

# Infrarotspektren von Phenylphosphoroxy-diamiden

Von

**V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utváry**

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 Phenylphosphoroxy-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-Wellennängen 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 beschränkt<sup>1-4</sup>, 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 Phenylphosphoroxydiamide<sup>5</sup> infrarotspektrographisch untersucht.

Darstellung und Eigenschaften der untersuchten Verbindungen können einer vorhergehenden Arbeit entnommen werden<sup>5</sup>. Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahlспектrophotometer (Perkin-Elmer 21 und Beck-

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

<sup>2</sup> R. Gore, Sympos. Faraday Soc. Spectrography Mol. Structure 1950.

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

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

<sup>5</sup> V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utváry, Mh. Chem. **91**, 836 (1960).

man IR-4) mit NaCl-Prisma aufgenommen. Feststoffaufnahmen als KBr-Preßlinge, Lösungsspektren in 1proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$ .

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

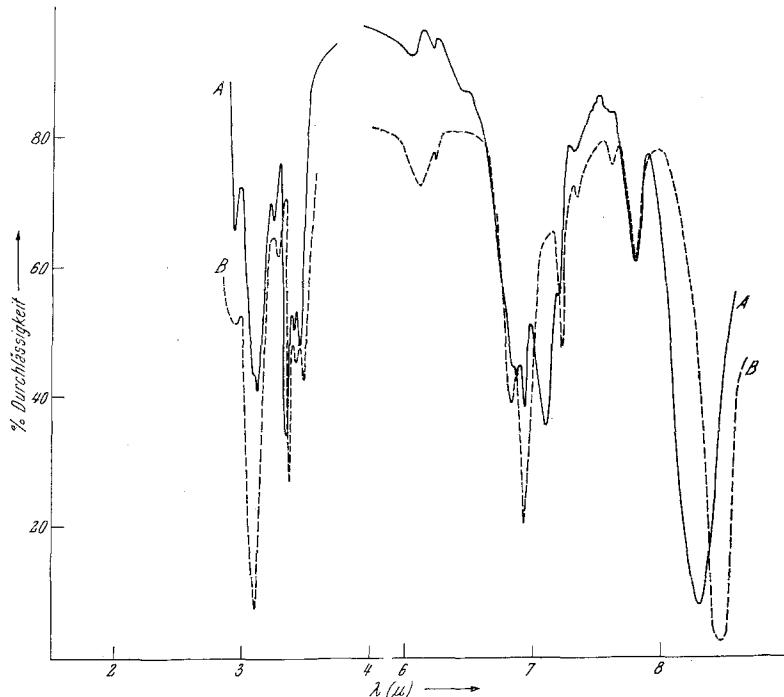


Abb. 1. IR-Spektrum von Phenylphosphoroxybis(äthylamid)  
 — A 1proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$   
 - - - - B Festkörperaufnahme in KBr

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  $3225 \text{ cm}^{-1}$  ist der Schwingung der assoziierten NH-Gruppe zuzuordnen. Die Bande bei  $3415 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich vielleicht der freien NH-Frequenz zuschreiben, obwohl es zweifelhaft ist, ob die freie NH-Absorption im festen Zustand überhaupt beobachtet werden kann. Bellamy<sup>3</sup> 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  $3390 \text{ cm}^{-1}$  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 P=O-Frequenz auftritt, da in ihrem Bereich starke NH—C<sub>(aromatisch)</sub>-Valenzschwingungen auftreten. Die aliphatischen Amide zeigen jedenfalls bei 1276 cm<sup>-1</sup> schwache Absorptionsen, die sich als nicht assoziierte P=O-Frequenzen deuten lassen. Die zwischen 1220 und 1255 cm<sup>-1</sup> auftretende Bande, die bei den aromati-

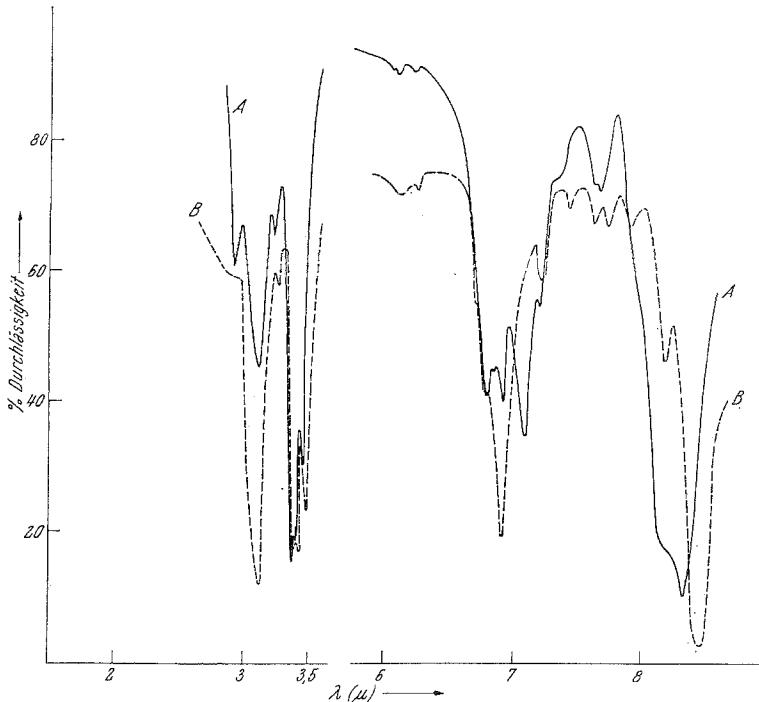


Abb. 2. IR-Spektrum von Phenylphosphoroxybis(n-butylamid)  
 — A 1proz. Lösung in  $CCl_4$   
 - - - B Festkörperaufnahme in KBr

schen Amiden mittelstark, bei den aliphatischen nur schwach ist, wurde auch im Spektrum der Verbindung  $(C_6H_5O)_2PSNH_2$  aufgefunden und dürfte demnach nicht mit der P=O-Frequenz im Zusammenhang stehen.

Bell und Mitarbeiter<sup>6</sup> haben gezeigt, daß zwischen der in Lösungsspektren gemessenen P=O-Absorptionswellenlänge von Phosphoroxyhalogeniden 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 P=O-Absorptionsverschiebungskonstante  $\alpha$  zu berechnen, die in ihrer Größe den Paulingschen Elektronegativitätswerten vergleichbar ist (Tab. 2).

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

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen von Phenylphosphoxy-diamiden

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

Tabelle 2. P=O Absorptionsverschiebungskonstante *x* für verschiedene Substituenten nach Bell<sup>6</sup>

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

Für den Zusammenhang von  $\lambda$  und  $\Sigma x$  wird folgende Beziehung<sup>6</sup> 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-

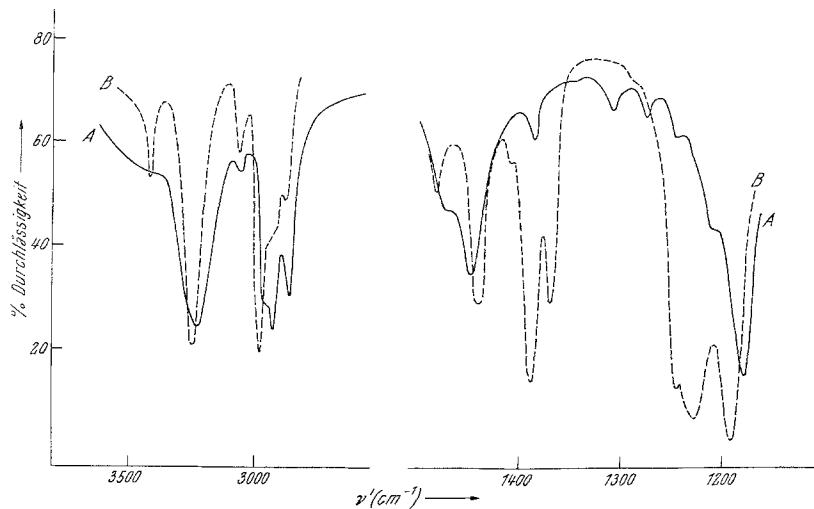


Abb. 3. IR-Spektren von  
 — A Phenylphosphoroxybis(n-aminylamid)  
 - - B Phenylphosphoroxybis(t-butylamid) } Festkörperaufnahmen in KBr

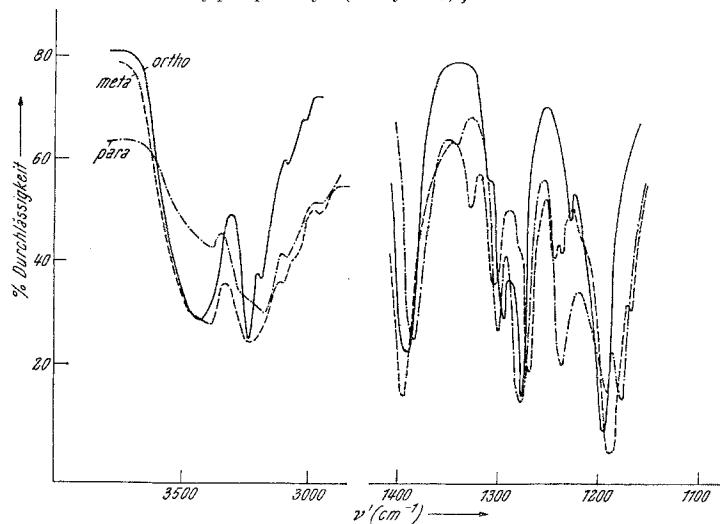


Abb. 4. IR-Spektren von Phenylphosphoroxybis(chloraniliden), Festkörperaufnahmen in KBr

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

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

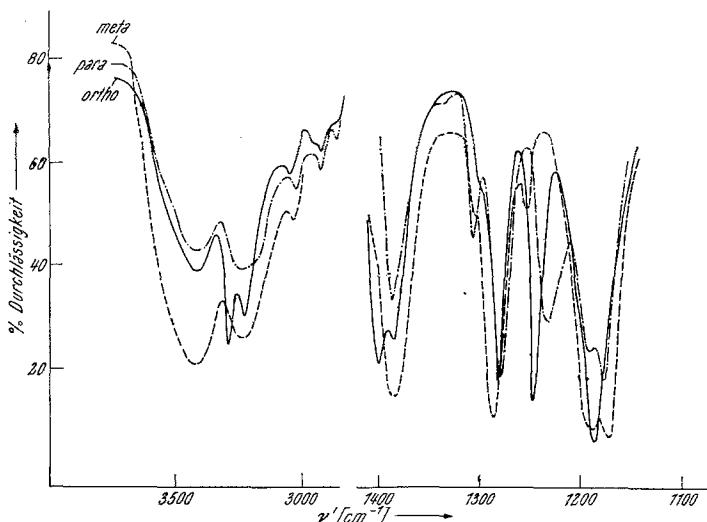


Abb. 5. IR-Spektren von Phenylphosphoroxibis(toluididen), Festkörperaufnahmen in KBr

Wellenlängenwerten von Festkörperaufnahmen, so werden in Verbindungen des Typs R<sub>2</sub>PO(NHR), R<sub>2</sub>PO(OH), RPO(NHR)<sub>2</sub>, RPO(OH)<sub>2</sub>, PO(NHR)<sub>3</sub> 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 $x'$
NH · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> PO(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	0,9
NH · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	RPO(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,0
NH · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	PO(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2,3
NH · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R'	RPO(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R') <sub>2</sub>	2,0
(R' = CH <sub>3</sub> , Cl)	(R' = CH <sub>3</sub> , Cl)	
NH · R'	RPO(NHR') <sub>2</sub>	2,0
(R' = Alkyl)	(R' = Alkyl)	
OH	R <sub>2</sub> PO(OH)	1,9
OH	R · PO(OH) <sub>2</sub>	2,2

schwingungen für verschiedene assoziationsfähige Verbindungen neu berechnet und in Tab. 5 den gemessenen  $\lambda$ -Werten gegenübergestellt. Auch hiebei 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 Y	Z	$\Sigma x$	$\lambda$ gef. ( $\mu$ )	$\lambda$ ber. ( $\mu$ )	$\Delta \lambda$ ( $\mu$ )	Literatur für $\lambda$ gef.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,3	8,20	8,17	- 0,03	3
		5proz. Lsg.		8,15/	8,17/		3
				7,75	7,67		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,2	8,20	8,20	$\pm 0$	3
		5proz. Lsg.		7,75	7,75		3
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,9	8,24	8,27	- 0,03	3
		1proz. Lsg.		7,75	7,82		3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,9	8,25	8,27	- 0,02	3
		4proz. Lsg.		7,75	7,77		3
Cl	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,0	8,35	8,25	+ 0,10	3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,4	8,46	8,39	+ 0,07	diese Arb.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (o-m-p)	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (o-m-p)	6,4	8,39	8,40	- 0,01	diese Arb.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (o-m-p)	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (o-m-p)	6,4	8,40	8,40	$\pm 0$	diese Arb.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,4	8,47	8,40	+ 0,07	diese Arb.
		1proz. Lsg.		8,30	8,40	- 0,10	Arb.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	6,4	8,47	8,40	+ 0,07	diese Arb.
		1proz. Lsg.		8,34	8,40	- 0,06	Arb.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	6,4	8,39	8,40	- 0,01	diese Arb.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH-n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	NH-n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	6,4	8,50	8,40	+ 0,10	diese Arb.

X	Substituent Y	Z	$\Sigma x$	$\lambda$ gef. ( $\mu$ )	$\lambda$ ber. ( $\mu$ )	$\Delta \lambda$ ( $\mu$ )	Literatur für $\lambda_{\text{gef}}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	OH	8,3	8,00	7,95	+ 0,05	3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O	OH	7,9	8,00	8,04	- 0,04	3
CH <sub>3</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	OH	7,9	8,10	8,04	+ 0,06	3
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	OH	7,5	8,20	8,14	+ 0,06	3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	OH	OH	7,6	8,20	8,11	+ 0,09	3
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	OH	OH	7,0	8,20	8,25	- 0,05	3
CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	OH	7,9	7,93	8,04	- 0,11	3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	OH	6,3	8,35	8,42	- 0,07	4

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