

BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN AROMATISCHEN PHOSPHORVERBINDUNGEN

MIT p-DIMETHYLAMINOPHENYLGRUPPEN

Günter Paulus Schiemenz

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,  
Mülheim/Ruhr, und Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

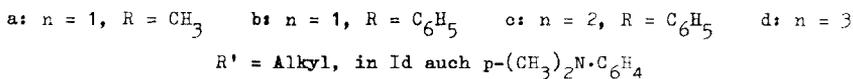
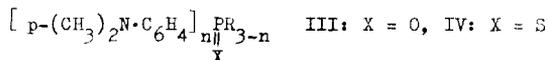
(Received 6 July 1964)

Im Rahmen der Frage nach der Beteiligung der leeren 3d-Orbitale des Phosphors an  $\pi$ -Bindungssystemen, also der Ausbildung von  $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Bindungen, interessierten wir uns für den spektroskopischen Effekt, den phosphorhaltige Substituenten auf aromatische Ringe ausüben.

H. H. JAFFE (1) und Mitarb. (2) untersuchten die UV-Spektren aromatischer Phosphorverbindungen ohne weitere Substituenten im Ring, z. B.  $(C_6H_5)_3P$  und  $(C_6H_5)_3PO$ , und fanden bei den Verbindungen ohne freies Elektronenpaar am Phosphor ein typisches Benzolspektrum ohne nennenswerte Bandenverschiebung; hieraus wurde gefolgert, daß keine (2) oder doch nur eine schwache Konjugation (1) zwischen den Phenylringen und dem Phosphor besteht. Aus dem Spektrum des Triphenylphosphins wurde auf eine Konjugationsbeziehung des besetzten 3p-Orbitals des Heteroatoms mit den Phenylresten, also einen Elektronendonatoreffekt des Phosphors, geschlossen.

Für eine d-Orbital-Beteiligung, also einen mesomeren Elektronenakzeptoreffekt des Phosphors, ließen theoretische Überlegungen (3,4) als 3d-Substituenten den Phosphoniumphosphor und als aromatische Komponente den p-Dimethylaminophenylrest als besonders günstig erscheinen. Von der Untersuchung von Phosphoniumsalzen mit mehreren solchen Resten versprachen wir uns Informationen über die Konjugationsfähigkeit etwa auftretender  $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Bindungen. Wir untersuchten daher Phosphoniumsalze der Formel I sowie

außerdem die entsprechenden Phosphine II, Phosphinoxyde III und Phosphinsulfide IV.



### 1. Elektronenspektren der Phosphoniumsalze.

#### 11. Beobachtungen (vgl. Tabelle I).

- 1.) Die Elektronenspektren aller Phosphoniumsalze mit Dimethylaminophenylgruppen werden von nur einer intensiven, der Hauptbande des Dimethylanilins analogen Bande ( $\epsilon > 10^4$ ) beherrscht. Andere Banden vergleichbarer Intensität fehlen.
- 2.) Die Frequenz der Hauptbande der von den Triarylphosphinen abgeleiteten Phosphoniumsalze ist von der Zahl der p-Dimethylaminophenylgruppen unabhängig.
- 3.) Der Extinktionskoeffizient der Hauptbande ist annähernd der Zahl der p-Dimethylaminophenylreste proportional.
- 4.) Die Hauptbande weist eine drastisch niedrigere Frequenz auf als die Hauptbande des p-Dimethylaminophenyl-trimethyl-ammoniumjodids und ähnlicher Verbindungen. Sie liegt dagegen in dem Bereich, in dem Dimethylaniline mit -M-Substituenten in p-Stellung ihre Hauptbande aufweisen, und zwar zwischen den Hauptbanden des p-Dimethylaminobenzonitrils und des p-Dimethylaminobenzoesäuremethylesters. Wie bei den letzteren Verbindungen ist die Vorbande des Dimethylanilin-Spektrums nicht mehr deutlich zu erkennen.
- 5.) Auf der hochfrequenten Seite der Hauptbande treten in Ib (R' = CH<sub>3</sub>, Hal = J), andeutungsweise auch noch in Ic (R' = CH<sub>3</sub>, Hal = J), mehrere Schultern auf, deren Lage den Schwingungsmaxima der  $\alpha$ -Benzolbande in aromatischen Phosphoniumsalzen ohne Zweitsubstituenten entspricht. Dies

TABELLE I: UV-Spektren der Phosphoniumsalze und Vergleichssubstanzen

Verbindung	Hauptbande			Schwingungsmaxima der Benzol- $\alpha$ -Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]
	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$	$\epsilon/n^a$ )	
Ia (R' = CH <sub>3</sub> , Hal = J)	35400	28400	28400	Keine
Ib (R' = CH <sub>3</sub> , Hal = J)	33400	26300	26300	36700 37700
Ic (R' = CH <sub>3</sub> , Hal = J)	32900	45000	22500	nicht deutlich
Id (R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Hal = Br)	33200	80800	26930	Keine
(p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> J <sup>-</sup>	33200	110400	27600	Keine
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> J <sup>-</sup>				36550 37550 38400 39300
Ib (R' = Benzyl, Hal = Cl) <sup>b)</sup>	33000	27400	27400	36400 37400
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> J <sup>-</sup>	38000	22200	22200	
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN	34400	26500	26500	
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	32400	27500	27500	
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	29650	28500	28500	

Lösungsmittel: Methanol a) n = Zahl der p-Dimethylaminophenylgruppen in der Molekel, b) Zum Vergleich Verbindung mit sicher nicht konjugiertem Phenylring.

ist bei Phosphoniumsalzen ohne unsubstituierte Phenylringe nicht der Fall.

6.) Ersetzt man in Ib (R' = CH<sub>3</sub>, Hal = J) die elektronenanziehenden Phenylreste durch elektronenspendende Methylgruppen, so wird die Hauptbande hypsochrom verschoben.

7.) Aromatische Phosphoniumsalze ohne Zweitsubstituenten im Ring zeigen ein typisches Benzolspektrum; die Banden sind nur geringfügig bathochrom verschoben, und zwar weniger als im Benzonitril. Die Extinktionskoeffizienten der Banden sind der Zahl der Phenylreste etwa proportional.

## 12. Schlußfolgerungen.

- 1.) Die Hauptbande der Dimethylaminoverbindungen beruht auf einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. (Die Solvatochromie der Bande konnten wir mangels Löslichkeit der Salze in unpolaren Solventien nicht messen). [1].
- 2.) Gegenüber dem "unsubstituierten" Phenylrest (p-Substituent H) zeigt der Phosphoniumphosphor einen nur kleinen spektroskopischen Effekt, der

den einer Cyangruppe nicht erreicht; der Phosphor wirkt zwischen mehreren Phenylresten als Isolator. [5,7].

3.) Gegenüber dem p-Dimethylaminophenylrest (p-Substituent  $-N(CH_3)_2$ ) zeigt der Phosphoniumphosphor einen klaren -M-Effekt, der den einer Cyangruppe übertrifft und den einer Carbomethoxygruppe annähernd erreicht. [4]. Diesen Effekt kann der Phosphor auch gegenüber mehreren Dimethylaminophenylresten in gleicher Art ausüben. [1,2].

4.) Der Phosphoniumphosphor, obwohl selbst am Dimethylanilin-Chromophor teilhaftig, wirkt auch in den Dimethylaminophenylverbindungen als Isolator. [1,2,3,5].

5.) Der -M-Effekt des Phosphors gegenüber dem Dimethylaminophenylrest nimmt ab, wenn die Elektronendichte am Phosphor erhöht wird. [6].

## 2. Elektronenspektren der Phosphine, Phosphinoxyde und Phosphinsulfide.

### 21. Beobachtungen (vgl. Tabelle II).

1.) Die Spektren dieser drei Verbindungsklassen weisen die dimethylanilin-analoge Hauptbande bei praktisch der gleichen Frequenz und mit fast gleichen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon > 10^4$ ) auf. Die Solvatochromie ist positiv.

2.) Die Hauptbande zeigt in jeder Hinsicht die gleichen Eigenschaften wie bei den Oniumsalzen (vgl. 11.1,2,3,4,6); sie ist lediglich wegen der größeren Elektronendichte am Phosphor hypsochrom verschoben, jedoch nicht bis zur Frequenz der Hauptbande von  $p-(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N^+(CH_3)_3 J^-$ .

3.) Dem Dimethylanilinspektrum ist in IIIb,c und IVb,c ein Benzol-, in IIb,c ein Diphenyl- bzw. Phenylphosphinspektrum überlagert.

### 22. Schlußfolgerungen.

1.) In allen drei Gruppen liegen die gleichen Bindungsverhältnisse vor wie in den Salzen, vgl. daher 12. Der Phosphor übt gegenüber dem Dimethylaminophenylrest in allen drei Gruppen einen Elektronenakzeptoreffekt aus, der den einer CN-Gruppe fast erreicht, dagegen gegenüber der  $C_6H_5$ -Gruppe in den Oxyden und Sulfiden nur einen sehr kleinen spektroskopischen Effekt

TABELLE II: UV-Spektren der Phosphine, Phosphinoxyde und Phosphinsulfide

Verbindung	Lösungs- mittel <sup>a)</sup>	Hauptbande			Schwingungsmaxima der Benzol- $\alpha$ -Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]
		$\tilde{\nu}$	$\epsilon$	$\epsilon/n^b)$	
[ $\text{cm}^{-1}$ ]					
IIa	Me	36700	o)	o)	Keine
IIa	Cy	37350	o)	o)	Keine
IIb	Me	35400	27800	27800	(Diphenylphosphinabsorption (5))
IIb	Cy	35800	27500	27500	(Diphenylphosphinabsorption (5))
IIc	Me	35100	39000	19500	(Phenylphosphinabsorption (5))
IIc	Cy	35600	38400	19200	(Phenylphosphinabsorption (5))
IIId	Me	35100	70500	23500	Keine
IIId	Ch	35300	o)	o)	Keine
IIIa	Me	36500	24800	24800	Keine
IIIb	Me	35200	27300	27300	36900 38700 39800
IIIb	Cy	36100	27600	27600	
IIIc	Me	35200	41100	20500	36700 ?
IIIc	Cy	36200	o)	o)	37200 ?
IIId	Me	35200	75000	25000	Keine
IVb	Me	35000	21900	21900	39700
IVb	Cy	35800	o)	o)	
IVc	Me	35100	39800	19900	36700 ?
IVc	Cy	35700	o)	o)	37100 ?
IVd	Me	35000	o)	o)	Keine
IVd	Cy	35800	o)	o)	Keine

a) Me = Methanol, Cy = Cyclohexan, Ch = Chloroform, b) n = Zahl der p-Dimethylaminophenylgruppen in der Molekel, o) bei luftempfindlichen und sehr schwer löslichen Verbindungen nicht bestimmt.

und in den Phosphinen einen Elektronendonatoreffekt (1,2). [2,3].

2.) Die Hauptbande der Dimethylaminoverbindungen beruht auf einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb eines in allen drei Gruppen praktisch identischen Chromophors. [1]. Demnach sind weder das freie Elektronenpaar des Phosphinphosphors noch die Elektronen der PO- bzw. PS-Bindung Teil des Chromophors. Der Phosphor wirkt also auch hier als Isolator.

Unsere Schlüsse stimmen nicht mit einer kürzlich von H. GOETS (6) publizierten Interpretation der Spektren von IIb, IIIb und IVb überein.

GOETZ deutete die Hauptbande der drei Verbindungen folgendermaßen:

- 1.) Die Hauptbande beruht auf einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.
- 2.) Im Phosphin ist das freie Elektronenpaar am Phosphor am elektronischen Übergang der Hauptbande beteiligt; der Chromophor erstreckt sich über die gesamte Molekel.
- 3.) Im Phosphinoxid und -sulfid erstreckt sich der Chromophor vom Stickstoff über den Phosphor hinweg bis zum Sauerstoff bzw. Schwefel.
- 4.) Der angeregte Zustand und damit der elektronische Übergang sind bei IIb einerseits und IIIb und IVb andererseits grundverschieden.

Angesichts unseres experimentellen Materials können wir uns dieser Auffassung nicht anschließen. Die Theorie (7) läßt überdies keinen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang erwarten.

Unsere Befunde weisen dem Phosphor als Substituenten am aromatischen Kern eine besondere Rolle zu. In der Regel ist der M-Effekt eines Substituenten von weiteren am Ring stehenden Gruppen so weitgehend unabhängig, daß sich eine konstante Reihenfolge der nach Vorzeichen und Größe des M-Effekts geordneten Substituenten sowie für die einzelnen Substituenten ein konstanter Zahlenwert als Ausdruck für die Größe des M-Effekts erhalten läßt, z. B. aus spektroskopischen Daten der  $\delta\lambda_0$ -Wert der DOUBVANDENEELT-Gleichung (8), die wir auch für p-substituierte Dimethylaniline (selbst p-Nitrodimethylanilin) mit  $\delta\lambda_0^{N(CH_3)_2} = 62.1$  gut erfüllten. Der vom Phosphor ausgeübte M-Effekt ist dagegen so stark zweit-substituentenabhängig, daß der Phosphor je nach der weiteren Substitution am Ring verschiedene Plätze in der Substituentenskala einnimmt und sich unter günstigen Voraussetzungen sogar das Vorzeichen des M-Effekts umdrehen kann.

Herrn Professor Dr. R. Grewe, Herrn Professor Dr. G. O. Schenck und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sehr herzlich gedankt.

Literatur

1. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. 22, 1430 (1954).
2. H. H. Jaffé und L. D. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 74, 1069 (1952).
3. H. H. Jaffé und M. Orohin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York und London 1962.
4. K. D. Berlin und G. B. Butler, Chem. Rev. 60, 243 (1960).
5. H. Schindlbauer, Monatsh. Chem. 94, 99 (1963).
6. H. Goetz, Habilitationsschrift, Berlin 1962; H. Goetz, F. Nerdel und K.-H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. 665, 1 (1963).
7. M. Kasha, Discussions Faraday Soc. 2, 14 (1950); derselbe, in A Symposium on Light and Life, ed. by W. D. McElroy and B. Glass, The John Hopkins Press, Baltimore 1961, S. 32 ff.; derselbe, Radiation Research, Suppl. 2, 243 (1960).
8. L. Doub und J. M. Vandenbelt, J. Amer. chem. Soc. 69, 2714 (1947).