

Infrarotspektren von Phenylphosphoroxo-diamiden

Von

V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der
Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1960)

Es werden die IR-Spektren von 12 Phenylphosphoroxo-diamiden beschrieben. Die aufgefundenen Frequenzverschiebungen der NH- und P=O-Valenzschwingungen werden im Hinblick auf Wasserstoffbrückenbindungen diskutiert. Die bei Flüssigkeitsspektren bekannte Linearität zwischen P=O-Wellenlängen und der Summe der *Paulingschen* Elektronegativitäten der Substituenten wird auch für Festkörperspektren geprüft und die P=O-Frequenzverschiebungskonstanten für einige Gruppen errechnet.

Infrarotstudien an Organophosphorverbindungen haben sich bisher auf Phosphorsäureester beschränkt¹⁻⁴, darunter auch einige Ester und Thioester, die eine oder zwei Amino- oder Anilino-Gruppen enthalten. Darüber hinaus sind keine infrarotspektrographischen Untersuchungen an solchen Organophosphorverbindungen ausgeführt worden, welche Stickstoff direkt an Phosphor gebunden enthalten. Daher wurden eine Anzahl der vor kurzem dargestellten Phenylphosphoroxodiamide⁵ infrarotspektrographisch untersucht.

Darstellung und Eigenschaften der untersuchten Verbindungen können einer vorhergehenden Arbeit entnommen werden⁵. Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahlspektrophotometer (Perkin-Elmer 21 und Beck-

¹ C. I. Meyrinck und H. W. Thompson, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 225.

² R. Gore, Sympos. Faraday Soc. Spectrography Mol. Structure 1950.

³ L. J. Bellamy und L. Beecher, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 475, 1701.

⁴ L. W. Daasch und D. C. Smith, Anal. Chem. **23**, 853 (1951).

⁵ V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, Mh. Chem. **91**, 836 (1960).

man IR-4) mit NaCl-Prisma aufgenommen. Feststoffaufnahmen als KBr-Preßlinge, Lösungsspektren in 1proz. Lösung in CCl_4 .

Bei allen Phenylphosphoroxy-bisamidverbindungen mit sekundärer Aminogruppe wurden sowohl im festen als auch im gelösten Zustand zwei, in einigen Fällen sogar drei Banden aufgefunden, die die NH-Valenzschwin-

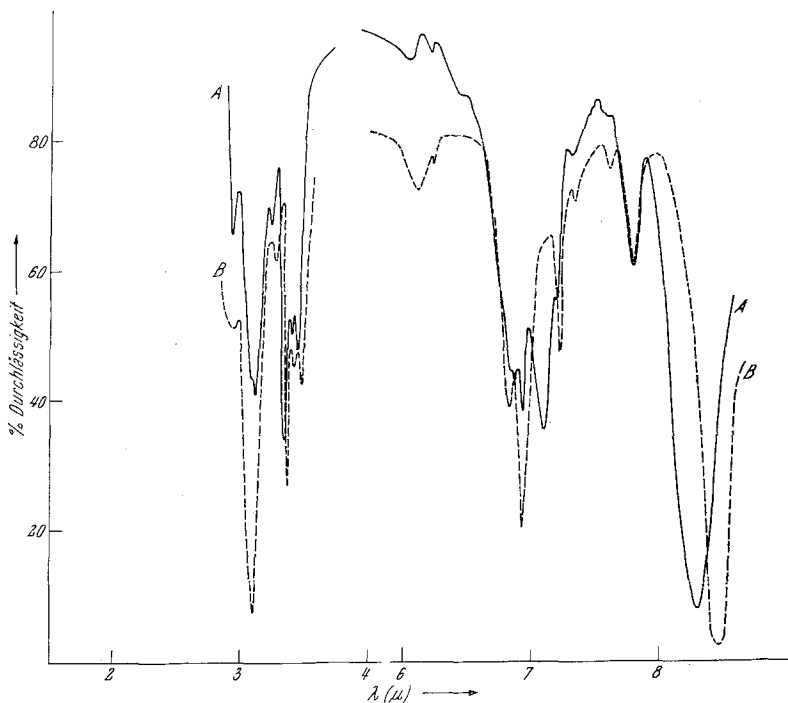


Abb. 1. IR-Spektrum von Phenylphosphoroxymis(äthylamid)
 ————— A 1proz. Lösung in CCl_4
 ————— B Festkörperaufnahme in KBr

gungen wiedergeben (Tab. 1). Die Banden bei $3415 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ und $3225 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ erweisen sich als konstant und von dem am Stickstoff gebundenen Rest weitgehend unabhängig. Die Absorption bei 3225 cm^{-1} ist der Schwingung der assoziierten NH-Gruppe zuzuordnen. Die Bande bei 3415 cm^{-1} läßt sich vielleicht der freien NH-Frequenz zuschreiben, obwohl es zweifelhaft ist, ob die freie NH-Absorption im festen Zustand überhaupt beobachtet werden kann. Bellamy³ gibt allerdings an, daß bei Verbindungen des Typs $(\text{RO})\text{PO}(\text{NHR})_2$ beim Übergang fest \rightarrow gelöst die Intensität der assoziierten Bande abnimmt und bei 3390 cm^{-1} eine neue Bande erscheint, die der freien NH-Absorption zugeschrieben wird.

In allen untersuchten Fällen wurde eine starke Bande bei $1187 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, die der assoziierten $\text{P}=\text{O}$ -Schwingung zugeschrieben werden kann. Bei den aromatischen Amiden läßt sich aus den Spektren

nicht entscheiden, ob auch die freie $\text{P}=\text{O}$ -Frequenz auftritt, da in ihrem Bereich starke $\text{NH}-\text{C}_{(\text{aromatisch})}$ -Valenzschwingungen auftreten. Die aliphatischen Amide zeigen jedenfalls bei 1276 cm^{-1} schwache Absorptionen, die sich als nicht assoziierte $\text{P}=\text{O}$ -Frequenzen deuten lassen. Die zwischen 1220 und 1255 cm^{-1} auftretende Bande, die bei den aromati-

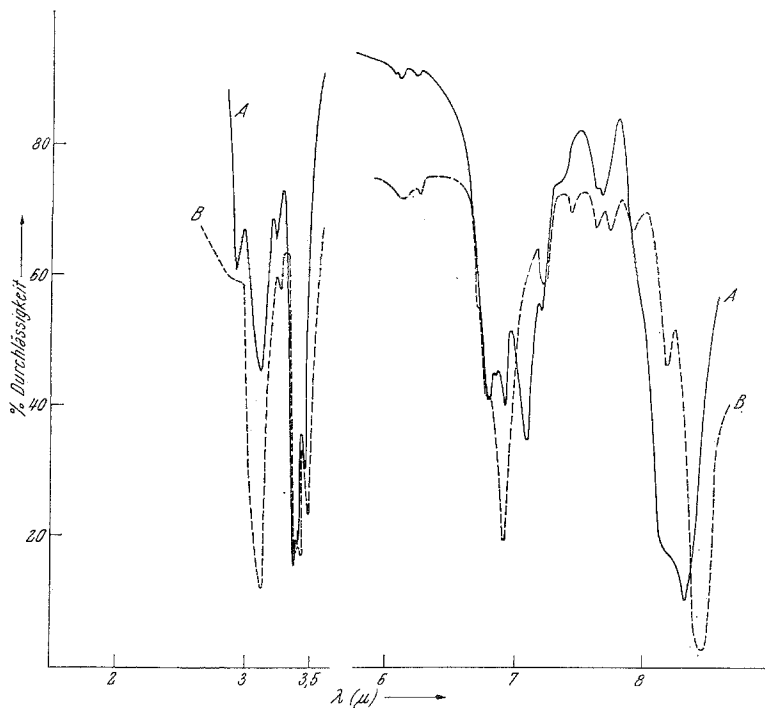


Abb. 2. IR-Spektrum von Phenylphosphoroxobis(n-butylamid)
 ————— A 1proz. Lösung in CCl_4
 - - - - - B Festkörperaufnahme in KBr

sehen Amiden mittelstark, bei den aliphatischen nur schwach ist, wurde auch im Spektrum der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSNH}_2$ aufgefunden und dürfte demnach nicht mit der $\text{P}=\text{O}$ -Frequenz im Zusammenhang stehen.

Bell und Mitarbeiter⁶ haben gezeigt, daß zwischen der in Lösungsspektren gemessenen $\text{P}=\text{O}$ -Absorptionswellenlänge von Phosphoroxohalogeniden und der Summe der Paulingschen Elektronegativitätswerte der Halogene ein linearer Zusammenhang besteht, und daß die Einflüsse verschiedener Substituenten konstant und additiv sind. Dadurch ist es möglich, für einzelne Substituenten eine $\text{P}=\text{O}$ -Absorptionsverschiebungskonstante x zu berechnen, die in ihrer Größe den Paulingschen Elektronegativitätswerten vergleichbar ist (Tab. 2).

⁶ J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum und J. Goldenson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5185 (1954).

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen von Phenylphosphoroxy-diamiden

Verbindung	NH-Valenz [cm ⁻¹]	NH-C _{ar} [cm ⁻¹]	P=O [cm ⁻¹]
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₅) ₂ , fest	3420, 3220	1285	1187, 1176
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ ortho, fest	3410, 3295, 3230	1285	1192
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ , meta, fest	3425, 3230	1285	1187, 1172
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ , para, fest	3410, 3240	1280	1192, 1177
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ Cl) ₂ , ortho, fest	3425, 3230, 3180	1276	1196
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ Cl) ₂ , meta, fest	3420, 3220, 3180	1277	1187
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ Cl) ₂ , para, fest	3430, 3240, 3170	1276	1192, 1175
C ₆ H ₅ PO(NHC ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅) ₂ , para, fest	3410, 3290, 3150	1280	1180
C ₆ H ₅ PO(NHC ₂ H ₅) ₂ , fest	3410, 3220	—	1180
C ₆ H ₅ PO(NHC ₂ H ₅) ₂ , 1% in CCl ₄	3413, 3215	—	1205
C ₆ H ₅ PO(NH-n-C ₄ H ₉) ₂ , fest ..	3410, 3210	—	1180
C ₆ H ₅ PO(NH-n-C ₄ H ₉) ₂ , 1% in CCl ₄	3413, 3205	—	1199
C ₆ H ₅ PO(NH-tert.-C ₄ H ₉) ₂ , fest	3410, 3240	—	1192
C ₆ H ₅ PO(NH-n-C ₅ H ₁₁) ₂ , fest ..	3410, 3220	—	1177
Mittelwerte	3415 ± 10, 3225 ± 10	1281 ± 5	1187 ± 10

Tabelle 2. P=O Absorptionsverschiebungskonstante x für verschiedene Substituenten nach Bell⁶

Substituent	x	Substituent	x
OR	3,0	Cl	3,0
R	2,0	Br	2,8
C ₆ H ₅	2,4	OH	2,3
OC ₆ H ₅	3,2	NH ₂	1,7
C ₆ H ₁₁ (Cyclohexyl)	2,6	NR ₂	3,0
OCH ₂ C ₆ H ₅	3,0	NHR	3,0
H	2,1	NHC ₆ H ₅	2,9
F	4,0	NRC ₆ H ₅	3,0

Für den Zusammenhang von λ und Σx wird folgende Beziehung⁶ angegeben:

$$\lambda = \frac{39,96 - \Sigma x}{3,995} \quad (1)$$

Die mittlere Abweichung beträgt $\pm 0,06 \mu$ ($\sim \pm 10 \text{ cm}^{-1}$). Die Beziehung wurde nur für Lösungsspektren als gültig befunden. Da ver-

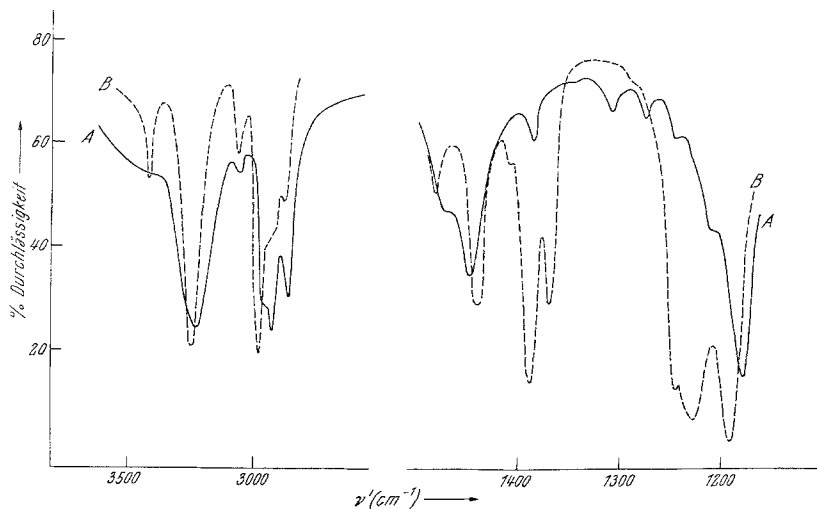


Abb. 3. IR-Spektren von
 A Phenylphosphoroxo-bis(n-anilamid) } Festkörperreraufnahmen in KBr
 B Phenylphosphoroxo-bis(t-butylamid) }

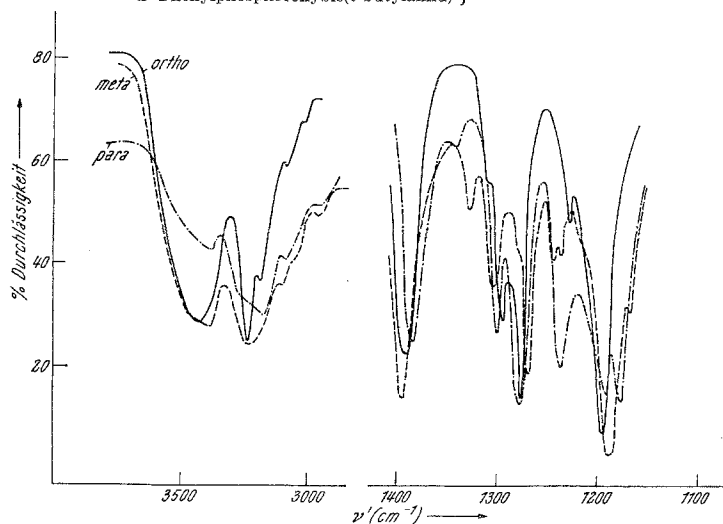


Abb. 4. IR-Spektren von Phenylphosphoroxo-bis(chloraniliden), Festkörperreraufnahmen in KBr

schiedene organische P—N-Verbindungen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, wurde von uns nun die Anwendbarkeit von Gleichung (1) auf Festkörperspektren überprüft. Dabei ergab sich keine Übereinstimmung der nach Tab. 2 aus den P=O-Absorptionsverschiebungskonstanten berechneten mit den gefundenen λ -Werten (Tab. 3).

Tabelle 3. Vergleich von gemessenen und nach Gl. (1) berechneten P=O-Wellenlängen für Festkörperaufnahmen mit Verschiebungskonstanten nach Tab. 2

X	Substituent		$\lambda_{\text{exp.}}$ [μ]	$\lambda_{\text{ber.}}$ [μ]	$\Delta\lambda =$ $\lambda_{\text{exp.}} - \lambda_{\text{ber.}}$	Literatur für $\lambda_{\text{exp.}}$
	Y	Z				
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ NH	8,20	7,67	0,53	3
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅ NH	8,20	7,75	0,45	3
Cl	C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅ NH	8,35	7,80	0,55	3
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅ NH	8,46	7,95	0,52	diese Arbeit
C ₆ H ₅	n-C ₅ H ₁₁ NH	n-C ₅ H ₁₁ NH	8,50	7,90	0,60	diese Arbeit
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	OH	8,00	7,82	0,18	3
CH ₃ O	C ₂ H ₅ O	OH	8,10	7,92	0,18	3
C ₂ H ₅ O	OH	OH	8,20	8,05	0,15	3

Die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Werten lassen sich unter Berücksichtigung der assoziierten P=O-Banden erklären. Berechnet man nämlich die P=O-Verschiebungskonstante aus

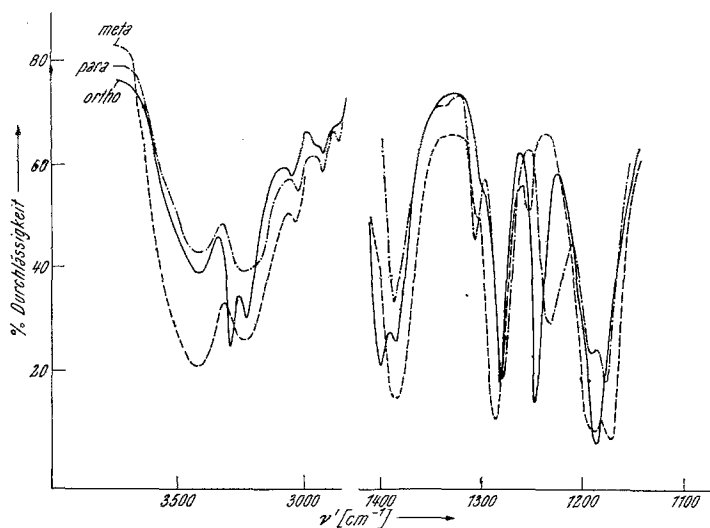


Abb. 5. IR-Spektren von Phenylphosphoroxymethyltoluididen, Festkörperaufnahmen in KBr

Wellenlängenwerten von Festkörperaufnahmen, so werden in Verbindungen des Typs R₂PO(NHR), R₂PO(OH), RPO(NHR)₂, RPO(OH)₂, PO(NHR)₃ verschiedene Werte erhalten, je nachdem, ob eine, zwei oder drei NHR- oder OH-Gruppen an die P=O-Gruppe gebunden sind.

Daraus ergibt sich, daß in Festkörperspektren die Verschiebungskonstanten zwar konstant, aber nicht mehr additiv sind. Mit Hilfe der Werte von Tab. 2 und Tab. 4 wurden die Wellenlängen der P=O-Valenz-

Tabelle 4. P=O-Verschiebungskonstanten für die Substituenten NHR und OH für Festkörperspektren

Substituent	Verbindungstyp	P=O-Verschiebungskonstante α'
NH · C ₆ H ₅	R ₂ PO(NHC ₆ H ₅)	0,9
NH · C ₆ H ₅	RPO(NHC ₆ H ₅) ₂	2,0
NH · C ₆ H ₅	PO(NHC ₆ H ₅) ₃	2,3
NH · C ₆ H ₄ R'	RPO(NHC ₆ H ₄ R') ₂	2,0
(R' = CH ₃ , Cl)	(R' = CH ₃ , Cl)	
NH · R'	RPO(NHR') ₂	2,0
(R' = Alkyl)	(R' = Alkyl)	
OH	R ₂ PO(OH)	1,9
OH	R · PO(OH) ₂	2,2

schwingungen für verschiedene assoziationsfähige Verbindungen neu berechnet und in Tab. 5 den gemessenen λ -Werten gegenübergestellt. Auch hierbei beträgt die mittlere Abweichung nur $\pm 0,06 \mu$.

Tabelle 5. Vergleich der gemessenen Wellenlänge der P=O-Valenzschwingung mit der nach Gl. (1) berechneten. (Festkörperspektren, sofern nicht anders angegeben)

X	Substituent		Σx	λ gef. (μ)	λ ber. (μ)	$\Delta \lambda$ (μ)	Literatur für $\lambda_{\text{gef.}}$
Y		Z					
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	NHC ₆ H ₅	7,3	8,20	8,17	— 0,03	3
		5proz. Lsg.		8,15/ 7,75	8,17/ 7,67		3
C ₆ H ₅ O	NHC ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	7,2	8,20	8,20	± 0	3
		5proz. Lsg.		7,75	7,75		3
NHC ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	6,9	8,24	8,27	— 0,03	3
		1proz. Lsg.		7,75	7,82		3
C ₆ H ₅ CH ₂ O	C ₆ H ₅ CH ₂ O	NHC ₆ H ₅	6,9	8,25	8,27	— 0,02	3
		4proz. Lsg.		7,75	7,77		3
Cl	NHC ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	7,0	8,35	8,25	+ 0,10	3
C ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	6,4	8,46	8,39	+ 0,07	diese
C ₆ H ₅	NHC ₆ H ₄ CH ₃	NHC ₆ H ₄ CH ₃	6,4	8,39	8,40	— 0,01	Arb.
C ₆ H ₅	(o-m-p)	(o-m-p)					diese
C ₆ H ₅	NHC ₆ H ₄ Cl	NHC ₆ H ₄ Cl	6,4	8,40	8,40	± 0	Arb.
C ₆ H ₅	(o-m-p)	(o-m-p)					diese
C ₆ H ₅	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	6,4	8,47	8,40	+ 0,07	Arb.
C ₆ H ₅		1proz. Lsg.		8,30	8,40	— 0,10	diese
C ₆ H ₅	NHC ₄ H ₉	NH-n-C ₄ H ₉	6,4	8,47	8,40	+ 0,07	diese
C ₆ H ₅		1proz. Lsg.		8,34	8,40	— 0,06	Arb.
C ₆ H ₅	NH-tert-C ₄ H ₉	NH-tert-C ₄ H ₉	6,4	8,39	8,40	— 0,01	diese
C ₆ H ₅							Arb.
C ₆ H ₅	NH-n-C ₅ H ₁₁	NH-n-C ₅ H ₁₁	6,4	8,50	8,40	+ 0,10	diese
							Arb.

X	Substituent Y	Z	Σx	λ gef. (μ)	λ ber. (μ)	$\Delta \lambda$ (μ)	Literatur für $\lambda_{\text{gef.}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	OH	8,3	8,00	7,95	+ 0,05	3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$	OH	7,9	8,00	8,04	— 0,04	3
CH_3O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	OH	7,9	8,10	8,04	+ 0,06	3
$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	OH	7,5	8,20	8,14	+ 0,06	3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	OH	OH	7,6	8,20	8,11	+ 0,09	3
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	OH	OH	7,0	8,20	8,25	— 0,05	3
$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{O}$	OH	7,9	7,93	8,04	— 0,11	3
C_6H_5	H	OH	6,3	8,35	8,42	— 0,07	4

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir der General Motors Corp., Detroit, USA.