

Triphenylphosphinimino-triphenylstiboniumchlorid, [Ph₃PNSbPh₃Cl], und seine Reaktion mit FeCl₃

Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 2004

Triphenylphosphinimino-triphenylstibonium chloride, [Ph₃PNSbPh₃Cl], and its reaction with FeCl₃

Abstract. [Ph₃PNSbPh₃Cl] (**1**) was prepared by oxidative addition of ClNPPH₃ to triphenylstibine in dichloromethane solution. The compound is characterized by IR spectroscopy and by an X-ray structure determination. **1** crystallizes in the monoclinic space group P2₁/c with four formula units per unit cell. Lattice dimensions at 193 K: a = 925.3(1), b = 1777.2(1), c = 1825.5(1) pm, β = 94.07(1)°, R₁ = 0.0228. **1** forms monomeric molecules with tetrahedrally coordinated phosphorus and trigonal-bipyramidally

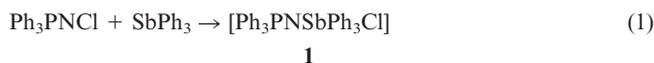
coordinated antimony atom, the atoms N and Cl being in axial positions. The bond lengths PN and SbN are 155.0(2) and 198.4(2) pm, respectively, the PNSb angle is 138.6(1)°. **1** reacts with iron trichloride to give the known phosphoraneiminato complex [FeCl₂(NPPH₃)₂].

Keywords: Antimony, Phosphorus, Triphenylphosphinimino complexes

Symmetrisch substituierte Phosphiniminophosphoniumsalze [R₃PNR₃]⁺X⁻ und ihre Arsoniumanaloga [R₃AsNR₃]⁺X⁻ sind strukturell wohlbekannt und als Gegenionen in komplexen Ionenverbindungen wegen ihrer guten Kristallisationseigenschaften geschätzt. Gelegentlich besteht allerdings auch Bedarf an "PNP-Kationen", die an den Phosphoratomen asymmetrisch substituiert sind. Unseres Wissens sind allerdings erst wenige Beispiele dieses Typs kristallographisch charakterisiert, nämlich [MePh₂PNPPH₂NH₂]⁺Cl⁻ [1], [Ph₃PNPEt₃]⁺Cl⁻ [2] und [Bu₃PNP(NEt₂)₃]⁺Cl⁻ [3]. Noch geringer ist die Kenntnis solcher Salze mit PNAs-Brücke, von denen bisher nur [Et₃PNAsPh₃]⁺X⁻ (X = Cl, Br) durch Schmelzreaktion von Ph₃AsX₂ mit Me₃SiNPEt₃ hergestellt und kristallographisch bestimmt wurden [4]. Neben ihrer Verwendung als Gegenionen komplexer Salze bieten Verbindungen mit PNAs-Brücke aber auch die Möglichkeit zu reizvollen Folgereaktionen, wie die Reaktion von [Et₃PNAsPh₃]⁺X⁻ mit Acetonitril in Gegenwart von Kaliumhydrid zeigt, die zu Salzen mit dem zweifach durch As^VPh₃-Reste substituierten kationischen Acetonitrilderivat [(Ph₃As)₂CCN]⁺X⁻ führt [4]. Wir beschreiben hier ein erstes Beispiel mit einer PNSb-Brücke.

Ergebnisse und Diskussion

N-Chlortriphenylphosphanimin [2] reagiert mit der äquimolaren Menge Triphenylstiban in Dichlormethanolösung gemäß Gl. (1) unter oxidativer Addition zu Triphenylphosphinimino-triphenylstiboniumchlorid (**1**).



* Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
D-35032 Marburg,
Fax: ++49/(0)6421/2825653

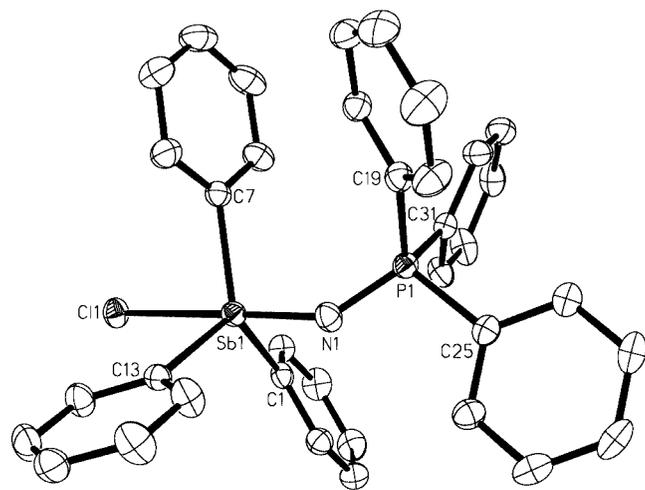
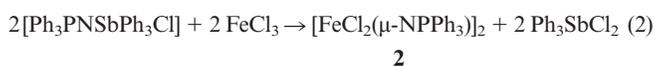
Die Reaktion verläuft ohne merkliche Wärmetönung und mit vollständigem Stoffumsatz. Einengen der Lösung im trockenen Stickstoffstrom führt zu farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Einkristallen. Im Gegensatz zu dem glatten Verlauf von Reaktion (1) reagiert BiPh₃ unter denselben Bedingungen nicht mit Ph₃PNCl.

Im IR-Spektrum von **1** lassen sich durch den Vergleich mit den Spektren von Ph₃PNCl [5], SbPh₃ und SbPh₃Cl₂ [6] charakteristische Schwingungen zuordnen. So wird ν_{PN} im Spektrum von Ph₃PNCl von 989 cm⁻¹ kräftig kurzweilig nach 1180 cm⁻¹ verschoben, was mit der Verkürzung des PN-Abstandes von 161,0(2) pm in Ph₃PNCl [2] nach 155,0(2) pm in **1** einhergeht (s.u.). Auch die Sb-N-Valenzschwingung in **1** weist mit einer Lage von 570 cm⁻¹ eine vergleichsweise [7] kurzweilige Lage auf, was aber wiederum mit dem kurzen Abstand Sb-N von 198,4(2) pm (s.u.) korreliert ist. Eine Bande mittlerer bis starker Intensität bei 357 cm⁻¹ ordnen wir der SbNP-Deformationsschwingung zu. Sie liegt zwar im typischen Bereich von Sb-Cl-Valenzschwingungen [7], jedoch kommt sie hierfür angesichts des langen Sb-Cl-Abstandes (s.u.) nicht in Frage. Wir ordnen ν_{Sb-Cl} daher der sehr starken Absorption bei 291 cm⁻¹ zu, womit sie allerdings mit einer P-Phenyl-Schwingung zufällig entartet ist. Darüber hinaus lassen sich in **1** zwei Sb-Cl-Deformationsschwingungen bei 154 und 134 cm⁻¹ zuordnen, mit paralleler und orthogonaler Schwingungsrichtung zur PNSb-Ebene des Moleküls **1**. Während die Schwingungen des PPh₃-Fragments in **1** gegenüber denen in Ph₃PNCl nur marginal beeinflusst werden, beobachtet man für die Schwingungen des SbPh₃-Fragments in **1** gegenüber SbPh₃ kurzweilige Verschiebungen um mehrere Wellenzahlen, was mit dem Wechsel der Oxidationsstufe am Sb-Atom zusammenhängt. Zum vollständigen IR-Spektrum von **1** siehe experimentellen Teil.

Die auffällig lange Sb-Cl-Bindung in **1** (s.u.) ließ bei der Reaktion mit Lewis-sauren Metallchloriden eine Ablösung des Chloroliganden als Cl⁻ erwarten. Wir haben dies anhand der Reaktion von **1** mit Eisen(III)chlorid geprüft, jedoch nimmt die Umsetzung in Dichlormethan einen anderen Verlauf [Gl. (2)].

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in $[\text{Ph}_3\text{PNSbPh}_3\text{Cl}]$

P(1)–C(19)	181,8(2)	Sb(1)–N(1)	198,4(2)
P(1)–C(25)	181,1(2)	Sb(1)–C(1)	211,4(2)
P(1)–C(31)	182,3(2)	Sb(1)–C(7)	211,3(2)
P(1)–N(1)	155,0(2)	Sb(1)–C(13)	213,4(2)
		Sb(1)–Cl(1)	276,87(5)
C(19)–P(1)–C(25)	104,56(9)	N(1)–Sb(1)–C(1)	95,21(8)
C(19)–P(1)–C(31)	105,56(9)	N(1)–Sb(1)–C(7)	101,17(8)
C(25)–P(1)–C(31)	104,99(9)	N(1)–Sb(1)–C(13)	93,90(7)
N(1)–P(1)–C(19)	115,8(1)	N(1)–Sb(1)–Cl(1)	177,15(5)
N(1)–P(1)–C(25)	108,5(1)	Cl(1)–Sb(1)–C(1)	81,98(6)
N(1)–P(1)–C(31)	116,25(9)	Cl(1)–Sb(1)–C(7)	79,92(6)
C(1)–Sb(1)–C(7)	119,81(7)	Cl(1)–Sb(1)–C(13)	87,87(6)
C(1)–Sb(1)–C(13)	118,12(8)	P(1)–N(1)–Sb(1)	138,6(1)
C(7)–Sb(1)–C(13)	117,94(8)		

**Abb. 1** Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{PNSbPh}_3\text{Cl}]$. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K.

Der Phosphaniminato-Komplex **2** läßt sich als orangefarbene Einkristalle isolieren, die wir kristallographisch charakterisiert haben. Seine Struktur ist identisch mit der des aus FeCl_3 und $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ hergestellten Präparats [8]. Nach diesem Ergebnis eignet sich **1** nicht als Vorläufer zur Bildung des den "PNP-Kationen" entsprechenden Kations $[\text{Ph}_3\text{PNSbPh}_3]^+$, wohl aber scheint **1** als Reagens zur Synthese von Phosphaniminato-Komplexen von Haupt- und Nebengruppenelementen [9] eine interessante Alternative zu sein.

1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle [10]. Tabelle 1 enthält die Bindungslängen und -winkel. Es hat die in Abbildung 1 wiedergegebene Molekülstruktur ohne kristallographische Lagesymmetrie (C_1), in der das Phosphor- und das Antimonatom über eine Nitridbrücke mit einem PNSb-Winkel von $138,6(1)^\circ$ verbunden sind. Die PN-Bindung ist mit $155,0(2)$ pm noch etwas kürzer als die entsprechenden Abstände in $[\text{MePh}_2\text{PNPPH}_2\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ [1] ($157,3(3)$ pm), $[\text{Ph}_3\text{PNPEt}_3]^+\text{Cl}^-$ [2] ($158,6$ und $157,0(3)$ pm) und in $[\text{Bu}_3\text{PNP}(\text{NEt}_2)_3]^+\text{Cl}^-$ [3] ($156,1$ und $158,0(2)$ pm) oder der PN-Abstand in $[\text{Et}_3\text{PNAsPh}_3]\text{Cl}$ [4] ($159,9(3)$ pm). Auch die SbN-Bindung in **1** ist mit $198,4(2)$ pm sehr kurz; sie entspricht etwa der SbN-

Bindungslänge in $[\text{SbCl}_2\text{Me}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ [11] mit 199 pm mit ebenfalls fünffach koordiniertem Antimonatom. Noch kürzere SbN-Abstände von im Mittel $192,8$ pm werden in dem Phosphaniminatokomplex $[\text{Sb}(\text{NPPPh}_3)_4]^+[\text{SbF}_6]^-$ [12] beobachtet. Zusammen mit den ähnlichen Bindungswinkeln von im Mittel $132,2(4)^\circ$ mit dem in **1** legt dies die Beschreibung von **1** als die eines typischen Phosphaniminato-Komplexes mit der formalen Baugruppe $\{\text{NPPPh}_3\}^-$ nahe, wie sie von zahlreichen Hauptgruppenelementen bekannt sind [9a]. Beispiele von Antimon(V) sind die Verbindungen $[\text{R}_3\text{Sb}(\text{NPPPh}_3)_2]$ [13] mit $\text{R} = \text{Ph, Tol, } i\text{-C}_6\text{H}_{11}$, deren Strukturen allerdings nicht bekannt sind. Für diese Auffassung spricht auch die oben beschriebene Übertragung der Phosphaniminatogruppe bei der Reaktion von **1** mit Eisentrichlorid [Gl. (2)].

Das Antimonatom in **1** hat trigonal-bipyramidale Umgebung mit dem N- und dem Cl-Atom in den Achsialpositionen. Als Folge der kurzen Sb-N-Bindung unterliegt das Chloratom einem starken *trans*-Einfluß, der zu der auffällig langen Sb-Cl-Bindung von $276,87(5)$ pm führt. Der Effekt führt zugleich zu einem Abknicken der äquatorial angeordneten Phenylringe mit einer Abweichung des Sb-Atoms von 25 pm aus der Ebene der *ipso*-C-Atome (1, 7, 13). In Phenylantimon(V)chloriden sind die Sb-Cl-Abstände deutlich kürzer als in **1**: Beispiele sind $[\text{Ph}_2\text{SbCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($236,1(4)$ und $246,2(2)$ pm [14]), $[\text{Ph}_2\text{SbCl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ($234,6(4)$, $238,8(4)$ und $262,0(4)$ pm [15]), $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ph}_2\text{SbCl}_4]$ ($247,0(1)$ und $246,7(1)$ pm [16]) und $[(\text{Ph}_3\text{SbCl}_2)_2(\text{S}_4\text{N}_4)]$ ($247,8(1)$ und $248,9(1)$ pm [17]).

Experimentelles

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan wurde durch Säulentrocknung über Sicapent/ Al_2O_3 gereinigt. Triphenylantimon (Merck) wurde wie erhalten eingesetzt. *N*-Chlor-triphenylphosphanimin erhielten wir wie beschrieben [2] aus $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ und Phenylodidchlorid in CH_2Cl_2 . Die IR-Spektren wurden mit Hilfe des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, KBr- und Polyethylenscheiben, Nujolverreibungen.

$[\text{Ph}_3\text{PNSbPh}_3\text{Cl}]$ (1). Man löst $0,55$ g ClNPPPh_3 ($1,75$ mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 und tropft diese Lösung unter Rühren zu einer Lösung von $0,62$ g Triphenylantimon ($1,75$ mmol), ebenfalls in 5 ml CH_2Cl_2 . Anschließend engt man die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation (etwa 3 ml) ein und stellt den Ansatz mehrere Tage bei 20°C ruhig. Hierbei entstehen farblose Einkristalle von **1**. Einengen des Filtrats i. Vak. bis zur Trockne liefert **1** als Rohprodukt in vollständiger Ausbeute.

IR-Spektrum/ cm^{-1} : 1588 (vw), 1573 (w), 1436 (st), 1329 (vw), 1305 (w), 1271 (w), 1190 (sh), 1180 (vst), 1106 (m), 1066 (vw), 1056 (w), 1030 (vw), 1020 (w), 995 (m), 857 (w), 757 (w), 748 (st), 729 (st), 714 (st), 689 (vst), 570 (st), 528 (vst), 476 (w), 461 (m), 446 (st), 357 (st), 291 (vst), 259 (st), 211 (st), 167 (m), 154 (st), 134 (vst).

$[\text{FeCl}_2(\mu\text{-NPPPh}_3)]_2$ (2). Man löst 220 mg **1** ($0,33$ mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 und fügt 54 mg FeCl_3 ($0,33$ mmol) hinzu. Man rührt den Ansatz 6 h bei 20°C , wobei die schwarze Farbe des FeCl_3 verschwindet. Über etwa 100 mg **2**, das als rotbrauner mikrokristalliner Niederschlag entstanden ist, kristallisieren nach Filtration und Ruhigstellen des Ansatzes reichlich orangefarbene Einkristalle von **2**. Eine Einkristallstrukturanalyse ergab Identität mit der bekannten Struktur von **2** [8]. Zugleich entstandenes SbPh_3Cl_2 bleibt dabei in Lösung.

[1] K.V. Katti, A.A. Pinkerton, R.G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2631.

- [2] J. Grebe, S. Schlecht, F. Weller, K. Harms, G. Geiseler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 633.
- [3] R. Bartsch, M. Freytag, S. Goller, P.G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 1319.
- [4] S. Chitsaz, B. Neumüller, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1341.
- [5] J. Grebe, *Dissertation*, Univ. Marburg 1998.
- [6] B.A. Nevett, A. Perry, *Spectrochim. Acta* **1977**, 33A, 755.
- [7] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York 1981.
- [8] H.W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1130.
- [9] (a) K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103; (b) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19.
- [10] Kristalldaten von **1**: Raumgruppe P2₁/c, Z = 4, Gitterkonstanten bei 193 K: a = 925,3(1); b = 1777,2(1); c = 1825,5(1) pm; β = 94,07(1)°, Dichte (ber.) 1,475 g/cm³, Zellvolumen 2994,4(4) Å³, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßgerät IPDS II (Stoe), Kristallabmessungen 0,2 × 0,11 × 0,1 mm. 40501 gemessene Reflexe, davon unabhängige 6011 [R_{int} = 0,035], Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 5071, $2\theta_{\text{max}}$ = 52,48°. Strukturaufklärung mit direkten Methoden, Vollmatrixverfeinerung gegen F², 362 Parameter, numerische Absorptionskorrektur μ -(MoK α) = 10,9 cm⁻¹, H-Atomlagen in berechneten Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert, verwendete Rechenprogramme SIR-92, SHELXL-97. Übereinstimmungsindices R_1 = 0,0228, wR_2 (alle Daten) = 0,0529, maximale Restelektronendichte 0,41 × 10⁻⁶e/pm³. Die kristallographischen Daten von **1** (ohne Strukturdaten) wurden als "supplementary publication no. CCDC-234083" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.
- [11] W. Kolondra, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 872.
- [12] D. Nußhär, R. Garbe, F. Weller, J. Pebler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 67.
- [13] K. Bajpai, R.C. Srivistava, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1982**, 12, 47.
- [14] T.T. Bamgboye, M.J. Begley, D.B. Sowerby, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 77.
- [15] J. Bordner, G.O. Doak, J.R. Peters, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6763.
- [16] B. Neumüller, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [17] F. Kunkel, K. Harms, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 193.