

Zur Darstellung und spektroskopischen Untersuchung von Chlor(dimethylamino)methoxyphosphonium-hexachloroantimonaten

Klaus Pressl¹⁾ und Armin Schmidt*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 3. April 1973

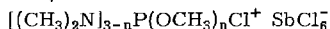
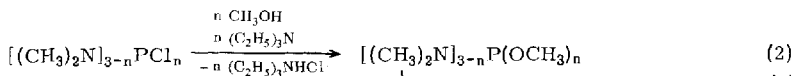
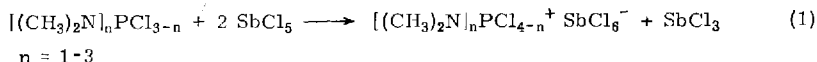
Durch Umsetzung von (Dimethylamino)methoxyphosphinen mit Antimon(V)-chlorid bilden sich in einer Redoxreaktion die Chlor(dimethylamino)methoxyphosphonium-hexachloroantimonate **1–3**. Die IR- und Ra-Spektren dieser Verbindungen wurden zugeordnet.

Preparation and Vibrational Spectra of Chloro(dimethylamino)methoxyphosphonium Hexachloroantimonates

(Dimethylamino)methoxyphosphines react with antimony(V) chloride in a redox process to yield the chloro(dimethylamino)methoxyphosphonium hexachloroantimonates **1–3**. The vibrational spectra of these compounds were assigned.

Kürzlich zeigten wir²⁾, daß sich Chlor(dimethylamino)phosphine mit Antimon(V)-chlorid in einer Redoxreaktion nach Gl. (1) umsetzen. In Verbindung mit diesen Untersuchungen interessierte uns, ob (Dimethylamino)methoxyphosphine, die nach Gl. (2) darstellbar sind^{3,4)}, bzw. das Trimethoxyphosphin in entsprechender Weise reagieren.

Neben den möglichen Redoxreaktionen, die nach Gl. (3) ablaufen können, und die zu gemischten Chlor(dimethylamino)methoxyphosphonium-hexachloroantimona-



1-3

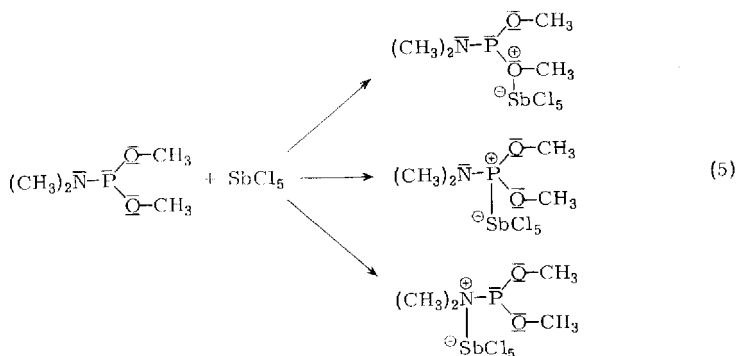
¹⁾ K. Pressl, Teil einer der Universität Stuttgart einzureichenden Dissertation.

²⁾ K. Pressl und A. Schmidt, Chem. Ber. **105**, 3518 (1972).

³⁾ B. A. Arbuzov und D. Kh. Yarmukhametova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **101**, 675 (1955) [C. A. **50**, 3214 (1956)].

⁴⁾ R. A. Mitsch, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6297 (1967).

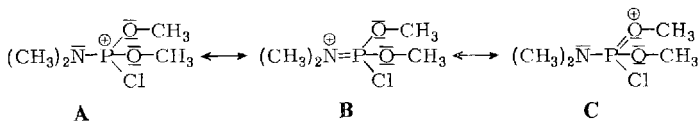
ten führen, muß auch die Bildung von Donor-Acceptor-Komplexen in Betracht gezogen werden. Die Lewis-Säure könnte dabei z. B. an das P-, N- bzw. O-Atom der Ausgangsverbindungen addiert werden (5).



Bei Umsetzungen der Komponenten im Molverhältnis 1:1 bleibt stets die Hälfte der P^{III}-Verbindungen unumgesetzt. Da sich gleichzeitig Antimon(III)-chlorid bildet, kann bereits auf Grund dieser Ergebnisse eine Reaktion nach Gl. (5) ausgeschlossen werden.

Die gleichen Phosphonium-Salze, die nach Gl. (3) entstehen, werden auch bei Verwendung elementaren Chlors als Oxidationsmittel nach Gl. (4) erhalten.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen stand für uns die Frage im Vordergrund, ob und an welchem der Atome des Kations die positive Ladung lokalisiert ist. D. h. ob neben **A** auch die Grenzstrukturen **B** und **C** deutlich zum Grundzustand der Kationen beitragen.



Derartige Fragen sind problemlos mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Methoden, unter Berücksichtigung der bei der spektroskopischen Untersuchung der Chlor(dimethylamino)phosphonium-Salze²⁾ gewonnenen Erfahrungen, klärbar.

Alle untersuchten Verbindungen zeigen zwischen 540 und 570 cm⁻¹ Banden, die auf Grund ihrer hohen Intensität im Raman-Spektrum eindeutig als P—Cl-Valenzschwingungen zuzuordnen sind und die damit in gleicher Lage wie beim Chlortris(dimethylamino)phosphonium-hexachloroantimonat²⁾ absorbieren (Tab.).

Während das Chlortrimethoxyphosphonium-hexachloroantimonat (**3**) zwischen 590 und 760 cm⁻¹ keine Banden besitzt, beobachtet man beim Chlor(dimethylamino)-dimethoxyphosphonium-hexachloroantimonat (**2**) eine starke Absorption bei 722 cm⁻¹ und beim Chlorbis(dimethylamino)methoxyphosphonium-Salz **1** Banden bei 699 und 764 cm⁻¹. Diese Absorptionsbanden müssen deshalb den P—N-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Da Chlor(dimethylamino)phosphonium-Salze zwischen 760 und 850 cm⁻¹ keine Absorptionen aufweisen, müssen die für **1**–**3** in diesem Bereich auftretenden Banden vornehmlich P—O-Valenzschwingungscharakter besitzen.

Tab. Zuordnung der IR- und Raman-Festkörperspektren des Chlortrimethoxy- (3), des Chlor(dimethylamino)dimethoxy- (2) und des Chlorbis(dimethylamino)methoxyphosphonium-hexachloroantimonates (1) (Raman-Spektren nur zwischen 50 und 900 cm^{-1} aufgenommen)

Zuordnung	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PCl}^+ \text{SbCl}_6^-$ (3) IR Raman	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PCl}^+ \text{SbCl}_6^-$ (2) IR Raman	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{POCH}_3\text{Cl}^+ \text{SbCl}_6^-$ (1) IR Raman
νCH_3	2964 s-ss 2853 Sch	2953 s-ss 2854 Sch	2938 s-ss 2838 Sch
δCH_3	1451 m ?	1447 m 1312 m	1449 m 1309 m
$\rho, \gamma\text{CH}_3$	1186 m	1178 m-st 1163 Sch	1163 m
$\nu\text{C}-\text{O}$ as s	1087 sst ?	1056 sst ?	1051 st
νNC_2 as s	— —	1056 sst 1013 st	1051 st 1008 sst
$\nu\text{P}-\text{O}$ as s	842 m-st 762 st	844 m 767 s	?
$\nu\text{P}-\text{N}$ as s	— —	722 st	833 s 842 ss
$\nu\text{P}-\text{Cl}$	553 mst	565 mst	764 ss 699 st
$\Delta\text{Gerüst}$	586 sm 432 sm 388 ss	449 s 418 Sch 387 Sch	543 mst 447 s-ss 415 Sch 386 Sch
νSbCl_6^-	331 st ?	331 st ?	332 sst ?
δSbCl	? ?	335 sst 292 m 173 sm	335 sst 293 m 172 sm

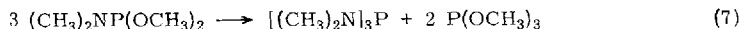
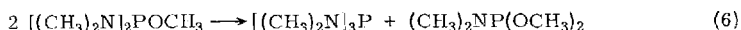
Sowohl die O—C- wie auch die NC₂-Valenzschwingungen geben zwischen 1000 und 1100 cm⁻¹ Anlaß zu starken Absorptionen, so daß eine Zuordnung der beobachteten Banden zu den entsprechenden Schwingungen nicht ganz sicher ist. Wir neigen auf Grund des Vergleichs der Spektren dazu, die kürzerwelligen Absorptionsbanden den CO-Valenzschwingungen zuzuordnen.

Oberhalb 1100 cm⁻¹ ist die Zuordnung der Spektren eindeutig, da hier nur die Schwingungen der Methylgruppe absorbieren.

Die spektroskopische Untersuchung zeigt deutlich, daß sowohl die P—O- wie auch die P—N-Valenzschwingungen im Bereich der P—O⁵⁾- bzw. P—N²⁾-Einfachbindungen absorbieren. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die Grenzformen **B** und **C** nur unwesentlich zum Grundzustand der Kationen beitragen können, d.h., daß diese Verbindungen weitestgehend in der Phosphoniumsalz-Struktur **A** vorliegen.

Die IR-Spektren von **1** und **2** zeigen stets schwache und in ihrer relativen Intensität schwankende Banden zwischen 650 und 850 cm⁻¹, die durch Verunreinigungen durch **3** bzw. Chlortris(dimethylamino)phosphonium-hexachloroantimonat²⁾ bedingt sein dürften. Das Ausmaß der Verunreinigung nimmt mit fallender Reaktionstemperatur ab und spielt bei Umsetzungen bei -78°C praktisch keine Rolle mehr.

Die Bildung der Verunreinigungen erklären wir durch Dismutation der Ausgangsphosphine während des Reaktionsablaufes nach den Gl. (6) und (7). Zur Klärung



dieser Frage werden z. Zt. ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Herrn Professor Dr. E. Allenstein und dem Anorganischen Institut der Universität Stuttgart danken wir für die Überlassung von Chemikalien und Geräten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die IR-Spektren wurden im Bereich 4000—1320 cm⁻¹ als Verreibungen in Hostaflonöl und zwischen 1320 und 250 cm⁻¹ in Nujol mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman IR-Spektrophotometer IR 10 aufgenommen. Die Raman-Festkörperspektren wurden mit einem Coderg Laser-Raman-Gerät RS 100 registriert.

1) Chlorbis(dimethylamino)methoxyphosphonium-hexachloroantimonat (**1**)

a) Eine Lösung von 2.64 g (17.6 mmol) Bis(dimethylamino)methoxyphosphin⁴⁾ in ca. 30 ml Dichlormethan wurde im Verlauf von 1.5 h unter Rühren zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 10.51 g (35.16 mmol) Antimon(V)-chlorid in ca. 25 ml Dichlormethan getropft. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag, der beim langsamen Anwärmen auf Raumtemp. in Lösung ging. Nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff fiel ein farbloser, feinkristal-

⁵⁾ A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **362**, 129 (1968).

liner Festkörper, der abfiltriert und aus Dichlormethan umkristallisiert wurde. Ausb. 6.33 g (69.1%); Schmp. 166°C (Zers.), sintert ab 155°C.

[C₅H₁₅ClN₂OP]Cl₆Sb (520.6) Ber. C 11.63 H 2.90 N 5.38 Cl 47.67 Sb 23.39

a) Gef. C 11.83 H 3.03 N 5.46 Cl 46.95 Sb 23.47

b) Gef. C 11.54 H 2.92 N 5.57 Cl 47.68 Sb 23.72

Aus dem Filtrat der Tetrachlorkohlenstoff-Fällung wurden 6.04 g einer nicht näher untersuchten Substanz isoliert, die 19.5 mmol statt 17.6 mmol Sb^{III} enthielt.

b) In eine Lösung von 5.68 g (18.98 mmol) Antimon(V)-chlorid in 25 ml Dichlormethan wurde bei -78°C ca. 10 min Chlor eingeleitet. Anschließend wurde bei gleicher Temp. unter Rühren im Verlauf 1 h eine Lösung von 2.85 g (18.98 mmol) Bis(dimethylamino)methoxyphosphin in ca. 25 ml Dichlormethan zugegeben. Sofort bildete sich ein farbloser Niederschlag, der bei ca. -40°C abfiltriert, mit kaltem Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 8.65 g (87.5%); Schmp. 167°C (Zers.).

2) Chlor(dimethylamino)dimethoxyphosphonium-hexachloroantimonat (2)

a) 1.61 g (11.74 mmol) (Dimethylamino)dimethoxyphosphin³⁾ wurden mit 7.02 g (23.48 mmol) Antimon(V)-chlorid nach 1a) umgesetzt. Farblose, feinkristalline und feuchtigkeitsempfindliche Kriställchen. Ausb. 4.50 g (57.6%); Schmp. 106–107°C.

[C₄H₁₂ClNO₂P]Cl₆Sb (507.0) Ber. C 9.48 H 2.39 N 2.76 Cl 48.95 Sb 24.01

Gef. C 9.38 H 2.27 N 2.88 Cl 48.82 Sb 24.37

Aus dem Filtrat der Fällung wurden 4.20 g einer braunen nicht näher untersuchten Flüssigkeit erhalten, die 13.0 statt 11.74 mmol Sb^{III} enthielt.

b) 3.06 g (22.32 mmol) (Dimethylamino)dimethoxyphosphin wurde nach 1b) mit Chlor und 6.67 g (22.32 mmol) Antimon(V)-chlorid umgesetzt. Ausb. 9.60 g (84.8%); Schmp. und Analyse wie vorstehend.

3) Chlortrimethoxyphosphonium-hexachloroantimonat (3)

a) Aus 3.47 g (27.97 mmol) Trimethoxyphosphin und 16.73 g (55.94 mmol) Antimon(V)-chlorid nach 1a), farblose, feinkristalline und sehr hydrolyseempfindliche Kriställchen. Ausb. 4.56 g (40.2%); Schmp. 74°C.

[C₃H₉ClO₃P]Cl₆Sb (494.0) Ber. C 7.27 H 1.48 Cl 50.24 Sb 24.65

Gef. C 7.45 H 1.87 Cl 50.18 Sb 24.95

Aus dem Filtrat wurden 15.1 g einer bräunlichen, nicht näher untersuchten Flüssigkeit erhalten, die 28.95 statt 27.97 mmol Sb^{III} enthielt.

b) 8.99 g (30.06 mmol) Antimon(V)-chlorid und 3.73 g (30.06 mmol) Trimethoxyphosphin wurden nach 1b) umgesetzt. Ausb. 12.3 g (82.8%); Schmp. 76–77°C. Analyse wie vorstehend.

[115/73]