

Klaus Pressl¹⁾ und Armin Schmidt

Zur Reaktion von Dimethylaminophosphinen mit Antimon(V)-chlorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 26. Juni 1972)

Durch Umsetzung der Dimethylaminochlorphosphine **1** und **2** bzw. von Tris(dimethylamino)phosphin (**3**) mit Antimon(V)-chlorid bilden sich in einer Redoxreaktion die Dimethylaminochlorphosphonium-hexachloroantimonate(V) **4**, **5** und **6**. Die Schwingungsspektren dieser Verbindungen wurden zugeordnet und bezüglich der Struktur der Kationen diskutiert.

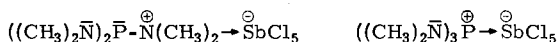
The Reaction of Dimethylaminophosphines with Antimony(V) Chloride

By reaction of dimethylaminochlorophosphines **1** and **2** resp. tris(dimethylamino)phosphine (**3**) with antimony(V) chloride the dimethylaminochlorophosphonium hexachloroantimonates(V) **4**, **5** and **6** can be prepared in a redox reaction. The vibrational spectra of these compounds were assigned and discussed with regard to the structure of the cations.

Bei der Umsetzung von Phosphor(III)-chlorid bzw. Methylchlorphosphinen mit dimerem Antimontetrachloridazid bilden sich Azidophosphonium-hexachloroantimonate(V)²⁾. In entsprechender Weise reagieren auch Dimethylaminochlorphosphine zu Dimethylaminoazidophosphonium-hexachloroantimonaten(V)³⁾.

Da die erstgenannten Phosphor(III)-Verbindungen mit Antimon(V)-chlorid zu Chlorphosphonium-hexachloroantimonaten(V) oxydiert werden^{4,5)} lag die Frage nahe, ob Dimethylaminochlorphosphine in gleicher Weise reagieren. Dies war deshalb von Interesse, weil Nöth und Vetter⁶⁾ zeigen konnten, daß sich Tris(dimethylamino)phosphin z. B. mit Bortrifluorid unter Spaltung der P–N-Bindung umsetzt, was mit dem Angriff der Lewis-Säure am freien Elektronenpaar der Stickstoffatome begründet wurde.

Antimon(V)-chlorid ist im Gegensatz zum dimeren Antimontetrachloridazid ebenfalls eine Lewis-Säure und es wäre deshalb denkbar, daß Dimethylaminochlorphosphine mit diesem ebenfalls unter Spaltung der P–N-Bindung reagieren. Einer solchen Reaktionsweise könnte dann eine einfache Adduktbildung vorgelagert sein, wobei die Lewis-Säure aber nicht nur am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms, sondern auch am Phosphoratom addiert sein kann.



¹⁾ Diplomarbeit K. Pressl, Univ. Stuttgart 1971.

²⁾ A. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3923 (1970).

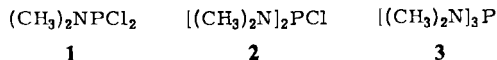
³⁾ A. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁴⁾ H. Köhler, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 875 (1880).

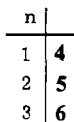
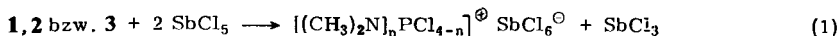
⁵⁾ A. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3928 (1970).

⁶⁾ H. Nöth und H. J. Vetter, Chem. Ber. 96, 1109, 1298 (1963).

Optimale Reaktionsbedingungen für eine derartige Adduktbildung sollten dann gegeben sein, wenn das Phosphin vorgelegt und das Antimon(V)-chlorid zugegeben wird. Jedoch reagierte auch unter den verschiedensten Bedingungen keines der Aminophosphine der Reihe 1–3 unter Bildung einer Additionsverbindung bzw. unter Spaltung einer P–N-Bindung.

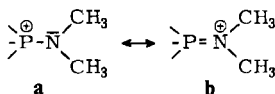


Vielmehr konnten in allen Fällen die Dimethylaminochlorphosphonium-hexachloroantimonate(V) 4, 5 und 6 isoliert werden, die sich nach der Redoxreaktion Gl. (1) gebildet hatten, und die auch bereits auf andere Weise dargestellt wurden^{7, 8, 9)}.



Das gleiche Reaktionsverhalten zeigen die 1 und 3 entsprechenden Äthylverbindungen¹⁰⁾.

In den Kationen dieser Salze ist ein P–N-Mehrfachbindungsanteil denkbar, wie er von *Schmidt*¹¹⁾ in anderen Phosphonium-Kationen nachgewiesen wurde, da der Grundzustand dieser Verbindungen eventuell durch Überlagerung der beiden Grenzformen **a** und **b** beschrieben werden kann.



Mit Hilfe der Schwingungs- und P-Kernresonanzspektroskopie lassen sich über die Bindungsverhältnisse in den Kationen eindeutige Aussagen machen.

*Schmidpeter*⁷⁾ ordnet die in den IR-Spektren von 4 und 5 um 1000/cm auftretenden intensiven Banden P–N-Valenzschwingungen zu, was einem P–N-Bindungsgrad von 1.5 entsprechen würde¹¹⁾. Nach *Nöth*⁹⁾ geben diese Schwingungen im Kation von 6 jedoch Anlaß zu Absorptionen um 720/cm, d. h. im Bereich der P–N-Einfachbindungs-Valenzschwingungen. *Binder* und *Fluck*⁸⁾ sind auf Grund der Lage des ³¹P-NMR-Signals der Meinung, daß auch im Kation von 4 eine P–N-Einfachbindung vorliegt.

Um die Frage des P–N-Bindungsgrades zu klären, haben wir außer den bereits bekannten, jedoch nur teilweise zugeordneten, IR-Spektren auch die noch nicht be-

7) *A. Schmidpeter* und *K. Dühl*, Chem. Ber. **100**, 1116 (1967).

8) *H. Binder* und *E. Fluck*, Z. anorg. allg. Chem. **381**, 123 (1971).

9) *H. Nöth* und *H. J. Vetter*, Chem. Ber. **98**, 1981 (1965).

10) *J. K. Ruff*, Inorg. Chem. **2**, 813 (1963).

11) *A. Schmidt*, Z. anorg. allg. Chem. **362**, 129 (1968).

kannten Raman-Spektren aufgenommen. Die in der Tab. aufgeführte und von uns vorgenommene Zuordnung der Spektren zeigt, daß in den Kationen dieser Salze eindeutig P—N-Einfachbindungen vorliegen.

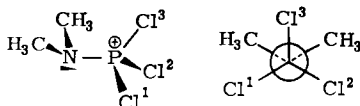
Tab. Zuordnung der IR- und Raman-Spektren von Dimethylaminotrichlor-(4), Bis(dimethylamino)-dichlor-(5) und Tris(dimethylamino)-chlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) (6)

Zuordnung	$(\text{CH}_3)_2\text{NPCI}_3^+\text{SbCl}_6^-$ (4)		$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{PCL}_2^+\text{SbCl}_6^-$ (5)		$((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PCL}^+\text{SbCl}_6^-$ (6)	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
νCH_3	2948 ss		2920 ss 2847 Sch		2920 ss—s 2830 Sch	
δCH_3	1470 Sch 1452 s 1423 ss		1468 Sch 1451 s 1421 ss—s		1483 s 1466 Sch 1454 s—m 1422 Sch	
$\delta\text{CH}_3, \gamma\text{CH}_3$ ρCH_3	1302 m—st 1149 m		1301 m—st 1160 m 1144 Sch		1311 st 1176 Sch 1165 m—st	
νNC_2 antisymm. symm.	1051 m 1010 sst	1075 ss 1017 s	1055 s—m 1014 st—sst 1000 sst	1070 ss 1025 s—ss	1064 s—m 1008 sst	1074 ss 1018 ss—s
νPN antisymm. symm.	738 s—m	747 s	758 s 722 st	765 s—ss 731 s	763 s—m 668 m	772 s 678 m
νPCI antisymm. symm.	664 st 608 st	666 m 616 st	617 st—sst 514 m	623 s 522 sst		
νPCI	479 s—m	488 sst			538 m—st	543 sst
νSbCl_6	338 sst		337 sst		332 sst 442 s?	

Im Gegensatz zu *Schmidpeter*⁷⁾ müssen die um 1000/cm beobachteten Banden ausnahmslos NC_2 -Valenzschwingungen der Dimethylaminogruppe zugeordnet werden. Alle oberhalb von 1100/cm auftretenden Absorptionen sind durch CH-Valenz- und -Deformationsschwingungen der Methylgruppen bedingt.

Die P—N-Valenzschwingungen absorbieren in allen Fällen zwischen 670 und 770/cm im Bereich der P—N-Einfachbindungen. Das bedeutet, daß der Grundzustand der Kationen ausschließlich durch die Phosphoniumstruktur **a** beschrieben werden kann, und die mesomere Grenzform **b** keinen Beitrag liefert.

Im IR- sowie im Raman-Spektrum von **4** beobachtet man zwischen 450 und 670/cm drei Absorptionsbanden, die auf Grund ihrer Intensitäten nur durch P—Cl-Valenzschwingungen hervorgerufen sein können. Wenn man davon ausgeht, daß dem Kation von **4** folgende Struktur niedriger Symmetrie zukommt, ist dieses Verhalten voll



verständlich. Zwei der Banden entsprechen den antisymmetrischen und symmetrischen PCL^1Cl^2 -Valenzschwingungen (664 bzw. 666 und 608 bzw. 616/cm), während die dritte (479 bzw. 488/cm) als PCL^3 -Valenzschwingungsbande angesehen werden kann.

Bei den Kationen von **5** und **6** kann mit entsprechenden Effekten nicht gerechnet werden. Für **5** sind ungeachtet der Symmetrie des Kations stets zwei P—Cl- und P—N-Valenzabsorptionen zu erwarten, die auch beide in den Spektren gefunden wurden. In **6**, das C_{3v} -Symmetrie besitzt, können die beiden möglichen antisymmetrischen P—N-Valenzschwingungen nur entartet sein, da das Chloratom in diesem Falle keine der Dimethylaminogruppe in **4** entsprechende Symmetrierniedrigung bedingt, so daß nur zwei P—N-Valenzabsorptionen zu beobachten sind.

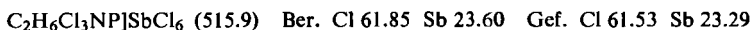
Dem *Institut für Anorganische Chemie* danken wir für die Überlassung von Chemikalien und Geräten. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. J. Weidlein danken wir für wertvolle Diskussionen:

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen müssen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und in absolut wasserfreien Lösungsmitteln vorgenommen werden.

Die IR-Spektren von **4**, **5** und **6** wurden als Verreibungen in Nujol bzw. Hottasflon mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman IR-Spektrophotometer IR 10 aufgenommen. Die Ramanspektren von **4**, **5** und **6** wurden an den Festkörpern mit einem Coderg Laser-Raman-Gerät RS 100 aufgenommen.

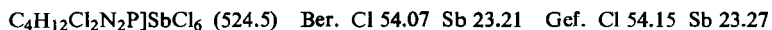
1. *Dimethylaminotrichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V)* (**4**): Eine Lösung von 1.05 g (7.23 mMol) Dimethylaminodichlorphosphin (**1**) in 25 ccm Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. im Verlauf von ca. einer Stunde unter Rühren zu einer Lösung von 4.32 g (14.46 mMol) Antimon(V)-chlorid in 20 ccm Methylenchlorid getropft. An der Eintropfstelle trat kurzzeitig eine Orangefärbung auf und nach kurzer Zeit begann sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag abzuscheiden. Dieser wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen mit wenig Methylenchlorid i. Vak. getrocknet. **4** ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. An der Luft tritt schon nach kurzer Zeit Geruch nach Chlorwasserstoff auf. Ausb. 2.36 g (63%), Schmp. 287–288° (Zers.), Lit.⁷⁾: Schmp. 310° (Zers.).



Nach beendeter Zugabe des Dimethylaminodichlorphosphins zeigte das Reaktionsgemisch eine hellgelbe Farbe.

Aus dem Filtrat konnten nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff noch 1.13 g (30%) von **4** erhalten werden.

2. *Bis(dimethylamino)-dichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V)* (**5**): 5.34 g (17.85 mMol) Antimon(V)-chlorid wurden mit 1.38 g (8.93 mMol) Bis(dimethylamino)-chlorphosphin (**2**) wie unter 1. umgesetzt. Ausb. 3.08 g (66%) farblose, feinkristalline und feuchtigkeitsunempfindliche Substanz vom Schmp. 272–273° (Zers.), Lit.⁷⁾: Schmp. 287° (Zers.).



Aus dem Filtrat konnten mit Tetrachlorkohlenstoff weitere 0.92 g (20%) **5** isoliert werden. Nach Abziehen des Methylenchlorids wurden 3.09 g eines braunen, teilkristallinen Rückstandes mit 33.4% (8.47 mMol statt 8.93 mMol) Antimon(III)-chlorid erhalten.

3. *Tris(dimethylamino)-chlorphosphonium-hexachloroantimonat(V)* (**6**): 2.22 g (13.60 mMol) Tris(dimethylamino)-phosphin (**3**) wurden mit 8.13 g (27.20 mMol) Antimon(V)-chlorid wie unter 1. umgesetzt. Ausb. 4.49 g (62%) farblose, feinkristalline und völlig feuchtigkeitsunempfindliche Substanz. Aus Methylenchlorid Schmp. 271° (Zers.).

$C_6H_{18}ClN_3P]SbCl_6$ (533.1) Ber. Cl 46.55 Sb 22.88 Gef. Cl 46.87 Sb 22.86

Mit Tetrachlorkohlenstoff wurden aus dem Filtrat noch 1.12 g (15%) **6** ausgefällt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 5.04 g eines gelblichen, teilkristallinen Rückstandes mit 32.7% (13.52 mMol statt 13.60 mMol) Antimon(III)-chlorid.

[241/72]