

## Die Kristall- und Molekülstruktur von 4,4,6,6-Tetrafluor-1,3,5,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-triazatriphosphorin- 2,2-diamin

Siegfried Pohl und Bernt Krebs\*

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 12. Dezember 1975

Die Struktur des geminalen  $N_3P_3F_4(NH_2)_2$  (**3**) wurde aus Röntgenbeugungsdaten bestimmt und zu einem  $R$ -Wert von 3,5% verfeinert. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$ . Der  $(P-N)_3$ -Ring ist innerhalb der Fehlergrenzen planar. Die  $P-N$ -Abstände betragen im  $(NH_2)_2P-N-P(F_2)$ -Segment 1,597 und 1,524 Å mit dem kürzeren Abstand auf der Seite der  $PF_2$ -Gruppe. Im  $(F_2)P-N-P(F_2)$ -Segment ergibt sich die  $P-N$ -Bindungslänge zu 1,564 Å. Damit sind die Mittelwerte der Bindungslängen in jedem  $P-N-P$ -Segment nahezu gleich groß. Die Mittelwerte für die  $P-F$ - und die  $P-N_{amin}$ -Bindungslängen betragen 1,532 bzw. 1,602 Å. Die  $N-P-N$ -Winkel im Ring wurden zu 110,4° und 120,5°, die  $P-N-P$ -Winkel zu 125,7° und 117,2° beobachtet.

### The Crystal and Molecular Structure of 4,4,6,6-Tetrafluoro-1,3,5,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-triazatriphosphorine-2,2-diamine

The crystal structure of the geminal isomer of  $N_3P_3F_4(NH_2)_2$  (**3**) was determined by X-ray analysis and was refined to  $R = 0,035$ . Crystals of the compound are orthorhombic, space group  $Pnma$ . The six-membered  $(P-N)_3$  ring is planar within the limits of error. In the  $(NH_2)_2P-N-P(F_2)$  segment the  $P-N$  bond lengths are 1,597 and 1,524 Å with the shorter one on the side of the  $PF_2$  group. In the  $(F_2)P-N-P(F_2)$  segment the  $P-N$  bond length is 1,564 Å. The mean bond lengths in each  $P-N-P$  segment are nearly equal. The mean values for the  $P-F$  and  $P-N_{amine}$  bond lengths were found to be 1,532 and 1,602 Å, respectively. The endocyclic angles are:  $N-P-N$  110,4°, 120,5°;  $P-N-P$  125,7°, 117,2°.

Eine Reihe von Röntgenstrukturanalysen ist an trimeren Cyclophosphazenen mit unterschiedlichen Liganden der allgemeinen Form  $N_3P_3R'_xR''_{6-x}$  durchgeführt worden<sup>1-9)</sup>. Dabei zeigte sich, daß stark elektronegative Substituenten die endocyclischen  $P-N$ -Bindungen im Mittel verkürzen. Dagegen bewirken Atome, die exocyclische  $p$ -

<sup>1)</sup> N. V. Mani, F. R. Ahmed und W. H. Barnes, Acta Crystallogr. **19**, 693 (1965).

<sup>2)</sup> N. V. Mani, F. R. Ahmed und W. H. Barnes, Acta Crystallogr. **21**, 375 (1966).

<sup>3)</sup> F. R. Ahmed und D. R. Pollard, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 513 (1972).

<sup>4)</sup> F. R. Ahmed und D. R. Pollard, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 3530 (1972).

<sup>5)</sup> C. W. Allen, J. B. Faught, T. Moeller und I. C. Paul, Inorg. Chem. **8**, 1719 (1969).

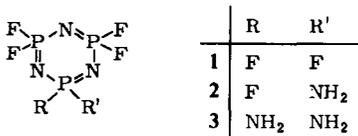
<sup>6)</sup> P. Clare, T. J. King und D. B. Sowerby, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2071.

<sup>7)</sup> S. Pohl und B. Krebs, Chem. Ber. **108**, 2934 (1975).

<sup>8)</sup> F. R. Ahmed und E. J. Gabe, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 1028 (1975).

<sup>9)</sup> M. Biddlestone, G. J. Bullen, P. E. Dann und R. A. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 56.

Bindungsanteile ermöglichen, eine Verlängerung dieser Bindungen bei gleichzeitiger Verkleinerung der N–P–N-Winkel im Ring. Bei unsymmetrischer Verteilung beider Arten von Substituenten im Molekül ergibt sich eine besonders starke Verzerrung des (P–N)<sub>3</sub>-Gerüsts. Nach der Aufklärung der Struktur von 2<sup>7)</sup> haben wir nun 3 untersucht, über dessen strukturellen Aufbau im folgenden berichtet wird.



### Experimentelles, Gitterkonstanten und Raumgruppe

3 läßt sich nach Niecke<sup>10)</sup> durch Umsetzung von N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit CsF in Acetonitril darstellen. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten (durch Diffraktometermessungen verfeinert, in Klammern 2σ, Werte für 20°C)  $a = 7.412(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.578(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.550(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 817.3 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$  Moleküle/Zelle.

Experimentelle und röntgenographische Dichte betragen  $1.96 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $1.975 \text{ g/cm}^3$ .

Aus den systematischen Auslöschungen ( $Ok\ell$ : nur  $k + l = 2n$ ,  $hk0$ : nur  $h = 2n$  vorhanden), der Laue-Symmetrie und einer statistischen Analyse der normalisierten Struktur-faktoren ergab sich die Raumgruppe  $Pnma$ . Mit der achtzähligen Punktlage dieser Raumgruppe und dem Fehlen eines Symmetriezentrums im Molekül war bei  $Z = 4$  dessen spezielle Lage auf einer Spiegelebene zu erwarten.

Auf einem computergesteuerten Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer wurden zur Ermittlung der Intensitäten 976 Reflexe im Bereich  $\sin \Theta/\lambda < 0.64 \text{ \AA}^{-1}$  mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung gemessen ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator, Szintillationszähler,  $\omega$ -2 $\Theta$ -Messung). Für die Datenmessung wurde ein Kristall mit den Dimensionen  $0.32 \times 0.12 \times 0.12 \text{ mm}$  verwendet, der in eine Glaskapillare eingeschlossen war. Die Reduktion zu Struktur-faktoren erfolgte durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen sowie eine Wilson-Statistik. Bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von  $7.6 \text{ cm}^{-1}$  und einem maximalen  $\mu_R$ -Wert von 0.12 für den verwendeten Einkristall konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

### Strukturbestimmung

Die Struktur wurde aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese<sup>11)</sup> gelöst. Das Auffinden der P–P-Vektoren, die etwa gleichseitige Dreiecke bilden mußten, war dabei die Grundlage zur Bestimmung der Fluor- und Stickstoff-Positionen.

Die Verfeinerung erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}a^*{}^2h^2 +$

<sup>10)</sup> E. Niecke, unveröffentlicht.

<sup>11)</sup> Die Rechnungen wurden auf einer PDP10-Anlage und einem NOVA 1200-Rechner durchgeführt. Neben eigenen Programmen wurden modifizierte Versionen der Busing-Martin-Levy-Programme ORFLS und ORFFE, das Programm ORTEP von C. K. Johnson, sowie Teile des Syntex-XTL-Programmsystems verwendet.

$B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl]$ . Die H-Atome wurden aus einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Ihre Lageparameter wurden bei konstanten isotropen  $B$ -Werten (5.0) in die Verfeinerung einbezogen. Die  $R$ -Werte konvergierten für 732 beobachtete Reflexe mit  $F > 3.92 \sigma(F)$  zu  $R_1 = 0.052$  und  $R_2 = 0.035$  (alle Reflexe:  $R_1 = 0.071$ ,  $R_2 = 0.036$ ;  $R_1, R_2$ : ungewichteter bzw. gewichteter  $R$ -Wert). Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte (Definition von  $R_1, R_2$  und  $\sigma$  siehe l. c.<sup>12)</sup>). Die Atomformfaktoren für P, N, F und H wurden den International Tables<sup>13)</sup> entnommen. Für alle Parameter waren die Änderungen im letzten Zyklus kleiner als  $0.1\sigma$ . Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte Restelektronendichten von maximal  $0.35 e^-/\text{\AA}^3$ . Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren steht auf Anforderung bei den Autoren zur Verfügung.

### Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

In Tab. 1 sind die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturparameter, in Tab. 2 die interatomaren Abstände und Bindungswinkel aufgeführt. Abb. 1 zeigt ein Molekül von **3**, Abb. 2 eine Projektion der Elementarzelle. Bindungslängen und -winkel von verschiedenen unsymmetrisch substituierten trimeren Cyclophosphazenen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 1. Atomparameter mit Standardabweichungen<sup>a)</sup>

Lageparameter			Anisotrope Temperaturfaktoren							
Atom	Punkt- lage	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
P1	8d	0,14408(16)	0,42617(15)	0,34376(7)	5,53(6)	3,55(5)	5,19(6)	0,84(5)	-1,93(3)	-0,08(5)
P2	4c	0,39783(19)	0,25	0,45212(10)	3,40(7)	3,00(6)	3,43(7)	0,0	-0,47(6)	0,0
F1	8d	-0,00874(37)	0,53986(36)	0,38456(19)	9,60(20)	7,36(17)	8,74(17)	4,80(17)	-2,37(15)	-2,18(15)
F2	8d	0,18629(36)	0,54142(32)	0,26192(18)	9,17(17)	5,56(13)	8,28(16)	-0,52(14)	2,60(15)	-2,96(14)
N1	8d	0,30378(50)	0,42303(41)	0,41177(25)	8,47(24)	2,54(15)	8,73(25)	0,24(16)	-5,28(20)	-0,11(16)
N2	4c	0,03953(63)	0,25	0,30997(33)	4,78(26)	4,40(24)	5,56(27)	0,0	-2,31(22)	0,0
N3	4c	0,60931(69)	0,25	0,43063(35)	3,70(26)	7,00(34)	3,88(24)	0,0	0,50(23)	0,0
N4	4c	0,39346(73)	0,25	0,56246(35)	4,34(30)	5,71(31)	3,43(26)	0,0	0,14(22)	0,0
H1	4c	0,631(8)	0,25	0,375(3)						
H2	8d	0,689(8)	0,364(8)	0,428(4)						
H3	4c	0,305(7)	0,25	0,59690(4)						
H4	8d	0,455(9)	0,428(9)	0,587(5)						

a) Die Ziffern in Klammern bezeichnen hier und in der folgenden Tabelle die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

C 539/75 Tab 1

Tab. 2. Interatomare Abstände und Bindungswinkel

Bindungsabstände- und winkel

P1 - N1	1,524(5) Å	P2 - N4	1,606(6) Å	N1 - P1 - N2	120,5(3)°	P1 - N1 - P2	125,7(3)°
P1 - N2	1,564(5)	N3 - H1	0,82	N1 - P1 - F1	110,5(3)°	P1 - N2 - P1'	117,2(3)°
P1 - F1	1,531(4)	N3 - H2	1,05	N1 - P1 - F2	110,6(3)°	N1 - P2 - N1'	110,4(3)°
P1 - F2	1,533(4)	N4 - H3	0,82	N2 - P1 - F1	107,9(3)°	N1 - P2 - N3	110,9(3)°
P2 - N1	1,597(5)	N4 - H4	0,83	N2 - P1 - F2	107,7(3)°	N1 - P2 - N4	111,0(3)°
P2 - N3	1,598(6)			P1 - P1 - P2	97,1(3)°	N3 - P2 - N4	102,4(3)°

C 539/75 Tab 2

<sup>12)</sup> B. Krebs und S. Pohl, Chem. Ber. 106, 1069 (1973).

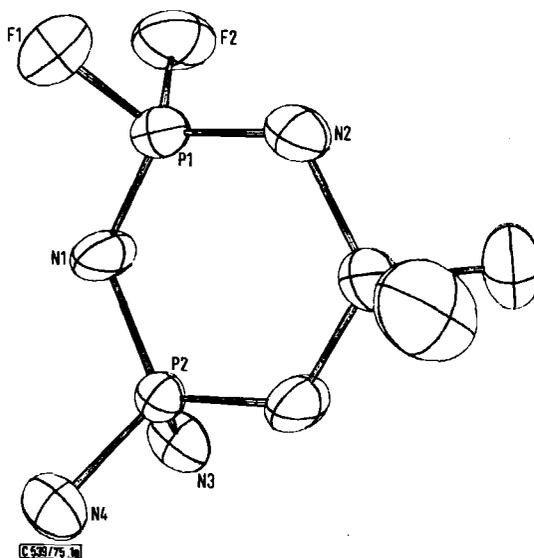
<sup>13)</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

Tab. 3. Vergleich von Bindungslängen und -winkeln in trimeren Cyclophosphazenen mit un-symmetrischer Anordnung der Liganden

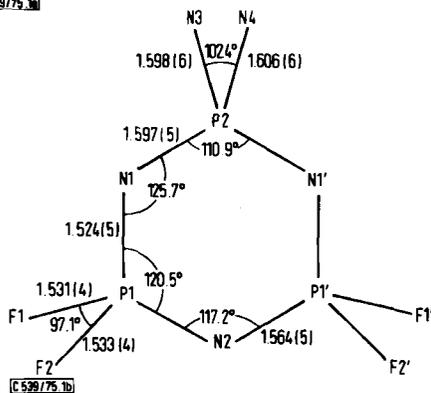
Verbindung	P-N Ring [Å]		N <sub>R</sub> -P-N <sub>R</sub> [°]		P-N <sub>R</sub> -P [°]		Literatur
	Mittelwert	Einzelwerte von - bis	Mittelwert	Einzelwerte von - bis	Mittelwert	Einzelwerte von - bis	
gem. N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1.583	1.555-1.617	118.2	115.2-119.8	121.1	119.2-122.4	1
gem. N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	1.572	1.539-1.618	118.9	115.5-120.7	120.5	120.0-120.7	5
gem. N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.562	1.524-1.597	117.1	110.4-120.5	122.9	117.2-125.7	diese Arb.
N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	1.565	1.531-1.586	118.6	116.9-119.7	121.3	120.8-121.5	7
gem. N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	1.377	1.545-1.608	117.6	113.1-120.7	122.0	118.5-124.2	3
gem. N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	1.581	1.556-1.619	117.3	115.0-120.8	122.3	120.3-124.9	2

a) Mittelwerte von zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

(C. 539/75, Abb. 3)



(C. 539/75, a)



(C. 539/75, b)

Abb. 1. Molekül von 3 im Kristall. a) Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit); b) Bindungsabstände (in Å) und -winkel

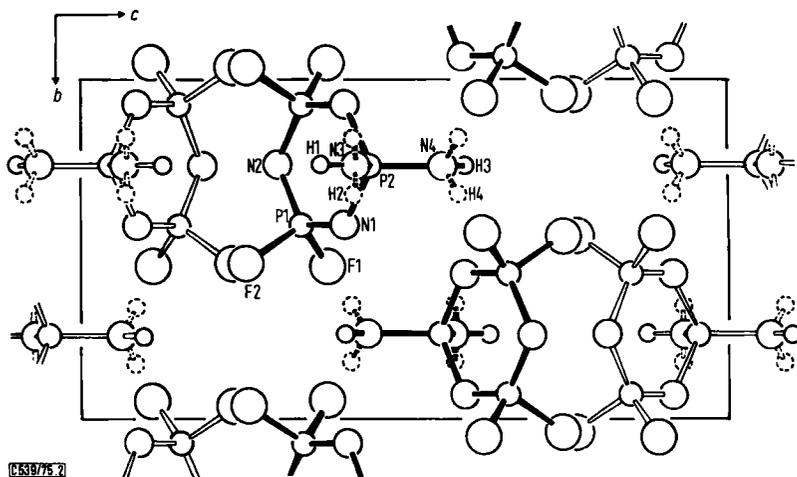


Abb. 2. 3: Projektion der Elementarzelle parallel zur *a*-Achse

3 bildet einen nahezu planaren P–N-Sechsring. Die Abstände der Atome des Ringes von der „besten“ (mittleren) Ringebene betragen für P1, P1', P2: 0.003 Å, 0.003 Å, 0.006 Å, für N1, N1', N2: –0.005 Å, –0.005 Å, –0.002 Å, sind also im Rahmen der Fehlergrenzen nicht signifikant. Das Molekül liegt auf einer Spiegelebene, die senkrecht zur Ebene des Ringes verläuft; es hat also exakte  $C_2$ -Symmetrie. Der Mittelwert der endocyclischen P–N-Bindungslängen liegt mit 1.562 Å zwischen den entsprechenden Abständen in 1 (1.560 Å)<sup>14)</sup> und 2 (1.565 Å)<sup>7)</sup>. Eine Beziehung zwischen mittlerer Elektronegativität der Substituenten und dem P–N-Abstand im Ring, wie sie für eine Reihe trimerer Cyclophosphazene hergestellt wurde<sup>15)</sup>, ist hier nicht erkennbar. Wahrscheinlich beschränkt sich ihre Gültigkeit auf Verbindungen des Typs  $(R_2PN)_3$  mit nur einer Ligandenart. Eine größere Zahl inzwischen untersuchter Cyclophosphazene mit verschiedenen Arten von Liganden<sup>1–9)</sup> (siehe auch Tab. 3) zeigt ebenfalls keinen einfachen Zusammenhang zwischen diesen Größen. Auch die in l. c.<sup>15)</sup> postulierte Korrelation zwischen Elektronegativität und Bindungswinkeln ist auf Grund der neueren Strukturbestimmungen nicht signifikant.

Die einzelnen P–N-Bindungslängen im Ring von 3 zeigen erhebliche Unterschiede (Tab. 2). In dem P–N–P-Teil des Ringes, der von einer  $PF_2$ - und der  $P(NH_2)_2$ -Gruppe begrenzt wird, betragen diese Abstände 1.524 und 1.597 Å. Eine ähnlich große Differenz ist bisher nur im  $N_3P_3F_4(C_6H_5)_2$ <sup>5)</sup> (Tab. 3) beobachtet worden. Der kürzere Abstand liegt in beiden Fällen auf der Seite der  $PF_2$ -Einheit. Als Folge dieser Verstärkung der P–N-Bindung werden die exocyclischen P–F-Bindungen geschwächt und sind damit gegenüber den Abständen in 1<sup>14)</sup> und 2<sup>7)</sup> (beide 1.521 Å) mit im Mittel 1.532 Å etwas verlängert.

Ursache für die starke Verzerrung des (P–N)<sub>3</sub>-Gerüsts sind  $\pi$ -Bindungsanteile des Phosphoratoms in der  $P(NH_2)_2$ -Gruppe (P2) zu den exocyclischen Liganden. Die Bin-

<sup>14)</sup> M. W. Dougill, J. Chem. Soc. 1963, 3211.

<sup>15)</sup> F. R. Ahmed, P. Singh und W. H. Barnes, Acta Crystallogr., Sect. B 25, 316 (1969).

dungen, die dieses Atom im Ring und zu den Amin-Stickstoffatomen ausbildet, sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich lang (1.597(5) Å, sowie Mittelwert P–N<sub>Amin</sub>: 1.602 Å). Die Delokalisierung der π-Bindungen innerhalb des Ringes ist gegenüber der Ausbildung exocyclischer π-Bindungsanteile offensichtlich nicht begünstigt. Der Winkel bei P2 im Ring (N1–P2–N1') stellt mit 110.4° den kleinsten bisher beobachteten Wert bei den trimeren Cyclophosphazenen dar (siehe auch Tab. 3). Damit ist P2 nahezu tetraedrisch von Stickstoffatomen koordiniert. Die gefundenen N–H-Bindungslängen sind erwartungsgemäß kleiner als der theoretische Wert der Kernabstände. Sie liegen bei einem Mittelwert von 0.88 Å zwischen 0.82 Å und 1.05 Å. Während jeweils ein H-Atom in den beiden Amino-Gruppen des Moleküls auf der Spiegelebene (Punktlage 4c) liegt, ist das zweite H-Atom auf der allgemeinen Punktlage (8d) fehlgeordnet (in Abb. 2 gestrichelt gezeichnet).

Die Winkel an den beiden kristallographisch nicht äquivalenten Stickstoffatomen im Sechsring sind mit 117.2(3)° und 125.7(3)° sehr unterschiedlich. Zwar ist in der Reihe der bisher untersuchten Strukturen keine einheitliche Tendenz erkennbar, jedoch treten bei den trimeren Cyclophosphazenen im Ring besonders große P–N–P-Winkel in **3** und im geminalen N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (124.2°)<sup>31</sup> auf. In beiden Verbindungen wird an dem jeweiligen Stickstoffatom ein sehr kurzer P–N-Abstand beobachtet. Eine verstärkte Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in die Bindung unter Ausbildung einer π'-Bindung in der Ringebene<sup>16)</sup>, wie sie auch in den Tetrameren dieser Verbindungsklasse diskutiert wird, wäre damit besonders bei **3** nicht auszuschließen. Allerdings steht diese Hypothese nicht im Einklang mit den Bindungsverhältnissen im N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>F<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Tab. 3).

Auch zeigt die Ausbildung von N–H...N-Wasserstoffbrücken in **2**<sup>7)</sup> mit der eindeutigen Ausrichtung des freien Elektronenpaares am endocyclischen Stickstoff auf das Wasserstoffatom, daß eine wesentliche Beteiligung von π'-Bindungen in den trimeren Cyclophosphazenen nicht anzunehmen ist. (Zu einer anderen Interpretation siehe jedoch l. c.<sup>17)</sup>.)

Intermolekulare Wechselwirkungen, wie sie in **2** in Form von Wasserstoffbrücken beobachtet wurden, konnten in **3** nicht festgestellt werden. Die kürzesten intermolekularen Abstände (F...F: 3.107 Å, N...N: 3.364 Å, N...F: 3.357 Å, N...H: 2.60 Å, F...H: 2.69 Å) liegen nicht unter der Summe der van-der-Waals-Radien.

Die bisherigen Ergebnisse von Untersuchungen an unsymmetrisch substituierten trimeren Cyclophosphazenen (z. B.<sup>1-9)</sup>) zeigen, daß die Konformationsunterschiede der (P–N)<sub>3</sub>-Ringe nicht systematisch sind. Wahrscheinlich muß der kaum vorherzusehende Einfluß von Packungseffekten im Kristallgitter als bestimmend angesehen werden. Demzufolge kann auch der Planarität des Ringes in **3** keine große Aussagekraft im Hinblick auf die intramolekularen Bindungsverhältnisse beigemessen werden.

Herrn Dr. E. Niecke (Göttingen) danken wir für die Bereitstellung der Substanz.

<sup>16)</sup> D. P. Craig und N. L. Paddock, J. Chem. Soc. **1962**, 4118.

<sup>17)</sup> P. L. Markila und J. Trotter, Can. J. Chem. **52**, 2197 (1974).