

Die Absorptionsspektren einiger aromatischer Phosphine und Phosphinoxyde im nahen Ultraviolett

Von

H. Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1962)

Die Elektronenspektren von 12 tertiären aromatischen Phosphinen, 5 Phosphinoxyden, 3 primären und einem sekundären Phosphin wurden untersucht. Die Intensität der Banden nimmt mit der Anzahl der Phenylgruppen zu, während ihre Lage mehr von den übrigen Substituenten bestimmt wird. Primäre und sekundäre aromatische Phosphine zeigen nicht, wie erwartet, ein dem Anilin ähnliches Verhalten, sondern zeigen vielmehr eine Parallele zum Thiophenol. Die $-\text{PH}_2$ -Gruppe kann als schwaches Auxochrom bezeichnet werden.

Bisher sind nur wenige Spektren von Phosphinen und Phosphinoxyden bekannt geworden, dabei hat es sich immer um tertiäre aromatische Verbindungen gehandelt. Aliphatische Phosphine und deren Oxyde geben oberhalb 210μ keine Banden. *Jaffe*¹ sowie *Rao* und Mitarbeiter² haben das Verhalten der Triphenylderivate der Gruppe V b des periodischen Systems eingehend studiert. Das Triphenylamin zeigt in dieser Reihe die längstwellige Absorption und die größte Intensität, was darauf zurückgeführt werden kann, daß die Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen bei den Elementen der ersten Reihe des Periodensystems am größten ist. Das Auftreten nur einer breiten Absorptionsbande ohne Schwingungseinstruktur der Verbindungen im dreiwertigen Zustand (als $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang charakterisiert) wird dahingehend gedeutet, daß das einsame Elektronenpaar am V b-Element an der Resonanz der

¹ H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. **22**, 1450 (1954).

² C. N. R. Rao, J. Ramachandran, M. S. C. Jah, S. Samosekkara und T. V. Rajakumar, Nature [London] **183**, 1475 (1959).

π -Elektronen der Phenylreste teilnimmt. Das wird ferner bestätigt durch die zunehmende bathochrome Verschiebung mit steigender Zahl von Phenylgruppen am Zentralatom. Solche Verschiebungen sind proportional der Größe der Resonanz der Ringe mit dem Heteroatom (N, P, As, Sb oder Bi). Dagegen weist die ausgesprochene Schwingungsfinestruktur im fünfwertigen Zustand, z. B. bei $(C_6H_5)_3PO$, $(C_6H_5)_3AsO$ und $(C_6H_5)_3SbCl_2$ auf eine geringe Beeinflussung der Phenylringe hin (Banden um $260\text{ m}\mu$, $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang). Eine nennenswerte Konjugation ist also ohne

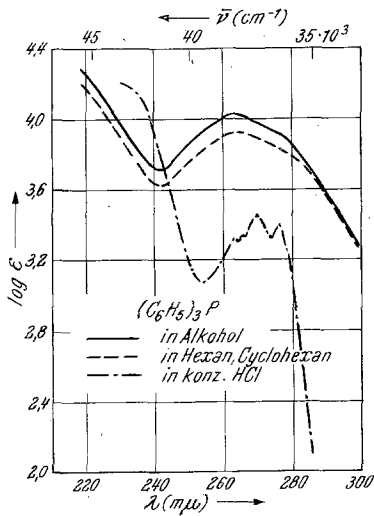


Abb. 1. Triphenylphosphin in verschiedenen Lösungsmitteln

das einsame Elektronenpaar nicht mehr möglich. Ähnliche Spektren wie von den Oxyden werden auch von den Oniumverbindungen erhalten*. Eine relativ starke bathochrome Verschiebung, hervorgerufen durch stärkere $d\pi-p\pi$ -Bindungen, wurde kürzlich in Triarylphosphinoxyden beobachtet, die starke Elektronendonatorgruppen enthalten, wie Tris[pyrryl(2)]-phosphinoxyde³. Bowden und Braude⁴ haben das Phenyl dimethylphosphin und die analogen Verbindungen des N, As und Sb untersucht. Die Substituenten $-N(CH_3)_2$, $-P(CH_3)_2$ und $-Sb(CH_3)_2$ verursachen große bathochrome Verschiebungen, die mit steigendem Atomgewicht des Heteroatoms abnehmen. Der

Substituent $-N(CH_3)_2$ bewirkt auch eine starke Intensitätssteigerung der B-Bande⁵, die aber im $C_6H_5P(CH_3)_2$ und den entsprechenden Arsen- und Antimonderivaten nicht aufscheint. Erst kürzlich⁶ war darauf hingewiesen worden, daß bei den Triarylphosphinoxyden und -sulfiden keine Veränderung des Spektrums beim Übergang von unpolarem Cyclohexan zum polaren Alkohol als Lösungsmittel eintritt. Wie aus der Abb. 1 hervorgeht, treten auch beim ent-

* Eine Arbeit über die Elektronenspektren von Phosphoniumsalzen befindet sich in Vorbereitung.

³ C. E. Griffin und R. A. Polsky, J. Org. Chem. **26**, 4772 (1961).

⁴ K. Bowden und E. A. Braude, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 1068.

⁵ Zur Nomenklatur der Benzolbanden: Es wird hier die häufig verwendete Bezeichnung von Burawoy und Braude verwendet, die die 200 $m\mu$ -Bande als E- oder Hauptbande und die Bande bei 260 $m\mu$ als B- oder Nebenbande bezeichnen.

⁶ V. Baliah und P. Subbarayan, J. Org. Chem. **25**, 1833 (1960).

sprechenden Phosphin selber keine wesentlichen Unterschiede in diesen beiden Lösungsmitteln auf. Der chemische Tatbestand, daß Triphenylphosphin in konzentrierter Salzsäure löslich ist, läßt auf die Bildung eines Salzes $[R_3PH]^+Cl^-$ schließen, aus dem beim Verdünnen das $(C_6H_5)_3P$ wieder rückgebildet wird. Das Spektrum dieser Verbindung in konz. HCl zeigt tatsächlich im Bereich von 260—280 $m\mu$ eine Feinstruktur von 3 Banden, wie sie bei Phosphinoxyden und Phosphoniumsalzen durch die Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares gefunden wird, man muß daher obige ionische Struktur beim Auflösen von $(C_6H_5)_3P$ in konz. HCl annehmen.

Aus der Abb. 2 und der Tab. 1 ist ersichtlich, daß einige weitere Phosphinoxyde untersucht wurden, womit sich die von *Jaffe* für das $(C_6H_5)_3PO$ gemachten Aussagen ohne weiters auf die anderen untersuchten Arylphosphinoxyde ausdehnen lassen. Der Extinktionskoeffizient der B-Banden steigt mit steigender Zahl der im Molekül enthaltenen Phenylgruppen an. Neben den 3 ausgeprägten Banden ist in allen diesen Phosphinoxyden noch eine Schulter bei rund 252 $m\mu$ zu erkennen. Beachtenswert ist auch die hypsochrome Verschiebung aller Banden beim Tribenzylphosphinoxyd, wahrscheinlich verursacht durch die CH_2 -Gruppe zwischen Heteroatom und Phenylring. Die gleiche hypsochrome Verschiebung tritt auch beim $(C_6H_5CH_2)_3P$ selber auf, dessen zweites Maximum praktisch bei der kürzesten Wellenlänge von allen untersuchten tertiären Phosphinen liegt (siehe Tab. 2). Alle diese Phosphine zeigen wie das Triphenylphosphin im Bereich von 200—300 $m\mu$ zwei Banden ohne Feinstruktur. Die E-Bande ist weit mehr abhängig von der Art der übrigen Substituenten im Phosphin als von der Zahl der Phenylgruppen. So übt eine Cyanäthyl-

Tabelle 1. Absorptionsmaxima einiger Phosphinoxyde (Lösungsmittel: C_2H_5OH)

	E-Bande	B-Banden
Triphenylphosphinoxyd		
	$(C_6H_5)_3PO$	225 (4,30) 259 (3,13) 264,5 (3,22) 271 (3,13)
Tribenzylphosphinoxyd	$(C_6H_5CH_2)_3PO$	219 (4,26) 255 (2,67) 261 (2,78) 267 (2,66)
Diphenylmethylphosphinoxyd	$(C_6H_5)_2CH_2PO$	223 (4,22) 259 (2,96) 264,5 (3,10) 271 (3,13)
Phenylidicyanäthylphosphinoxyd	$C_6H_5P(O)(CH_2CH_2CN)_2$	218 (4,13) 259 (2,81) 265 (2,93) 272 (2,86)
Phenylidipropionsäurephosphinoxyd	$C_6H_5P(O)(CH_2CH_2COOH)_2$	218 (3,51) 258 (2,49) 264 (2,63) 271 (2,56)

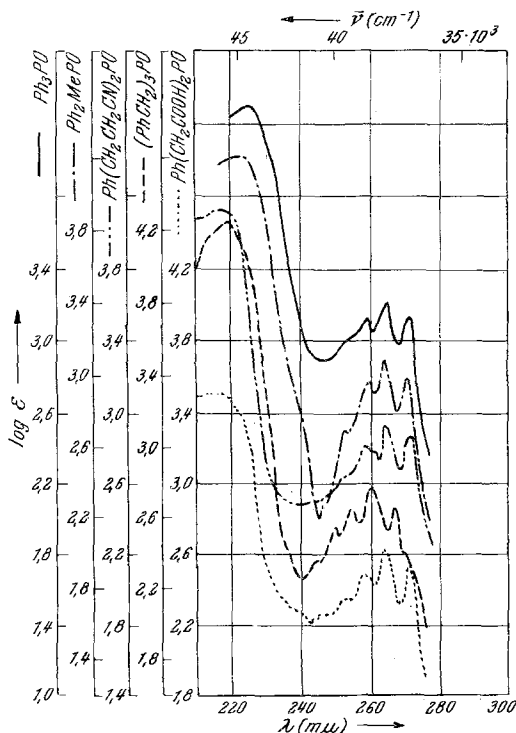
(In Klammern sind die $\log \epsilon$ -Werte angeführt)

Tabelle 2. Die Lage des 2. Maximums
verschiedener tert. Phosphine

	m μ	log ϵ
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ P	247	(3,46)
C ₆ H ₅ P(CH ₂ CH ₂ CN) ₂	246	(3,51)
(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ CH ₂ CN	247	(3,85)
(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ CH ₂ COOH	248	(3,79)
C ₆ H ₅ P(n-C ₄ H ₉) ₂	251	(3,44)
p-CH ₃ C ₆ H ₄ P(i-C ₄ H ₉) ₂	251	(3,45)
C ₆ H ₅ P(i-C ₄ H ₉) ₂	253	(3,39)
p-CH ₃ C ₆ H ₄ -P-C ₁₉ H ₃₈ -P-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	256	(3,73)
	n-C ₆ H ₁₃ n-C ₆ H ₁₃	
(C ₆ H ₅) ₃ P	262	(4,02)
C ₆ H ₅ PCl ₂	264	(3,23)
C ₆ H ₅ P(CH ₃) ₂	266	(3,35)
(C ₆ H ₅) ₂ PC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂	272	(4,70)

gruppe eine hypsochrome Verschiebung aus, auch die Propionsäuregruppe wirkt in der gleichen Richtung. Die große bathochrome Verschiebung, die durch R in der Gruppierung C₆H₅XR₂ verursacht wird (sie beträgt

bekanntlich zwischen Anilin und D methylanilin 21 m μ) und auf dem induktiven Effekt beruht, wirkt sich auch beim Phosphor aus. Ein starker Einfluß wird erzielt, wenn R = CH₃ ist. So absorbiert C₆H₅N(CH₃)₂ (309 m μ) noch längerwellig als (C₆H₅)₃N mit 295 m μ . Analog liegen die Maxima der Phosphorverbindungen bei 266 und 262 m μ . Von großem Einfluß dürfte hier die Elektro-negativität der Substituenten sein; wird die Alkylgruppe am Heteroatom länger, dann ist die bathochrome Verschiebung wieder kleiner; dieser Rückgang ist sogar bei den Phosphorverbindungen stärker ausge-

Abb. 2. Untersuchte Phosphinoxyde (Lösungsmittel: C₆H₅OH)

prägt als bei den Aminen. Die Hypsochromie des längstwelligen Absorptionsmaximums beträgt vom Dimethylanilin ($\lambda_{\max} = 309 \text{ m}\mu$) zum Dibutylanilin ($\lambda_{\max} = 305 \text{ m}\mu$) nur $4 \text{ m}\mu$, vom Dimethylphenylphosphin ($\lambda_{\max} = 266 \text{ m}\mu$) zum Dibutylphenylphosphin ($\lambda_{\max} = 251 \text{ m}\mu$) aber $15 \text{ m}\mu$, wie dies Abb. 3 zeigt. In diesem Zusammenhang ist auch das Spektrum des Phenyldichlorphosphins interessant, dessen Maximum mit $264 \text{ m}\mu$ durch die beiden elektro-negativen Chloratome ebenfalls bei großen Wellenlängen liegt. Den größten bathochromen Effekt gegenüber dem Benzol zeigt in der Reihe der hier untersuchten tertiären Phosphine das p-Phenylbis(diphenylphosphin). Hier ist eine so starke Resonanz der π -Elektronen über das ganze System möglich, daß ein Absorptionsmaximum von $272 \text{ m}\mu$ leicht verständlich wird.

Die zunehmende Zahl der Phenylgruppen im Molekül bewirkt wohl auch eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima, doch wird dieser Effekt durch die übrigen, noch am Phosphor befindlichen Gruppen mit ihren unterschiedlichen Elektronegativitäten überdeckt. Deutlich tritt aber die Hyperchromie in Erscheinung, wie folgende Zusammenstellung der Absorptionskoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten tertiären Phosphine veranschaulicht:

p-Phenylbis(diphenylphosphin) ...	$\log \epsilon = 4,70$
Triphenylphosphin	4,02
Phosphine mit 2 Phenylgruppen ...	3,73—3,85
Phosphine mit 1 Phenylgruppe	3,23—3,51

Daraus ergibt sich pro Phenylgruppe im Durchschnitt ein Betrag von $\log \epsilon = 0,25-0,40$.

Ein grundsätzlich anderes Verhalten als das der entsprechenden Amine zeigen die primären und sekundären Phosphine. Abb. 4 zeigt dies durch Gegenüberstellung der Phenylderivate der Phosphine und Amine. Während bei allen 3 Aminen (also auch schon im Anilin) ein

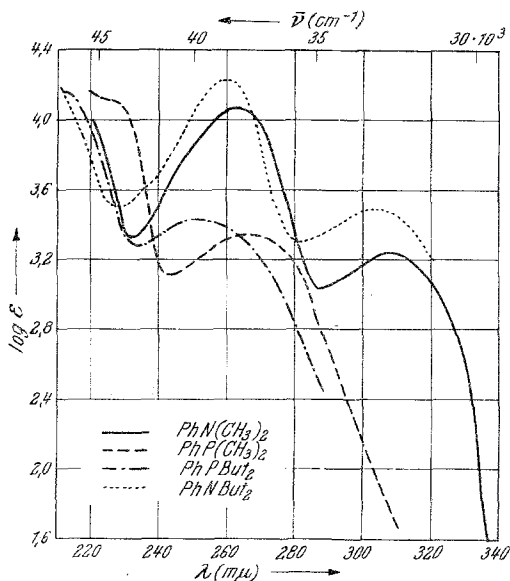


Abb. 3. Vergleich der Dialkylaniline mit den Dialkylphenylphosphinen (Lösungsmittel: C₂H₅OH)

langwelliges Absorptionsmaximum um 285–300 $m\mu$ vorhanden ist, dessen Intensität vom Anilin bis zum Triphenylamin zunimmt, zeigt das Phenyl- und Diphenylphosphin von 215–280 $m\mu$ einen steten Abfall der Intensität, der besonders beim Phenylphosphin zwischen 260 und 275 $m\mu$ von drei kleinen Banden unterbrochen wird, die wahrscheinlich vom Phenylkern herrühren. Es zeigt sich beim Phenylphosphin eine wesentlich geringere Wechselwirkung der Phenylgruppe mit der PH_2 -Gruppe als beim Anilin mit der NH_2 -Gruppe. Eine mögliche Er-

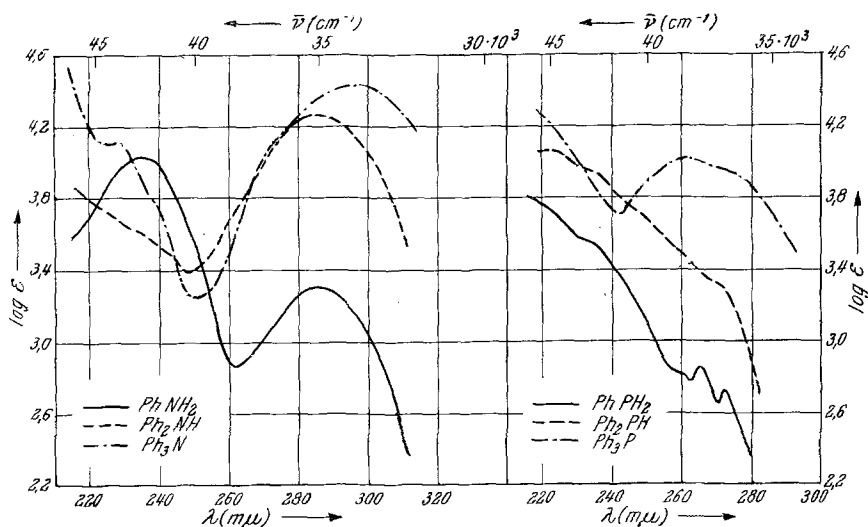


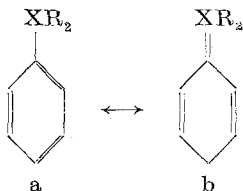
Abb. 4. Die primären, sekundären und tertiären Phenylderivate der Amine und Phosphine (in C_2H_5OH)

klärung dafür wäre, daß bei den Elementen P, As, Sb und Bi der Anteil der Struktur b zu einem weitaus geringeren Teil vorliegt als beim Stickstoff. Weiters könnte die Ausbildung eines Elektronendecetts beim Phosphor von Einfluß sein.

Nebenbei sei bemerkt, daß die Elektronenspektren der Monophenyl-derivate des P und S bedeutend ähnlicher sind als die von P und N:

Anilin	234 (4,2)	285,5 (3,3)				
Phenylphosphin	234 (3,54) S	260,5 (2,8)	265,5 (2,84)	272 (2,72)		
Thiophenol ⁷	236 (3,9)	271 (2,8)	280 (2,7)	288 (2,6)		

S = Schulter.



⁷ A. P. J. Research Project Nr. 44, 586 (1955).

In Abb. 5 sind die Spektren von p-Tolylphosphin und p-Äthylphenylphosphin wiedergegeben. In den Spektren dieser primären Phosphine kommen die Benzolbanden um $270 \text{ m}\mu$ weniger deutlich zum Vorschein als beim Phenylphosphin, was wahrscheinlich durch die Substitution in p-Stellung hervorgerufen wird.

Um die Wirkungsweise der PH_2 -Gruppe als Chromophor einordnen zu können, wurde in Tab. 3 der Einfluß verschiedener Substituenten am Benzol zusammengefaßt.

Wenn man die PH_2 -Gruppe als Auxochrom unter die übrigen Substituenten 1. Art einreicht, so kann man sie auf Grund ihrer verschiedenen Stärke ungefähr mit dem Chlor gleichsetzen; das Absorptionsmaximum liegt daher bei kürzeren Wellenlängen als das der Aminogruppe.

Die Messungen wurden unter gereinigtem Stickstoff in einem Zeiss Spektralphotometer PMQ II durchgeführt. Als Lösungsmittel diente, wenn nicht anders vermerkt, 96proz. Alkohol.

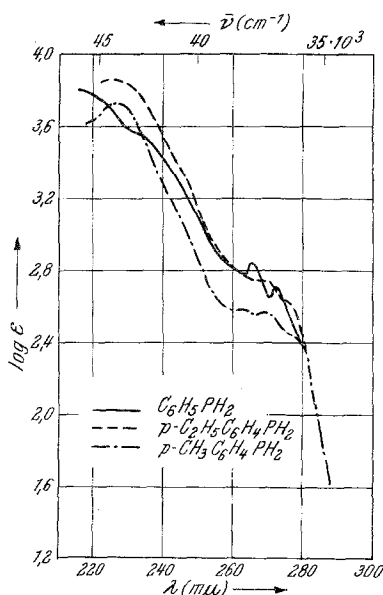


Abb. 5. Primäre Phosphine (in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Tabelle 3. Absorptionsmaxima der Nebenbande verschiedener Monosubstitutionsprodukte des Benzols

Substituent am Benzol	λ_{max}	Substituent am Benzol	λ_{max}
H	254	NH_2	285
J	258	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	309
CH_3	261,5	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	297
Cl	263,5		
OH	270		
CN	271	PH_2	265*
OCH_3	273	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	266
COOH	273	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	262
SH	280*		

* Die intensivste von drei Banden in diesem Bereich.

Dem Lehrkanzelvorstand, Herrn Prof. Dr. H. Zorn, danke ich bestens für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und für das stete Interesse daran.