

Über Azidophenylphosphonium-hexachloroantimonate(V)

Wolfgang Buder¹⁾ und Armin Schmidt*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 14. September 1973

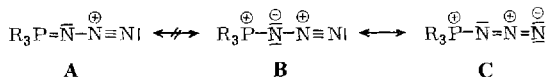
Durch Umsetzung von Chlorphenylphosphonium-hexachloroantimonaten(V) mit Natriumazid werden die Azidophenylphosphonium-hexachloroantimonate(V) **1–3** erhalten. Die Phosphorresonanzspektren sowie die Schwingungsspektren der Azidophosphoniumsalze wurden zugeordnet.

Azidophenylphosphonium Hexachloroantimonates(V)

The azidophenylphosphonium hexachloroantimonates(V) **1–3** were obtained by reaction of chlorophenylphosphonium hexachloroantimonates(V) with sodium azide. The phosphorus n. m. r. spectra and the vibrational spectra of the azidophosphonium salts were assigned.

Nach *Bott*²⁾ bildet sich bei der Umsetzung von Chlortriphenylphosphonium-hexachloroantimonat(V) mit Natriumazid ein thermisch sehr beständiges Produkt, dem die Struktur eines Phosphininim-N-diazoniumsalzes mit P=N-Doppelbindung zugeschrieben wurde.

In eingehenden spektroskopischen Untersuchungen konnten wir zeigen, daß zumindest bei der entsprechenden Methylverbindung³⁾ die Phosphininimform **A** keinen Beitrag zum Grundzustand leistet. Dieser kann vielmehr durch die beiden Resonanzformeln **B** und **C** mit formal positivem P-Atom beschrieben werden.



Auch in der Reihe der Methylverbindungen⁴⁾ $[(\text{CH}_3)_{4-n}\text{P}(\text{N}_3)_n]^+ \text{SbCl}_6^-$ zeigte sich kein Anhaltspunkt für einen wesentlichen Beitrag einer der Grenzstruktur **A** entsprechenden Form zum Grundzustand der Kationen.

Von den Azidophenylphosphonium-Salzen **1–3** ist bisher nur **1** bekannt, das jedoch physikalisch nicht näher untersucht wurde. Wir haben die noch fehlenden Glieder **2** und **3** nach Gl. (1) dargestellt, um diese Reihe von Substanzen im Zusammenhang mit Untersuchungen an P–N-Bindungen in Phosphonium-Salzen⁵⁾ spektroskopisch zu bearbeiten.

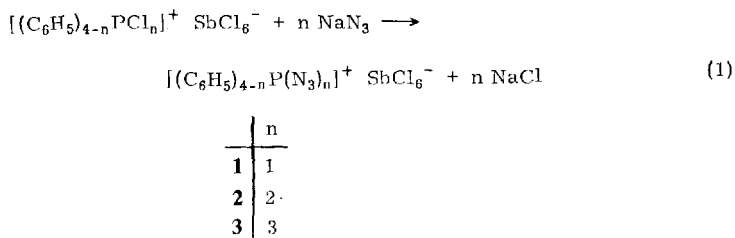
¹⁾ W. Buder, Teil einer der Universität Stuttgart einzureichenden Dissertation.

²⁾ K. Bott, *Angew. Chem.* **77**, 683 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 695 (1965).

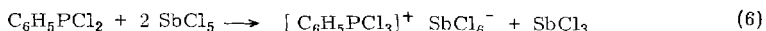
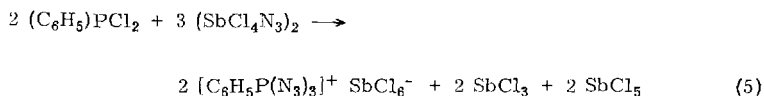
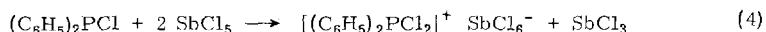
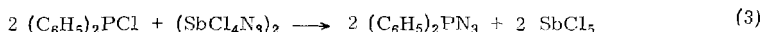
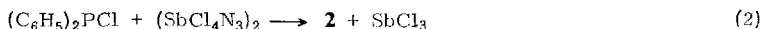
³⁾ A. Schmidt, *Chem. Ber.* **101**, 4015 (1968).

⁴⁾ A. Schmidt, *Chem. Ber.* **103**, 3923 (1970).

⁵⁾ K. Pressl und A. Schmidt, *Chem. Ber.* **105**, 3518 (1972); **106**, 2217 (1973).



1, **2** und **3** lassen sich auch analog den Methylverbindungen⁴⁾ in Redoxreaktionen aus Triphenylphosphin bzw. den Chlorphenylphosphinen (Gl. (2) und (5)) und Antimontetrachloridazid gewinnen. Dabei wird jedoch nur das Kation von **1**⁶⁾ rein erhalten. **2** und **3** sind stets mit Chlorphenylphosphonium-hexachloroantimonaten(V) verunreinigt, die in Nebenreaktionen nach den Gl. (4) und (6)⁷⁾ aus Chlorphenylphosphinen und gebildetem Antimon(V)-chlorid (Gl. (3) und (5)⁴⁾) entstehen.



Da eine Auftrennung der Azidophenyl- und Chlorphenyl-phosphoniumsalze nicht einwandfrei gelingt, muß der Darstellung von **2** und **3** nach Gl. (1) der Vorzug gegeben werden. Im experimentellen Teil werden deshalb keine Versuchsaufgaben gemacht.

1 und **2** sind thermisch stabil, während **3** beim Lagern bei Raumtemperatur bereits nach einigen Tagen Zersetzungserscheinungen zeigt.

Alle durch Eigenschwingungen dieser Kationen bedingten Absorptionsbanden lassen sich durch Vergleich der Spektren von **1**–**3** mit denen der entsprechenden Chlorphenylphosphonium-hexachloroantimonate(V)⁸⁾ sicher zuordnen (Tab. 1). Für die Schwingungen der Phenylgruppen wurden die von *Whiffen*⁹⁾ eingeführten Bezeichnungen verwendet.

⁶⁾ N. Wiberg und K. H. Schmid, *Angew. Chem.* **79**, 938 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 953 (1967).

⁷⁾ J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **2**, 813 (1963).

⁸⁾ W. Buder und A. Schmidt, *Spectrochim. Acta*, Part A, im Druck.

⁹⁾ D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.

Tab. 1. Zuordnung der Schwingungsspektren der Azidophenylphosphonium-hexachloroantimonate(V) 1, 2 und 3

	[(C ₆ H ₅) ₃ PN ₃] ⁺ SbCl ₆ ⁻ 1		[(C ₆ H ₅) ₂ P(N ₃) ₂] ⁺ SbCl ₆ ⁻ 2		[C ₆ H ₅ P(N ₃) ₃] ⁺ SbCl ₆ ⁻ 3	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
z νCH		3080 (39)		3076 (31)		3067 (30)
	3060 ss		3050 ss		3060 ss	
Geg.-T.			2195 st	2203 (12)	2210 st	2192 (28)
ν _{as} N ₃	2187 sst	2181 (10)				
Gl.-T.			2170 sst	2185 (12)	2180 sst	2182 (19)
k νCC (A ₁)	1582 m	1595 (51)	1580 m	1597 (42)	1580 sm	1590 (43)
n νCC (B ₂)	1437 st	1450 (30)	1438 mst	1460 (19)	1437 m	1442 (6)
				1454 (19)		
o νCC (B ₂)	1334 s	1345 (2)	1336 s	?	1340 s	1320 (3)
Geg.-T.			1256 mst	?	1282 Sch	1268 (7)
ν _s N ₃	1265 st	1280 (2)				
Gl.-T.			1233 st	?	1240 st	?
a δCH (A ₁)	1181 ss	1200 (4)	?	1198 (2)	?	1190 (6)
c δCH (B ₂)	1163 s	1175 (15)	1170 ss	1177 (12)	1162 s	1167 (15)
	?	1125 (10)	1126 m	1125 (33)	1140 m	1137 (38)
q x-sens. (A ₁)	1112 sst	1113 (28)	1117 m	?	1114 m	?
	1102 Sch					1090 (10)
d δCH (B ₂)?	1102 Sch	?	?	?	?	1090 (10)
b δCH (A ₁)	1032 ss	1034 (34)	1048 ss	1035 (30)	?	1027 (22)
	1018 ss		1028 ss			
p Ring-Puls. (A ₁)	992 m	1008 (100)	993 s	1008 (100)	993 sm	1000 (100)
i γCH (B ₁)	930 ss	941 (4)	?	?	934 ss	940 (4)
ν _{as} PN		780 (4)	805 m	807 (6)	818 m	?
ν _s PN	770 mst					
			768 sm	766 (11)	785 m	777 (10)
					761 m	
f γCH (B ₁)		758 (4)	755 s	757 (8)		
	745 st	743 (3)	748 m		743 mst	?
			742 s			
	726 sst					
r x-sens. (A ₁)	682 st	687 (21)	686 sm	698 (16)	682 m	715 (24)
s ΔCCC (B ₂)	613 ss	622 (21)	618 ss	625 (22)	600 ss	613 (25)
δN ₃	589 st	597 (5)	586 mst	600 (8)	588 mst	600 (14)
					567 sm	583 (10)
γN ₃	540 Sch	527 (2)	534 s	538 (5)	532 s	?
y x-sens. (B ₁)	518 st	?	504 m	?	?	?
	477 s	484 (5)	480 s	490 (10)	479 sm	480 (7)
t x-sens. (A ₁)	446 sm	?	?	437 (5)	439 m	438 (24)
w ΓCC (A ₂)	?	406 (1)		406 (9)	?	?
		375 (5)	392 ss			
ν _{as} SbCl (F _{1u} *)	332 sst		330 sst		336 sst	
ν _s SbCl (A _{1g})		333 (100)		333 (100)		330 (100)
ν _{as} SbCl (E _g)		287 (27)		289 (39)		285 (34)
δSbCl (F _{2g})		178 (44)		179 (32)		178 (32)
?		272 (4)				268 (3)
		253 (2)				220 (10)

*) Die Raman-Spektren wurden unterhalb von 350 cm⁻¹ mit geringerer Verstärkung aufgenommen. Deshalb können die Intensitäten der Raman-Linien in den Bereichen 3000–350 cm⁻¹ und 350–100 cm⁻¹ nicht verglichen werden.

Da nur die Absorptionen der P–N- und N₃-Schwingungen Aufschlüsse über die Struktur dieser Verbindungen zulassen, Absorptionen der Phenylschwingungen dagegen keinen Beitrag leisten können, beschränkt sich die Diskussion der Spektren auf die ersten.

Während bei den Azidomethylphosphonium-Salzen⁴⁾ eine Unterscheidung zwischen P–C- und P–N-Valenzschwingungen schwierig ist, lassen sich hier die P–N-Valenzschwingungen eindeutig zuordnen. Mit zunehmender Zahl der an das P-Atom gebundenen Azidgruppen werden die P–N-Valenzabsorptionen kurzwellig verschoben. Sie absorbieren jedoch ausnahmslos im Bereich der P–N-Einfachbindungsvalenzschwingungen^{3–5)}.

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch bei den Azidophenylphosphonium-Kationen der Grundzustand vornehmlich durch die Grenzformen **B** und **C** bestimmt wird.

Auch die antisymmetrischen Azidvalenzschwingungen absorbieren mit zunehmender Zahl von Azidgruppen kürzerwellig, während die symmetrischen Azidvalenzabsorptionen längerwellig beobachtet werden. Dieses Verhalten wird durch eine zunehmende Inanspruchnahme der Elektronen des α -N-Atoms der Azidgruppe durch das P-Atom bedingt¹⁰⁾.

Dadurch werden Elektronen innerhalb der Azidgruppierungen so verschoben, daß Grenzformen mit NN-Einfach- und Dreifachbindungsbindungen (**A** und **B**) beim Übergang von **1** nach **3** an Gewicht gewinnen.

Auf Grund der Lage der P–N-Valenzabsorptionen muß jedoch angenommen werden, daß die Grenzform **A** nur eine unwesentliche Rolle spielt.

Ergebnisse ³¹P-NMR-spektroskopischer Untersuchungen (Tab. 2) bestätigen die bisherigen Annahmen. Die Werte der chemischen Verschiebung liegen ausnahmslos im Bereich der Phosphoniumverbindungen¹¹⁾.

Tab. 2. ³¹P-NMR-Daten einiger P–N-Verbindungen

	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
1	–47.9
2	–51.7
3	–36.1
(CH ₃) ₃ PN ₃ ⁺ SbCl ₆ [–]	–73.0
(CH ₃) ₂ P(N ₃) ₂ ⁺ SbCl ₆ [–]	–77.0
CH ₃ P(N ₃) ₃ ⁺ SbCl ₆ [–]	–50.0
P(N ₃) ₄ ⁺ SbCl ₆ [–]	–11.8

Die stärkere Abschirmung der P-Kerne mit zunehmender Anzahl von Azidgruppen dürfte nicht auf eine Erhöhung des P–N-Bindungsgrades über 1 hinaus (Grenzform **A**), sondern auf eine zunehmende Kovalenz der polaren P–N-Bindung zurückzuführen sein.

¹⁰⁾ A. Schmidt, Chem. Ber. **100**, 3319, 3725 (1967).

¹¹⁾ E. Fluck und H. Binder, Analyt. Chem. of Phosphorus Compounds, S. 463, John Wiley, London 1972.

Dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart 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.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die IR-Spektren wurden im Bereich $4000\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ als Verreibungen in Hostaffonöl und zwischen 1320 und 250 cm^{-1} in Nujol mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden IR-Spektrophotometer PE 457 (Perkin-Elmer) aufgenommen. Die Raman-Festkörperspektren wurden mit einem Coderg-Laser-Raman-Gerät RS 100 registriert. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden an gesättigten 1,1-Dichloräthanlösungen mit einem C-60 HL der Firma JEOL bei 24.29 MHz gegen 85proz. wäßrige Phosphorsäure als externen Standard gemessen.

Umsetzung von Chlorphenylphosphonium-hexachloroantimonaten(V) mit Natriumazid: Suspensionen von Chlorphenylphosphonium-hexachloroantimonaten(V) und feinstgepulvertem Natriumazid wurden in Dichlormethan ca. vier Tage bei 0°C gerührt. Die sich bildenden Azidophenylphosphonium-hexachloroantimonate(V) gingen in Lösung. Nach Ende der Umsetzung wurde vom unlöslichen Natriumchlorid abfiltriert, die Azide wurden durch Zugabe von CCl_4 ausgefällt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit CCl_4 wurde i. Vak. getrocknet. Ausbeuten nahezu quantitativ.

Azidotriphenylphosphonium-hexachloroantimonat(V) (1): Ansatz 3.16 g (5.0 mmol) Chlortriphenylphosphonium-hexachloroantimonat(V) und 0.33 g (5.0 mmol) Natriumazid in ca. 60 ml Dichlormethan.

Diazidodiphenylphosphonium-hexachloroantimonat(V) (2): Ansatz 2.95 g (5.0 mmol) Dichlordiphenylphosphonium-hexachloroantimonat(V) und 0.65 g (10.0 mmol) Natriumazid.

Triazidophenylphosphonium-hexachloroantimonat(V) (3): Ansatz 2.74 g (5.0 mmol) Trichlorphenylphosphonium-hexachloroantimonat(V) und 0.99 g (15.0 mmol) Natriumazid.

Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	Cl	N	Schmp.
1: $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{P}]\text{SbCl}_6$ (638.8)	Ber. 33.85 Gef. 34.01	2.37 2.39	33.30 33.14	6.57 6.35	160–162°C (Lit. ²⁾ 166–168°C
2: $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{P}]\text{SbCl}_6$ (603.7)	Ber. 23.87 Gef. 23.80	1.67 1.76	35.23 35.17	13.92 13.71	144–146°C (Zers.)
3: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_9\text{P}]\text{SbCl}_6$ (568.6)	Ber. 12.67 Gef. 12.49	0.89 0.99	37.41 37.29	22.17 21.91	68–70°C (Zers.)