

Die Kristall- und Molekülstruktur von [Bis(trimethylsilyl)amino]-bis(trimethylsilylimino)phosphoran

Siegfried Pohl* und Bernt Krebs

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

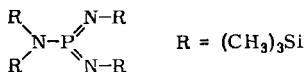
Eingegangen am 10. Dezember 1976

Die Struktur der Titelverbindung **1** wurde aus bei +18 und –130°C ermittelten Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt und zu einem *R*-Wert von 4,3% (–130°C) verfeinert. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2/c*, *Z* = 4. Ein Vergleich der Bindungslängen in **1** bei den verschiedenen Temperaturen zeigt für die endständigen Trimethylsilylgruppen die Notwendigkeit einer Korrektur der durch thermische Schwingungen scheinbar verkürzten Abstände. Das zentrale Phosphoratom weist eine planare dreifache Koordination von Stickstoffatomen auf. Bindungslängen und die Symmetrie des Moleküls deuten auf die Existenz von p_{π} - p_{π} -Bindungen zwischen Phosphor und Stickstoff hin. Der P–N_{Imine}-Abstand beträgt 1,515, der P–N_{Amine}-Abstand 1,638 Å. Die N_{Imine}–Si- und N_{Amine}–Si-Bindungslängen wurden zu 1,703 bzw. 1,787 Å beobachtet. Der P=N–Si-Winkel beträgt 146,8° (alle Werte für –130°C).

The Crystal and Molecular Structure of [Bis(trimethylsilyl)amino]-bis(trimethylsilylimino)phosphorane

The crystal structure of the title compound **1** was determined from single crystal X-ray data (measured at +18 and –130°C) and was refined to *R* = 0,043 (–130°C). The compound crystallizes in the monoclinic space group *C2/c*. Comparison of bond lengths in **1** at the two temperatures demonstrates the necessity of a correction for shortening due to thermal motion for the SiR₃-groups (R = methyl). The planar threefold nitrogen coordination of the phosphorus seems to favor the assumption of p_{π} - p_{π} -bonds. The P–N_{imine} and P–N_{amine} bond lengths were found to be 1,515 and 1,638 Å, respectively; N_{imine}–Si 1,703, N_{amine}–Si 1,787 Å, angle P=N–Si 146,8° (all values for –130°C).

Während Phosphor(V) in den bisher bekannten Verbindungen stets die Koordinationszahlen vier bis sechs aufweist, konnte kürzlich erstmals dreifach koordinierter, fünfbindiger Phosphor in einem Phosphor-Stickstoff-Ylid im festen Zustand stabilisiert werden¹⁾.



1

Mit der Isolierung von **1** stellten sich vor allem Fragen nach dem Ausmaß der Beteiligung polarer Grenzstrukturen an den P–N_{Imine}-Bindungen sowie nach der exakten Koordination des Phosphors. Eine vollständige Röntgenstrukturanalyse sollte zur Klärung dieser Fragen

¹⁾ E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **86**, 128 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 134 (1974); O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).

beitragen. Neben einer Strukturbestimmung bei 18 °C (s. auch Lit.²⁾) haben wir wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Verbindung (46 °C) zusätzlich eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse (−130 °C) durchgeführt, die bei verringerten Temperaturschwingungen der Atome eine eindeutige Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **1** besonders im Hinblick auf eine mögliche Planarität der PN₃-Gruppe zuläßt.

Über beide Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

Experimentelles

Ein Einkristall der Titelverbindung **1**¹⁾ mit den Dimensionen von ca. 0.3 × 0.4 × 0.2 mm wurde für die Strukturuntersuchungen in ein Markröhrchen eingeschlossen. Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem computergesteuerten Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer bei +18 und −130 ± 2 °C (ω-2θ-scan-Methode, Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, λ = 0.71069 Å, Szintillationszähler). **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Auslöschungen: hkl: h + k = 2n + 1, h0l: l = 2n + 1).

Kristalldaten:

Gitterkonstanten (in Klammern 2σ)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
+18 °C	17.905(8)	10.654(6)	13.236(7)	109.27(4)	2383
−130 °C	17.528(6)	10.509(4)	13.142(5)	108.76(3)	2292

Zahl der Formeleinheiten: 4/Elementarzelle

Dichte: $D_{\text{rönt}}$ = 1.060 g · cm^{−3} (bei −130 °C);

1.020 g · cm^{−3} (bei +18 °C)

Absorptionskoeffizient: μ = 3.1 cm^{−1}; μR < 0.06
(für Mo-K_α bei 18 °C)

Meßdaten:

	sin Θ _{max} /λ	Zahl der Reflexe	Zahl der Reflexe mit I > 1.96 σ(I)
+18 °C	0.572	1436	1012
−130 °C	0.617	2285	1616

Die Daten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktorrekturen sowie eine Wilson-Statistik zu Struktur Faktoren reduziert. Eine Absorptionskorrektur war wegen des geringen Effektes nicht erforderlich.

Strukturbestimmung

Die Struktur wurde nach der direkten Methode der symbolischen Addition gelöst³⁾. Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}a^{*2}h^2 + B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 +$

²⁾ S. Pohl, E. Niecke und B. Krebs, *Angew. Chem.* **87**, 284 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 261 (1975).

³⁾ Die Rechnungen wurden auf einer UNIVAC 1108-Anlage und einem NOVA 1200-Rechner durchgeführt. Es wurden die Programme MULTAN von G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, ORFLS von W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORTEP von C. K. Johnson sowie Teile des Syntex-XTL-Programmsystems verwendet.

$2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl$]. Aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen konnten sämtliche 18 H-Atome lokalisiert werden. Bei den unter Normalbedingungen gemessenen Daten (18 °C) wurden die H-Parameter mit konstanten, isotropen B -Werten (8.0 \AA^2) in die letzten Verfeinerungszyklen mit einbezogen. Dagegen wurden bei der Verfeinerung der Tieftemperatur-Daten die isotropen B -Werte der H-Atome variiert und ergaben Größen zwischen 3.0 und 9.3 \AA^2 .

Abschließende R -Werte:

	für alle Reflexe R_1	für Reflexe mit $F > 3.92 \sigma(F)$ R_1	R_2
+ 18 °C	0.084	0.054	0.046
- 130 °C	0.081	0.048	0.043

(R_1 , R_2 = ungewichteter bzw. gewichteter R -Wert; Definitionen von R_1 , R_2 und σ siehe Lit.⁴⁾).

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. In den letzten Zyklen der Verfeinerungen waren alle Parameterverschiebungen kleiner als 0.1σ .

Die Atomformfaktoren für P, Si, N, C und H wurden den International Tables entnommen⁵⁾.

Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sowie die ebenfalls hier nicht aufgelisteten H-Parameter können bei den Autoren angefordert werden.

In Tab. 1 sind die Atomparameter (ohne H-Atome) und in Tab. 2 die Bindungsabstände und -winkel (ohne H-Atome) jeweils für beide Strukturbestimmungen aufgeführt. Abb. 1 zeigt ein Molekül von **1** mit seinen Schwingungsellipsoiden bei + 18 und - 130 °C, Abb. 2 eine Projektion der Elementarzelle.

Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

1 bildet isolierte Moleküle, in denen das zentrale Phosphoratom eine trigonal-planare Koordination von Stickstoffatomen aufweist. Die an die Imin-Stickstoffatome gebundenen Siliciumatome liegen ebenfalls in der PN_3 -Ebene. Phosphor, Amin-Stickstoff sowie die zugehörigen beiden Si-Atome bilden eine Ebene ($\text{P} - \text{N}1 \begin{smallmatrix} \swarrow \text{Si1} \\ \searrow \text{Si1} \end{smallmatrix}$; s. Abb. 1), die mit der ersten einen Winkel von ca. 32° einschließt. **1** besitzt im Festkörper kristallographische C_2 -Symmetrie. Die exakte Planarität des PN_3 -Gerüsts (und der $\text{P} - \text{N}1 \begin{smallmatrix} \swarrow \text{Si1} \\ \searrow \text{Si1} \end{smallmatrix}$ -Gruppierung) folgt damit bereits aus der Lage des Phosphors und des Amin-Stickstoffs auf der zweizähligen Molekülachse. Die Möglichkeit, daß die planare symmetrische PN_3 -Struktur nur als Mittelwert über eine Summe dynamisch oder statisch fehlgeordneter nicht planarer Einzelmoleküle vorgetäuscht wird, kann durch die Analyse der thermischen Schwingungen (s. Abb. 1 und Tab. 1) eindeutig ausgeschlossen werden; besonders die Tieftemperaturdaten zeigen, daß an der exakt planaren Umgebung des Phosphors in **1** nicht zu zweifeln ist.

Die Unterschiede in den experimentellen Bindungsdaten für die beiden bei + 18 und - 130 °C durchgeführten Strukturbestimmungen beschränken sich neben einer scheinbaren Verkürzung der $\text{P} - \text{N}_{\text{imin}}$ -Bindungslänge von 1.515 \AA (- 130 °C) auf 1.501 \AA (+ 18 °C)

⁴⁾ S. Pohl und B. Krebs, Chem. Ber. **108**, 2934 (1975).

⁵⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

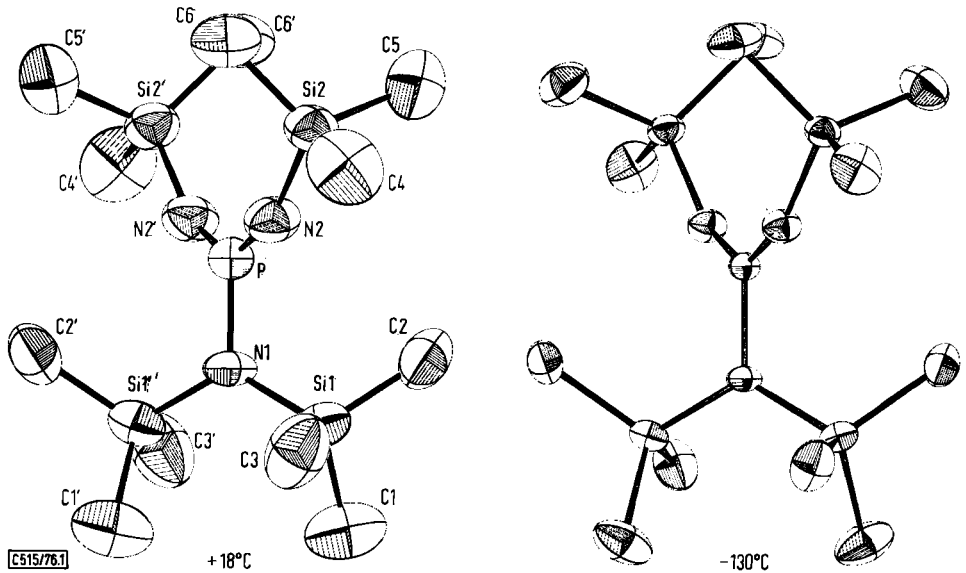


Abb. 1. Molekül von I im Kristall (+18 bzw. -130°C);
Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (ohne H-Atome)

Tab. 1. Atomparameter von I mit Standardabweichungen (in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle)

Lageparameter				für -130°C				für +18°C			
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P1	0,00000	0,38653(13)	0,25000	P1	0,00000	0,38975(16)	0,25000	N1	0,00000	0,23594(44)	0,25000
N1	0,00000	0,23069(40)	0,25000	N1	0,00000	0,23594(44)	0,25000	N2	0,05821(23)	0,44511(35)	0,34908(30)
N2	0,05619(20)	0,44251(31)	0,35316(26)	N2	0,05821(23)	0,44511(35)	0,34908(30)	S11	0,09215(9)	0,15799(14)	0,31083(11)
S11	0,09388(7)	0,15188(11)	0,31173(9)	S11	0,09215(9)	0,15799(14)	0,31083(11)	S12	0,10683(9)	0,57355(13)	0,41450(11)
S12	0,10572(7)	0,57414(11)	0,41673(9)	S12	0,10683(9)	0,57355(13)	0,41450(11)	C1	0,09170(67)	0,01329(69)	0,23055(66)
C1	0,09608(43)	0,00595(58)	0,23334(50)	C1	0,09170(67)	0,01329(69)	0,23055(66)	C2	0,17366(50)	0,24922(69)	0,29782(74)
C2	0,17791(34)	0,25151(59)	0,30147(60)	C2	0,17366(50)	0,24922(69)	0,29782(74)	C3	0,10672(49)	0,12327(90)	0,45053(67)
C3	0,10582(35)	0,11176(63)	0,45276(43)	C3	0,10672(49)	0,12327(90)	0,45053(67)	C4	0,16609(49)	0,51896(86)	0,54966(59)
C4	0,16741(38)	0,52263(69)	0,55457(43)	C4	0,16609(49)	0,51896(86)	0,54966(59)	C5	0,17265(59)	0,63487(79)	0,34615(92)
C5	0,17399(38)	0,63612(58)	0,34623(50)	C5	0,17265(59)	0,63487(79)	0,34615(92)	C6	0,04002(48)	0,69555(90)	0,42839(79)
C6	0,03486(39)	0,69994(56)	0,42930(53)	C6	0,04002(48)	0,69555(90)	0,42839(79)				

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

für -130°C

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
P1	1,95(6)	1,32(6)	1,88(6)	0,00	0,70(5)	0,00
N1	2,46(21)	1,17(19)	2,33(21)	0,00	0,87(17)	0,00
N2	2,74(15)	2,10(16)	2,18(15)-0,10(13)	0,39(12)-0,23(12)		
S11	2,76(5)	1,65(5)	1,94(5)	0,39(4)	0,71(4)	0,07(4)
S12	2,55(5)	1,70(5)	2,32(5)	-0,32(4)	0,80(4)	-0,37(4)
C1	5,07(32)	3,47(27)	3,74(29)	1,44(26)-0,07(25)	-1,24(22)	
C2	2,99(24)	3,46(26)	6,21(36)	0,86(21)	2,38(25)	1,23(27)
C3	3,75(25)	4,68(30)	3,04(23)	1,26(24)	1,19(20)	1,22(22)
C4	4,28(29)	4,74(31)	2,65(24)	-0,62(27)	0,22(21)	-0,54(23)
C5	5,06(29)	3,45(27)	4,36(29)	-1,18(24)	2,43(23)	-0,33(24)
C6	5,07(31)	2,54(23)	4,51(31)	0,30(23)	1,48(27)	-0,65(22)

für +18°C

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
P1	4,03(10)	3,09(10)	4,55(10)	0,00	1,50(9)	0,00
N1	4,87(31)	2,37(26)	4,41(27)	0,00	0,72(24)	0,00
N2	5,18(24)	4,03(22)	5,69(23)	-0,08(20)	0,81(19)	-0,91(18)
S11	6,00(10)	3,87(8)	5,07(8)	0,99(7)	1,71(7)	0,45(6)
S12	5,18(8)	4,17(8)	5,15(8)	-0,62(7)	1,24(7)	-0,83(6)
C1	13,60(74)	5,71(48)	10,22(66)	3,76(43)	4,20(57)	0,82(35)
C2	6,75(47)	6,31(49)	12,51(66)	2,66(40)	3,77(51)	2,11(38)
C3	8,43(54)	11,09(67)	7,61(45)	4,38(47)	3,16(41)	3,44(39)
C4	8,33(62)	11,65(60)	7,05(49)	-0,35(47)	0,51(37)	-3,23(40)
C5	9,66(78)	7,52(66)	13,80(80)	-2,34(49)	4,16(62)	-1,71(52)
C6	8,14(63)	7,55(51)	11,52(68)	0,30(47)	2,03(44)	-2,83(47)

auf die endständigen Trimethylsilylgruppen (Tab. 2). Hier ergibt sich bei der höheren Temperatur neben einer größeren Streuung der einzelnen Si – C-Abstände (1.812 – 1.871 Å gegenüber 1.846 – 1.867 Å bei – 130°C) auch ein signifikant geringerer Mittelwert (1.832 Å gegenüber 1.854 Å bei – 130°C). Beide Differenzen müssen auf den scheinbar bindungsverkürzenden Effekt der Librationsschwingungen des Moleküls oder von Molekülteilen zurückgeführt werden. Eine quantitative Korrektur der Raumtemperaturdaten nach einem rigid-body-Modell ist hier jedoch nicht möglich, da das vorliegende Molekül nicht als starre Einheit behandelt werden kann.

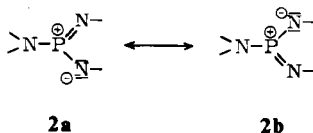
Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel (Å bzw. °) mit Standardabweichungen (in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle)

		- 130°C	+ 18°C			- 130°C	+ 18°C	
P	- N1	1,638(4)Å	1,638(3)	N1	- P	- N2	112,9(2)°	113,2(2)
P	- N2	1,515(3)	1,501(4)	N2	- P	- N2 ^{a)}	134,3(2)	133,7(2)
Si1	- N1	1,787(2)	1,784(3)	Si1	- N1	- Si1 ^{a)}	124,8(2)	124,5(2)
Si2	- N2	1,703(3)	1,698(4)	P	- N1	- Si1	117,6(2)	117,7(2)
Si1	- C1	1,855(6)	1,871(8)	P	- N2	- Si2	146,8(2)	146,6(3)
Si1	- C2	1,847(7)	1,812(9)	N1	- Si1	- C1	108,2(2)	107,3(3)
Si1	- C3	1,846(6)	1,818(9)	N1	- Si1	- C2	110,1(2)	111,1(3)
Si2	- C4	1,867(6)	1,847(8)	N1	- Si1	- C3	110,6(2)	110,8(3)
Si2	- C5	1,851(7)	1,827(11)	C1	- Si1	- C2	105,6(3)	104,1(4)
Si2	- C6	1,857(7)	1,816(10)	C1	- Si1	- C3	110,7(3)	112,5(4)
				C2	- Si1	- C3	111,6(3)	110,9(4)
				N2	- Si2	- C4	106,6(2)	105,9(3)
				N2	- Si2	- C5	110,5(2)	110,0(4)
				N2	- Si2	- C6	111,8(2)	112,6(3)
				C4	- Si2	- C5	108,8(3)	109,5(4)
				C4	- Si2	- C6	108,4(3)	108,3(4)
				C5	- Si2	- C6	110,6(3)	110,4(5)

a) Bezieht sich auf die Transformation $-x, y, 1/2 - z$.
[515/76Tab.2]

Im folgenden werden nur die aus der Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse ermittelten präziseren Bindungsdaten von **1** verwendet.

Der P – N_{imin}-Abstand in **1** liegt mit 1.515 Å an der unteren Grenze aller bisher beobachteten P – N-Bindungsängen⁶⁾. Danach müßte ein wesentlicher Anteil der polaren Grenzstrukturen **2a** und **2b** bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse ausgeschlossen werden können.



Eine stärkere Beteiligung von **2a** und **b** sollte außerdem für den Imin-Stickstoff eine Änderung der Hybridisierung in Richtung einer Ψ - sp^3 -tetraedrischen Anordnung durch gegenseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare bewirken. Dagegen spricht jedoch die Aufweitung des P – N_{imin} – Si-Winkels auf 146.8°.

⁶⁾ D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1974.

Die Frage nach den an den π -Bindungen beteiligten Orbitalen läßt sich aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig klären. Neben wahrscheinlich vorhandenen $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungsanteilen scheint die Geometrie des Moleküls jedoch auch die Ausbildung von $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen zwischen Phosphor und Imin-Stickstoff zu begünstigen. Die σ -Bindungsgerüste dieser drei Atome (s. Abb. 2) liegen in einer Ebene, so daß die senkrecht dazu stehenden p_z -Orbitale sich ideal überlappen können. Obwohl sich daraus eine relativ große gegenseitige sterische Hinderung der an die Imin-Stickstoffatome gebundenen Trimethylsilylgruppen ergibt, erfolgt keine Drehung der Si-Atome in diesen Liganden um die $P-N_{\text{imin}}$ -Bindung aus der Ebene heraus (s. Abb. 1). Die parallele Anordnung der p_z -Orbitale bleibt damit erhalten.

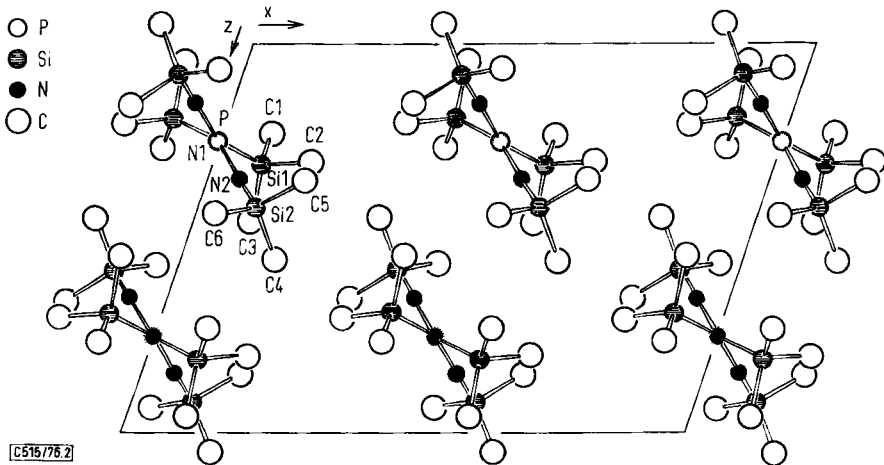


Abb. 2. Projektion der Elementarzelle parallel zur b -Achse

Für das planar koordinierte zentrale Phosphoratom kann eine sp^2 -Hybridisierung angenommen werden. Der $N=P=N$ -Winkel ist wahrscheinlich aus sterischen Gründen (s. o. und Abb. 1) auf $134,0^\circ$ aufgeweitet.

Der Bindungswinkel am Imin-Stickstoff beträgt $146,8^\circ$. Ebenso wie in einigen cyclischen Phosphazenen⁶⁾ scheinen auch in acyclischen Phosphor-Stickstoff-Yliden besonders kurze $P-N$ -Abstände mit großen Winkeln am Imin-Stickstoff verbunden zu sein⁷⁾. Die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in das Bindungssystem unter Ausbildung einer π -Bindung⁸⁾ sollte hier zunehmendes Gewicht bekommen. Die $N_{\text{imin}}-Si$ -Bindung ($1,703 \text{ \AA}$) ist gegenüber einer Einfachbindungslänge um ca. $0,1 \text{ \AA}$ verkürzt. Eine Trennung zwischen σ - und π -Bindungseffekten ist in diesem Fall jedoch kaum möglich, da der Kovalenzradius des Imin-Stickstoffes bei der hier anzunehmenden Hybridisierung (zwischen sp^2 und sp) und damit die Länge der $N-Si$ -Einfachbindung nicht eindeutig bestimmbar ist.

⁷⁾ S. Pohl, J. Organomet. Chem., im Druck.

⁸⁾ D. P. Craig und N. L. Paddock, J. Chem. Soc. 1962, 4118.

Der kurze P–N_{Amin}-Abstand kann mit d_π-p_π-Bindungsanteilen erklärt werden.

Die restlichen Abstände entsprechen Einfachbindungen (s. Tab. 2). Für die hier nicht aufgeführten C–H-Bindungslängen wurden Werte von 0.80 bis 1.07 Å bei einem Mittelwert von 0.96 Å beobachtet.

Alle intermolekularen Abstände in **1** liegen über den Summen der van der Waals-Radien der entsprechenden Atome. Wie Abb. 2 zeigt, ist der koordinativ ungesättigte Phosphor durch die sterisch anspruchsvollen Si(CH₃)₃-Gruppen abgeschirmt, so daß bindende intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können.

Herrn Priv. Doz. Dr. E. Niecke, Göttingen, danken wir für wertvolle Diskussionen sowie für die Überlassung der Substanz. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für Unterstützung.

[515/76]