

# Isomere Tritolylphosphine und deren Derivate. UV-Spektren und Dipolmomente

Von

**Hellmuth Schindlbauer**

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. Juli 1965)

Es werden die UV-Spektren von Tris(2-methylphenyl)phosphin (I), Tris(3-methylphenyl)phosphin (II) und Tris(4-methylphenyl)phosphin (III) sowie von deren Phosphinoxiden, Phosphinsulfiden und Methylphosphoniumjodiden mitgeteilt. Von I—III wurden auch die Dipolmomente bei 20° in Benzol bestimmt. I absorbiert am langwelligsten; dieses Ergebnis deutet auf eine Winkelauflöserung am Phosphor bei I hin. Dies ergibt sich auch aus den gemessenen Dipolmomenten, wenn man ein konstantes Phosphor-Ring-Moment annimmt und andere Orthoeffekte vernachlässigt.

The UV spectra of tris(2-methylphenyl)phosphine (I), tris(3-methylphenyl)phosphine (II), tris(4-methylphenyl)phosphine (III), and of their phosphine oxides, phosphine sulfides, and methyl phosphonium iodides are given. The dipole moments of I—III in benzene at 20° C were also determined. I absorbs at the longest wavelength and this result may be interpreted by a broadening of the angle on phosphorus in I. This results also from the measured dipole moment, assuming a constant phosphorus ring moment and neglecting other ortho-effects.

Die meisten Untersuchungen an aromatischen Phosphinen beziehen sich auf das Triphenylphosphin. Eine ebene Anordnung der Phenylkerne ist auf Grund des vorhandenen Dipolmomentes auszuschließen und es war für die C—P—C-Bindung ein Winkel von 102° errechnet worden<sup>1</sup>. Die drei Phenylgruppen müssen sich daher dachziegelartig übereinander lagern. Über die UV-Absorptionsspektren von Phosphinen,

---

<sup>1</sup> G. Klages und R. Langpape, Z. Elektrochem. **63**, 533 (1959).

deren Phenylkerne meist keine weitere Substitution aufweisen, ist bereits berichtet worden<sup>2</sup>.

Die  $\pi$ — $\pi^*$ -Bandensysteme des Benzols finden sich — wie schon 1949 von *Platt*<sup>3</sup> gezeigt wurde — in abgewandelter Form bei allen aromatischen Kohlenwasserstoffen wieder, wobei die Verschiebungen und Intensitätsänderungen der Banden in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Struktur der Verbindungen stehen.

Nunmehr soll der Einfluß einer zweiten Substitution an den einzelnen Benzolkernen des Triphenylphosphins untersucht werden; dazu wurden die leicht zugänglichen isomeren Tritolylphosphine ausgewählt. Mit Hilfe spektroskopischer Methoden und Dipolmomentmessungen können eine Reihe weiterer interessanter Aussagen über die Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen gemacht werden.

### Die UV-Spektren

Während über Tritolylderivate der Vb-Gruppe bisher keine Untersuchungen vorliegen, gibt es über einfache disubstituierte Benzolderivate einige Arbeiten. So haben *Sklar*<sup>4</sup> und *Förster*<sup>5</sup> theoretische Untersuchungen an disubstituierten Benzolen mit gleichartigen Substituenten angestellt. Dabei ergaben o- und m-disubstituierte Benzole fast identische Spektren, während bei Substituenten in p-Stellung die längstwellige Bande immer eine zusätzliche bathochrome Verschiebung zeigt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Substituenten erster und zweiter Art ergibt sich für die p-Stellung häufig eine geringere Absorptionsstärke und eine längerwellige Absorption als für die o- und m-Stellung. Dieses Verhalten kann aber durch sterische Einflüsse stark gestört werden.

Diese Ergebnisse haben auch bei den aromatischen Phosphinen noch ihre Gültigkeit, wie die Zusammenstellung der Absorptionsfrequenzen der Phenylenbisphosphine zeigt. Auch hier absorbiert das Phosphin mit dem p-substituierten Benzolkern am längstwelligen:

Benzol	39 060 cm <sup>-1</sup>	(256 nm)
Triphenylphosphin	38 170 cm <sup>-1</sup>	(262 nm)
1,3-Phenylenbisdiphenylphosphin	38 170 cm <sup>-1</sup>	(262 nm)
1,4-Phenylenbisdiphenylphosphin	36 760 cm <sup>-1</sup>	(272 nm)

Wie die Spektren der drei Tolylphosphine (Abb. 1) zeigen, ist hier das Absorptionsverhalten des m- und p-Derivates weitgehend ähnlich, während das o-Derivat eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande zeigt (Tab. 1). Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als man zunächst durch die Methylgruppen in o-Stellung ein weiteres Aufweichen der Phenylkerne aus sterischen Gründen erwartet. Die aus den Phosphin-

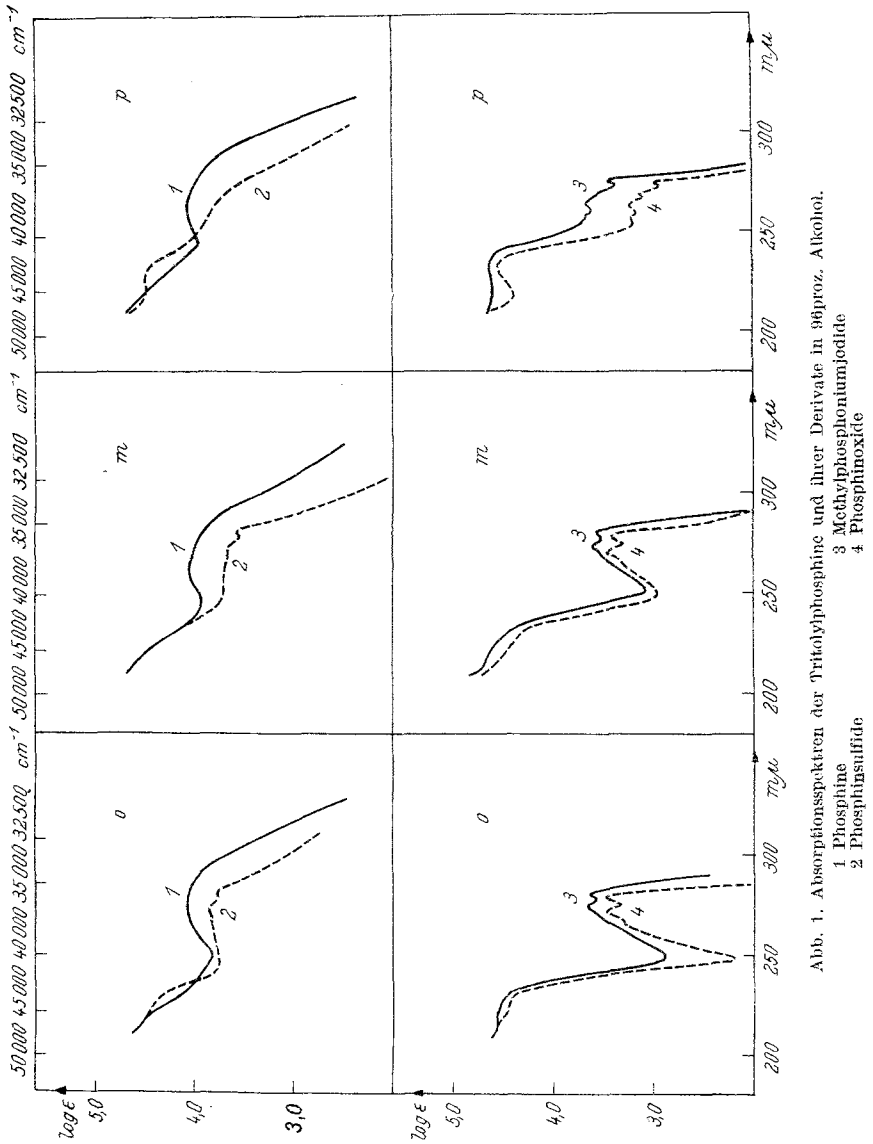
<sup>2</sup> *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. **94**, 99 (1963).

<sup>3</sup> *J. R. Platt*, J. Chem. Physics **17**, 484 (1949).

<sup>4</sup> *A. L. Sklar*, J. Chem. Physics **10**, 135 (1942).

<sup>5</sup> *Th. Förster*, Z. Naturforsch. **2 a**, 149 (1947).

spektren ersichtliche Mesomerie der Phenylgruppen über das einsame Elektronenpaar hinweg, die bis zu einem gewissen Ausmaß trotz der



nicht ebenen Anordnung des Moleküls vorhanden sein muß, wird also hier im Tritolylphosphin verstärkt.

In allen Verbindungen, in denen der Phosphor vierbindig ist, tritt die Feinstruktur der  ${}^1L_b$ -Bande des Benzolkerns auf. Gerade die Spektren der entsprechenden Phosphinoxide und Methylphosphoniumiodide sind einander sehr ähnlich. Die Anomalie des o-Phosphins fehlt hier.

Aus den Spektren der Tritolylphosphoniumiodide, -phosphinoxide und -phosphinsulfide kann man einen weiteren Absorptionsübergang

Tabelle 1. Absorptionsmaxima der Tritolylphosphine und ihrer Derivate in  $\text{cm}^{-1}$  (in 96proz. Alkohol)

Tritolylphosphin	o			36 360		
				(4,05)*		
		m	38 020			
				(4,04)		
	p	38 240				
				(4,06)		
Tritolylmethyl- phosphoniumjodid	o	45 870		36 500	35 590	
		(4,56)		(3,65)	(3,61)	
		m		36 500	35 590	
				(3,59)	(3,56)	
	p	42 920	37 740		36 230	
		(4,62)	(7,64)		(3,44)	
Tritolylphosphin- sulfid	o			36 630	35 590	
				(3,82)	(3,84)	(3,76)
		m		36 760	35 710	
				(3,66)	(3,55)	
	p	44 050				
		(4,49)				
Tritolylphosphinoxid	o			36 760	35 840	
				(3,43)	(3,47)	
		m		36 900	35 970	
				(3,45)	(3,42)	
	p	43 100	38 910	37 880	37 180	
		(4,54)	(3,20)	(3,23)	(3,11)	(2,97)

\*) In Klammer ist der jeweilige  $\log \epsilon$  angegeben.

ablesen, der in den Triphenylderivaten fehlt und in p-Verbindungen des Typs  $Ph_2PC_6H_4X$  nur angedeutet ist. Wie die Tritolylphosphinoxide am deutlichsten zeigen, besitzen die o-Verbindungen das ausgeprägteste Minimum zwischen der  ${}^1L_a$  und  ${}^1L_b$ -Bande. Am langwelligen Abfall der  ${}^1L_a$ -Bande zeigt sich auch hier schon eine ausgeprägte Schulter, die sich beim Übergang zu den m- und p-Verbindungen immer mehr bathochrom verschiebt und damit zunehmend das Absorptionsminimum überdeckt, um in den p-Verbindungen als ausgeprägte Bande mit dem Maximum bei  $43\,500\text{ cm}^{-1}$  zu erscheinen. Hier dürfte es sich um eine Verschiebung der  ${}^1L_a$ -Bande handeln, wie sie bei vielen p-disubstituierten Benzolen beobachtet wird, wenn die beiden Substituenten vom komplementären Typ sind (also eine o-p-dirigierende Gruppe in p-Stellung zu einer m-dirigierenden). Da der 4bindige Phosphor m-dirigierend ist und

die  $\text{CH}_3$ -Gruppe einen Substituenten erster Ordnung darstellt, ordnen sich diese Phosphorverbindungen sehr schön in diese Regel<sup>6</sup> ein.

Die Spektren der Tritolylphosphinsulfide sind etwas schwieriger zu interpretieren. Einmal sind überhaupt erst sehr wenige Phosphinsulfide untersucht, zum anderen gibt es oft auch bei einfachen Schwefelverbindungen noch Schwierigkeiten mit der Zuordnung. Es darf nicht vergessen werden, daß der Schwefel eine beträchtlich geringere Elektronegativität besitzt als der Sauerstoff. Alle bisher untersuchten Phosphinsulfide zeigen beim Vergleich mit den Oxiden eine viel weniger ausgeprägte Feinstruktur und die Unterschiede der Spektren Phosphinoxid—Phosphinsulfid sind ähnlich den Paaren Phenol—Thiophenol oder Anisol—Thioanisol<sup>7</sup>.

### Die Dipolmomente der Phosphine

Die Dipolmomente wurden mit Hilfe der optischen Methode an verdünnten Lösungen nach der Theorie von *Debye—Clausius—Mosotti* ermittelt. Benutzt wurde das Auswerteverfahren von *Hedestrand*<sup>8</sup> mit den bekannten Vorteilen, daß nur die *DK* und der Brechungsindex der Lösungen zu bestimmen sind. Mit dieser Methode wurden für das Dipolmoment folgende Werte (in Benzol bei 20° C) erhalten:

o-Tritolylphosphin	0,53 D
m-Tritolylphosphin	1,65 D
p-Tritolylphosphin	2,14 D

Nachdem im Triphenylphosphin für die C—P—C-Bindung ein Winkel von 102° bestimmt worden war, ergibt sich aus dem Gesamtmoment von 1,54 D<sup>9</sup> ein Phosphor—Phenyl-Moment von 1,17 D. (Dieses Moment ist vom Phosphor zum Phenylkern gerichtet.) Ganz allgemein ergibt sich für die Pyramide in Phosphinen folgender Ausdruck:

$$\mu^2 = \mu_1^2 (3 + \cos \rho),$$

wobei  $\mu$  das Gesamtmoment,  $\mu_1$  das Partialmoment, z. B. P—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und  $\rho$  den Winkel C—P—C bezeichnet. Im Falle des p-Tritolylphosphins, wo der Winkel am P—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>3</sub>-Moment 180° beträgt und sich das C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>3</sub>-Moment aus dem Toluol zu 0,36 D ergibt (mit Richtung vom Phenylen zur CH<sub>3</sub>-Gruppe), resultiert folgende Gleichung:

$$\mu^2_{(\text{p-Tol})_3\text{P}} = (\mu_{\text{P-Ph}} + 0,36)^2 \cdot (3 + 6 \cos \rho)$$

<sup>6</sup> C. N. Rao, Ultraviolet and Visible Spectroscopy, London 1961, S. 44.

<sup>7</sup> H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of UV Spectroscopy, New York 1962.

<sup>8</sup> G. Hedestrand, Z. physik. Chem. **B 2**, 428 (1929).

<sup>9</sup> H. Schindlbauer und G. Hajek, Chem. Ber. **96**, 2601 (1963).

Durch Einsetzen des P—Ph-Momentes von 1,17 und dem gemessenen Gesamtdipolmoment ergibt sich ein Winkel von  $100^\circ$  am P-Atom. Der Ansatz zur Berechnung des m-Tritolylphosphinmoments muß lauten:

$$\mu_{(m-Tol)_3 P}^2 = (\mu_m^2) \cdot (3 + 6 \cos \rho)$$

$$\mu_m^2 = \mu_{P-Ph}^2 + \mu_{CH_3}^2 + 2\mu_{P-Ph} \cdot \mu_{CH_3} \cdot \cos 60^\circ$$

Damit ergibt sich an diesem Isomeren ein Winkel von  $105^\circ$  am P-Atom. Für das o-Derivat ist in der letzten Gleichung anstelle des  $\cos 60^\circ$  der  $\cos 120^\circ$  einzusetzen. Diese beiden Werte für die m- und o-Verbindung ergeben sich aus der Vektoraddition des P—Phenyl- und des Methylmomentes. Da beide Vektoren entgegengesetzte Richtung haben, das P—Phenyl-moment in Richtung Phenylkern und das Methylmoment vom Phenylkern weg, ergibt sich zwischen beiden Momenten in der m-Verbindung ein Winkel von  $60^\circ$  und in der o-Verbindung einer von  $120^\circ$ . Beim Einsetzen des gemessenen Gesamtmomentes errechnet sich für die o-Verbindung ein C—P—C-Winkel von  $117^\circ$ . Bei einer Momentberechnung an o-Verbindungen des Benzols durch Vektoraddition ist immer Vorsicht geboten, da dabei meist größere Momente resultieren, als gemessen werden; z. B. o-Dichlorbenzol, gemessen 2,27 D, ber. 2,67 D. Die Gründe für diese als Orthoeffekt bezeichnete Abweichung sind folgende: Durch Abstoßung der benachbarten Partialmomente findet eine Winkelspreizung statt, dazu kann noch eine Induktionswirkung der Substituenten kommen. Beide Einflüsse sind um so größer, je benachbarter die Gruppen und je polarer sie sind.

### Diskussion der Ergebnisse

Wenn man bei der Berechnung des Pyramidenwinkels in den Tolylphosphinen wirklich von einem konstanten Moment zwischen Phosphor und aromatischem Ring ausgehen darf, ergibt sich also beim o-Tritolyl-

Verbindung	Dipoloment, D	$\angle$ C—P—C $\rho$	Absorptionsmaximum, $cm^{-1}$
p-Tritolylphosphin	2,14	$100^\circ$	38 240
m-Tritolylphosphin	1,65	$105^\circ$	38 020
o-Tritolylphosphin	0,53	$117^\circ$	36 360

phosphin eine Winkelaufweitung am Phosphor auf  $117^\circ$ . Das würde bedeuten, daß die drei Phenylkerne durch die drei Methylgruppen in o-Stellung nicht noch weiter als im Triphenylphosphin herausgedreht werden, sondern daß eine Änderung der Hybridisierung erfolgt, wie sie beim Phosphor häufig beobachtet wird, und damit eine Änderung der Bindungswinkel. Diese Aussage wird bedeutend durch das Ergebnis

der UV-Absorptionsmessungen, da eine Verflachung der Pyramide mit einer Vergrößerung der  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung über den Phosphor hinweg verbunden sein muß.

Den endgültigen Beweis kann erst eine röntgenographische Bestimmung der Winkel und Abstände in den drei Tolylphosphinen erbringen. Beim Übergang zu den vierbindigen Verbindungen ist durch die Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares eine Aufweitung der Bindungswinkel am Phosphor nicht mehr möglich und der „Orthoeffekt“ ist daher bei den Phosphinoxiden, -sulfiden und Phosphoniumsalzen nicht mehr festzustellen.

### Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit dem Gerät PMQ II der Firma Zeiss in 96proz. Alkohol aufgenommen.

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten diente das Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH., Weilheim/Obb. Das Gerät arbeitet mit einer Meßfrequenz von ca. 4 MHz; die Eichung erfolgte mit hochgereinigtem  $\text{CCl}_4$  (DK 2,2363), Benzol (DK 2,2825) und Diäthyläther (DK 3,0830). Die Lösungsmittel wurden in der für Dipolmomentbestimmungen üblichen Weise gereinigt, die letzte Trocknung erfolgte mit Linde-Molekularsieb der Type A 4. Sämtliche Arbeiten wurden unter Reinstickstoff ausgeführt.

Die Phosphine und Phosphinoxide wurden analog den Methoden von Mann und Chaplin<sup>10</sup> hergestellt. Die Methylphosphoniumjodide waren kürzlich von Deacon und Jones<sup>11</sup> beschrieben worden, das p-Tritolylphosphinsulfid schon von Michaelis<sup>12</sup>. Analog wurden die beiden anderen Isomeren durch Umsetzung der Phosphine mit Schwefel in  $\text{CS}_2$  erhalten. Das o-Tritolylphosphinsulfid hat einen Schmp. von 163° C und das m-Tritolylphosphinsulfid einen von 156° C.

<sup>10</sup> F. G. Mann und E. J. Chaplin, J. Chem. Soc. [London] **1937**, 527.

<sup>11</sup> G. B. Deacon und R. A. Jones, Austral. J. Chem. **16**, 499 (1963).

<sup>12</sup> A. Michaelis, Ann. Chem. **315**, 43 (1901).