

# Eine unerwartete Synthese des Triphenylphosphazanium-chlorids, $[(C_6H_5)_3PNH_2]^+Cl^-$ und eine Neubestimmung seiner Kristallstruktur

An Unaspected Synthesis of Triphenylphosphazanium Chloride,  $[(C_6H_5)_3PNH_2]^+Cl^-$ , and a Redetermination of its Crystal Structure

H. Vogt<sup>\*a</sup>, A. Fischer<sup>b</sup>, P. G. Jones<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **51b**, 865–868 (1996); eingegangen am 21. Oktober 1995

Triphenylphosphazanium Chloride, Synthesis, Crystal Structure

Triphenylphosphazanium chloride has been prepared by the reaction of triphenylphosphine with trimethylsilylazide in impure, wet dichloromethane. Yields are improved as stoichiometric quantities of water are added. Colourless crystals are obtained by recrystallization from the same solvent. The crystals are triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a = 894,6(3)$ ,  $b = 979,8(3)$ ,  $c = 1142,9(4)$  pm,  $\alpha = 107,27(3)$ ,  $\beta = 93,70(3)$ ,  $\gamma = 92,97(3)^\circ$ . In the solid state the compound exists as  $[(C_6H_5)_3PNH_2]^+$  cations, and  $Cl^-$  anions. Dimeric units are formed by H-bonding. The crystal structure contains one molecule  $CH_2Cl_2$  per one molecule  $(C_6H_5)_3PNH_2Cl$ . The cation has a slightly irregular tetrahedral geometry around the P-atom with a relatively short P-N bond.

## Einleitung

Bereits 1960 erhielten Appel und Hauss [1] Triphenylphosphazanium-chlorid bei der Reaktion von Triphenylphosphin mit Chloramin. Bedingt durch die Präparation des Chloramins fällt das Triphenylphosphazanium-chlorid mit Ammoniumchlorid verunreinigt an und muß deshalb von letzterem durch Extraktion abgetrennt werden. Die Acidolyse des durch die bekannte Reaktion von Triphenylphosphin mit Trimethylsilylazid [2;3] leicht zugänglichen N-Trimethylsilyl-triphenylphosphazens sollte ebenfalls zum Triphenylphosphazanium-chlorid führen. Wir fanden, daß bei der Reaktion von Triphenylphosphin mit Trimethylsilylazid in nicht gereinigtem Methylenchlorid oder auf Zusatz von Wasser Triphenylphosphazanium-chlorid in reiner Form nadelförmig auskristallisiert.

Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde bei Raumtemperatur bereits ermittelt [4]. Um präzisere Strukturdaten zu erhalten, bestimmten wir die Kristallstruktur der Titelverbindung bei  $-130^\circ C$  erneut.

## Experimenteller Teil

### *Darstellung des Triphenylphosphazanium-chlorids*

Zu einer Lösung von 10 mmol (2,62 g) Triphenylphosphin (Fa. Merck) in 50 ml ungereinigtem, feuchtem Methylenchlorid wurden 10 mmol (1,15 g) Trimethylsilylazid (Fa. Merck), die ebenfalls in 50 ml Methylenchlorid gelöst waren, unter Rühren bei R.T. zugetropft. Der Gehalt an HCl im Methylenchlorid ist kleiner 0,1 mmol (über Extraktion mit 0,1 M NaOH acidomerisch bestimmt). Bereits nach einer Stunde Reaktionszeit fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach 12 d konnten insgesamt 1,72 g (Ausbeute: 37,2%) der Titelverbindung gewonnen werden. Setzt man dem Reaktionsgemisch 0,3 ml Wasser zu, wird die Ausbeute auf 3,35 g (84% nach Umkristallisation aus Methylenchlorid) gesteigert.

IR (KBr-Preßling): 3516(w); 3443(w); 3123(vs); 3010(vs); 2552(w); 1588(s); 1562(s); 1482(s); 1438(vs); 1282(s); 1120(vs); 1002(vs); 970(vs); 760(vs); 725(vs); 690(vs); 522(vs); 491(vs).

MS (70 eV):  $m/z = 39(11)$ ; 46(17); 47(19,9); 50(15,5); 51(63); 77(58,3); 107(12,6); 122(20,9); 152(25,6); 153(11,5); 183(48,8); 185(13,3); 199(33); 201(22); 276(66,7); 277(100); 278(36,8).

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Vogt.

Elementaranalyse: C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>NP

Ber. C 57,31 H 4,81 Cl 26,73 N 3,52 P 7,65%,  
Gef. C 58,05 H 4,84 Cl 26,84 N 3,47 P 7,76%.

### Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung wurde ein farbloses Prisma (*ca.* 0,9x0,75x0,35) mm in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Stoe STADI-4 mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz) gebracht. Bis  $2\theta_{\max}$  50° wurden 3658 Intensitäten gemessen, von denen 3367 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0,035$ ). Die Gitterkonstanten wurden aus  $\pm\omega$ -Winkeln von 55 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich 20–23° verfeinert. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert (Programm SHELXL-93, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die H-Atome der NH<sub>2</sub>-Gruppe wurden frei, die anderen H-Atome mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das Gewichtsschema war  $w^{-1} = [\sigma^2 (F_o^2) + (0,041P)^2 + 0,735P]$ , mit  $P = (2 F_c^2 + F_o^2)/3$ . Der endgültige  $wR(F^2)$  beträgt 0,084, mit konventionellem  $R(F) = 0,032$  für 223 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur und der Strukturverfeinerung sind der Tab. I zu entnehmen. Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tab. II, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. III zusammengestellt.\*

### Diskussion

Die Bildung des bei der Reaktion von Triphenylphosphin mit Trimethylsilylazid in nicht gereinigtem Methylenchlorid überraschenderweise anfallenden Triphenylphosphazenumchlorids läßt sich durch das im Methylenchlorid enthaltene Wasser erklären Gl.(1)-(2). Entweder reagiert das Triphenylphosphin (Ph<sub>3</sub>P) mit Trimethylsilylazid (Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>) im Sinne der Staudinger-Reaktion unter Bildung des entsprechenden Phosphazens wobei gleichzeitig N<sub>2</sub> freigesetzt wird (Gl.(1a)), und anschließend unterliegt das N-Silylphosphazene der Hydrolyse entsprechend Gl.(1b),

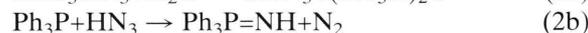
\* Weitere Einzelheiten wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitates sowie der Deponiernummer CSD 401510 angefordert werden.

Tab. I. Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Verbindung	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formel	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> NP
M <sub>r</sub>	398,67
Kristallhabitus	farblose Nadeln
Kristallgröße (mm)	0,90 x 0,75 x 0,35
Raumgruppe	P1̄
Temperatur (°C)	-130
Gitterkonstanten	
a (pm)	894,6(3)
b (pm)	979,8(3)
c (pm)	1142,9(4)
α (°)	107,27(3)
β (°)	93,70(3)
γ (°)	92,97(3)
V (nm <sup>3</sup> )	0,9520(5)
Z	2
D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,387
F(000)	410
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,566
Zahl der Reflexe	
gemessen	3658
unabhängigen	3367
R <sub>int</sub>	0,0345
Zahl der Parameter	223
Restraints	2
S	1,029
Max. Δ/σ	<0,001
R (FF > 4σ(F))	0,0316
wR(F <sup>2</sup> , alle Refl.)	0,0831
Δρ <sub>max/min</sub> (e nm <sup>-3</sup> )	465/-506



oder aber das Silylazid unterliegt der Hydrolyse Gl.(2a) und die dabei freiwerdende HN<sub>3</sub> reagiert mit Triphenylphosphin zum entsprechenden Phosphazene Gl.(2b).



Da der praktisch ermittelte Gehalt an HCl im Methylenchlorid <0,1 mmol ist, muß die für die Bildung des Triphenylphosphazenumchlorids erforderliche Menge HCl vom Methylenchlorid selbst geliefert werden. Das stark basische Triphenylphosphazene abstrahiert folglich aus dem Methylenchlorid HCl (Gl.(3)), wobei Triphenylphosphazenumchlorid, das als 1:1-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Solvat auskristallisiert, und wahrscheinlich Chlorcarben, das in noch näher zu charakterisierender Weise reagiert, gebildet werden.



Tab. II. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )\*.

Atom	x	y	z	U(eq)
P	2414,4(5)	1851,0(4)	2585,1(4)	16,8(1)
N	909(2)	1260(2)	1667,5(14)	21,0(3)
C(11)	4076(2)	1002(2)	2053,1(15)	18,7(3)
C(12)	5463(2)	1777(2)	2208(2)	23,5(4)
C(13)	6720(2)	1068(2)	1783(2)	28,4(4)
C(14)	6593(2)	-391(2)	1209(2)	27,4(4)
C(15)	5216(2)	-1163(2)	1055(2)	26,1(4)
C(16)	3951(2)	-472(2)	1475(2)	22,6(4)
C(21)	2715(2)	3739(2)	2820(2)	19,0(3)
C(22)	3097(2)	4662(2)	3998(2)	27,1(4)
C(23)	3314(29)	6122(2)	4172(2)	34,8(5)
C(24)	3149(2)	6653(2)	3187(2)	31,2(4)
C(25)	2772(29)	5742(2)	2017(29)	27,8(4)
C(26)	2566(2)	4280(2)	1825(2)	24,2(4)
C(31)	2099(2)	1554(2)	4022(2)	19,5(3)
C(32)	3235(2)	1142(2)	4706(2)	27,6(4)
C(33)	2984(2)	1030(2)	5857(2)	34,1(5)
C(34)	1620(2)	1333(2)	6332(2)	29,7(4)
C(35)	488(2)	1739(2)	5652(2)	28,6(4)
C(36)	719(2)	1851(2)	4504(2)	24,8(4)
C(99)	1507(2)	5034(2)	-1729(2)	33,9(5)
Cl(1)	1224,6(6)	5400,8(6)	-3146,8(5)	39,1(2)
Cl(2)	3417,6(6)	4820,1(7)	-1390,3(6)	47,8(2)
Cl(3)	146,9(5)	-2163,0(4)	731,6(4)	21,8(1)

\*  $U(\text{eq}) = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ .

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Triphenylphosphazaniumchlorid Methylenchlorid-Solvat.

a) Bindungsabstände im pm		b) Bindungswinkel in °	
P-N	162,1(2)	P-N-C(11)	114,66(8)
P-C(11)	179,3(2)	P-N-C(21)	108,34(8)
P-C(21)	179,2(2)	P-N-C(31)	107,84(9)
P-C(31)	178,8(2)	C(11)-P-C(21)	109,04(8)
C-Cl(1)	176,7(2)	C(11)-P-C(31)	107,82(8)
C-Cl(2)	176,5(2)	C(21)-P-C(31)	109,02(8)
N-Cl(3)	322,5(2)	Cl(1)-C(99)-Cl(2)	111,16(11)
N-Cl(3)#1	322,2(2)		
H(1)-Cl(3)#1	239,3(16)	N-H(1)-Cl(3)#1	169(2)
H(2)-Cl(3)	239,4(16)	N-H(2)-Cl(3)	171(2)

#1 Symmetrieoperator:  $-x, -y, -z$ .

Nach kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Triphenylphosphin mit Trimethylsilylazid in Toluol [5] ist der Reaktionsweg entsprechend (2a und b) und (3) zu favorisieren.

Die Kristallstruktur der Titelverbindung wird in Übereinstimmung mit [4] durch  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH}_2^+$  Kationen und  $\text{Cl}^-$ -Anionen aufgebaut (Abb. 1). Jeweils zwei Ionenpaare sind über ein Symmetriezentrum zu dimeren Einheiten verknüpft (Abb. 2). Die Solvatmoleküle sind bei  $y/2$  angeordnet.

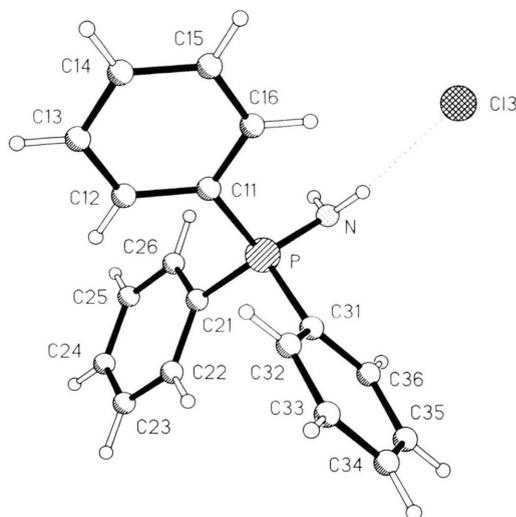


Abb. 1. Kationen- und Anionenstruktur des Triphenylphosphazaniumchlorids im Kristall (ohne Kristall-Solvat).

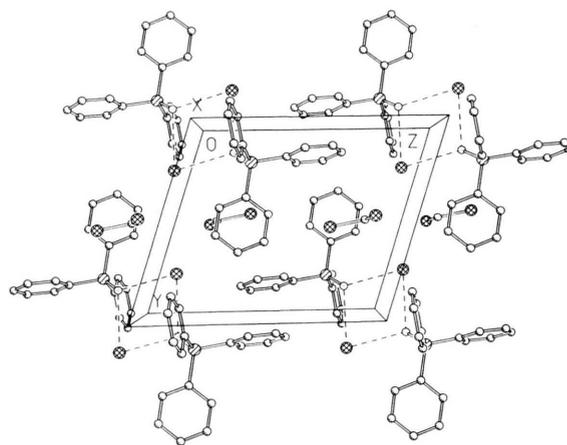


Abb. 2. Packungsbild des Triphenylphosphazaniumchlorids (gebrochene Linien symbolisieren den N-Cl-Abstand).

Im Kation ist das P-Atom nahezu tetraedrisch umgeben (Tab. III). Die Längen der P-C-Bindungen weisen keine Besonderheiten [6–9] auf.

Die P-N-Bindung mit 162,1(2) pm entspricht den P-N-Bindungslängen von anderen protonierten Phosphazenen, die im Bereich von 160–163 pm [9–12] liegen, während P-N-Doppelbindungen nicht protonierter Phosphazene eine Bindungslänge von 155–159 pm [12–20] aufweisen.

Das Auftreten von Dimeren im Kristall ist auf Wechselwirkungen der Cl<sup>-</sup>-Anionen mit den H-Atomen der NH<sub>2</sub>-Gruppe der Phosphoniumkationen unter Ausbildung von 4 äquivalenten asymmetrischen H-Brückenbindungen zurückzuführen. Im kristallinen Triphenylphosphazanium-azid werden in Folge der H-Brückenbindungen dagegen polymere Ketten von Kationen und Anionen ausgebildet werden [9]. Die N-Cl-Abstände sind mit

322,5(2) (N-Cl(3)) und 322,2(2) pm (N-Cl(3)#1) ebenso wie auch die entsprechenden N-H-Cl-Winkel von 169(2) und 171(2)<sup>o</sup> nahezu identisch, so daß sich ein symmetrischer Achtring ausbildet. Der N-Cl-Abstand von 322 pm liegt in dem Bereich, der für verschiedene Ammoniumchloride (R<sub>4-n</sub>NH<sub>n</sub>Cl; n = 1–4) mit 300 bis 335 pm [21] vermessen wurde.

- 
- [1] R. Appel, A. Hauss, *Chem. Ber.* **93**, 405 (1960).  
[2] L. Birkofer, A. Ritter, S. M. Kim, *Chem. Ber.* **96**, 3099 (1963).  
[3] R. Friebe, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin (1992).  
[4] M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, C. P. Warrens, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1043.  
[5] D. Sturm, L. Riesel, Forschungsbericht, Humboldt-Universität zu Berlin (1991).  
[6] H. Vogt, S. I. Trojanov, V. B. Rybakov, *Z. Naturforsch.* **48b**, 160 (1993).  
[7] H. Vogt, K. Lauritsen, L. Riesel, M. von Löwis, G. Reck, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1760 (1993).  
[8] H. Vogt, A. Fischer, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 223 (1995).  
[9] Clegg, C. Bleasdale, *Acta Crystallogr.* **C50**, 740 (1994).  
[10] A. L. LLamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1991**, 1667.  
[11] A. L. LLamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1991**, 2033.  
[12] J. Laynes, M. Menendez, J. L. Saiz Velasco, A. L. LLamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1993**, 709.  
[13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. ed., S. 871, Clarendon Press, Oxford (1984).  
[14] A. L. LLamas-Saiz, C. Foces-Foces, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, R. M. Claramunt, J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1991**, 1025.  
[15] H. W. Roesky, R. Hasselbring, J. Liebermann, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1383 (1990).  
[16] R. Hasselbring, H. W. Roesky, M. Rietzel, M. Witt, M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **72**, 209 (1992).  
[17] G. O. Nevstad, C. Romming, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **A39**, 691 (1985).  
[18] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463**, 117 (1980).  
[19] A. Zinn, U. Patt-Siebel, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 137 (1990).  
[20] N. Burford, J. A. C. Clyburne, S. Mason, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **32**, 4988 (1993).  
[21] J. Lindgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr.* **B24**, 549 u. 554 (1968).