N-Iod-triphenylphosphanimin. Synthese und Kristallstrukturen von $[Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl]$ und Ph_3PNI

N-Iodo-triphenylphosphaneimine. Synthesis and Crystal Structures of $[Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl]$ and Ph_3PNI

Jutta Grebe, Frank Weller, Kurt Dehnicke*

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

Prof. Dr. Günter Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b,** 1739–1743 (1996); eingegangen am 12. April 1996

Phosphaneimine Complexes, Synthesis, Crystal Structure

N-Iodo-triphenylphosphaneimine, Ph_3PNI, has been prepared by thermolysis of the donor acceptor complex $[Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl]$ in boiling acetonitrile in the presence of potassium fluoride. Both compounds have been characterized by IR spectroscopy and by crystal structure determinations.

$[Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl]$: Space group $P\bar{1}$, Z = 2, a = 888.3(1), b = 1070.7(1), c = 1310.2(1) pm, α = 95.15(1)°, β = 108.67(1)°, γ = 97.78(1)° at 20°C. The complex has a molecular structure in which the N atom of the phosphaneimine is connected with the iodine atom of the ICl molecule in a linear arrangement N-I-Cl with bond lengths N-I = 232.7 pm, I-Cl = 255.37 pm.

Ph_3PNI: Space group $P2_1/n$, Z = 4, a = 952.8(1), b = 1800.8(2), c = 1003.6(1) pm, β = 110.25(1)° at -50°C. The compound forms monomeric molecules with bond lengths PN = 159.1 pm, I-N = 205.6 pm and an INP bond angle of 113.3°.

1. Einleitung

Die ersten Berichte zur Synthese von N-Halogenphosphanimimen Ph_3PNX mit X = Cl, Br, I stammen von Appel *et al.*, die Triphenylphosphanimin mit Chlor, Brom bzw. Iodmonochlorid gemäß (1) umsetzten [1, 2]:

$$2Ph_3PNH + X_2 \rightarrow Ph_3PNX + [Ph_3PNH_2]X \qquad (1)$$

Nach unseren Erfahrungen verläuft diese Reaktion jedoch nicht einheitlich. So haben wir bei der Reaktion mit Brom neben $[Ph_3PNH_2]Br$ auch die Verbindungen $[Ph_3PNBr \cdot Br_2]$, $[PPh_3PNH \cdot Br_2]$, $[Ph_3PNH_2]Br_3$ und $[Ph_3PNPPh_3]Br_3$ isoliert [3]. Bei der Suche nach einem einheitlichen Zugang zu N-Halogenphosphaniminen hatten wir vergeblich versucht, durch Abspaltung von $ClSiMe_3$ aus dem Donor-Akzeptor-Komplex $[Me_3SiNPMe_3 \cdot ICl]$ zu Me_3PNI zu gelangen [4]. Wir waren dann aber bei Verwendung von Kaliumfluorid als Hilfsreagens bei der Synthese der entsprechenden Phenylverbindung erfolgreich, worüber im folgenden berichtet wird.

2. Ergebnisse

Das silylierte Phosphanimin $Me_3SiNPPh_3$ reagiert wie das entsprechende Methylderivat [4] mit einer Lösung von Iodmonochlorid in Dichlormethan unter Bildung des Donor-Akzeptor-Komplexes gemäß Gl. (2).

$$Me_3SiNPPh_3 + ICl \rightarrow [Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl] \qquad (2)$$

Der Komplex bildet orange, feuchtigkeitsempfindliche, in inerten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Kristalle. Versuche, durch Thermolyse unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zu dem N-Iodphosphanimin Ph_3PNI zu gelangen, schlugen fehl. Erst in Anwesenheit von Kaliumfluorid ließ sich diese Verbindung in siedendem Acetonitril unter Eliminierung von Trimethylfluorsilan herstellen.

$$[Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl] + KF \rightarrow Ph_3PNI + FSiMe_3 + KCl \qquad (3)$$

Das damit erstmalig in reiner Form zugängliche N-Iodtriphenylphosphanimin bildet orange, feuchtigkeitsempfindliche, in inerten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Kristalle.

Im IR-Spektrum von $[Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl]$ wird ν_{as} SiNP mit 1085 cm^{-1} deutlich längerwellig beobachtet als im Spektrum von $Me_3SiNPPh_3$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

0939–5075/96/1200–1739 $ 06.00 © 1996 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

- 10.1515/znb-1996-1211
Downloaded from De Gruyter Online at 09/12/2016 02:05:31AM
via free access

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	$[Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl]$	$[Ph_3PNI]$
Gitterkonstanten	a = 888,3(1); b = 1070,7(1); c = 1310,2(1) pm α = 95,15(1)°; β = 108,67(1)°; γ = 97,78(1)°	a = 952,8(1); b = 1800,8(2); c = 1003,6(1) pm β = 110,25(1)°
Zellvolumen [Å^3]	1157,9(2)	1615,5(3)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1,468	1,658
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	monoklin, $P2_1/n$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4	Vierkreisdiffraktometer Siemens P4
Strahlung	MoKα, Graphit-Monochromator	
Meßtemperatur	20°C	-50°C
Zahl der Reflexe zur Berechnung der Gitterkonstanten	25	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	Θ = 2,4 - 26,3°; ω-scan	Θ = 2,3 - 24,1°; ω-scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4940	5986
Zahl der unabhängigen Reflexe	4677 [R_{int} = 0,0104]	2552 [R_{int} = 0,0586]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ(I)	4067	2017
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 16,24 cm^{-1}	Lorentz- und Polarisationsfaktor, keine Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 20,74 cm^{-1}
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2	
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese individuell verfeinert
Anzahl der Parameter	217	251
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-93 [21], SHELXTL-Plus [22]	
Atomformfaktoren	Internationale Tabellen, Vol. C	
$R = \Sigma\|\|F_o\|-\|F_c\|\|/\Sigma\|F_o\|$	0,031	0,030
wR_2 (alle Daten)	0,088	0,0699

(1238 cm^{-1}), was der Dehnung der SiN- und PN-Bindungen entspricht (s.u.). Eine starke Absorption bei 243 cm^{-1} ordnen wir der I-Cl-Valenzschwingung zu, die in [Pyridin·ICl] bei 310 cm^{-1} [5] bei einer I-Cl-Bindungslänge von 244 pm [6], und in [PMT·ICl] (PMT = Pentamethylentetrazol) bei 270 cm^{-1} [5] und einem I-Cl-Abstand von 251 pm [7] liegt. Unsere Zuordnung paßt daher gut zu dem in $[Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl]$ beobachteten I-Cl-Abstand von 255,4 pm (s.u.). Weniger sicher ist unsere Zuordnung für ν N-I bei 195 cm^{-1}, die bei einer N-I-Bindungslänge von 232,7 pm im Vergleich zu [Pyridin·ICl] (140 cm^{-1} [5], N-I-Abstand 229 pm [6]) auffällig kurzwellig ist.

Im IR-Spektrum von Ph_3PNI beobachten wir die PN-Valenzschwingung als mittelstarke Bande bei 994 cm^{-1}. Sie ist damit deutlich längerwellig als ν PN in Ph_3PNH (1192 cm^{-1}, Abstand PN 152,4 pm [8]), jedoch ist auch die PN-Bindung 7 pm länger (s.u.). Eine eindeutige Zuordnung einer Bande zu ν NI ist uns zur Zeit nicht möglich.

3. Kristallstrukturanalysen

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, die Tabellen II und III die Bindungslängen und -winkel*.

*Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59291 angefordert werden.

- 10.1515/znb-1996-1211
Downloaded from De Gruyter Online at 09/12/2016 02:05:31AM
via free access

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in [$Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl$].

I-N	232,7(3)	P-C(31)	180,2(2)
I-Cl	255,37(1)	Si-N	174,1(3)
P-N	160,0(3)	Si-C(41)	186,4(5)
P-C(11)	180,4(2)	Si-C(42)	182,6(6)
P-C(21)	181,5(2)	Si-C(43)	183,6(6)
N-I-Cl	178,63(7)	N-P-C(21)	108,6(1)
I-N-P	113,6(1)	N-P-C(31)	114,2(1)
I-N-Si	110,5(1)	N-Si-C(41)	106,5(2)
P-N-Si	135,4(2)	N-Si-C(42)	116,1(2)
N-P-C(11)	111,7(1)	N-Si-C(43)	109,9(2)

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in [Ph_3PNI].

I-N	205,6(3)	P-C(11)	181,4
P-N	159,1(3)	P-C(21)	181,6
		P-C(31)	180,4
I-N-P	113,3(2)	C(11)-P-C(21)	106,6(2)
N-P-C(11)	116,7(2)	C(11)-P-C(31)	107,5(2)
N-P-C(21)	115,8(2)	C(21)-P-C(31)	106,2(2)
N-P-C(31)	103,2(2)		

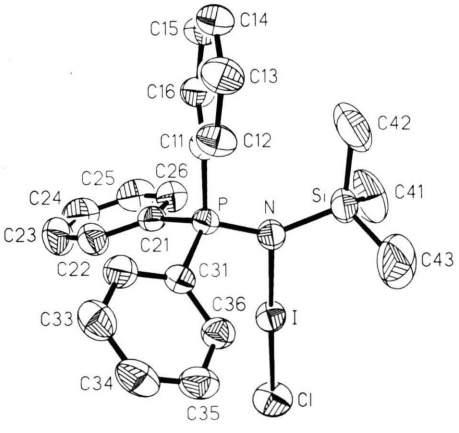


Abb. 1. Ansicht des Moleküls [$Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl$] (ohne H-Atome). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 20°C.

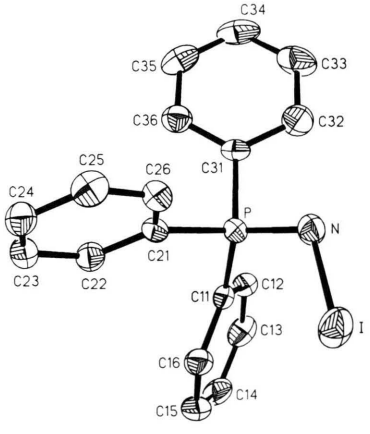


Abb. 2. Ansicht des Moleküls [Ph_3PNI] (ohne H-Atome). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -50°C.

3.1. [$Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl$]

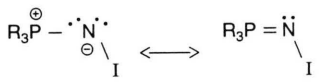
Die Verbindung hat die in Abb. 1 wiedergegebene monomere Molekülstruktur, in der das Iodchlorid-Molekül in linearer Anordnung an das N-Atom des silylierten Phosphanimins koordiniert ist. Dies entspricht den Erwartungen der VESPR-Theorie [9, 10] mit den drei nichtbindenden Elektronenpaaren am Iodatom in äquatorialen Positionen. Die Addition des I-Cl-Moleküls verursacht gegenüber der Struktur von $Me_3SiNPPh_3$ [11] eine Dehnung der Abstände PN und SiN um etwa 6 pm, zugleich verengt sich der SiNP-Bindungswinkel von 140,2° [11] auf 135,4°. Im Vergleich zur Struktur der Methylverbindung [$Me_3SiNPMe_3 \cdot ICl$] [4] ist die N-I-Bindung im Phenylderivat mit 232,7 pm 10 pm länger, worin sich neben sterischen Effekten wohl vor allem die geringere Lewis-Basizität des Phenylderivats ausdrückt. Andererseits ist der I-Cl-Abstand in der Phenylverbindung mit 255,4 pm 10 pm kürzer als im Methylderivat [4], so daß die Abstände N···Cl in beiden Komplexen innerhalb der Standardabweichungen identisch sind. Gegenüber kristallinem I-Cl [12] ist der I-Cl-Abstand in [$Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl$] mit 255,4 pm deutlich um 15 pm gedehnt. Vergleichbare N-I-Abstände werden auch in den Molekülkomplexen [Pyridin·ICl] (229 pm [6]), [$Me_3N \cdot ICl$] (230 pm [13]) und [PMT·ICl] (234 pm [6]; PMT = Pentamethylentétrazol) beobachtet. Die Verlängerung der Bindungsabstände Si-N und I-Cl in [$Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl$] gegenüber den Molekülen $Me_3SiNPPh_3$ und I-Cl reicht jedoch nicht aus, um eine gezielte thermische Eliminierung von $ClSiMe_3$ zu erreichen.

3.2. Ph_3PNI

Diese Verbindung bildet die in Abb. 2 wiedergegebene monomere Molekülstruktur, die keine

- 10.1515/znb-1996-1211
Downloaded from De Gruyter Online at 09/12/2016 02:05:31AM
via free access

auffälligen zwischenmolekularen Kontakte erkennen läßt, wie sie z.B. in der über I-N· · ·I-Kontakte zu einer polymeren Zickzack-Kette assoziierten Struktur von (Tosyliminoiodo)benzol [14] und im kristallinen Iodazid [15] vorliegen. Die PN-Bindungslänge von 159,1 pm entspricht dem Erwartungswert einer Doppelbindung, für die der Bereich von 156 - 164 pm angegeben wird [16]. Auch die N-I-Bindung ist mit 205,6 pm relativ kurz, verglichen mit der terminalen N-I-Bindung des polymeren $NI_3 \cdot NH_3$ (215 pm [17]) und mit dem Ergebnis von Ab-initio-Rechnungen an gasförmigem IN_3 (213 pm [15, 18]). Auffällig ist auch der kleine P-N-I-Bindungswinkel von 113,3°, der deutlich kleiner ist als der bei Phosphaniminato-Derivaten von Hauptgruppenelementen [E]-N=PR_3 angetroffene Bereich von 120° - 150° [19]. Der in Ph_3PNI gefundene PNI-Bindungswinkel liegt zwischen den Erwartungswerten von sp^3- und sp^2-Hybridisierung am N-Atom, so daß die Bindungsbeschreibung gemäß dem Schema



angemessen ist. Die relativ kurzen Abstände PN und IN lassen sich dann als Einfachbindungen verstehen, denen polare Bindungsanteile überlagert sind. Unter diesen Umständen ist das Ausbleiben intermolekularer Wechselwirkungen erstaunlich. Allerdings haben wir ein entsprechendes Verhalten auch bei dem Phosphanimin Ph_3PNH beobachtet [8].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über P_4O_{10} destilliert. Kaliumfluorid und Iodmonochlorid waren handelsübliche Präparate (Merck), $Me_3SiNPPh_3$ erhielten wir nach [20] durch Staudinger-Reaktion aus den käuflichen Edukten Triphenylphosphan und Trimethylsiylazid (Merck). Die IR-Spektren wurden mit Hilfe des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, CsBr- und Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen.

[$Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl$]

Man löst 4,45 g ICl (27,4 mmol) in 17 ml Dichlormethan und tropft bei 20°C unter Rühren langsam eine Lösung von 9,58 g $Me_3SiNPPh_3$ (27,4 mmol) in 24 ml Dichlormethan hinzu. Hierbei tritt unter Erwärmen langsamer Farbwechsel von dunkelbraun nach orange ein. Man engt anschließend i.Vak. bis zur beginnenden Kristallisation ein, bringt den Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung und stellt den Ansatz 24 h ruhig. Man isoliert 2,72 g orange Einkristalle (19 %). Durch weiteres Einengen der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute an Rohprodukt noch steigern.

$C_{21}H_{24}ClINPSi$ (511,82)
Ber. C 49,23 H 4,69 N 2,74 Cl 6,93 %,
Gef. C 48,52 H 4,36 N 2,65 Cl 9,05 %.

Ph_3PNI

Man löst 1,27 g [$Me_3SiNPPh_3 \cdot ICl$] (2,48 mmol) in 20 ml Acetonitril, fügt 2,87 g KF (49,48 mmol) hinzu und erhitzt den Ansatz 0,5 h am Rückfluß, wobei man dem entstehenden Trimethylfluorsilan Gelegenheit zum Entweichen gibt. Man filtriert dann heiß und läßt das Filtrat sehr langsam abkühlen. Schließlich erhält man nach 2 d Ruhigstellen bei 4°C orange, quaderförmige Einkristalle (0,21 g = 21 % Ausbeute). Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute an Rohprodukt noch erheblich steigern.

$C_{18}H_{15}INP$ (403,18)
Ber. C 53,60 H 3,72 N 3,47 %,
Gef. C 53,49 H 3,86 N 3,48 %.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

[1] R. Appel, G. Büchler, Z. Anorg. Allg. Chem. **320**, 3 (1961).
[2] R. Appel, A. Hauss, Z. Anorg. Allg. Chem. **311**, 290 (1961).
[3] F. Kunkel, Dissertation Universität Marburg 1996.
[4] J. Grebe, K. Harms, F. Weller, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 1489 (1995).
[5] W. B. Person, R. E. Humphrey, W. A. Deskin, A. I. Popov, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2049 (1958).
[6] N. C. Baenziger, A. D. Nelson, A. Tulinsky, J. H. Bloor, A. I. Popov, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6463 (1967).

- 10.1515/znb-1996-1211
Downloaded from De Gruyter Online at 09/12/2016 02:05:31AM
via free access

[7] C. Rømming, Acta Chem. Scand. **26**, 1555 (1972).
[8] M. Grün, K. Harms, R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, H. Goesmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 1091 (1996).
[9] R. J. Gillespie, Angew. Chem. **79**, 885 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 819 (1967).
[10] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, Angew. Chem. **108**, 539 (1996); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 477 (1996).
[11] F. Weller, H.-C. Kang, W. Massa, T. Rübenstahl, F. Kunkel, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **50b**, 1050 (1995).
[12] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1984).
[13] O. Hassel, H. Hope, Acta Chem. Scand. **14**, 391 (1960).
[14] A. K. Mishra, M. M. Olmstead, J. J. Ellison, P. P. Power, Inorg. Chem. **34**, 3210 (1995).
[15] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von Ragué Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, Angew. Chem. **105**, 289 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 275 (1993).
[16] L. G. Hoard, R. A. Jacobson, J. Chem. Soc. **A1966**, 1203; A. F. Cameron, N. S. Hair, D. G. Norris, Acta Crystallogr. **B30**, 221 (1974); G. W. Adamson, J. C. Bart, J. Chem. Soc. **A1970**, 1452; P. Rademacher, Strukturen organischer Moleküle, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim (1987).
[17] H. Hartl, H. Bärnighausen, J. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem. **375**, 225 (1968).
[18] M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, Inorg. Chem. **31**, 3647 (1992).
[19] K. Dehnicke, F. Weller, Coord. Chem. Rev., im Druck.
[20] L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).
[21] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1993).
[22] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA (1990).

- 10.1515/znb-1996-1211
Downloaded from De Gruyter Online at 09/12/2016 02:05:31AM
via free access