Kristallstruktur einer Phosphor-Stickstoff-Verbindung mit zweifach koordiniertem, kationisch stabilisierten Phosphor

Crystal Structure of a Phosphorus-Nitrogen Compound with Two-Coordinate Cationic Phosphorus

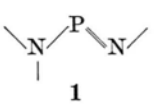
SIEGFRIED POHL
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld

(Z. Naturforsch. **32b**, 1342–1343 [1975]; eingegangen am 10. August 1977)

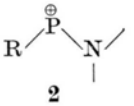
Crystal Structure, Two-Coordinate Cationic Phosphorus, Phosphorus-Nitrogen Compound

The crystal structure of a phosphorus-nitrogen compound with two-coordinate cationic phosphorus was determined from single crystal X-ray data. The structure of the molecule shows two very short P–N distances (161.4 pm) indicating $3p_\pi(P)$—$2p_\pi(N)$ interaction between the phosphorus and the lone pairs of the nitrogen atoms. The N–P–N angle was found to be 97.4°.

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit Phosphor(III) der Koordinationszahl zwei sind bisher in Form der Aminoiminophosphine (**1**)[1] und als kationisch stabilisierte Verbindungen (**2**)[2] dargestellt worden.



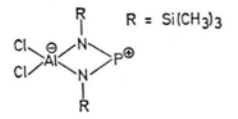
1



2

Vollständige Röntgenstrukturanalysen existieren jedoch lediglich für zwei Verbindungen der unter Normalbedingungen flüssigen Aminoiminophosphine[3]. An den Bindungsverhältnissen der Verbindungsklasse **2** interessierte uns vor allem, wie stark die mit der großen Elektrophilie des Phosphors verbundene Polarisierung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen die P–N-Bindungen beeinflußt. Außerdem sollte geklärt werden, ob im Festkörper eine koordinative Sättigung des kationischen Phosphors über intermolekulare Kontakte erfolgt. Einkristalle ausreichender Qualität für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen erhielten wir von der zwitterionischen Verbindung 1.3-Trimethylsilyl-4.4-chloro-1.3.2λ^2.4-diazaphosphoniaaluminatacyclobutan (**3**)[4,5].

Sonderdruckanforderungen an Dr. S. POHL, Fakultät für Chemie der Universität, Universitätsstraße, *D-4800 Bielefeld*.



3

3 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $C222_1$ mit $a = 716{,}1(3)$, $b = 1094{,}0(3)$, $c = 2129{,}6(7)$ pm, $V = 1668\ 10^6$ pm, $Z = 4$ Moleküle pro Elementarzelle, $d_{röntg} = 1{,}21$ g cm^{-3} (bei +20 °C).

Die Messung der Reflexintensitäten wurde auf einem computergesteuerten Syntex-P2_1-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt (ω–2θ-scan-Methode, Mo–K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, λ = 71,069 pm, Szintillationszähler).

Die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst und mit 485 beobachteten Reflexen ($I > 1{,}96\ \sigma(I)$) zu einem ungewichteten R-Wert von $R_1 = 0{,}053$ verfeinert.

Abb. 1 zeigt schematisch ein Molekül von **3**, das im Festkörper kristallographische C2-Symmetrie besitzt, mit den wichtigsten Bindungslängen (in pm)

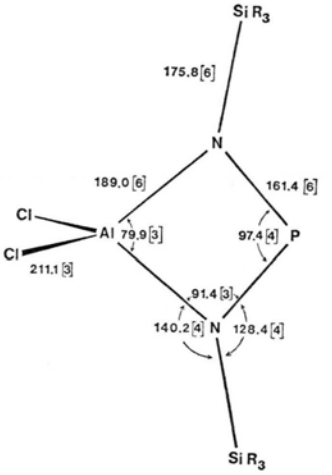
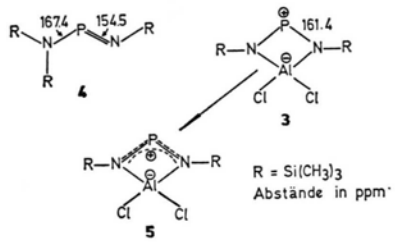


Abb. 1. Schematisches Molekül von **3** mit Bindungslängen (in pm) und -winkeln (in °) (R = $Si(CH_3)_3$).

und -winkeln (in °). Der Vierring ist im Rahmen der Fehlergrenzen planar. Die an den Stickstoff gebundenen Si-Atome liegen ebenfalls nahezu in dieser Ebene. Der P–N-Abstand ist mit 161,4 pm die bisher kürzeste registrierte Phosphor-Stickstoff-Bindungslänge des Phosphor(III), die als Einfachbindung formuliert werden kann[6]. Ein Vergleich mit R_2N–P=NR (R = $Si(CH_3)_3$) (**4**), einem Aminoiminophosphin mit ebenfalls zweifach koordiniertem Phosphor[3], zeigt jedoch, daß für **3** Doppelbindungsanteile durch Wechselwirkung der senkrecht zur Ringebene stehenden doppelt besetzten 2p-Orbitale der Stickstoffatome mit dem freien 3p-Orbital des Phosphors angenommen werden können.

Der P–N-Abstand in **3** hat die gleiche Größe wie der Mittelwert aus den beiden P–N-Bindungslängen in **4** (161 pm). Eine bessere Beschreibung der Bin-



4 3 5

dungsverhältnisse in **3** ist daher durch eine Formulierung nach **5** gegeben. Neben dieser elektronischen Absättigung erfolgt eine sterische Abschirmung des Phosphors wahrscheinlich durch die voluminösen Trimethylsilyl-Gruppen, die deutlich in Richtung dieses Atoms geneigt sind (siehe P–N–Si-Winkel in Abb. 1). In Übereinstimmung damit liegen die kürzesten intermolekularen P···Cl-Kontakte mit 372,5 pm nicht unter der Summe der van der Waals-Radien dieser Atome.

Transannulare Wechselwirkungen zwischen Aluminium und Phosphor, die ebenfalls zur Stabilisierung des Systems beitragen würden, sind bei der Planarität des Vierringes nicht wahrscheinlich.

Der N–P–N-Winkel ist mit 97,4° größer als in den Diazadiphosphetidin-Derivaten, in denen in der Regel Winkel zwischen 80° und 85° am Phosphor im Ring beobachtet werden[7].

Um festzustellen, ob die Größe des N–P–N-Winkels in **3** durch das Ringsystem begrenzt wird, sollen weitere Untersuchungen an Verbindungen mit acyclischen $>N-\overset{+}{P}-N<$-Gruppierungen durchgeführt werden.

[1] E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **85,** 586 [1973]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12,** 585 [1973]; O. J. Scherer und N. Kuhn, Angew. Chem. **86,** 899 [1974]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **13,** 811 [1974]; E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. **23,** 395 [1975]; O. J. Scherer und N. Kuhn, J. Organomet. Chem. **82,** C 3 [1974]; O. J. Scherer und N. Kuhn, Chem. Ber. **107,** 212 [1974].

[2] S. Fleming, M. K. Lupton und K. Jekot, Inorg. Chem. **11,** 2534 [1972]; B. E. Maryanoff und R. O. Hutchins, J. Org. Chem. **37,** 3475 [1972]; M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz und R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc. **96,** 2646 [1974]; J. Luber und A. Schmidpeter, Angew. Chem. **88,** 91 [1976]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15,** 111 [1976]; H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. **109,** 1942 [1976]; O. J. Scherer und G. Schnabl, Chem. Ber. **109,** 2996 [1976]; M. G. Thomas, C. W. Schultz und R. W. Parry, Inorg. Chem. **16,** 994 [1977].

[3] S. Pohl, Angew. Chem. **88,** 723 [1976]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15,** 687 [1976]; S. Pohl, Z. Naturforsch. **32b,** 1343 [1977].

[4] E. Niecke und R. Kröher, Angew. Chem. **88,** 758 [1976]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15,** 692 [1976].

[5] Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Niecke, Göttingen, danke ich für die Überlassung der Substanz.

[6] D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam 1974.

[7] M. B. Peterson und A. J. Wagner, J. Chem. Soc. Dalton **1973,** 106, zit. Lit.