

Synthesen und Kristallstrukturen von Tris(di-*n*-propylamino)-*p*-brombenzylphosphonium-bromiden: [(C₃H₇)₂N]₃PCH₂C₆H₄Br⁺Br⁻ und [(C₃H₇)₂N]₃PCH₂C₆H₄Br⁺Br₃⁻

Syntheses and Crystal Structures of Tris(di-*n*-propylamino)-*p*-bromobenzyl-phosphonium Bromides: [(C₃H₇)₂N]₃PCH₂C₆H₄Br⁺Br⁻ and [(C₃H₇)₂N]₃PCH₂C₆H₄Br⁺Br₃⁻

J. Nolte, P. Neubauer, H. Vogt*, M. Meisel

Fachinstitut für Anorganische und Allgemeine Chemie, Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Hessische Str. 1/2, D-10115 Berlin

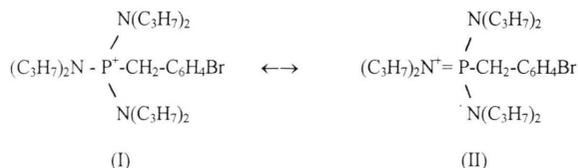
Z. Naturforsch. **54 b**, 113–116 (1999); eingegangen am 17. August 1998

Tris(di-*n*-propylamino)-*p*-bromobenzylphosphonium Bromides, Synthesis, Crystal Structure, Tris(di-*n*-propylamino)phosphine

Tris(di-*n*-propylamino)-*p*-bromobenzylphosphonium bromide [(C₃H₇)₂N]₃PCH₂C₆H₄Br⁺Br⁻ (**1**) has been prepared by the reaction of tris(di-*n*-propylamino)phosphine with *p*-bromobenzylbromide in methylene chloride. The colorless crystals are monoclinic, space group P2₁, Z = 2, *a* = 930.2(3), *b* = 1501.2(3), *c* = 1093.5(2) pm, β = 105,97(4)°. The lattice contains Br⁻ anions and [(C₃H₇)₂N]₃PCH₂C₆H₄Br⁺ cations. [(C₃H₇)₂N]₃PCH₂C₆H₄Br⁺Br₃⁻ (**2**) has been obtained by treating **1** with equimolar quantities of elemental bromine in methylene chloride solution. The yellow-red crystals of **2** are triclinic, space group P1̄, Z = 2, *a* = 1069.5(3), *b* = 1267.7(7), *c* = 1273.7(3) pm, α = 87.27(3), β = 82,67, γ = 67.15°, and consist of [(C₃H₇)₂N]₃PCH₂C₆H₄Br⁺ cations and linear Br₃⁻ anions. The three N atoms in the cations of **2** are planar.

Einleitung

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen der Kristallstrukturen von Phosphonium-halogeniden [1 - 6] interessieren wir uns insbesondere für die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Halogenid-Anionen und den Phosphonium-Kationen. Mit der Aufklärung der Kristallstrukturen zweier Tris(dialkylamino)phosphonium-salze können folgende Fragen beantwortet werden: Sind im Kristall außer der Coulomb-Wechselwirkung auch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen dem kationisch und anionisch gebundenen Brom zu beobachten und ist die P-N-Bindung durch die mesomere Grenzformel (I) oder (II) zu beschreiben?



* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Vogt.

Experimenteller Teil

Darstellung des Tris(di-*n*-propylamino)phosphins

In Analogie zu [7] wurden unter einem schwachen N₂-Strom 0,2 mol PCl₃ in 100 ml sorgfältig getrocknetem Hexan unter Rühren und Kühlen (0 °C) zu 1,2 mol Di-*n*-propylamin in 250 ml Hexan innerhalb 1 h zugetropft und anschließend innerhalb von 2 h unter Rühren auf R. T. erwärmt. Das ausgefallene Di-*n*-propylamino-hydrochlorid wurde abfiltriert und mehrfach mit Hexan unter Inertbedingungen gewaschen. Nach der Vereinigung von Filtrat und Waschlösung und dem Abziehen des Hexans erfolgte eine Vakuumdestillation über eine Dornkolonne. Tris(di-*n*-propylamino)phosphin fiel als farblose viskose Flüssigkeit an (Ausbeute: 60 %). Sdp.: 130 °C/1 Torr; ³¹P-NMR: δ = 121,4 (Hexan).

Darstellung des Tris(di-*n*-propylamino)-*p*-brombenzylphosphonium-bromids (**1**)

In Analogie zu [5] wurden zu einer Lösung von 15 mmol (3,75 g) *p*-Brombenzylbromid in 25 ml Methylenchlorid 15 mmol (5,0 g) Tris(di-*n*-propylamino)phosphin, in 25 ml Methylenchlorid gelöst, bei -30 °C unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde dann innerhalb von 2 h auf R. T. erwärmt und anschließend

7 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen der Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Volumens und der Zugabe von 30 ml getrocknetem Diethylether fiel **1** in Form farbloser Kristalle an. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und anschließend aus Methylenchlorid umkristallisiert (Ausbeute: 72 %). Schmp. 220 - 221 °C; $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 56,26$ (CH_2Cl_2).

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PBr}_2$

Ber. C 51,64 H 8,32 N 7,23 Br 27,48 P 5,33 %,
Gef. C 52,18 H 7,99 N 7,28 Br 27,87 P 5,50 %.

*Darstellung des Tris(di-*n*-propylamino)-*p*-brombenzylphosphonium-tribromids (2)*

Zu 3,84 mmol (2,23 g) **1**, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, wurden 3,84 mmol (0,61 g) Brom in 10 ml Methylenchlorid unter Rühren bei 0 °C langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf R. T. und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **2** als gelbroter Feststoff erhalten werden. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle waren nach vier Wochen aus der mit Diethylether überschichteten Methylenchlorid-Lösung bei 4 °C erhältlich (Ausbeute: 82 %). Schmp. 118 - 120 °C; $^{31}\text{P-NMR}$ $\delta = 54,9$ (CH_2Cl_2).

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PBr}_4$

Ber. C 40,51 H 6,53 N 5,67 Br 43,12 P 4,18 %,
Gef. C 40,57 H 6,25 N 5,69 Br 42,97 P 4,16 %.

Experimentelles zur Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindungen 1 und 2

Für die Strukturbestimmung wurden möglichst isometrisch gespaltene Kristallstücke von **1** und **2** mittels Silikonfett auf einen Glasfaden montiert und in den N_2 -Kaltgasstrom (Cryostream Cooler, Oxford Cryosystems) des Diffraktometers (Stoe Stadi 4) gebracht. Die Datensammlung erfolgte unter Verwendung von monochromatischer MoK_α -Strahlung (50 kV, 30 mA, 71,073 pm), die zuvor einen Graphit-Monochromator durchlief. Absorptionskorrekturen wurden nach der Psi-scan-Methode [8] vorgenommen.

Die Metrik der Zellen wurde aus je 16 Reflexen ermittelt und mit 60 (**1**) bzw. 58 (**2**) Reflexen aus dem Meßbereich $12,0 < \theta < 14,5$ (**1**) bzw. $15,0 < \theta < 17,0$ (**2**) verfeinert. Die Lagen der schweren Atome (Br, P) resultierten aus der Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86, G. M. Sheldrick, 1990). Sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, 1993) lieferten die Positionen der leichteren C-Atome. Um während der least squares Verfeinerung von **1** Konvergenz zu erzielen, mußten die Splitlagen der Atome C(11), C(12), C(34) und C(35) fixiert werden. Die H-Atome wurden geometrisch an die entsprechenden

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **1** und **2**.

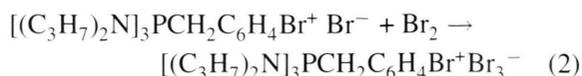
Verbindung	1	2
Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PBr}_2$	$\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PBr}_4$
Mr	581,45	741,27
Kristallhabitus	farbloser Block	gelbroter Block
Kristallgröße (mm)	0,64 × 0,48 × 0,24	0,80 × 0,61 × 0,40
Raumgruppe	P2_1	$\text{P}\bar{1}$
Temperatur (K)	180(2)	180(2)
Gitterkonstanten:		
<i>a</i> (pm)	930,2(3)	1069,5(3)
<i>b</i> (pm)	1501,2(3)	1267,7(7)
<i>c</i> (pm)	1093,5(2)	1273,7(3)
α (°)	90	87,27(3)
β (°)	105,97(4)	82,67(2)
γ (°)	90	67,15(2)
<i>V</i> (nm^3)	21,4680(6)	15,784(9)
Z	2	2
D_x (Mg m^{-3})	1,315	1,560
$F(000)$	608	748
μ (mm^{-1})	2,832	5,168
Zahl der Reflexe:		
gemessen	5571	5824
unabhängig	5359	5710
verwendet	5351	5710
R_{int}	0,0241	0,0980
Zahl der Parameter	252	298
S	1,083	1,041
Max. Δ/σ	< 0,001	< 0,001
R [$F > 4(F)$]	0,0606	0,0438
wR (F_2 , alle Reflexe)	0,1669	0,11702
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ (e nm^{-3})	1399/-859	996/-778
Flack Parameter [11]	0,00(2)	

C-Atome angefügt und die C-H-Abstände parallel zur Bindungsachse mitverfeinert.

Tab. I enthält weitere Angaben zur Strukturbestimmung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tab. II zusammengestellt. Die vollständigen Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 410029 und CSD 410030 angefordert werden.

Diskussion

Tris(di-*n*-propylamino)-*p*-brombenzylphosphonium-bromid ist entsprechend Gl. (1) in hohen Ausbeuten erhältlich.



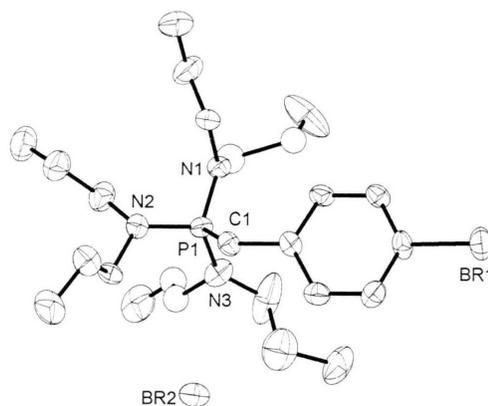
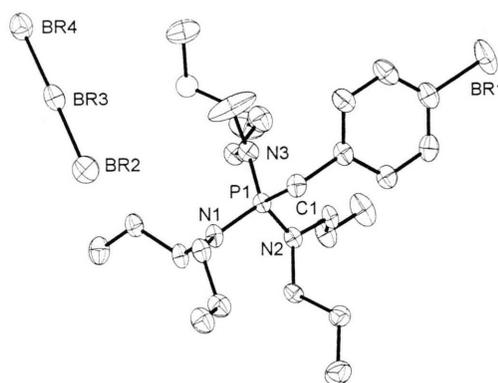
Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **1** und **2**.

	1	2
C(1)-C(2)	152,5(10)	151,7(7)
P(1)-N(1)	163,1(6)	162,7(4)
P(1)-N(2)	163,0(6)	163,7(4)
P(1)-N(3)	161,4(3)	164,2(5)
P(1)-C(1)	180,4(7)	181,2(5)
N(1)-C(11)	151,3(6)	147,8(6)
N(1)-C(14)	149,7(10)	149,9(6)
N(2)-C(21)	148,8(10)	148,0(6)
N(2)-C(24)	148,84(9)	148,6(6)
N(3)-C(31)	140,6(12)	148,0(7)
N(3)-C(34)	164,1(9)	145,7(8)
C(5)-Br(1)	192,2(7)	189,7(6)
Br(2)-Br(3)		252,53(15)
Br(3)-Br(4)		255,43(15)
N(1)-P(1)-N(2)	107,1(3)	109,0(2)
N(1)-P(1)-N(3)	111,4(4)	115,3(2)
N(2)-P(1)-N(3)	111,6(4)	105,8(2)
N(1)-P(1)-C(1)	110,9(3)	105,0(2)
N(2)-P(1)-C(1)	105,3(3)	113,2(2)
N(3)-P(1)-C(1)	110,3(2)	108,8(2)
C(11S)-N(1)-C(14)	115,6(6)	
C(11S)-N(1)-P(1)	124,6(5)	
C(11)-N(1)-P(1)	119,1(5)	126,8(3)
C(11)-N(1)-C(14)	120,7(6)	114,5(4)
C(14)-N(1)-P(1)	117,9(5)	118,7(3)
C(21)-N(2)-C(24)	114,34(6)	114,9(4)
C(21)-N(2)-P(1)	122,8(5)	122,9(3)
C(24)-N(2)-P(1)	118,5(5)	120,3(3)
C(31)-N(3)-C(34S)	105,4(6)	
C(34S)-N(3)-P(1)	124,4(5)	
C(31)-N(3)-P(1)	127,0(6)	121,4(4)
C(31)-N(3)-C(34)	112,2(6)	115,2(5)
C(34)-N(3)-P(1)	120,3(4)	119,2(4)
Br(2)-Br(3)-Br(4)		177,19(3)

Kursiv: Bindungsabstände und -winkel sind wegen Splitlagen nicht zu diskutieren.

Die weitere Umsetzung von **1** mit Brom entsprechend Gl.(2) führt unabhängig vom Molverhältnis Phosphoniumsalz zu Brom (1:0,5; 1:1) zum Tris(di-*n*-propylamino)benzylphosphoniumtribromid. Beide Verbindungen kristallisieren ohne Solvens (Abb. 1 u. 2) und sind luftstabil. Das bei einem Molverhältnis von Phosphoniumsalz zu Brom von 1:0,5 erwartete Doppelsalz mit Br⁻- und Br₃⁻-Anionen im Festkörper kristallisierte nicht aus.

Die P-Atome in **1** und **2** sind nahezu tetraedrisch umgeben (Tab. II). Die P-C-Bindungen liegen im Erwartungsbereich für Einfachbindungen. Die P-N-Bindungen sind mit Abständen von 161,4(6) bis 164,2(5) pm (Tab. II) deutlich kürzer

Abb. 1. Molekülstruktur von **1**.Abb. 2. Molekülstruktur von **2**.

als die durchschnittliche Länge von P-N-Einfachbindungen (170 pm) [9]. Die Winkelsummen an den N-Atomen liegen im Bereich von 355,8 (N(3) in **2**) und 360,0° (N(1) in **2**) (Tab. II). Fun *et al.* [10] fanden, daß im Hexamethylphosphorsäureamid zwei der drei gebundenen N-Atome trigonal-planar und das dritte trigonal-pyramidal koordiniert sind.

Die planare Konfiguration der N-Atome in den Kationen **1** und **2** kann mit einer sp²-Hybridisierung der N-Atome erklärt werden. Das freie Elektronenpaar am jeweiligen N-Atom sollte demzufolge nahezu reinen *p*-Charakter aufweisen und kann mit unbesetzten d-Orbitalen des P-Atoms wechselwirken, was sich in der beobachteten Verkürzung der P-N-Bindung im Vergleich zu einer Einfachbindung widerspiegelt. Legt man die aus [9] entnommenen durchschnittlichen P-N-Bindungslängen zugrunde, wird das Tris(di-*n*-propylamino)-*p*-brombenzylphosphonium-Kation durch die Resonanzformel (II) besser beschrieben als durch (I).

In **2** sind die Br_3^- -Anionen fast linear ($177,19(3)^\circ$) sowie nahezu symmetrisch (Br(2)-Br(3) 252,53(15); Br(3)-Br(4) 255,43(15) pm) gebaut und zeigen im Vergleich zu den bereits bekannten Tribromiden [2 - 6] keine Besonderheiten. Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Br^- - bzw. Br_3^- -Anionen und den Kationen sind in beiden Verbindungen nicht zu beobachten.

-
- [1] H. Vogt, K. Lauritsen, L. Riesel, M. von Löwis, G. Reck, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1760 (1993).
[2] H. Vogt, S. I. Trojanov, V. B. Rybakov, *Z. Naturforsch.* **48b**, 258 (1993).
[3] H. Vogt, C. Frauendorf, A. Fischer, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **50b**, 223 (1995).
[4] H. Vogt, D. Wulff-Molder, M. Meisel, *Z. Naturforsch.* **51b**, 1443 (1996).
[5] H. Vogt, V. Quaschnig, B. Ziemer, M. Meisel, *Z. Naturforsch.* **52b**, 1 (1997).
[6] J. Hübner, D. Wulff-Molder, H. Vogt, M. Meisel, *Z. Naturforsch.* **52b**, 1321 (1997).
[7] R. Josten, Diplomarbeit, Universität Bonn (1985).
[8] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Matthews, *Acta Crystallogr.* **24**, 351 (1968).
[9] D. E. C. Corbridge, in: *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 3, p. 349, Interscience, New York (1966).
[10] H. -K. Fun, K. Chinnakali, B. -C. Yip, J. -Y. Niu, J. -P. Wang, X. -Z. You, *Acta Crystallogr.* **C54**, 327 (1998).
[11] H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **A39**, 876 (1983).