die alle mindestens ein Stickstoffatom enthalten, wesentlich beteiligt sind.  $^{15}N$ -Substitution in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position ( $^{15}N^{\alpha,\beta}$ ) wie in **6i** sollte mindestens bei drei Banden zu deutlichen Isotopenverschiebungen führen.

Im Bereich  $>1600/cm$  findet man keine Isotopenverschiebungen, die kürzestwellige wird für die Bande bei  $1549/cm$  beobachtet, welche bei  $^{15}N^{\beta}$ -Markierung eine Frequenzerniedrigung um  $19/cm$  erfährt (Tab. 4: **6h** und **6i**). Da die Verschiebung bei Methylen-Deuterierung (**6e**, **6f**, **6g**) wegen der größeren Massenänderung noch stärker ausfällt ( $\Delta\nu = 38/cm$ ), muß es sich hier im wesentlichen um die  $C=N$ -Valenzschwingung  $\nu_{C=N}$  handeln.

Ähnlich starke Isotopenverschiebungen werden bei  $^{15}N^{\beta}$ -Substitution im energiereichen Teil des Spektrums nicht mehr gefunden, wohl aber für  $^{15}N^{\alpha}$ -Substitution (**6c**, **6i**). Eine sehr intensive Bande bei  $1053/cm$  wird durch  $^{15}N^{\beta}$ -Substitution nur um

Tab. 4. Charakteristische Frequenzen des Phosphaketazin-Teils **B** (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und durch Isotopensubstitution hervorgerufene Frequenzänderungen (in  $\text{cm}^{-1}$ , bezogen auf **6a**)  
 $(\text{C}_6\text{X}_5)_3\text{P}=\text{N}^\alpha-\text{N}^\beta=\text{CY}_2$

Nr.	X	$\text{N}^\alpha$	$\text{N}^\beta$	Y	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{P}=\text{N}}$	$\nu_{\text{N}-\text{N}}$
<b>6a</b>	H	14	14	H	1549	1053	847
					—	—	—
<b>b</b>	D				1549	1035	852
					0	-18	+5
<b>c</b>		15			1549	1028	837
					0	-25	-10
<b>d</b>	D	15			1549	1016	843
					0	-37	-4
<b>e</b>				D	1511	1012	799
					-38	-41	-48
<b>f</b>	D			D	1511	998	797
					-38	-55	-50
<b>g</b>	D	15		D	1511	988	789
					-38	-65	-58
<b>h</b>			15		1530	1049	841
					-19	-4	-6
<b>i</b>		15	15		1530	1029	831
					-19	-24	-16

4/cm, bei den  $^{15}\text{N}^\alpha$ -markierten Verbindungen (**6c**, **6i**) hingegen um mindestens 24/cm verschoben (Tab. 4). Da keine höherfrequente Schwingung des Standards **6a** eine stärkere  $^{15}\text{N}^\alpha$ -Isotopenverschiebung erleidet, muß die Bindung mit der höchsten Kraftkonstanten zum  $\alpha$ -Stickstoff wesentlich an dieser Schwingung beteiligt sein. Wir bezeichnen die Schwingung daher als „P=N-Valenzschwingung“  $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ .

Schließlich findet man noch eine dritte Absorption bei 847/cm, die sowohl bei  $^{15}\text{N}^\alpha$ - als auch für  $^{15}\text{N}^\beta$ -Markierung eine deutliche Isotopenverschiebung erfährt; bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Substitution addieren sich beide Effekte (Tab. 4: **6c**, **6h**, **6i**). Genau dieses Verhalten wird für die N-N-Schwingung ( $\nu_{\text{N}-\text{N}}$ ) erwartet, so daß auch für die dritte, stark isotopenabhängige Absorption ihre formale Zuordnung zu einer Bindung außer Frage steht.

Für den Molekülteil **B**  $\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{CY}_2$  sind insgesamt zwölf Schwingungen zu erwarten, von denen hier die drei aufschlußreichsten durch  $^{15}\text{N}$ -Markierung sicher zuzuordnen waren. Weitere fünf Schwingungen, an welchen die Methyl-Wasserstoffatome wesentlich beteiligt sind, lassen sich an Hand der Deuteromethylen-Derivate identifizieren, in deren IR-Spektren auch die C=N-Schwingung deutlich beeinflusst wird (Tab. 4: **6e**, **6f**, **6g**). In Tab. 5 finden sich die zugeordneten Schwingungen des Molekülteiles  $-\text{N}=\text{CY}_2$  den sechs Normalschwingungen des gasförmigen Formaldehyds<sup>16)</sup> gegenübergestellt.

Von den Schwingungen des Molekülteils **B** lassen sich so acht zuordnen. Die restlichen vier Schwingungen, bei denen es sich um Deformationen in und aus der Molekülebene handelt, müßten im energieärmeren Teil des Spektrums liegen. Die hier auf-

<sup>16)</sup> G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II, D. van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 10. Aufl. 1962.

findbaren Isotopeneffekte, z. B. für die Banden bei 556 und 462/cm, sind kein hinreichender Anhaltspunkt für eine Zuordnung zu den gesuchten Deformationsschwingungen.

Tab. 5. Vergleich der Normalschwingungen von gasförmigem Formaldehyd<sup>16)</sup> mit den Schwingungen des Molekülteils N=CY<sub>2</sub>

Bezeichnung	H <sub>2</sub> C=O	H <sub>2</sub> C=N-	D <sub>2</sub> C=O	D <sub>2</sub> C=N-
$\nu'_1$	2780		2056	2125
$\nu'_2$	1744	1548	1700	1511 ( $\cong \nu_{C=N}$ )
$\nu'_3$	1503	1383	1106	1004
$\nu'_4$	2874	2881	2160	2276
$\nu'_5$	1280	1184	990	901
$\nu'_6$	1167	901	938	729

### C. Diskussion der Schwingungen des Phosphaketazin-Systems

Während die Schwingungen der Triphenylphosphor-Gruppe **A** kaum von denen anderer analoger Phosphorverbindungen abweichen, zeigt schon die relativ langwellige Lage der drei charakteristischen Schwingungen (Tab. 4) des Phosphaketazin-Teils **B**, daß hier gegenüber isolierten P=N-<sup>3,17-19)</sup> und N=C-Systemen<sup>20)</sup> eine erhebliche Wechselwirkung auftritt. Einer Diskussion seien zunächst die durch <sup>15</sup>N-Markierung, Kern- oder Methylengruppen-Deuterierung hervorgerufenen Veränderungen, die sich nicht durch eine isolierte Betrachtung einzelner Bindungen verstehen lassen, vorangestellt (vgl. Tab. 4):

(1) Methylen-Deuterierung hat einen stärkeren Einfluß auf die „P=N-Frequenz“ als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -<sup>15</sup>N-Markierung. Von diesen erniedrigt <sup>15</sup>N $\alpha$ -Substitution nur die P=N-, nicht aber die C=N-Frequenz, <sup>15</sup>N $\beta$ -Substitution dagegen die C=N- und geringfügig auch die P=N-Frequenz.

(2) Durch <sup>15</sup>N $\alpha$ -Markierung wird in **6c** und **6i** nicht nur die „P=N-Frequenz“ (Tab. 4), sondern auch die „in-plane“ Phenyl-Deformationsschwingung  $\omega_8$  langwellig verschoben.

(3) Der Einfluß der <sup>15</sup>N $\alpha$ -Markierung auf die „P=N-Frequenz“ ist bei CD<sub>2</sub>-Verbindungen (**6f/6g**) deutlich kleiner, als bei den entsprechenden CH<sub>2</sub>-Verbindungen (**6a/6c, 6i**).

(4) Die „P=N-Frequenz“ wird durch Perdeuterierung der Phenylkerne um 18/cm langwellig verschoben. Die substituentenabhängige Phenylschwingung  $\omega_6$  (P-Phenyl(1)) liegt in diesen deuterierten Derivaten deutlich näher an der P=N-Frequenz.

(5) Die „N=N-Frequenz“ wird gleichfalls durch Methylen-Deuterierung erheblich stärker beeinflußt als durch <sup>15</sup>N-Substitution.

<sup>17)</sup> H. Götz und H. Juds, Liebigs Ann. Chem. **698**, 14 (1966).

<sup>18)</sup> E. I. Matrosow, Zh. Strukt. Khim. **7** (5), 708 (1966).

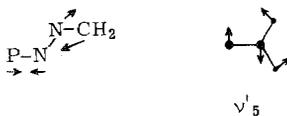
<sup>19)</sup> G. Singh und H. Zimmer, Organomet. Chem. Rev. **1967**, 279.

<sup>20)</sup> L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, London: Methuen & Co., New York: John Wiley and Sons, Inc. 1958.

Die vorstehenden Befunde, die an Hand der Daten in Tab. 4 leicht zu überblicken sind, lassen für die untersuchten *P*-Triphenyl-*N*-methylen-phosphaketazine folgende Schlüsse zu:

Die C=N-Valenzschwingung hat im wesentlichen ihren Gruppenfrequenz-Charakter bewahrt. Sie wird nur durch Methylen-Deuterierung ( $\Delta\nu = 38/\text{cm}$ , **6e**, **6f**) und  $^{15}\text{N}^{\beta}$ -Substitution ( $\Delta\nu = 19/\text{cm}$ , **6h**, **6i**) beeinflusst. Ein solches Verhalten ist für die Bindung mit der größten Kraftkonstanten im P=N-N=C-System auch zu erwarten.

Der sogenannten „P=N-Valenzfrequenz“ käme nur aufgrund der  $^{15}\text{N}$ -Isotopeneffekte ( $\Delta\nu_{\text{N}^{\alpha}} = -25/\text{cm}$ ,  $\Delta\nu_{\text{N}^{\beta}} = -4/\text{cm}$ ) Gruppenfrequenz-Charakter zu. Nach Befund (1) wäre sie jedoch besser als „symmetrische“ Schwingung des Teilsystems **B** mit erheblicher Amplitude der Methylen-Gruppe oder mit einem Anteil an der Deformationsschwingung  $\nu'_5$  zu beschreiben:



Die beobachtete Frequenzerniedrigung bei  $^{15}\text{N}^{\alpha}$ -Markierung ist dabei nach Befund (2) zu korrigieren, da zwischen der lagekonstanten „in plane“-Phenyl-Deformationsschwingung  $\omega_8$  aus dem Teilsystem **A** und der verschobenen „P=N-Frequenz“ Resonanz auftritt (Tab. 2: **6a**, **6c**, **6i**,  $\Delta\nu(\omega_8) = 7-10/\text{cm}$ ). Der „wahre“ Wert des  $^{15}\text{N}^{\alpha}$ -Isotopeneffektes sollte daher  $(25 + 7) \sim 32/\text{cm}$  betragen. In analoger Weise ließe sich in der  $\text{CD}_2$ -Verbindung **6f** die energetische Nähe der  $\nu'_3$ -Schwingung und der „P=N-Frequenz“ ( $\nu'_3 = 1004$ ,  $\nu_{\text{P=N}} = 988/\text{cm}$ ) als Resonanzaufspaltung interpretieren und damit zugleich erklären, weshalb man bei  $^{15}\text{N}^{\alpha}$ -Substitution in **6g** nurmehr eine Verschiebung von  $10/\text{cm}$  beobachtet (Befund (3)). Da  $\nu'_3$  jedoch nur als Schulter auftritt, ist der Resonanzfall hier nicht eindeutig nachweisbar. Auch die langwellige Verschiebung der „P=N-Frequenz“ in den Perdeuterophenyl-Derivaten läßt sich durch die energetische Annäherung der „P-Phenylschwingung“  $\omega_6$  an die „P=N-Frequenz“ infolge der Deuterierung verstehen. Deutlicher wird diese Wechselwirkung zwischen „benachbarten“ Schwingungen im *P*-Triphenyl-*N*-cyclopentadienyliden-phosphaketazin (**d**)<sup>21)</sup>. Für die N=N-Schwingung wäre nach den beobachteten  $^{15}\text{N}$ -Isotopeneffekten wiederum ein Gruppenfrequenz-Charakter zu diskutieren. Der dominierende Einfluß der Methylen-Deuterierung (Tab. 4:  $\Delta\nu \sim 50/\text{cm}$ ) zeigt jedoch, daß es sich um eine Schwingung des Gesamtsystems mit großer Amplitude der  $\text{CY}_2$ -Gruppe oder um eine Mischung mit Y-anteiligen Schwingungen ( $\nu'_6$ ?) handelt. Die Frequenzerhöhung bei Kerndeuterierung (**6b**,  $\Delta\nu = +5/\text{cm}$ ) kann bedeuten, daß das N=N-System gegen die schwerere *P*-Triphenylgruppe schwingt.

Der Einfluß der  $^{15}\text{N}$ - und D-Isotopensubstitution auf die Lage der drei charakteristischen Schwingungen des Phosphaketazin-Molekülteiles **B** ist somit erklärbar. Offen bleibt jedoch die Frage, weshalb sowohl die „P=N-“ als auch die C=N-Frequenz so tief liegen, ohne daß die „N=N-Frequenz“ nennenswert kurzweilig verschoben wird. Tatsächlich ist der Anteil der polaren Grenzstruktur  $\overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}$

<sup>21)</sup> H. Bock, M. Schnöller und H. tom Dieck, in Vorbereitung.

(b) wohl geringer, als man aufgrund der langwellig verschobenen „P=N“- und N=C-Valenzfrequenzen annehmen möchte. Um aus den IR-Daten Informationen über den Bindungszustand im P=N–N=C-System zu erhalten, müssen die gefundenen Frequenzen daher zunächst „korrigiert“ werden:

Die C=N-Frequenz wird bei Methylen-Deuterierung um etwa 40/cm langwellig verschoben. Berücksichtigt man dementsprechend die beiden Wasserstoffatome der CH<sub>2</sub>-Gruppe in **6a**, so läge die C=N-Frequenz für große und nicht mitschwingende Massen Y einer CY<sub>2</sub>-Gruppe bei etwa (1550 + 40) ~1590/cm, d. h. nur etwa 40/cm unter der Frequenz isolierter C=N-Doppelbindungen. Eine solche Frequenzerniedrigung könnte wohl auch durch einen induktiv schiebenden Substituenten bewirkt werden.

In ähnlicher Weise ist auch die „P=N-Frequenz“ zu korrigieren. Methylen-Deuterierung führt hier zu einer mittleren Erniedrigung von etwa 35/cm. Ein Phosphaketazin  $\text{>P=N--N=CY}_2$  ohne Substituenten Y oder mit solchen großer Masse sollte demnach eine „P=N-Frequenz“ von (1053 + 35) ~1090/cm aufweisen. Übereinstimmend mit dieser Abschätzung findet man die „P=N-Frequenz“ im Isopropyliden-phosphaketazin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=N–N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 1084/cm und in der entsprechenden Cyclopentadienyliden-Verbindung bei 1104/cm<sup>21</sup>). Da die unbeeinflusste P=N-Frequenz bei etwa 1200/cm anzusetzen ist<sup>3</sup>), scheint in den Phosphaketazinen der P=N-Doppelbindungsanteil durch konjugativen Elektronenabzug vermindert. Die zunächst durch Anhäufung von nichtbindenden Elektronen am α-Stickstoff bedingte Destabilisierung der N–N-Bindung, deren Extremfall etwa im Hexaphenyldiphosphazen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=N–N=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> von Appel und Schöllhorn<sup>22</sup>) vorliegt, wird durch die konjugative Weiterleitung von Elektronen zum Methylen-Kohlenstoff kaum überkompensiert, so daß die N–N-Schwingung noch im Bereich normaler N–N-Einfachbindungen liegt. Berücksichtigt man, wie bei den beiden anderen charakteristischen Frequenzen, den Einfluß der Methylen-Deuterierung ( $\Delta\nu_{\text{N-N}} = 48/\text{cm}$ ), kommt man für nicht starr mitschwingende Substituenten Y zu einer korrigierten „N–N-Frequenz“ von (847 + 48) ~900/cm.

Das P=N–N=C-Bindungssystem des *P*-Triphenyl-*N*-metylen-phosphaketazins ist nach den diskutierten Befunden daher sinnvoll so zu beschreiben, daß die Elektronendichte am Azinkohlenstoff auf Kosten bindender Elektronen des P=N-Systems erhöht wird. Die P=N-Bindung wird infolge Elektronenmangels, die N=C-Bindung infolge überschüssiger negativer Ladungen geschwächt, während die N–N-Bindung von dieser Elektronendelokalisierung kaum profitiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit, Herrn H. Huber (Institut für Organische Chemie der Universität München) für die Aufnahme der IR-Spektren.

<sup>22</sup>) R. Appel und R. Schöllhorn, Angew. Chem. 76, 991 (1964).

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrographen 125 aufgenommen (1.40 mg Substanz/150 mg KBr; 10 Min. Preßdauer bei 150 at).

### *Darstellung der <sup>15</sup>N- und D-markierten p-Toluolsulfonsäureamide*

*N-Trideuteromethyl-p-toluolsulfonsäureamid (2)*: Eine Lösung von 0.5 g *Trideuteromethylammoniumchlorid* Merck (7.1 mMol) in 4 ccm Wasser wird in den Kolben der von *Clusius* und *Effenberger*<sup>23)</sup> beschriebenen Apparatur eingefüllt, während ein 50-ccm-Schlenk-Kolben als Vorlage 0.68 g (3.6 mMol) *p-Toluolsulfochlorid* in 20 ccm Äther enthält. Nach Abkühlen mit Trockeneis/Aceton wird auf 400 Torr evakuiert und anschließend die wäbr. Lösung vorsichtig zum Sieden erhitzt. Das entwickelte Trideuteromethylamin reagiert mit dem vorgelegten Sulfochlorid. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei 20° gießt man die Ätherlösung ab und wäscht das ausgefallene Trideuteroammoniumchlorid zweimal mit wasserfreiem Äther. Eindampfen der Ätherauszüge liefert 595 mg **2** (92%), die ohne weitere Reinigung zur Nitrosierung eingesetzt werden können.

### *N-Methyl-[<sup>15</sup>N]-p-toluolsulfonsäureamid (3)*

a) [<sup>15</sup>N]-*p-Toluolsulfonsäureamid*: Nach einer abgeänderten Vorschrift<sup>24)</sup> wird eine Mischung von 300 mg [<sup>15</sup>N]Ammoniumchlorid (5.5 mMol), 2.05 g *p-Toluolsulfochlorid* (10.75 mMol) und 2.75 g Kaliumhydrogencarbonat (27.5 mMol) in 25 ccm Wasser langsam auf 60° erwärmt. Nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung kocht man weitere 2 Stdn. bei 125° unter Rückfluß. Das nach 12 Stdn. in farblosen Flocken ausgefallene *Amid* wird abgenutscht, mit 3 ccm kaltem Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxid i. Vak. getrocknet. Ausb. 680 mg (73%, bezogen auf [<sup>15</sup>N]Ammoniumchlorid).

b) **3**: 680 mg [<sup>15</sup>N]-*p-Toluolsulfonsäureamid* (4.05 mMol) werden mit 755 mg Natriumcarbonat (7.13 mMol) und 662 mg *p-Toluolsulfonsäure-methylester* (3.56 mMol) in 2.5 ccm Wasser 2 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man vorsichtig mit 1 ccm verd. Salzsäure und gibt anschließend 0.5 ccm halbkonz. Salzsäure zu. Nach Verdünnen mit 3 ccm Wasser wird mit verd. Salzsäure auf pH 7 gebracht. Mehrstdg. Stehenlassen bei 0° liefert farblose Flocken, die abgenutscht und mit 0.5 ccm verd. Salzsäure und 2 ccm kaltem Wasser gewaschen werden. Nach Trocknen i. Vak. über Kaliumhydroxid Ausb. 539 mg (72%, bezogen auf [<sup>15</sup>N]-*p-Toluolsulfonsäureamid*). Das erhaltene **3** wurde zur Nitrosierung eingesetzt.

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Nitrosierung der N-Methyl-p-toluolsulfonsäureamide*

Zu einer auf 5° gekühlten Suspension von 666 mg *N-Methyl-p-toluolsulfonsäureamid* (3.6 mMol) in 1.5 ccm Eisessig und 0.5 ccm 2 *n* Essigsäure wird unter Rühren mit einem Magnetrührer eine Lösung von 250 mg [<sup>15</sup>N]Natriumnitrit (3.65 mMol) in 1 ccm Wasser getropft (1 Tropfen/5 Min.). Nach 30 Min. Stehenlassen bei 20° versetzt man mit 1 ccm Wasser, nutscht den gelbgrünen Niederschlag mit einer Mikronutsche ab und trocknet nach zweimaligem Aufschlänmen mit Wasser im Exsikkator über Kaliumhydroxid, Ausb. 660 mg (85.8%, Schmp. 58—61°).

Die so dargestellten Verbindungen **4a**, **4c**, **4e**, **4g**—**i** konnten ohne weitere Reinigung zur Synthese verwendet werden.

<sup>23)</sup> K. Clusius und E. Effenberger, Helv. chim. Acta **38**, 1834 (1955).

<sup>24)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XI/1, S. 231, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der isotonenmarkierten P-Triphenyl-N-methylen-phosphaketazine*

In der in Abbild. 1 gezeigten Apparatur werden 28 mg *Kaliumhydroxid* (0.5 mMol) in 0.05 ccm Wasser, 0.2 ccm Äther und 0.2 ccm Carbitol mit einem teflonbeschichteten Magnetrührer gerührt und aus dem Vorratsgefäß rasch portionsweise 100 mg *N*- $\{^{15}\text{N};\text{-Nitroso}\}$ -*N*-methyl-*p*-toluolsulfonsäureamid (0.47 mMol) in 1.5 ccm Äther zugegeben. Nach 1 Min. wird das Reaktionskölbchen mit einem Heißluftgebläse erwärmt und das entwickelte *Diazomethan* im Ätherdampf in die auf  $-20^\circ$  gekühlte Vorlage destilliert. Weitere 1.5 ccm Äther, die langsam durch das Vorratsgefäß zutropfen, vertreiben das *Diazomethan* vollständig. Nach Trocknen über einem Kaliumhydroxidplätzchen werden in der äther. *Diazomethan*lösung in dem ebenfalls abgebildeten Zweischenkelgefäß unter Stickstoff 90 mg *Triphenylphosphin* (0.34 mMol) gelöst. Nach 12 Stdn. dekantiert man von dem eventuell ausgeflockten amorphen Niederschlag, indem man die Lösung durch Schwenken des Schlenk-Gefäßes in den anderen Schenkel überführt. Hier scheidet sich nach kurzer Zeit das *Methylen-phosphaketazin* in farblosen Kristallen ab. Die Ausb. kann durch Abkondensieren von Äther in den anderen Teil des Gefäßes gesteigert werden. Ausb. bis 80% mit Schmp.  $139-141^\circ$  unter langsamer Zersetzung.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}^{15}\text{NP}$  (305.3) Ber. C 74.74 H 5.61 N 9.50 Gef. C 74.84 H 5.64 N 9.35

Die übrigen Methylen-phosphaketazine wurden durch Vergleich der Schwingungsspektren charakterisiert.

[438/68]