

## Die Kristall- und Molekülstruktur von 3,6-Dichlor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan

Heinrich Nöth\* und Richard Ullmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
D-8000 München 2, Meiserstr. 1

Eingegangen am 21. Juli 1975

3,6-Dichlor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan (**2a**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen **2a** in der Elementarzelle, deren Gitterkonstanten zu  $a = 747.3 \pm 0.2$ ,  $b = 648.2 \pm 0.2$ ,  $c = 1449.3 \pm 0.5$  pm und  $\beta = 128.98 \pm 0.02^\circ$  ermittelt wurden. Das Molekül besitzt nahezu die Zentrosymmetrie der Punktgruppe  $C_{2h}$ ; es liegt in einer abgeflachten Sesselform vor mit den Cl-Atomen und den  $\text{CH}_3$ -Gruppen in äquatorialen Positionen. Die PCl-Bindungen sind mit 207.0 pm kürzer als in  $\text{ClP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ; auch der PN-Bindungsabstand liegt mit 168.2 pm erheblich unter dem der Einfachbindung. Die NN-Bindungslänge wurde zu 146.2 pm ermittelt. Alle intermolekularen Abstände weisen keine Anomalien auf. Der  $R$ -Wert war zuletzt 0.0915.

### The Crystal and Molecular Structure of 3,6-Dichloro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexane

The title compound **2a** crystallizes in the monoclinic system with space group  $P2_1/c$ . The unit cell contains two molecules of **2a**. The lattice parameters were determined as  $a = 747.3 \pm 0.2$ ,  $b = 648.2 \pm 0.2$ ,  $c = 1449.3 \pm 0.5$  pm, and  $\beta = 128.98 \pm 0.02^\circ$ . The molecule has almost the symmetry of the point group  $C_{2h}$ . It exists in a flattened chair form with the Cl-atoms and the  $\text{CH}_3$ -groups in equatorial positions. The PCl bond lengths of 207.0 pm are shorter than in  $\text{ClP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . The PN bond length (168.3 pm) lies well below the PN single bond distance. The NN bond length was determined as 146.2 pm. All intermolecular distances show no anomalies. Finally the  $R$  value was 0.0915.

Die Chemie der elektronenreichen Hydrazobis(phosphine) besticht durch hohe Reaktivität, Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten und strukturelle Variationsbreite<sup>1-10)</sup>. Als charakteristisch kann die hohe Bildungstendenz des bicyclischen  $\text{P}(\text{NCH}_3)_3\text{P}$

<sup>1)</sup> D. S. Payne, H. Nöth und G. Henninger, Chem. Commun. 1965, 327.

<sup>2)</sup> R. Goetze, H. Nöth und D. S. Payne, Chem. Ber. 105, 2637 (1972).

<sup>3)</sup> M. D. Hawlicek und J. W. Gilje, Inorg. Chem. 11, 1624 (1972).

<sup>4)</sup> H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. 107, 1019 (1974).

<sup>5)</sup> A. W. Cordes, W. V. Doorne, G. W. Hunt und R. W. Parry, Inorg. Chem. 10, 2591 (1971).

<sup>6)</sup> J. W. Gilje und K. Seff, Inorg. Chem. 11, 1643 (1972).

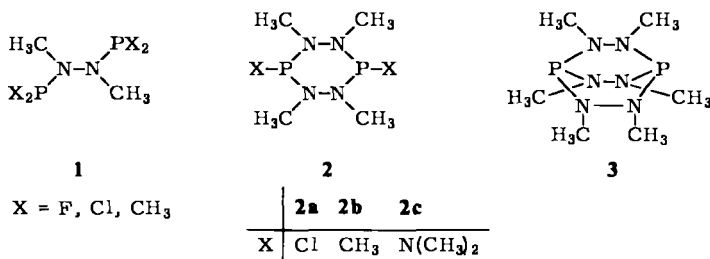
<sup>7)</sup> H. H. Sisler und S. F. Spangenberg, Inorg. Chem. 8, 1004 (1969).

<sup>8)</sup> J. M. Kannmueller und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 6, 1765 (1967).

<sup>9)</sup> M. Berman und J. R. v. Wazer, Inorg. Chem. 13, 737 (1974).

<sup>10)</sup> T. T. Bopp, J. W. Gilje und M. D. Hawlicek, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3051 (1971).

gelten<sup>1,4)</sup>. Einer überraschenden Alternanz unterliegen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in der Verbindungsreihe **1**–**3**: **1** und **3** zeigen „Pseudotriplett-Strukturen“ vom Harris-Typ<sup>11,12)</sup>, während das des Sechsrings **2** einfache Dubletts aufweist<sup>4)</sup>.



Da in allen drei Verbindungstypen äquivalente P-Atome vorliegen, könnten geometrische Effekte für die Unterschiede im Kopplungsverhalten verantwortlich sein. Da die Kristall- und Molekülstruktur von **3** bekannt ist<sup>5)</sup>, haben wir das 3,6-Dichlor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan (**2a**) röntgenographisch untersucht.

### Beschreibung der Struktur

Das Tetraazadiphosphacyclohexan-Derivat **2a** kristallisiert aus Pentan/Toluol in monoklinen Nadeln. 30 mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung diffraktometrisch lokalisierte Reflexe eines Kristalls (Abmessungen 0,3 × 0,4 × 0,5 mm) führten zu den Gitterkonstanten  $a = 747.3 \pm 0.2$ ,  $b = 648.2 \pm 0.2$ ,  $c = 1449.3 \pm 0.5$  pm und  $\beta = 128.98 \pm 0.02^\circ$ . Nach der Schwebemethode ermittelten Dichte von 1,48 g/cm<sup>3</sup> liegen 2 Moleküle je Elementarzelle vor. Aus den systematisch abwesenden Reflexen ( $0k0$  für  $k = 2n + 1$  und  $h0l$  für  $l = 2n + 1$ ) folgt die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Da diese 4 Symmetrieelemente enthält, muß das Molekül **2a** eine spezielle Lage einnehmen, wobei eine kristallographische Symmetrieelemente in **2a** liegen muß. Für die vorliegende Raumgruppe kommt nur ein Symmetriezentrum in Frage, das eine Molekülhälfte aus der anderen erzeugt.

Um die Strukturparameter zu ermitteln, wurden **2a**-Kristalle auf einem Siemens-AED-Gerät mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung bis  $2\Theta = 40^\circ$  für zwei Quadranten vermessen. Die Datenreduktion, bei der auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wurde, ergab 437 unabhängige Reflexe, für die das Verhältnis Untergrund/Signal  $< 0.7$  war. Eine dreidimensionale Patterson-Synthese lieferte mit diesem Datensatz die Lagen der Phosphor- und Chlor-Atome. Durch damit phasierte Fourier-Synthesen ließen sich alle Atome außer Wasserstoff lokalisieren. Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate führte mit isotropen Temperaturkoeffizienten in 3 Zyklen zur Konvergenz mit  $R = 9.15$ . Die erhaltenen Atomparameter finden sich in Tab. 1.

Die Abb. 1 zeigt eine Projektion der **2a**-Moleküle auf die  $ac$ -Ebene. Sie zeigt ein typisches Molekülgitter, das keine kurzen intermolekularen Abstände erkennen läßt. In der Tat sind keine intermolekularen Kontakte kürzer als die van der Waals-Abstände. Die Abb. 2 zeigt das **2a**-Molekül in Blickrichtung parallel zur  $b$ -Achse. Die Bindungs-

<sup>11)</sup> R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

<sup>12)</sup> R. K. Harris und R. G. Hayter, Can. J. Chem. **42**, 2282 (1964).

Tab. 1. Atomare Parameter von 3,6-Dichlor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan (**2a**). Standardabweichungen der letzten Stellen stehen in Klammern. Die Ziffern hinter dem Atomsymbol beziehen sich auf Abb. 1

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
P	-0.0830 (4)	0.0000 (3)	0.0863 (4)	3.2 (4)
Cl	-0.1347 (5)	0.2708 (4)	0.1423 (4)	3.6 (4)
N(1)	0.1794 (8)	0.0424 (8)	0.1267 (7)	5.3 (5)
N(2)	-0.2440 (9)	0.0450 (9)	-0.0587 (10)	5.5 (7)
C(1)	0.3757 (11)	0.0584 (9)	0.2565 (11)	6.0 (6)
C(2)	-0.4967 (12)	0.0584 (9)	-0.1259 (9)	6.1 (6)

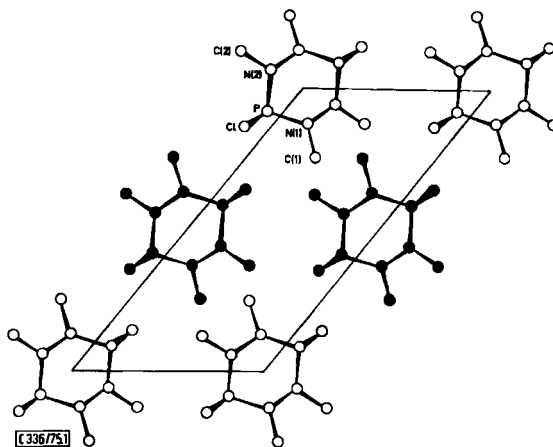


Abb. 1. Projektion der **2a**-Moleküle auf die *ac*-Ebene der Elementarzelle. Die Moleküle mit Inversionszentrum in  $0\ 1/2\ 1/2$  sind durch ausgefüllte Kreise gekennzeichnet

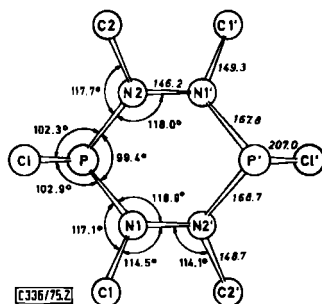


Abb. 2. Das **2a**-Molekül und seine Bindungsabstände und Bindungswinkel. Blickrichtung parallel zur *b*-Achse

abstände und -winkel faßt Tab. 2 zusammen. Aus Symmetriegründen sind alle P–Cl- und N–N-Abstände gleich groß, die P–N- und N–C-Abstände innerhalb der Standardabweichungen. Gleiches gilt für die entsprechenden Bindungswinkel. Das **2a**-Molekül besitzt daher nicht nur ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum, sondern praktisch auch eine Spiegelebene. Diese geht durch Cl–P–P'–Cl', auf der, das Symmetriezentrum durchstoßend, senkrecht eine zweizählige Achse steht. Diese wiederum steht senkrecht zur zweizähligen kristallographischen Achse, der *b*-Achse der monoklinen Elementarzelle. **2a** ist folglich ein Molekül mit  $C_{2h}$ -Symmetrie.

Tab. 2. Bindungsabstände und Bindungswinkel in **2a**. Die Standardabweichungen der letzten Stellen stehen in Klammern

	pm		Grad [°]
P–Cl	207.0 (6)	Cl–P–N(1)	102.9 (8)
P–N(1)	167.8 (6)	Cl–P–N(2)	102.3 (8)
P–N(2)	168.7 (6)	N(1)–P–N(2)	99.4 (7)
N(2)–N(1')	146.2 (8)	P–N(1)–N(2')	118.9 (10)
C(1)–N(1)	149.3 (10)	P–N(2)–N(1')	118.0 (10)
C(2)–N(2)	148.7 (10)	P–N(1)–C(1)	117.1 (10)
P–P'	350.0 (12)	P–N(2)–C(2)	117.7 (10)
		N(1)–N(2')–C(2')	114.1 (12)
		N(2')–N(1)–C(1)	114.5 (12)

## Diskussion

**2a** liegt, wie viele andere Sechsringe auch, in der Sesselkonformation vor. Im Vergleich zu Cyclohexan ist das System aber merklich abgeflacht, wie die Bindungswinkel deutlich belegen.

Als normaler „P–N-Einfachbindungsabstand“ wird häufig der P–N-Abstand von 177 pm im  $H_2NPO_3H^{\ominus}$ -Anion angesehen<sup>13)</sup>. Dieser Abstand entspricht fast der Summe der Kovalenzradien für N und P, die nach Pauling<sup>14)</sup> 180 pm beträgt. In den meisten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen finden sich jedoch kürzere Abstände. Sie rangieren von 149.1 pm in  $PN^{15)}$  bis zu 178 pm in  $Ca_3[(CH_2)_3(NPO_3)_2]_2 \cdot 12H_2O^{16)}$ . In Phosphazenen, deren PN-Bindungen man einen hohen Doppelbindungsanteil zuschreibt, variieren die P–N-Abstände zwischen 151 und 166 pm<sup>17)</sup>, d. h. sie überlappen im oberen Bereich mit kurzen PN-Bindungslängen von (Dimethylamino)phosphinen. In der Tab. 3 sind einige Strukturdaten zusammengestellt, die für den Vergleich mit **2a** interessant sind.

Danach ist der PN-Abstand in **2a** um 2 pm kürzer als in  $P[N(CH_3)_2]_3$ , um 1 pm kürzer als in  $Cl_2PN(CH_3)_2$  und um 5 pm kürzer als in  $ClP[N(CH_3)_2]_2$ . Er ist ebenso groß wie der PN-Abstand in **3**. Obschon man auf Grund der im Vergleich zum „Einfachbindungsabstand“ kürzeren P–N-Bindungslänge in **2a** bzw. **3** eine höhere Bindungsordnung

<sup>13)</sup> D. E. C. Corbridge, E. Hobbs und B. Raistrich, *Acta Crystallogr.* **6**, 621 (1953).

<sup>14)</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca 1960.

<sup>15)</sup> E. O. Huffman, G. Tarbutton, K. L. Elmore, W. E. Cate, H. K. Walters, G. V. Elmore und M. S. Rountree, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 6239 (1954).

<sup>16)</sup> L. N. Beard und P. G. Lenhert, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **24**, 1529 (1968).

<sup>17)</sup> D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier-Verlag, London 1974.

Tab. 3. Bindungslängen und Bindungswinkel von **2a**, **3** und einigen Aminophosphinen

Verbindung	P-N [pm]	N-N [pm]	P-Cl [pm]	∠ NPN	∠ CIPN	∠ ΣN	Lit.
CIP(NCH <sub>3</sub> -NCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PCl ( <b>2a</b> )	168	146	207	99.4°	102.6°	350.2°	—
P(NCH <sub>3</sub> -NCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P ( <b>3</b> )	168	144	—	100°	—	345.6°	5)
OP(NCH <sub>3</sub> -NCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PO	166	144.4	—	103°	—	343°	6)
P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	170	—	—	96.5°	—	352.5°	18)
CIP[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	173	—	218	96.2°	100.5°	360°	19)
Cl <sub>2</sub> PN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	169	—	208	—	100°	—	20)
P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	175	—	—	97°	—	303°	18)
{[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> PN} <sub>3</sub>	167	—	—	103°	—	—	21)

als 1 annehmen kann, sprechen insbesondere auch die an Photoelektronenspektren von **3** überprüften MO-Rechnungen nach CNDO-Verfahren gegen merkliche d-Bahnbeiträgen an der P-N-Bindung<sup>22, 23)</sup>. Dies gilt auch für eine Reihe von Aminophosphinen<sup>24)</sup>. Zweifelsohne beeinflusst die Geometrie am Stickstoff den PN-Abstand. So beträgt etwa die Winkelsumme am Stickstoff im Tri(1-aziridinyl)phosphin P[N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> nur 303°<sup>18)</sup>, d. h. dem Elektronenpaar am Stickstoff sollte wenig „p-Charakter“ zukommen. Dementsprechend ist die P-N-Bindung mit 175 pm ziemlich lang. In **2a** beträgt die Winkelsumme der N-Atome 350.2° und liegt damit um 9.8° unter der Winkelsumme für trigonal-planar koordinierten Stickstoff, die in CIP[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> erreicht wird<sup>19)</sup>. Bereits diese Umhybridisierung sollte zu einer Abstandsverkürzung führen, der jedoch intramolekulare Abstoßungseffekte, die in CIP[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> offenbar stärker zur Wirkung als in **2a** und **3** kommen, entgegenwirken.

Der im Vergleich zu CIP[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kürzere P-N-Abstand in **2a** ist in der Tat mit einer Aufweitung des NPN-Bindungswinkels um 3.2° verbunden. Damit bleibt der Abstand der am P-Atom gebundenen N-Atome ungefähr gleich. Analoges gilt für das Verbindungspaar **2a**/P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Außerdem reiht sich hier auch **3** zwanglos ein, da nicht nur seine PN-Abstände, sondern auch seine NPN-Winkel mit **2a** innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die Aufweitung der Bindungswinkel bei kürzer werdendem Abstand könnte man als Folge der stärker werdenden „lone pair“-Abstoßungen deuten<sup>25)</sup>.

Neben „lone pair“-Effekten zwischen Phosphor- und Stickstoff-Atomen muß bei den Hydrazophosphinen noch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den benachbarten N-Atomen berücksichtigt werden. Auf Grund der Winkelsumme am Stickstoff kommt den freien Elektronenpaaren an den N-Atomen ein hoher p-Anteil zu. Der

<sup>18)</sup> L. V. Vilkov, L. S. Khaikin und V. V. Evdokimov, Zh. Struct. Khim. 10, 1101 (1969) [C. A. 73, 3343g (1970)].

<sup>19)</sup> V. A. Naumov, L. L. Tuzova und N. M. Zaripov, Phosphorus 4, 179 (1974).

<sup>20)</sup> L. V. Vilkov und L. S. Khaikin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. 168, 810 (1966) [C. A. 65, 8724 a (1966)].

<sup>21)</sup> C. E. Nordman, Acta Crystallogr. 13, 535 (1960).

<sup>22)</sup> M. B. Robin und D. A. Shirley, Electron Spectroscopy, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1972.

<sup>23)</sup> R. Ullmann, Dissertation, Univ. München 1975.

<sup>24)</sup> A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und J. W. Gilje, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 340.

<sup>25)</sup> R. J. Gillespie, Molecular Geometry, van Nostrand Comp., London 1972.

Interplanarwinkel zwischen den einsamen Elektronenpaaren der Hydrazingruppierungen beträgt etwa  $160^\circ$ . Wegen ihres hohen p-Anteils resultieren starke n,n-Wechselwirkungen. Diese dürften dafür verantwortlich sein, daß die N–N-Abstände in **2a** trotz des nahezu trigonal-planaren Stickstoffs länger sind als im Hydrazin (144 pm) und 1,2-Dimethylhydrazin (145 pm)<sup>26)</sup>. Mit 1.3 pm, der doppelten Standardabweichung, hält sich die Aufweitung in Grenzen. Im Vergleich mit 1,2-Diformylhydrazin<sup>27)</sup>, das über trigonal-planaren Stickstoff verfügt, ist die N–N-Bindung in **2a** jedoch um 7 pm länger.

Der CN-Abstand beträgt im Mittel 149 pm; er ist damit im Vergleich zum Dimethylhydrazin<sup>26)</sup> (147(3) pm) etwas aufgeweitet. Der NNC-Winkel weitet sich vom 1,2-Dimethylhydrazin ( $110 \pm 4^\circ$ ) zu **2a** um  $4^\circ$  auf. Der  $117.4^\circ$ -PNC-Bindungswinkel legt nahe, daß der größere van der Waals-Radius des Phosphors zu stärkerer Wechselwirkung mit den Methylgruppen führt. Hierdurch und durch die konformativ weniger bewegliche Sechsringstruktur weitet sich wohl auch der ClPN-Bindungswinkel auf, der in ClP-[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>PN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> um etwa  $2.5^\circ$  kleiner als in **2a** ist. Mit 207 pm entspricht der P–Cl-Abstand den 208 pm in Cl<sub>2</sub>PN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>20)</sup>; er ist aber erheblich kürzer als in ClP[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>19)</sup>. Somit ergibt sich für die PCl-Bindung in ClPN<sub>2</sub>-Systemen offenbar wieder die oben erwähnte reziproke Beziehung zwischen Abstand und Winkel.

Der Vergleich der Bindungsabstände und -winkel von **2a** mit **3** zeigt keine gravierenden Unterschiede. Beide Systeme sind offenbar weitgehend spannungsfrei. Da sich **3** im Gegensatz zu **2a** vergleichsweise schwer oxidieren läßt<sup>1, 2)</sup>, herrscht offenbar im P,P'-Dioxid von **3** mehr Spannung als in der P<sup>III</sup>-Verbindung. Der aufgeweitete NPN-Bindungswinkel führt bei etwa gleichen P–N- und N–N-Abständen zu einem D<sub>3</sub>-Molekül als Gleichgewichtskonformation<sup>6)</sup>. Dementsprechend nehmen die P–P-Abstände von **2a** (350 pm) über **3** (313 pm) zu dessen Dioxid (308 pm) ab. Alle diese Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals-Radien des Phosphors (380 pm). Daher kann man annehmen, daß für die Stabilität der drei Hydrazodiphosphor-Verbindungen P–P-Wechselwirkungen in zunehmendem Maße beitragen.

Wir danken dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Bereitstellung von Rechenzeit und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten.

<sup>26)</sup> W. H. Beumer, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2979 (1948).

<sup>27)</sup> Y. Tomiie, C.-H. Koo und I. Nitta, Acta Crystallogr. **11**, 774 (1958).