

Synthese und Kristallstruktur von [(Ph₂PC₂H₄PPh₂)N]Br

Synthesis and Crystal Structure of [(Ph₂PC₂H₄PPh₂)N]Br

Frank Kunkel^a, Helmut Goesmann^b, Kurt Dehnicke^{a,*}

^a Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg/Lahn

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

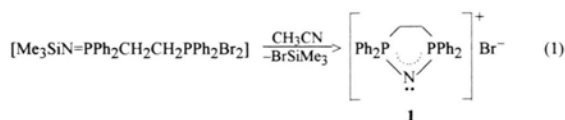
Z. Naturforsch. **52b**, 1287–1290 (1997); eingegangen am 7. Juli 1997

Cyclophosphazenum Salt, Synthesis, Crystal Structure

The cyclo-phosphazenum bromide [(Ph₂PC₂H₄PPh₂)N]Br has been prepared by the reaction of bromine with Ph₂PC₂H₄PPh₂NSiMe₃ and subsequent elimination of BrSiMe₃ in boiling acetonitrile. According to a crystal structure determination the compound contains bromide ions and cations with a P₂C₂N heterocycle in a twist conformation with PN bond lengths of 160.6(3) and 161.5(3) pm. Space group Pna2₁, Z = 4, lattice dimensions at -70 °C: *a* = 1702.5(3), *b* = 1280.8(3), *c* = 1056.9(2) pm, *R* = 0.030.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zum Thema Phosphaniminato-Komplexe von Hauptgruppenelementen [1] interessieren wir uns auch für die vor allem von anderer Seite entwickelten und zum Teil strukturell charakterisierten Phosphaniminato-Phosphine vom Typ Me₃SiN=PR₂(CH₂)_nPR₂ [2–5]. Diese sind wegen ihrer Ligandeneigenschaften am λ³-Phosphoratom und wegen ihrer Redox Eigenschaften von präparativer Bedeutung.

Wir fanden, daß Me₃SiN=PPh₂CH₂CH₂PPh₂ [3] in Dichlormethan-Lösung in exothermer Reaktion ein Äquivalent Brom aufnimmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt das entstandene Dibromid [Me₃SiN=PPh₂CH₂CH₂PPh₂Br₂] unbekannter Struktur als braunes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver in praktisch vollständiger Ausbeute. In siedendem Acetonitril wird Trimehtylbromsilan abgespalten, wobei sich das cyclische Phosphazenum-Ion bildet:



Reaktion (1) nimmt allerdings keinen einheitlichen Verlauf, da wir **1** nur in relativ geringer Ausbeute isolieren konnten. **1** kristallisiert unter Ein-schluß von einem Äquivalent Acetonitril pro Formeleinheit, welches im Vakuum leicht abgegeben wird.

Im ³¹P-NMR-Spektrum in Deutero-Acetonitril wird entsprechend der Äquivalenz der beiden Phosphoratome nur ein Singulett bei δ = 63,95 ppm beobachtet. Die C₂H₄-Brücke ergibt im ¹H-NMR-Spektrum bei 3,58 ppm ein XA₂A'₂X'-Spinsystem. Im IR-Spektrum finden wir die beiden PNP-Valenzschwingungen als starke Bande bei 1080 cm⁻¹ (ν_{as}) und als Bande mittlerer Intensität bei 927 cm⁻¹ (ν_s). Ihre nur geringe Energiedifferenz ist im Einklang mit dem wegen der Ringstruktur nur kleinen PNP-Bindungswinkel und dem damit verbundenen geringen Ausmaß von Schwingungskopplung [6]. Das im Massenspektrum unter Elektronenstoßbedingungen (70 eV) bei einer Verdampfungstemperatur von 300 °C beobachtbare Kation [(Ph₂PC₂H₄PPh₂)N]⁺ (*m/z* = 412) ist ein Hinweis auf seine große Stabilität.

Tabelle I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung von **1**, Tab. II die Bindungslängen und -winkel.* Blaßgrüne, nahezu farblose Einkristalle ohne Lösungsmiteinschluß erhält man aus gesättigten Dichlormethan-Lösungen. In Abb. 1 ist die Struktur von [(Ph₂PC₂H₄PPh₂)N]Br wiedergegeben, in der das Bromidion keine gerichtete Bindungsbeziehung zum Kation erkennen läßt. Der heterocyclische Fünfring des Kations, welches ohne kristallographische Lagesymmetrie ist, liegt in einer Twist-Konformation vor. Die Ringbildung erzwingt am N-Atom einen für Phosphazenumionen sehr kleinen Bindungswinkel von 111,3°, der etwa sp³-Hybridisierung entspricht. Dennoch sind die beiden, mit 160,6 und 161,5 pm etwas verschiedenen langen

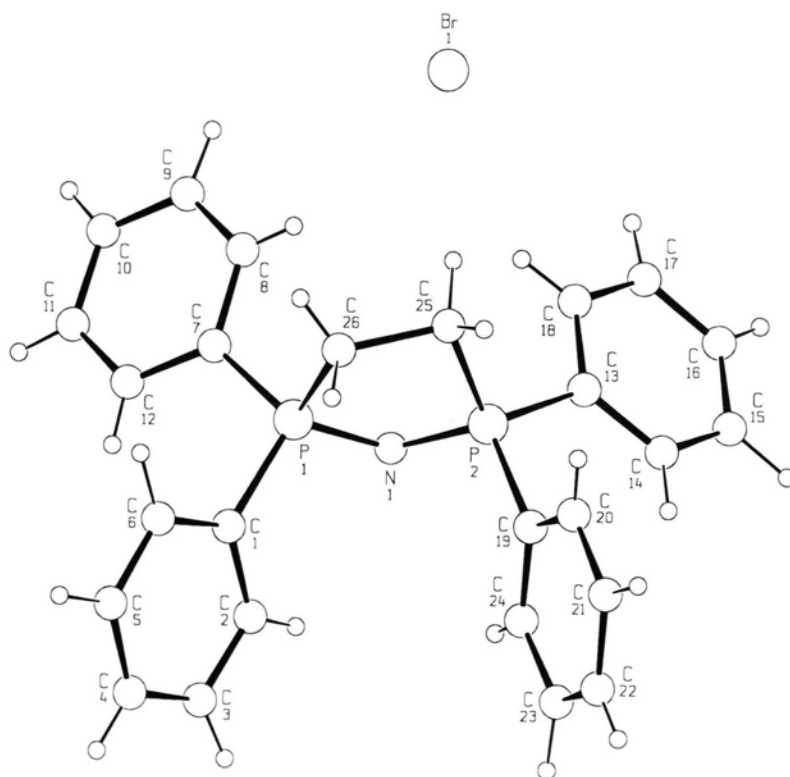
* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59440 angefordert werden.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.



Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{N}]\text{Br}$.

Gitterkonstanten	$a = 1702,5(3)$ $b = 1280,8(3)$ $c = 1056,9(2) \text{ pm}$ $V = 2306,6(8) \text{ \AA}^3$
Zellvolumen	$Z = 4$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$\rho = 1,419 \text{ g/cm}^3$
Dichte (berechnet)	orthorhombisch, $\text{Pna}2_1$
Kristallsystem, Raumgruppe	STOE STADI 4
Meßgerät	MoK α (Graphit-Monochromator)
Strahlung	$-70 \text{ }^\circ\text{C}$
Meßtemperatur	27
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	$\theta = 2,0\text{--}28,0^\circ$, ω -scans
Meßbereich, Abtastungsmodus	2924
Zahl der gemessenen Reflexe	2924
Zahl der unabhängigen Reflexe	2924
Zahl der beobachteten Reflexe	2223
mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Anzahl der Parameter	367
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, keine Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19,36 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Bemerkungen	Alle H-Atomlagen wurden isotrop verfeinert
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [10], SHELXL-93 [10], SHELXTL-Plus [11]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,030
wR_2 (alle Daten)	0,0775

Abb. 1. Wiedergabe der Struktur von $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{N}]\text{Br}$ mit der Atomnummerierung.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $[(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{N}]\text{Br}$.

P(1)-N(1)	160,6(3)	P(2)-C(13)	179,4(4)
P(2)-N(1)	161,5(3)	P(2)-C(19)	180,1(4)
P(1)-C(1)	179,4(4)	P(2)-C(25)	182,2(4)
P(1)-C(7)	178,6(4)	C(25)-C(26)	154,8(6)
P(1)-C(26)	184,2(4)		
P(1)-N(1)-P(2)	111,3(2)	C(1)-P(1)-C(26)	110,2(2)
N(1)-P(1)-C(26)	103,8(2)	C(7)-P(1)-C(26)	110,7(2)
N(1)-P(2)-C(25)	103,1(2)	N(1)-P(2)-C(13)	108,9(2)
P(1)-C(26)-C(25)	106,7(3)	N(1)-P(2)-C(19)	113,1(2)
P(2)-C(25)-C(26)	104,2(3)	C(13)-P(2)-C(19)	108,1(2)
N(1)-P(1)-C(1)	112,1(2)	C(13)-P(2)-C(25)	114,2(2)
N(1)-P(1)-C(7)	111,3(2)	C(19)-P(2)-C(25)	109,5(2)
C(1)-P(1)-C(7)	108,6(2)		

PN-Bindungen nur wenig länger als in Strukturen mit dem $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+$ -Ion [7], in denen in der Regel die PNP-Bindungswinkel zwischen 134° und 142° liegen. Im Vergleich mit der Struktur von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) [8] beobachtet man in **1** deutlich größere Bindungswinkel an den Phosphoratomen, die im Mittel etwa dem Tetraederwinkel entsprechen (Tab. II). Mit 154,8 pm ist auch die C-C-Bindung der Ethan-Brücke in **1** um drei pm länger als in DPPE [8]. Dies ist jedoch kein Hinweis auf eine mögliche Ringspannung im Kation von **1**, da auch in dem nichtcyclischen $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$ [9] für die C-C-Bindung der Ethan-Brücke ein Bindungsabstand von 154,6 pm gefunden wird.

Experimentelles

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Acetonitril und Dichlormethan wurden über P_4O_{10} destilliert. $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ erhielten wir nach [3] durch Staudinger-Reaktion aus den käuflichen Komponenten N_3SiMe_3 und DPPE (Merck). Für die IR-Spektren stand das Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung; CsBr- und Polyethylenscheiben, Nujolverreibungen. Die NMR-Spektren haben wir mit den Bruker-Geräten AC 300 und AM 400 gemessen.

$[\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{Br}_2]$

6,53 g $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (13,4 mmol) werden in 40 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 0,69 ml Brom (13,4 mmol) in 15 ml Dichlormethan versetzt, wobei Erwärmung auf 30°C stattfindet. Man rührt den Ansatz noch 2 h, wobei sich die überstehende Lösung braun färbt. Man engt zur Trockne ein und erhält das Rohpräparat in vollständiger Ausbeute.

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{NP}_2\text{Si}$ (645,42)

Ber. C 53,97 H 5,15 N 2,17%,

Gef. C 52,31 H 5,01 N 2,08%.

$[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{N}]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Man löst 2,00 g $[\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{Br}_2]$ (3,01 mmol) in 20 ml Acetonitril und erhitzt 2 h am Rückfluß. Nach dem Abkühlen filtriert man von einem weißen Niederschlag, engt das grüne Filtrat auf 5 ml ein und stellt den Ansatz ruhig. Hierbei scheiden sich 0,99 g blaßgrüne Kristalle ab (60% Ausbeute), die man filtriert und nur sehr kurze Zeit i.Vak. trocknet.

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{P}_2$ (533,38)

Ber. C 63,05 H 5,10 N 5,25%,

Gef. C 61,20 H 5,13 N 4,58%.

$[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{N}]\text{Br}$ (**1**)

Einkristalle von **1** erhält man durch Auflösen einer längere Zeit evakuierten und dadurch von Acetonitril befreiten Probe des zuvor beschriebenen Präparats in wenig Dichlormethan, Einengen bis zur Sättigung und Ruhigstellen bei 4°C . Ausbeute etwa 10%.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BrNP}_2$ (492,33)

Ber. C 63,46 H 4,91 N 2,85%,

Gef. C 60,91 H 5,00 N 2,92%.

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **158**, 103 (1997).
- [2] A. K. Roy, R. Hani, R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Organometallics* **6**, 378 (1987).
- [3] K. V. Katti, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **28**, 413 (1989).
- [4] K. V. Katti, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **29**, 808 (1990).
- [5] H. Schmidbaur, G. A. Bowmaker, O. Kumberger, G. Müller, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **45b**, 476 (1990).
- [6] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York, 2. Aufl. (1988).
- [7] I. Haiduk, R. Cea-Olivares, S. Hernandez-Ortega, C. Silvestru, *Polyhedron* **14**, 2041 (1995); siehe dort weitere Lit.
- [8] C. Pelizzi, Y. Pelizzi, *Acta Crystallogr.* **B35**, 1785 (1979).
- [9] F. Weller, H. C. Kang, W. Massa, T. Rübenstahl, F. Kunkel, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1050 (1995).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1986, 1993).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA (1990).