

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

81. JAHRGANG 1969

HEFT 10

SEITE 343–406

Spektroskopische Untersuchung verschiedener Phosphor-Schwefel-Bindungen

Von J. Goubeau^[*]

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen an Phosphor-Schwefel-Verbindungen, insbesondere aus den Valenzkraftkonstanten, lassen sich mehrere Faktoren erkennen, welche die Bindungsverhältnisse entscheidend beeinflussen. Die Einflüsse der Hybridisierung, der übrigen Bindungspartner und deren Elektronegativität, der π -Bindungsanteile und schließlich der Ionenladung werden erörtert. Es zeigt sich, daß trotz großer Variabilität der P–S-Bindung ein vollständiger Doppelbindungscharakter – im Gegensatz zur P–O-Bindung – nicht erreicht wird.

1. Einleitung

In zwei früheren Beiträgen^[1] ist gezeigt worden, daß die aus den Schwingungsspektren berechneten Kraftkonstanten eine mehr als qualitative Aussage über die Einzelbindungen in einem Molekül erlauben. Aus einer größeren Anzahl vor allem von Stickstoffverbindungen konnte abgeleitet werden, daß Bindungsordnungen 2.0 (Doppelbindung) und höher dann zu erwarten sind, wenn die Summe der Paulingschen Elektronegativitäten zweier Bindungspartner 5 und mehr beträgt und wenn die Differenz ihrer Elektronegativitäten 1.5 nicht überschreitet.

Zur weiteren Klärung war es notwendig, die Bindungsverhältnisse von Elementpaaren zu untersuchen, deren Elektronegativitätssumme (Σx) kleiner als der Grenzwert 5 ist. Eine solche Untersuchung wurde auf breiter Basis von Bürger^[2] an Silicium-Stickstoff-Verbindungen durchgeführt – einem Elementpaar, das mit $\Sigma x = 4.8$ knapp unter dem Grenzwert bleibt, das aber den verhältnismäßig hohen Unterschied der Elektronegativitäten (Δx) von 1.2 aufweist. Die maximale be-

obachtete Bindungsordnung 1.3 ist in Übereinstimmung mit den aufgestellten Regeln.

Wir untersuchten die Elementkombination Phosphor-Schwefel, deren Elektronegativitätssumme 4.6 ebenfalls nur wenig kleiner als der angegebene Grenzwert ist, die sich aber mit $\Delta x = 0.4$ wohl besser für die Ausbildung von Mehrfachbindungen eignet. Beide Elemente gehören der zweiten Achterperiode an, was die Berücksichtigung von d-Elektronen erfordert. Einen besonderen Anreiz bieten die verschiedenen Oxidationsstufen des Phosphors, deren Einfluß ebenfalls studiert werden konnte. Da beim Elementpaar Phosphor-Schwefel stark geschwächte Mehrfachbindungen zu erwarten waren, mußten sämtliche Faktoren, welche die Kraftkonstanten beeinflussen können, überprüft werden. Im folgenden wird daher über die Veränderungen von P–S-Valenzkraftkonstanten

1. durch Hybridisierung,
2. durch induktiven Effekt,
3. durch Ionenladungen,
4. durch π -Bindungen

berichtet.

Nahezu alle angeführten Valenzkraftkonstanten (k -Werte in mdyn/Å) sind nach dem früher beschriebenen Verfahren^[1] berechnet worden. Soweit Bindungsordnungen (Bindungsgrade) angegeben werden, entsprechen sie der Siebertschen Regel^[3].

[*] Prof. Dr. J. Goubeau

Institut für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957); 78, 565 (1966);
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 567 (1966).

[2] H. Bürger, Habilitationsschrift, Technische Hochschule
Braunschweig 1966.

[3] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

2. Einfluß der Hybridisierung

Dieser Einfluß wurde zuerst an C–H-Bindungen beobachtet, deren Kraftkonstanten mit steigendem s-Anteil an der Bindung stark zunehmen^[4, 5]. Auch bei verschiedenen Phosphorverbindungen konnte ein ähnlicher Effekt festgestellt werden, wenn man vereinfachend davon ausgeht, daß in den Verbindungen des dreiwertigen Phosphors hauptsächlich p-Bindungen vorliegen, dagegen in denen mit vierbindigem Phosphor sp^3 -Hybridbindungen und daß fünfbindiger Phosphor in der Äquatorebene der trigonalen Bi-pyramide überwiegend sp^2 -, in Richtung der Längsachse aber pd-Hybridbindungen ausbildet.

In der Tabelle 1 sind die Kraftkonstanten mehrerer Phosphorverbindungen unter diesem Gesichtspunkt

Tabelle 1. Abhängigkeit der Kraftkonstanten verschiedener Phosphorverbindungen von der Hybridisierung am Phosphoratom.

Hybridisierung					pd	p	sp^3	sp^2
$k(P-H)$		3.10 [a]	3.30 [b]	3.59 [c]		94	100	109
$k(P-CH_3)$		2.77 [d]	3.05 [e]			91	100	
$k(P-F)$	4.52 [f]	5.19 [g]	6.34 [h]	6.38 [f]	71	82	100	101
$k(P-Cl)$	1.63 [i]	2.36 [j]	2.66 [k]	2.78 [i]	61	89	100	104
$k(P-Br)$		1.84 [l]	2.66 [m]			79	100	
$k(P-OCH_3)$		3.72 [o]	4.87 [p]			76	100	
Mittel Werte für C–H-Bindungen					66	85	100	105
					75	100	105	

Die Kraftkonstanten wurden aus den Spektren folgender Verbindungen berechnet:

[a] PH_3 ; [b] $BH_3 \cdot PH_3$; [c] H_2PF_3 ; [d] $P(CH_3)_3$; [e] $SP(CH_3)_3$, $OP(CH_3)_3$; [f] PF_5 ; [g] PF_3 ; [h] OPF_3 ; [i] PCl_5 ; [j] PCl_3 ; [k] $SPCl_3$; [l] PBr_3 ; [m] $SPBr_3$; [o] $P(OCH_3)_3$; [p] $OP(OCH_3)_3$.

zusammengestellt. Es wurden Beispiele ausgewählt, bei denen andere Effekte eine möglichst geringe Rolle spielen. Zum besseren Vergleich sind in der rechten Hälfte der Tabelle die einzelnen Kraftkonstanten auf die Kraftkonstante des sp^3 -Hybrids bezogen, die gleich 100 angenommen wurde. Die Werte zeigen untereinander gute Übereinstimmung, stimmen aber auch der Größenordnung nach gut mit den entsprechenden Werten der C–H-Bindungen überein^[5], besonders wenn berücksichtigt wird, daß die Bindungen des dreibindigen Phosphors sicher keine reinen p-Bindungen sind, da die Bindungswinkel am Phosphor von 95–105° schwanken, woraus auf einen merklichen und variierenden s-Anteil der Bindung geschlossen werden kann. Beim Übergang von sp^3 zu p nehmen die Kraftkonstanten um 6–21% ab; der Übergang $sp^3 \rightarrow sp^2$ hat eine Erhöhung um 5% zur Folge. Die stärkste Verringerung (um ca. 35%) gegenüber sp^3 weist erwartungsgemäß die axiale Bindung der trigonalen Bi-pyramide (pd) auf.

Zur Diskussion des Einflusses der Hybridisierung bei Phosphor-Schwefel-Verbindungen stehen nur die Kraftkonstanten der voll schwefelsubstituierten Verbindungen $P(SCH_3)_3$, $SP(SCH_3)_3$ und PS_4^{3-} zur Verfügung (Tabelle 2).

[4] H. Siebert: Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1966, S. 35.

[5] P. Krohmer u. J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Tabelle 2. Kraftkonstanten verschiedener Phosphor-Schwefel-Verbindungen.

	p $P(SCH_3)_3$	sp^3 $SP(SCH_3)_3$	sp^3 PS_4^{3-}	p	sp^3
$k(P-SCH_3)$	2.06 2.22	2.56		81 78	100
$k(S-P)$		4.16	2.51		

Für $P(SCH_3)_3$ sind zwei Werte angegeben, da infolge Rotationsisomerie zwei Paare von PS_3 -Valenzschwingungen auftreten; beide Werte wurden für ein all-cis-Modell berechnet. Zur Demonstration des Hybridisierungseinflusses eignen sich nur die $k(P-SCH_3)$ -Werte: Auch hier ergibt sich beim Übergang $sp^3 \rightarrow p$ ungefähr eine Abnahme von 25 %. Die unterschiedlichen $k(S-P)$ -Werte sind auf den Einfluß der Ionenladung und der π -Bindungen zurückzuführen (s. Abschnitte 4. und 5.).

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß bei allen Phosphorbindungen der Einfluß der Hybridisierung im Sinne einer Erhöhung der Kraftkonstanten mit steigendem s-Anteil der Bindung wirksam wird. Die maximalen Änderungen betragen ca. 40 %, speziell bei Phosphor-Schwefel-Bindungen 25 %.

3. Einfluß der anderen Liganden

Dieser Einfluß läßt sich am leichtesten an Verbindungsreihen aufzeigen, in denen der Schwefel – z. B. in $SP(SCH_3)_3$ – systematisch durch andere Atome ersetzt wird. Wohl am übersichtlichsten ist der Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff, weil dabei von der Struktur her das Modell vollständig erhalten bleibt, so daß gut vergleichbare Werte zu erwarten sind. Es resultieren zwei Reihen von Verbindungen, je nachdem ob die drei SR-Gruppen substituiert werden oder auch das einzeln gebundene Schwefelatom. Die Ergebnisse unserer Berechnungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Tabelle 4 zeigt dieselben P–S- und P–O-Kraftkonstanten, bezogen auf die beiden Werte in $SP(SCH_3)_3$ bzw. $OP(OCH_3)_3$ als Standard (= 1.00).

Jede Substitution eines Schwefelatoms durch ein elektronegativeres Sauerstoffatom führt zu einer Erhöhung aller Kraftkonstanten. Dies gilt sowohl für den

Tabelle 3. Kraftkonstanten der Übergangsreihe $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$ – $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$.

	SPS_3	SPOS_2	SPO_2S	SPO_3
$k(\text{P-SCH}_3)$	2.56	2.76	3.23	
$k(\text{P-OCH}_3)$		3.90	4.17	4.59
$k(\text{S-P})$	4.16	4.39	4.53	4.52
	OPS_3	OPOS_2	OPO_2S	OPO_3
$k(\text{P-SCH}_3)$	2.71	3.18	3.27	
$k(\text{P-OCH}_3)$		3.91	4.34	4.87
$k(\text{O-P})$	8.71	9.05	9.38	9.83

Tabelle 4. Kraftkonstanten der Übergangsreihe $\text{SP}(\text{SR})_3$ – $\text{OP}(\text{OR})_3$, bezogen auf $k(\text{PS})$ in $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3 = 1$ und $k(\text{PO})$ in $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3 = 1$.

	SPS_3	SPOS_2	SPO_2S	SPO_3
$k(\text{P-SCH}_3)$	1.00	1.08	1.26	
$k(\text{P-OCH}_3)$		0.80	0.86	0.94
$k(\text{S-P})$	1.00	1.05	1.09	1.08
	OPS_3	OPOS_2	OPO_2S	OPO_3
$k(\text{P-SCH}_3)$	1.06	1.24	1.28	
$k(\text{P-OCH}_3)$		0.80	0.89	1.00
$k(\text{O-P})$	0.89	0.92	0.95	1.00

Ersatz des Schwefels in den SCH_3 -Gruppen als auch für das einzeln gebundene Schwefelatom. Die größten Änderungen (20–30 %) resultieren für $k(\text{P-SCH}_3)$ und $k(\text{P-OCH}_3)$, hingegen ändern sich die S-P- und O-P-Kraftkonstanten nur bis zu 10 %.

Tabelle 5. Kraftkonstanten der Übergangsreihen $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$ – SPCl_3 und $\text{OP}(\text{SCH}_3)_3$ – OPCl_3 .

	SPS_3	SPCl_2S	SPCl_2S	SPCl_3	$\Delta k (\%)$
$k(\text{P-SCH}_3)$	2.56	2.40	2.38		– 7
$k(\text{P-Cl})$		2.36	2.45	2.66	+17
$k(\text{S-P})$	4.16	4.40	4.60	4.89	+13
	OPS_3	OPCl_2S	OPCl_2S	OPCl_3	
$k(\text{P-SCH}_3)$	2.71	2.93	3.28		+21
$k(\text{P-Cl})$		2.66	2.75	3.00	+14
$k(\text{O-P})$	8.71	9.23	9.68	10.24	+17
$\Delta k(\text{P-SCH}_3)$ (%)	+6	+22	+38		
$\Delta k(\text{P-Cl})$ (%)		+13	+12	+12	

Sind die SCH_3 -Gruppen in den beiden Verbindungen $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$ und $\text{OP}(\text{SCH}_3)_3$ durch das elektronegativeren Chloratom ersetzt (Tabelle 5), so ergibt sich wiederum, daß der Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff zu einer Erhöhung (zwischen 6 und 38 %) aller Kraftkonstanten führt. Auch die Substitution der SCH_3 -Gruppen durch Chlor führt in fünf von sechs Fällen zu um 13 bis 21 % größeren Kraftkonstanten. Lediglich $k(\text{P-SCH}_3)$ in den Reihen von $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$ nimmt ab, wobei der wesentliche Abfall bereits bei der Einführung des ersten Chloratoms auftritt. Ob es sich um ein Versagen des Rechenverfahrens infolge starker Kopplung von ν_{PCl} mit ν_{sPS_2} handelt, oder ob ein reeller Effekt vorliegt, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden. Auffallend sind die niedrigen Werte der P-Cl-Kraftkonstanten, die für einen deutlichen Anteil an polarer Bindung sprechen.

Als Beispiel für dreibindigen Phosphor liegt nur die Reihe $\text{P}(\text{SCH}_3)_3$ – PCl_3 vor. Wie Tabelle 6 zeigt, bleiben beide Kraftkonstanten in dieser Reihe völlig konstant. Gleichermaßen wird in der Reihe PCl_3 – $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ beobachtet. In beiden Fällen sind die Änderungen innerhalb der Fehlergrenze. Erst in der Reihe PCl_3 – PF_3 sind induktive Einflüsse deutlicher zu beobachten; sie sind aber im allgemeinen geringer als am sp^3 -hybridisierten Phosphor. Wahrscheinlich beeinflussen sich p-Orbitale weniger als sp^3 -Orbitale. Daneben spielen noch andere Effekte mit, denn auch in der Reihe $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$ – SPCl_3 fiel ein anomales Verhalten der P-SCH₃-Kraftkonstanten auf, sofern man Schwankungen von wenigen Prozenten überhaupt ein Gewicht beimessen soll.

Tabelle 6. Kraftkonstanten der Übergangsreihen $\text{P}(\text{SCH}_3)_3$ – PCl_3 , PCl_3 – $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und PCl_3 – PF_3 .

	$\text{P}(\text{SCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{SCH}_3)_2\text{Cl}$	$\text{P}(\text{SCH}_3)\text{Cl}_2$	PCl_3	$\Delta k (\%)$
$k(\text{P-SCH}_3)$	2.06	2.03	2.04		–1
$k(\text{P-Cl})$		2.36	2.32	2.36	±0
	PCl_3	$\text{PCl}_2(\text{OCH}_3)$	$\text{PCl}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	
$k(\text{P-Cl})$	2.36	2.30	2.26		–4
$k(\text{P-OCH}_3)$		3.64	3.72	3.72	+2
	PCl_3	PCl_2F	PClF_2	PF_3	
$k(\text{P-Cl})$	2.36	2.46	2.79		+19
$k(\text{P-F})$		4.64	5.01	5.19	+12

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß auch P-S-Kraftkonstanten von der Elektronegativität der übrigen Bindungspartner abhängig sind. Zunehmende Elektronegativität bewirkt Erhöhungen der k-Werte zwischen 0 und 30 %.

4. Einfluß der Ionenladung

In Tabelle 2 sind die Kraftkonstanten in $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$ und PS_4^{3-} wiedergegeben. Beide Verbindungen enthalten ein sp^3 -hybridisiertes Phosphoratom, an das vier Schwefelatome gebunden sind; den wesentlichen Unterschied bedeutet die dreifach negative Ladung des Ions. Sogar gegenüber $k(\text{P-SCH}_3) = 2.56$ erscheint $k(\text{S-P})$ im Anion um 2 % erniedrigt. Es wäre aber verfrüht, ganz allgemein auf eine Erniedrigung der Kraftkonstanten durch negative Ladung zu schließen. So ergibt sich beim Übergang von $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ zu PO_4^{3-} eine Erhöhung der Kraftkonstante um 10 %. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf sehr stark verschiedene π -Bindungsanteile zurückzuführen, wie den Bindungsordnungen zu entnehmen ist (PS_4^{3-} 1.06, PO_4^{3-} 1.42).

Auch hier interessierten uns die Änderungen beim Ersatz des Schwefels durch den elektronegativeren Sauerstoff. In Tabelle 7 sind die Kraftkonstanten der Reihe PS_4^{3-} – PO_4^{3-} zusammengestellt. Vergleicht man diese Werte mit denen der Tabelle 3, wo ebenfalls Schwefel-Sauerstoff-Austausch untersucht wurde, so haben die Änderungen wohl dieselbe Richtung, aber sie sind kleiner: 14 % gegenüber 28 %.

Tabelle 7. Kraftkonstanten der Übergangsreihe $\text{PS}_4^{3-} - \text{PO}_4^{3-}$.

	PS_4^{3-}	PS_3O^{3-}	$\text{PS}_2\text{O}_2^{3-}$	PSO_3^{3-}	PO_4^{3-}	$\Delta k (\%)$
$k(\text{P-S})$	2.51	2.60	2.60	2.86	6.20	+14
$k(\text{P-O})$	6.03	6.11	5.84			+ 3

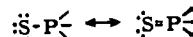
Bei diesen Ionen stellt sich die Frage, ob die negativen Ladungen mehr am Sauerstoff bzw. – was weniger wahrscheinlich ist – mehr am Schwefel lokalisiert sind oder ob sie sich gleichmäßig über beiderlei Atome verteilen. Im ersten Fall wäre zu erwarten, daß in PSO_3^{3-} die einzige P-S-Bindung starken Doppelbindungeffekt, also eine beträchtlich erhöhte S-P-Kraftkonstante aufweisen müßte (bzw. bei umgekehrter Polarisierung analog die P-O-Bindung in PS_3O^{3-}). Diese Änderungen sollten sich schon in $\text{PS}_2\text{O}_2^{3-}$ deutlich erkennen lassen. Aus den über die ganze Reihe fast gleichbleibenden Kraftkonstanten kann gefolgert werden, daß sich die Ladungen ziemlich gleichmäßig auf alle vier Atome verteilen.

Die Ionenladung zeigt wohl einen Einfluß auf die P-S-Kraftkonstanten in der Größenordnung von maximal 12 %. Der wenigen Beispiele wegen läßt sich keine allgemeine Aussage über diesen Effekt machen, weil er wahrscheinlich noch mit π -Bindungseinflüssen kombiniert ist.

5. Einfluß von π -Bindungen

Zur Untersuchung dieses Problems eignen sich besonders gut Verbindungen vom Typ S-PX₃. In S-P-(SCH₃)₃ übertrifft $k(\text{S-P})$ die Konstante $k(\text{P-SCH}_3)$ um 63 % (Tabelle 2). Dieser Unterschied ist größer als alle bisher diskutierten Kraftkonstantendifferenzen. Ähnlich wie für die O-P-Bindungen in O-PX₃ muß auch für die S-P-Bindung ein wesentlicher Anteil an π -Bindung angenommen werden. Ein derartiger Schluß war schon früher aufgrund der Schwingungsspektren^[6] und der Atomabstände^[7] in Phosphor-Schwefel-Verbindungen gezogen worden. Berechnet man für die beiden Kraftkonstanten in S-P-(SCH₃)₃ nach Siebert^[4] die Bindungsordnungen, so ergibt sich für P-SCH₃ 1.16 (nahe einer Einfachbindung), und

für S-P resultiert 1.57 – ein Wert, der erheblich über dem für eine Einfachbindung liegt. Es handelt sich um einen Zustand zwischen den beiden kanonischen Strukturen



Zahlreichen Untersuchungen an den analogen Sauerstoffverbindungen war entnommen worden, daß die Frequenz der $\text{O}=\text{P}\leftarrow$ -Schwingung und auch die dazugehörige Kraftkonstante mit kleiner werdender Elektronegativität der Bindungspartner x abnehmen^[8]. Da ein ähnlicher Effekt auch für die SP-Bindung zu erwarten war, wurde eine große Zahl derartiger Verbindungen synthetisiert und spektroskopisch untersucht, so daß viele SP-Kraftkonstanten für eine Diskussion zur Verfügung stehen.

In Tabelle 8 sind die Valenzschwingungen und Kraftkonstanten einiger OPX₃- und SPX₃-Moleküle einander gegenüber gestellt. Dabei wurde die aus den OP-Frequenzen und Kraftkonstanten sich ergebende Reihung auch für die entsprechenden Schwefelverbindungen übernommen. Zunächst muß festgestellt werden, daß bei den Sauerstoffverbindungen Frequenzen und Kraftkonstanten sich parallel verhalten; die erwähnte Abhängigkeit von der Elektronegativität ist nur in grober Näherung erfüllt. Dagegen findet man bei den Schwefelverbindungen etwas verwirrende Verhältnisse: Während sich die SP-Kraftkonstanten in grober Näherung noch in die Reihenfolge der Sauerstoffverbindungen einordnen, lassen die SP-Valenzschwingungen kaum eine Gesetzmäßigkeit erkennen. Besonders auffallend sind die niedrigen Werte für Frequenz und Kraftkonstante von SP[N(CH₃)₂]₃ und SP(CH₃)₃. Eine einfache Abhängigkeit auch der Kraftkonstanten von der Elektronegativität der übrigen Bindungspartner ist demnach nicht evident; die vorliegende allgemeine Betrachtung ergibt eine maximale Änderung der SP-Kraftkonstanten um rund 35 %. Die Schwankungen haben ähnliche Größe wie die induktiven Effekten zugeschriebenen (Abschnitt 3.) und sind auch vergleichbar mit denen der OP-Kraftkonstanten. Das unerwartete Verhalten der SP-Valenzschwingungen ist auf die starke Kopplung mit den übrigen

Tabelle 8. Valenzschwingungen und Kraftkonstanten von O-PX₃ und S-PX₃.

	νPO (cm ⁻¹)	k(PO)			νPS (cm ⁻¹)	k(PS)	
		(mdyn/Å)	% k(OPF ₃)			(mdyn/Å)	% k(SPF ₃)
OPF ₃	1395	11.89	100	SPF ₃	695	5.21	100
OPCl ₃	1290	10.24	86	SPCl ₃	752	4.89	94
OP(OCH ₃) ₃	1283	9.83	82	SP(OCH ₃) ₃	620	4.52	87
OPBr ₃	1261	9.74	82	SPBr ₃	726	4.69	90
OP(CH ₃) ₃	1228	9.14	77	SP(CH ₃) ₃	567	3.33	64
OP[N(CH ₃) ₂] ₃	1210	8.80	74	SP[N(CH ₃) ₂] ₃	563	3.86	74
OP(SCH ₃) ₃	1202	8.71	73	SP(SCH ₃) ₃	700	4.16	80

[6] H. Gerding, H. v. Brederode u. H. C. J. de Decker, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 19 (1942); 64, 183, 191 (1945); 67, 677 (1948); H. Gerding u. P. C. Nobel, ibid. 76, 757 (1957); A. R. Pitocchelli u. L. F. Audrieth, J. Amer. chem. Soc. 81, 4458 (1959); A. Müller, H. Krebs, E. Niecke u. A. Ruoff, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 571 (1967).

[7] A. Vos u. E. H. Wiebenga, Acta crystallogr. 8, 217 (1955); 9, 92 (1956); S. van Houten u. E. H. Wiebenga, ibid. 10, 156 (1957); Y. C. Leung u. J. Waser, ibid. 10, 574 (1957); D. A. Wright u. P. R. Penfold, ibid. 12, 455 (1959).

Valenzschwingungen des Moleküls zurückzuführen. Im Gegensatz zur OP-Schwingung, die weit außerhalb des Bereiches der restlichen Valenzschwingungen erscheint und die deshalb als charakteristisch anzusehen ist,

[8] J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum u. J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc. 76, 5185 (1954); L. W. Daasch, Spectrochim. Acta 13, 257 (1958); L. C. Thomas u. R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta 20, 467, 489 (1964).

liegt die SP-Schwingung mitten in diesem Bereich. Bei den leichten Bindungsnachbarn (F , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3) finden sich die mit vSP stark koppelnden $v_s\text{PX}_3$ -Schwingungen bei höheren Frequenzen und drücken so vSP nach unten ($563\text{--}695\text{ cm}^{-1}$); bei den schweren Partnern Cl , SCH_3 und Br liegen die $v_s\text{PX}_3$ unterhalb vSP und verschieben vSP nach oben ($700\text{ bis }752\text{ cm}^{-1}$). Die Kraftkonstantenrechnung ist aber imstande, diese Kopplung weitgehend zu berücksichtigen, wie die Ergebnisse in Tabelle 8 und die weitere Diskussion zeigen. In Abbildung 1 sind die Werte aller berechneten SP-Kraftkonstanten aufgetragen gegen die Summe der Elektronegativitäten aller drei Partner x , wobei die Paulingschen Werte der direkt am Phosphor gebundenen Atome benutzt wurden. Betrachtet man nun die

Kraftkonstante durch Elemente der höheren Perioden angenommen werden.

Eine weitere Information liefern die gemischt substituierten Verbindungen vom Typ SPX_2Y oder SPXY_2 . Insgesamt liegen bisher sechs spektroskopisch vermessene Übergangsreihen vor. Eine davon, $\text{SPCl}_3 - \text{SP}(\text{SCH}_3)_3$, führt von schweren zu schweren Partneratomen. Die $k(\text{SP})$ -Werte dieser Reihe liegen überraschend genau auf der Geraden der Verbindungen mit den schweren Atomen (vgl. Tabelle 5 und Abb. 1). Die fünf anderen Übergänge führen von leichten zu schweren Partneratomen. Nimmt man nun für die derartig gemischt substituierten Verbindungen dieselbe Abhängigkeit von der Elektronegativität an wie für die Verbindungen mit nur leichten oder nur schweren Atomen, so ergeben sich die Mittellinien (---) für SP-Kraftkonstanten im Falle zweier leichter Atome und eines schweren sowie (---) für den umgekehrten Fall. Die mittlere Abweichung von diesen Mittellinien beträgt $\pm 0.15\text{ mdyn}/\text{\AA}$ ($\approx 4\%$), ist also innerhalb der Fehlergrenze des Verfahrens. Sollen diese Abweichungen auf das Rechenverfahren zurückzuführen sein, so sind für beide Typen gemischt substituierter Verbindungen ungefähr gleichartige Abweichungen in der Mitte zwischen den beiden Grenzgeraden zu erwarten. Die Art der Abweichungen zeigt aber eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Zahl der schweren Atome: Das erste eingeführte schwere Atom bewirkt eine mittlere $k(\text{SP})$ -Erhöhung um $0.10\text{ mdyn}/\text{\AA}$, das nächste um weitere 0.37 und das dritte um 0.50 . In Summe ergibt sich eine Erhöhung um nahezu $1.0\text{ mdyn}/\text{\AA}$ (20%). Demnach wird durch die Elemente aus höheren Perioden mit d-Elektronen die Doppelbindungsform mit $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung stärker bevorzugt. Es sei hier erwähnt, daß derselbe Effekt auch bei den OP-Verbindungen zu beobachten ist. Dies spricht gegen ein Versagen der Rechenmethode.

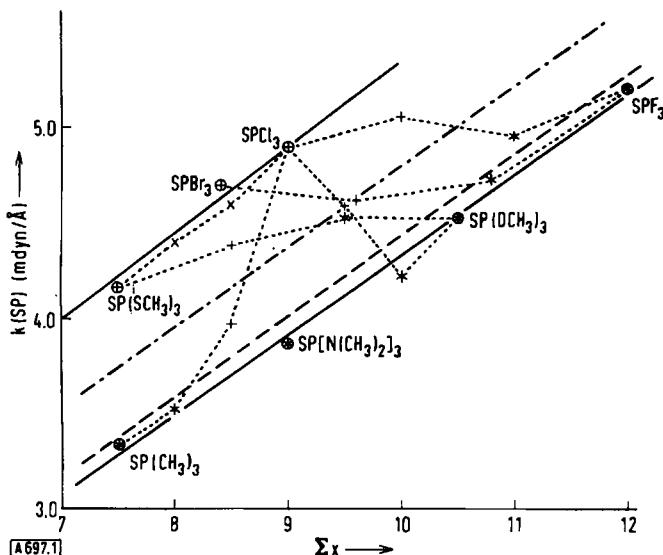


Abb. 1. SP-Valenzkraftkonstanten von Verbindungen des Typs $\text{SP}(\text{X},\text{Y})_3$, aufgetragen gegen die Summe der Paulingschen Elektronegativitäten der drei übrigen Bindungspartner.

- : Drei Bindungspartner aus der ersten Achterperiode.
- * : Zwei Bindungspartner aus der ersten Achterperiode, einer aus höheren Perioden.
- + : Ein Bindungspartner aus der ersten Achterperiode, zwei aus höheren Perioden.
- ⊕, × : Drei Bindungspartner aus höheren Perioden.

Werte aller Verbindungen SPX_3 , so entdeckt man einen merkwürdigen Effekt: Alle SP-Kraftkonstanten der Verbindungen mit den leichten Atomen der ersten Achterperiode liegen auf einer Geraden, ebenso die Werte für die Verbindungen mit den schwereren Atomen, einschließlich des Broms. Beide Geraden zeigen ungefähr gleiche Neigung und damit gleiche Abhängigkeit der S-P-Kraftkonstanten von der Elektronegativität. Dieses Ergebnis legt den Verdacht nahe, daß das zur Berechnung der Kraftkonstanten angewandte Kopplungsstufenverfahren die starke Kopplung der SP-Schwingung mit den PX_3 -Schwingungen nicht bewältigt, so daß dieser Effekt durch das Rechenverfahren bedingt ist. Hierzu muß allerdings angemerkt werden, daß der Abstand zwischen den beiden Geraden fast $1\text{ mdyn}/\text{\AA}$ beträgt; das sind Abweichungen, die normalerweise weit außerhalb der Fehlergrenze des Verfahrens liegen. Als eventuelle Alternative muß eine besondere Beeinflussung der SP-

Aus unserer Betrachtung geht eine sehr starke Abhängigkeit der SP-Kraftkonstante von der Elektronegativität der Nachbaratome hervor. Es resultieren Werte zwischen 5.21 (SPF_3) und $3.33\text{ mdyn}/\text{\AA}$ ($\text{SP}(\text{CH}_3)_3$). Berechnet man daraus die Bindungsordnungen nach Siebert, so liegen sie zwischen 1.89 und 1.33 , während für die OP-Bindungsordnungen Werte zwischen 2.44 und 1.88 erhalten wurden. Allein dieser Vergleich zeigt die sehr viel geringere Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen bei der Elementkombination Phosphor-Schwefel auf. Betrachtet man die Ergebnisse im Zusammenhang mit den früher aufgestellten Regeln (vgl. Abschnitt 1.), so findet man die damals angegebene Grenze der Elektronegativitätssumme bestätigt, da auch im günstigsten Fall nur noch eine Bindungsordnung 1.89 für S-P erreicht wird. Das ist aber immerhin ein sehr viel höherer Doppelbindungsanteil als im Falle der Gruppierung Si-N. Hier zeigt sich exemplarisch der starke Einfluß der Elektronegativitätsdifferenz: $\Delta x \text{ SP} = 0.4$, $\Delta x \text{ SiN} = 1.2$! Demnach ist SiN in Bezug auf die Summe und Differenz der Elektronegativitäten schon deutlich außerhalb des Grenzbereiches der Doppelbindung, SP hingegen diesem sehr nahe.

6. Zusammenfassung

Für zahlreiche Phosphor-Schwefel-Verbindungen ergeben sich P-S-Kraftkonstanten zwischen 2.06 und 5.21 mdyn/Å. Die Unterschiede lassen sich auf vier Faktoren zurückführen, die an Beispielen getrennt nachgewiesen werden konnten. Die Änderungen (maximal 40%) bei verschiedener Hybridisierung gehen auf den verschiedenen s-Anteil der Bindungen zurück: Verringerter s-Anteil bedeutet Erniedrigung der Kraftkonstante. Einen deutlichen Einfluß auf die Kraftkonstanten haben auch die übrigen Bindungspartner. Beim vierbindigen Phosphor bringt die Erhöhung der Elektronegativität der Partner eine deutliche Erhöhung (bis zu 30%) der $k(P-S)$ -Werte. Beim dreibindigen Phosphor ist kaum eine Beeinflussung festzustellen. Im Falle der Phosphor-Schwefel-Bindung hat der Übergang von neutralen Molekülen zu negativ geladenen Ionen eine Erniedrigung der Kraftkonstanten zur Folge. Schließlich wurde an vielen

Verbindungen des Typs S-PX₃ festgestellt, daß diese Bindung partiellen Doppelbindungscharakter aufweist in Abhängigkeit von der Elektronegativität der übrigen Bindungspartner. So hat SPF₃ die Bindungsordnung 1.9, SP(CH₃)₃ hingegen 1.3. Daneben bewirken die Bindungspartner mit d-Elektronen einen merklich verstärkenden Effekt, wie es auch für die O=P-Bindung beobachtet worden ist.

Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die Bereitstellung der Spektrographen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung der Arbeiten. Weiterhin danke ich den Herren Dr. Fritzowsky, Dr. Köttgen, Dr. Ombarek, Dr. Pohl und Dipl.-Chem. Puley für die Darstellung und spektroskopische Untersuchung der diskutierten Verbindungen sowie den Herren Dr. Blaich, Dipl.-Chem. Lentz, Dipl.-Chem. Puley, Dr. Sawodny und Dr. Sirag Eldin für die Berechnung der Kraftkonstanten.

Eingegangen am 3. Januar 1969 [A 697]

Cycloadditionen mit polaren Zwischenstufen

Von R. Gompper^[*]

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Eine Diskussion der Kriterien, die zur experimentellen Unterscheidung einstufiger von zweistufigen Cycloadditionen herangezogen worden sind, läßt erkennen, daß brauchbare Aussagen meist die Isolierung oder das Afsangen von Zwischenprodukten voraussetzen; die Isolierung von Zwischenprodukten hat aber auch präparative Bedeutung.

1. Einleitung: Mechanistische Kriterien

Eine Vielzahl von Originalarbeiten und zahlreiche Zusammenfassungen über Cycloadditionen^[1] zeugen von der präparativen und theoretischen Bedeutung dieses Reaktionsprinzips. Cycloadditionen können ein- oder zweistufig ablaufen (bei mehr als zwei Komponenten sind auch mehr als zwei Stufen möglich). Die Einstufenreaktion (vgl. Abb. 1) weist nur einen Übergangszustand auf; bei der Zweistufenreaktion wird zunächst ein dipolares Zwischenprodukt gebildet (Radikalprozesse sollen hier außer Betracht bleiben), das dann entweder cyclisiert oder, falls Prototropic möglich ist, zu einem Substitutionsprodukt weiterreagiert. Außerdem bestehen noch die Möglichkeiten, daß „synchron“ gebildete Cycloaddukte in Dipole

übergehen und daß Ein- und Zweistufencycloadditionen nebeneinander ablaufen.

Wann ist mit einer Zweistufen-Cycloaddition zu rechnen?

1. Zweistufen-Cycloadditionen sind zu erwarten, wenn einstufige Mehrzentrenprozesse nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[2-4] verboten sind.

2. Polare Zweistufen-Cycloadditionen sind in Betracht zu ziehen, wenn die in dipolaren Zwischenprodukten auftretenden Ladungen durch Substituenten ausreichend stabilisiert werden können.

Unter diesen Voraussetzungen ist es notwendig, jeweils experimentell zu prüfen, ob eine Cycloaddition ein- oder zweistufig vorstatten geht. Folgende Kriterien sind dazu herangezogen worden:

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395, 2046, 2511, 4388, 4389 (1965).

[2] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, Accounts chem. Res. 1, 17 (1968).

[3] S. I. Miller, Advances in Physical Organic Chemistry 6, 185 (1968); G. B. Gill, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 22, 338 (1968).

[*] Prof. Dr. R. Gompper
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] Zur Definition s. bei R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 321 (1968).