

Die Kristall- und Molekülstruktur eines Triazadiphospholidins: 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiphospholidin

Richard Ullmann und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 3. Dezember 1975

Die Titelverbindung **1a** kristallisiert im monoklinen System, Raumgruppe $C2/c$. Über Patterson- und Fourier-Methoden wurde die Struktur bis $R = 0.053$ verfeinert. Ein Teil der Lagen von H-Atomen konnte der Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Die übrigen wurden durch Symmetrieoperationen gewonnen. – Das P_2N_3 -Ringsystem ist aplanar, Molekülsymmetrie C_2 (ohne H-Atome). Dem planar koordinierten Iminostickstoff stehen abgeflachte Pyramiden der beiden Hydrazin-N-Atome gegenüber. Der N–P–N-Winkel von 92.7° legt nahe, daß der Phosphor für die endocyclischen Bindungen nur p-Bahnfunktionen betätigt. Die P–Cl-Bindungen sind mit 2.20 \AA relativ lang. Der kleine N–P–N-Bindungswinkel und die auf 1.50 \AA aufgeweitete N–N-Bindung belegen die Ringspannung in diesem Fünfringsystem.

The Crystal and Molecular Structure of a Triazadiphospholidine: 3,5-Dichloro-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiphospholidine

The title compound **1a** crystallizes in the monoclinic system, space group $C2/c$. The structure was determined by Patterson and Fourier methods and refined to $R = 0.053$. Some of the hydrogen atoms were located by a difference Fourier synthesis and the remaining ones obtained by symmetry operations. – The P_2N_3 ring system is nonplanar, its point group symmetry being C_2 (H atoms excluded). The planar-coordinated imino nitrogen atom is contrasted by flat pyramids of the hydrazino nitrogen atoms. The N–P–N bond angles of 92.7° imply that phosphorus uses p-orbitals for endocyclic bonding. The P–Cl bonds (2.20 \AA) are rather long. The small N–P–N angle and the elongation of the N–N bond to 1.50 \AA show the ring strain in this five-membered ring system.

Fünfgliedrige Heterocyklen des Phosphors(V) zeigen im allgemeinen eine hohe Bildungstendenz¹⁾. Dies gilt auch für viele Fünfringe mit P^{III} , z. B. Dioxaphospholane, Dithiaphospholane und Diazaphospholidine²⁾. Auch 1,3,4,2-Triazaphospholene mit Phosphor der Koordinationszahl 2 bilden sich leicht³⁾. Im Gegensatz dazu stehen Derivate des Triazadiphospholidins **1a, b**, des Thiadiazadiphospholidins **2** und insbesondere des Oxadiazadiphospholidins **3**, deren thermische Stabilität in dieser Reihenfolge sinkt⁴⁾. Unter den Zersetzungsprodukten findet sich der Bicyclus **4** neben anderen,

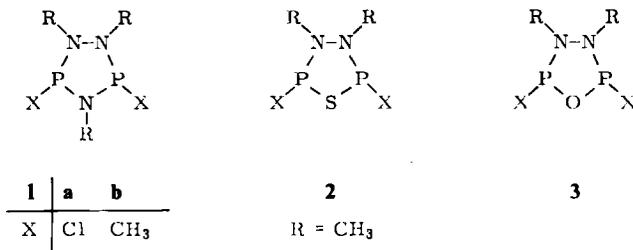
¹⁾ I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring System, J. Wiley-Interscience, New York 1970.

²⁾ L. S. Khaikin und L. V. Vilkov, Usp. Khim. 41, 2224 (1971) [C. A. 78, 72260t (1973)].

³⁾ V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, N. I. Shretsov-Shilovskii, N. P. Zynatova, R. G. Bobkova und N. N. Melnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 211, 1101 (1973) [C. A. 79, 1256292 (1973)].

⁴⁾ H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. 109, 1942 (1976).

noch nicht näher charakterisierten Produkten. Ringspannungen in 1–3 könnten außer stärkeren PN-Bindungen und/oder schwächeren n,n-Wechselwirkungen in 4 den Zersetzungstrend erklären. Um diesen Aspekt näher zu beleuchten, haben wir die Struktur eines Triazadiphospholidins untersucht.



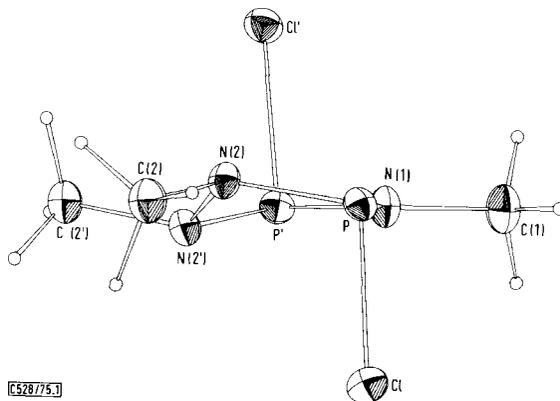
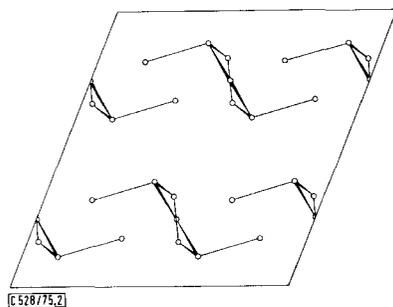
Kristallstrukturbestimmung

Das 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiphospholidin (**1a**) zeichnet sich von den zur Verfügung stehenden Verbindungen 1–3 durch gute Kristallisationstendenz aus⁴⁾. Sowohl durch Umlösen in Pentan wie durch Sublimation im Vakuum erhält man Einkristalle. Wegen ihrer beträchtlichen Hydrolyseempfindlichkeit wurden sie in Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen ergaben, daß **1a** im monoklinen System kristallisiert. Aus der Abwesenheit von Reflexen mit $h + k \neq 2n$ (hkl) und $l \neq 2n$ ($h0l$) ergab sich die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$.

Auf einem Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer bestimmten wir mit Mo-K α -Strahlung die Dimensionen der Elementarzelle zu $a = 9.252(6)$, $b = 11.349(3)$, $c = 9.746(3)$ Å und $\beta = 112.50(1)^\circ$ aus 16 starken Reflexen. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Dementsprechend müssen Atome des **1a**-Moleküls spezielle Lagen einnehmen. Dies führte zur berechneten Dichte von 1.51 g/cm^3 . Bis $2\Theta = 25^\circ$ wurden 880 Reflexe der asymmetrischen Einheit gemessen, wobei systematisch abwesende Reflexe automatisch übergangen wurden. Nach Datenreduktion ließen sich aus der Berechnung der Patterson-Funktion die Vektoren der P- und Cl-Atome entnehmen.

Tab. 1. Atomkoordinaten der asymmetrischen Einheit von **1a**. Die in Klammern stehende Fehlerangabe bezieht sich auf die vierte Stelle nach dem Komma. Die β -Werte sind mit 10^{-2} zu multiplizieren. Auf die Fehlerangabe wurde hier verzichtet

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P	0.1299 (1)	0.1050 (1)	0.3927 (1)	1.227	0.675	0.733	-0.001	0.285	-0.041
Cl	0.3304 (1)	0.1012 (1)	0.3246 (2)	1.321	0.954	1.469	-0.059	0.573	0.091
N(1)	0.0000	0.1790 (4)	0.2500	1.274	0.606	1.093	0.000	0.155	0.000
C(1)	0.0000	0.3107 (6)	0.2500	1.678	0.556	1.721	0.000	0.290	0.000
N(2)	0.0417 (4)	-0.0236 (3)	0.3325 (4)	1.290	0.604	0.963	0.027	0.340	0.080
C(2)	0.1298 (6)	-0.1318 (4)	0.3921 (6)	1.682	0.701	1.320	0.176	0.448	0.193
H(1)	0.0183	0.3411	0.1574						
H(2)	-0.1072	0.3411	0.2468						
H(3)	0.0889	0.3411	0.3459						
H(4)	0.2003	-0.1553	0.3290						
H(5)	0.2063	-0.1173	0.5085						
H(6)	0.0490	-0.2032	0.3864						

Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**. Blick in Richtung der besten EbeneAbb. 2. Projektion der Elementarzelle auf die *ac*-EbeneTab. 2. Bindungsabstände und Bindungswinkel im Molekül **1a**

Abstände (Å)		Winkel (°)			
P–Cl	2.197 (2)	N(2)–P–N(1)	92.7 (2)	P–N(2)–N(2')	111.1 (3)
P–N(1)	1.674 (3)	N(2)–P–Cl	103.5 (2)	N(2')–N(2)–C(2)	114.0 (4)
P–N(2)	1.666 (4)	N(1)–P–Cl	100.4 (1)	C(2)–N(2)–P	118.1 (3)
N(1)–C(1)	1.495 (8)	P–N(1)–P'	119.8 (3)	N(2)–C(2)–H(4)	110.2 (4)
N(2)–C(2)	1.465 (6)	P–N(1)–C(1)	120.1 (2)	N(2)–C(2)–H(5)	109.1 (4)
N(2)–N(2')	1.495 (7)	P'–N(1)–C(1)	120.1 (2)	N(2)–C(2)–H(6)	109.6 (4)
C(1)–H(1)	1.039 (22)	N(1)–C(1)–H(1)	109.4 (3)	H(4)–C(2)–H(5)	109.2 (4)
C(1)–H(2)	1.039 (22)	N(1)–C(1)–H(2)	109.4 (3)	H(4)–C(2)–H(6)	109.7 (4)
C(1)–H(3)	1.039 (22)	N(1)–C(1)–H(3)	109.4 (3)	H(5)–C(2)–H(6)	109.0 (5)
C(2)–H(4)	1.086 (55)	H(3)–C(1)–H(2)	109.5 (3)		
C(2)–H(5)	1.097 (52)	H(3)–C(1)–H(1)	109.5 (3)		
C(2)–H(6)	1.090 (50)	H(2)–C(1)–H(1)	109.5 (3)		

Durch anschließende Fourier-Synthese wurden alle Atome (außer H-Atomen) sichtbar. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern brachte nach drei Cyclen Konvergenz mit $R = 0.078$. Die Differenz-Fourier-Methode lieferte die Lagen von 3 Wasserstoffatomen. Die restlichen wurden daraus durch Symmetrieoperation erzeugt. Die mit diesem Datensatz (H-Atome mit isotropen Temperaturparametern) gerechnete Verfeinerung mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte nach 2 Cyclen zur Konvergenz mit $R = 0.053$ und $R_w = 0.0545$. Der danach verbleibende Untergrund war kleiner als $\pm 0.4 e/\text{\AA}^2$.

Die Koordinaten der Atome in der asymmetrischen Einheit führt die Tab. 1 auf. Danach liegen die Atome C(1) und N(1) der Methyliminogruppe in einer speziellen Lage, nämlich auf der zweizähligen kristallographischen Achse, die mit der C_2 -Achse des Moleküls zusammenfällt. Die ermittelten Atomabstände und Bindungswinkel enthält Tab. 2. Die Torsionswinkel sind in Tab. 3 wiedergegeben. Abb. 1 zeigt die räumliche Zuordnung der Atome im Molekül **1a**.

Tab. 3. Auswahl der wichtigsten Torsionswinkel im **1a**-Molekül, sowie Atomabstände zur besten Ebene durch die 5-Ringatome ($0.8503 x - 0.69767 z = -0.17442$)

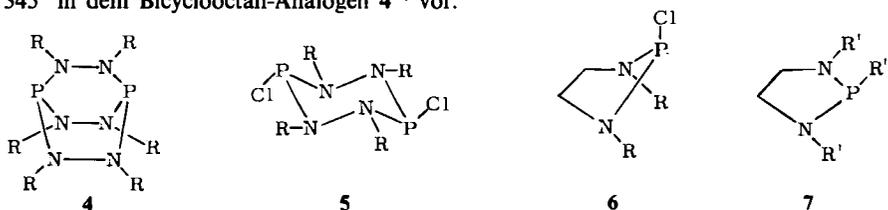
Torsionswinkel			
P-N(1)-P'-N(2')	9.50°	Cl-P-N(2)-N(2')	73.25°
P-N(1)-P'-Cl'	94.75°	N(1)-P-N(2)-C(2)	162.53°
P-N(2)-N(2')-P'	40.06°	N(1)-P-N(2)-N(2')	28.09°
P-N(2)-N(2')-C(2')	176.51°	N(2)-P-N(1)-C(1)	170.50°
Cl-P-N(1)-C(1)	85.25°	C(2)-N(2)-N(2')-C(2')	47.04°
Cl-P-N(2)-C(2)	61.19°		
Abstand von bester Ebene (Å)			
P	0.109	C(2)	0.113
Cl	2.289	N(2')	0.221
N(1)	0.000	P'	-0.109
N(2)	-0.221	Cl'	-2.289
C(1)	0.000	C(2')	-0.113

Diskussion

Nach der Röntgenstrukturanalyse besitzt **1a** ein nicht planares Fünfringsystem der Punktsymmetrie C_2 (bezogen auf alle Atome außer H). Die zweizählige Achse liegt in der C(1)-N(1)-Verbindungsline und durchstößt die Mitte der N(2)-N(2')-Bindungsachse. Dementsprechend sind die Atome Cl/Cl', P/P', N(2)/N(2') und C(2)/C(2') äquivalent. Die Ringwinkelsumme beträgt 527.6° . Sie weicht damit nur um 12.4° von der eines planaren Fünfrings ab.

Wie zu erwarten, sind die beiden Phosphoratome dreifach koordiniert. Die beiden exocyclischen Winkel N(1)-P-Cl und N(2)-P-Cl übertreffen den endocyclischen N(1)-P-N(2)-Winkel von 92.7° um 7.7° bzw. 10.8° . Mit einem 120° -P-N(1)-P'-Bindungswinkel und mit einer Winkelsumme von 360° am N(1)-Stickstoff wird der sp^2 -Charakter dieses N-Atoms eindeutig festgelegt. Im Gegensatz dazu sind die Stickstoffatome der Hydrazinogruppe pyramidal konfiguriert, wie ihre Winkelsumme von 343°

zeigt. Analog abgeflachte pyramidale N-Atome liegen mit 350° -Winkelsumme auch im 3,6-Dichlor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan (**5**)⁵⁾ und mit 345° in dem Bicyclooctan-Analogen **4**)⁶⁾ vor.



Die endocyclischen N–P–N-Bindungswinkel in **1a** und **5** bzw. **4** unterscheiden sich merklich. Sie betragen in den beiden Sechsringsystemen 99.4° bzw. 100° und gehen in **1a** auf 92.7° zurück. Dieser kleine Winkel ist typisch für Fünfringsysteme mit P^{III} als Ringglied (siehe Tab. 4). Er kann als Anzeichen für Ringspannung im System **1a** gewertet werden. **1a** und dem 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin (**6**)⁷⁾ sind darüber hinaus die größeren exocyclischen Bindungswinkel N–P–Cl gemeinsam, die in **6** 101.2° betragen, in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert von 101.5° in **1a**. Die Bindungswinkel am Phosphor legen somit nahe, daß der Phosphor für die endocyclischen Bindungen praktisch nur p-Bahnfunktionen benutzt, während in den exocyclischen Bindungen s-Anteile mit beteiligt sind. Während jedoch das Fünfringsystem von **6** eine ausgeprägte „Briefumschlagform“ besitzt, ist diese bei **1a** nur mehr angedeutet, da, wie Abb. 1 zeigt, dessen Ringsystem ziemlich flach gebaut ist⁸⁾. **7** ist bereits völlig eingeebnet.

P–Cl-Bindungen in $\text{N}_2\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}$ -Systemen sind, wie Tab. 4 zeigt, ziemlich lang. **1a** enthält danach die bisher längste P–Cl-Bindung. Sie legt nahe, daß der Phosphor in diesem System relativ elektronenreich sein sollte.

Die beiden P–N-Bindungsabstände in **1a** sind etwa gleich lang und entsprechen P–N-Abständen⁹⁾, die auch in anderen P–N-Systemen, insbesondere cyclischen, gefunden wurden (siehe Tab. 4). Wenn sie auch kürzer sind als der im allgemeinen mit 1.78 \AA angenommene P–N-Einfachbindungsabstand²⁾ und sich praktisch nicht von dem P–N-Bindungsabstand in den als „aromatisch“ angesehenen 1,2,3-Diazaphospholen unterscheiden¹⁰⁾, können sie nicht ohne weitere Untermauerung durch physikalische Daten als Hinweis oder gar Beleg einer PN-dp(π)-Bindung gewertet werden.

Die NC-Bindungen entsprechen mit 1.47 bzw. 1.49 \AA den in den verwandten Verbindungen **4**, **5** und **6** gefundenen. Jedoch überrascht der gegenüber der N(2)–C(2)-Bindung

⁵⁾ H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. **109**, 1089 (1976).

⁶⁾ W. van Doorne, G. W. Hunt, R. W. Perry und A. W. Cordes, Inorg. Chem. **10**, 2591 (1971).

⁷⁾ V. A. Naumov, N. A. Galyeav und M. A. Pudovik, Dokl. Akad. Nauk SSSR **203**, 590 (1972) [C. A. **77**, 40199t (1972)].

⁸⁾ Die kürzesten intermolekularen Bindungsabstände, P–(P') = 4.1 \AA und Cl–(Cl') = 5.86 \AA , zeigen, daß keine Bindungsbeziehungen zwischen den **1a**-Molekülen vorliegen.

⁹⁾ Dies ist insofern etwas überraschend, da man wegen der sp^2 -Hybridisierung des N(1)-Atoms für die P–N(1)-Bindung einen kürzeren Abstand erwarten sollte als für die P–N(2)-Bindung.

¹⁰⁾ V. G. Andrianov, A. E. Kalinin und Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. **15**, 1127 (1974) [C. A. **82**, 97572s (1975)].

Tab. 4. Bindungsabstände und Bindungswinkel von P^{III}-N-Verbindungen

	PN (Å)	PCI (Å)	NN (Å)	∠ NPN	Lit.
	1.653 (5)	2.155 (5)		92.7°	a)
	1.692 (13)	2.174 (9)		89.3°	b)
	1.68	2.19 (2)		93.9°	c)
P[N(CH ₃) ₂] ₃	1.700 (5)	—		96.5°	d)
PCl ₂ [N(CH ₃) ₂]	1.69 (3)	2.083 (5)			e)
PCl[N(CH ₃) ₂] ₂	1.730 (5)	2.180 (4)		96.2°	f)
4	1.68 (3)	—	1.44	100°	g)
5	1.67 (5)	2.01 (3)	1.45	99.4°	b)
1a	1.67 (3)	2.20 (2)	1.50	92.7°	
7	1.700 (5)			90.20° (5)	h)

a) V. A. Naumov, V. M. Bezzulov und M. A. Pudovik, J. Strukt. Khim. 16, 3 (1975) [C. A. 83, 177958h (1975)].

b) V. A. Naumov und M. A. Pudovik, Dokl. Akad. Nauk SSSR 203, 351 (1972) [C. A. 77, 40197o (1972)].

c) Siehe l. c. ⁷⁾.

d) L. V. Vilkov, L. S. Khaikin und V. V. Erdokimov, J. Strukt. Khim. 13, 7 (1972) [C. A. 76, 117751f (1972)].

e) L. V. Vilkov und L. S. Khaikin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 168, 810 (1966) [C. A. 65, 8724a (1966)].

f) N. M. Zaripov, V. A. Naumov und L. L. Tuzova, Phosphorus 4, 179 (1974).

g) Siehe l. c. ⁶⁾.

h) Siehe l. c. ⁵⁾.

i) J. C. Clardy, Z. L. Kolpa, J. G. Verkade und J. J. Zuckerman, Phosphorus 4, 145 (1974).

deutlich längere N(1)–C(1)-Abstand. Wahrscheinlich spiegelt die Geometrie am trigonalplanaren N(1)-Atom den Raumanpruch der beiden Phosphor- und Chloratome wider. Der sp²-Charakter dieses Stickstoffatoms rührt zwar nicht notwendigerweise von dp(π)-Bindungen her, läßt aber Wechselwirkungen dieser Art zu.

Charakteristisch für die Struktur **1a** und sein herausstechendstes Merkmal ist der mit 1.50 Å lange N(2)–N(2')-Atomabstand. Es ist bekannt, daß der N–N-Abstand in Hydrazinen stark vom Substituenten abhängt. So beträgt er etwa im Tetramethylhydrazin nur 1.40 Å und weitet sich im Tetrafluorhydrazin, das leicht in NF₂-Radikale dissoziiert, bis auf 1.49 Å auf. Die Aufweitung des N–N-Abstandes in **1a** im Vergleich zu 1,2-Dimethylhydrazin (1.45 Å)¹¹⁾ muß jedoch andere Gründe als für N₂F₄ haben, zumal die N–N-Abstände in **4** und **5** sich kaum von dem N–N-Abstand in CH₃NH–NHCH₃ unterscheiden.

¹¹⁾ W. Beamer, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2979 (1948).

Der $C(2)-N(2)-N(2')-C(2')$ -Torsionswinkel in **1a** zeigt, daß dieses System bestrebt ist, die n,n -Wechselwirkung möglichst gering zu halten. Sie ist jedoch deutlich größer als im 1,2-Dimethylhydrazin. Hier legen Photoelektronenspektren einen Torsionswinkel von 103° für die freien Elektronenpaare nahe¹²⁾. Somit könnte die n,n -Abstoßung in **1a** eine Aufweitung der $N-N$ -Bindung begünstigen.

Die beiden voluminösen Phosphoratome lassen in **1a** einen kleineren $P-N-P$ -Bindungswinkel nicht zu. Bei Beibehaltung der erwarteten $P-N$ - und $N-N$ -Abstände müßten die $N-P-N$ -Bindungswinkel kleiner als 90° werden. Energetisch günstiger ist offensichtlich die für **1a** gefundene Dehnung des $N-N$ -Abstandes, die den $N-P-N$ -Winkel auf erträgliche 92.7° verkleinert.

Die hohe Reaktivität und die beobachtete Instabilität von **1a**, die über **2** nach **3** zunimmt, läßt sich hierauf zurückführen. Durch Zersetzung von **1a** zum spannungsfreien **4** und anderen Produkten resultieren energieärmere Systeme. Es gilt nun zu prüfen, ob **1a** als Folge der langen $N-N$ -Bindung analog N_2F_4 Radikalreaktionen zugänglich ist.

Wir danken dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Bereitstellung der erforderlichen Rechenzeit, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeit und Frau *R. Dittrich* für die Anfertigung der Zeichnungen. Die kristallographischen Daten einschließlich der beobachteten und berechneten Strukturparameter können bei den Autoren gegen Erstattung der Unkosten angefordert werden.

¹²⁾ *W. Rademacher*, Chem. Ber. **108**, 1548 (1975).