

## Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung von (*N',N'*-Dimethylhydrazino)triphenylphosphonium-bromid

Ernst Stödt und Richard Kreher\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 13. September 1977

Die Kristallstruktur der Titelverbindung wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu einem  $R$ -Faktor von 0,049 ( $R_w = 0,041$ ) verfeinert. Der P–N-Bindungsabstand und die Geometrie am  $\alpha$ -ständigen Stickstoffatom werden mit struktur-ähnlichen Phosphorstickstoff-Verbindungen verglichen. Der für eine P–N-Einfachbindung relativ kurze Abstand ist eine Erklärung für die bekannten Umwandlungen der Hydrazinophosphonium-Salze mit Nitrosierungsreagenzien.

### Crystal Structure Determination of (*N',N'*-Dimethylhydrazino)triphenylphosphonium Bromide by X-Ray Technique

The structure of the title compound has been determined by X-ray crystal structure analysis and was refined to  $R = 0,049$  ( $R_w = 0,041$ ). The P–N bond distance and the geometry of the nitrogen in  $\alpha$ -position were compared with structurally analogous phosphor nitrogen compounds. The bond distance, which is relatively short for a P–N single bond, gives an explanation for the known reactions of the hydrazinophosphonium salts with nitrosation reagents.

Hydrazinotriphenylphosphonium-bromide (**3**) wurden erstmals von Zimmer und Singh<sup>1)</sup> zum Studium von Substituenten-Effekten und zur Herstellung von 1,1,2-trisubstituierten Hydrazinen synthetisiert. Durch Untersuchungen von Zbiral und Keschmann<sup>2)</sup> sowie von Kreher und Mitarbb.<sup>3)</sup> haben die Hydrazin-Abkömmlinge **3** zur Erzeugung von *N*-Diazonium-Ionen mechanistische Bedeutung erlangt und dürften außerdem interessante Vorläufer zur Gewinnung von Phosphor-Stickstoff-Yliden sein<sup>4)</sup>.

Das (*N',N'*-Dimethylhydrazino)triphenylphosphonium-bromid (**3**) ist einerseits nach Zimmer und Singh<sup>1)</sup> aus Triphenylphosphindibromid (**2**) und *N,N*-Dimethylhydrazin (**1**)<sup>5)</sup> und andererseits nach eigenen Befunden aus *N,N*-Dimethyldiazonium-bromid (**4**)

<sup>1)</sup> H. Zimmer und G. Singh, J. Org. Chem. **29**, 1579 (1964).

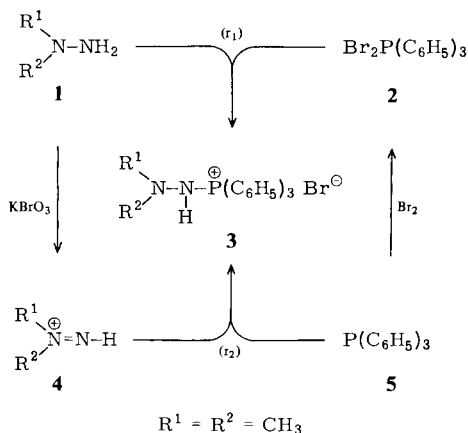
<sup>2)</sup> E. Keschmann und E. Zbiral, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1445; E. Zbiral und E. Keschmann, ebenda **758**, 72 (1972); E. Keschmann, E. Zbiral und J. Schweng, ebenda **1977**, 1508.

<sup>3)</sup> R. Kreher, Angew. Chem. **85**, 1061 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1022 (1973). E. Stödt, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Darmstadt 1972.

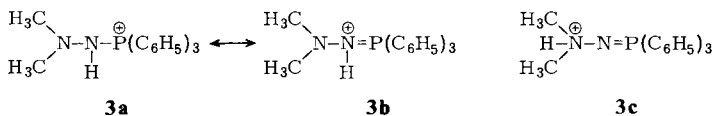
<sup>4)</sup> Übersichten zur Chemie der Iminophosphorane: <sup>4a)</sup> E. Fluck in Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 4, S. 409, Interscience, London 1967. – <sup>4b)</sup> G. Singh und H. Zimmer, J. Organomet. Chem. Rev. **2**, 279 (1967). – <sup>4c)</sup> A. W. Johnson, Ylid Chemistry, S. 217, Academic Press, New York 1966. – <sup>4d)</sup> Nachr. Chem. Techn. **23**, 395 (1975).

<sup>5)</sup> Das Darstellungsverfahren entspricht der Gewinnung von Triphenylphosphinimininen aus Triphenylphosphindibromid und primären Alkyl- und Arylaminen. – <sup>5a)</sup> H. Zimmer und G. Singh, J. Org. Chem. **28**, 483 (1963); Angew. Chem. **75**, 574 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 395 (1963). – <sup>5b)</sup> L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959); L. Horner und H. Hoffmann, Angew. Chem. **68**, 473 (1956).

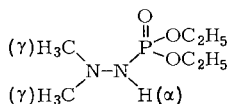
und Triphenylphosphin (**5**) erhältlich. Das elektrophile Reagenz **4**<sup>6)</sup> wird nach *McBride* et al.<sup>7)</sup> durch Oxidation des Hydrazins **1** mit Kaliumbromat im sauren Medium erzeugt.



Die unabhängigen Darstellungsverfahren ( $r_1$ ) und ( $r_2$ ) legen ebenso wie die analytischen Befunde die Phosphonium-Struktur **3a** nahe, die für die mono-alkylierten Abkömmlinge von *Zimmer* und *Singh*<sup>1)</sup> aus spektroskopischen und chemischen Befunden abgeleitet wurde. Ähnlich den Phosphor-Yliden<sup>8)</sup> ist eine Resonanzstabilisierung durch eine Iminium-Struktur **3b** mit einem Elektronendefizit am Phosphor in Betracht zu ziehen<sup>4c)</sup>. In dieser Reihe kann eine Protonenverschiebung zur tautomeren Ammonium-Struktur **3c** nicht ausgeschlossen werden.



Für die Phosphonium-Iminium-Struktur **3a/3b** spricht die  $^1H$ - $^{31}P$ -Kopplungskonstante ( $J = 34$  Hz), die mit dem entsprechenden Wert der Modellspezies **6** ( $J = 33$  Hz) sehr gut übereinstimmt. Zum gleichen Ergebnis führt ein Vergleich der  $^1H$ -NMR-Signale für die *N*-Methylgruppen ( $\tau = 7.28$ ), die gegenüber den Referenzsignalen der neutralen



**6** Phosphorsäure-diethylester-  
*N',N'*-dimethylhydrazid<sup>9)</sup>  
 $\tau = 3.95$  [d,  $J(H_{\alpha}-P) = 33$  Hz, 1  $H_{\alpha}$ ]  
 $\tau = 7.55$  (s, 6  $H_{\gamma}$ )  
 $\nu_{NH} = 3200$   $cm^{-1}$

<sup>6)</sup> Übersicht: *S. Hünig*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1721 (1971). – Aus der Chemie reaktiver stickstoffhaltiger Zwischenstoffe.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> *W. R. McBride* und *H. W. Kruse*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 572 (1957); *W. R. McBride* und *E. M. Bens*, ebenda **81**, 5546 (1959). – <sup>7b)</sup> *W. H. Urry*, *P. Szecsi*, *C. Ikoku* und *D. W. Moore*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2224 (1964).

<sup>8)</sup> *J. C. J. Bart*, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350.

<sup>9)</sup> *W. S. Wadsworth* und *W. D. Emmons*, *J. Org. Chem.* **32**, 1279 (1967).

Modellverbindung ( $\tau = 7.55$ ) nur um 0.27 ppm nach niedrigerer Feldstärke verschoben sind. Für die kationische Ammonium-Struktur **3c** wäre hingegen eine wesentlich größere Tieffeldverschiebung zu erwarten.

Um unabhängige Informationen über die Molekülstruktur und über die Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurde die Kristallstruktur für das (*N,N'*-Dimethylhydrazino)triphenylphosphonium-bromid (**3**) röntgenographisch bestimmt. Diese Verbindung zeigt ein vorzügliches Kristallisationsvermögen und verfügt mit dem Bromid-Ion über ein Schweratom, das nur 17.3% des Elektronenanteils des Gesamtmoleküls auf sich vereinigt. Die Methylgruppen sollten die Existenz von Rotationsisomeren ausschließen und keine wesentliche Deformierung der Molekülstruktur durch Packungseffekte im Kristallgitter bewirken. Die Strukturbestimmung ist die Grundlage für einen Vergleich mit struktur-analogenen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen<sup>10-13</sup> und stellt einen Beitrag zur Klärung der Frage nach der Analogie der Bindungsverhältnisse am Phosphor in den isoelektronischen Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen dar.

### Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Struktur wurde bis zu einem *R*-Faktor von 0.049 ( $R_w = 0.041$ ) verfeinert. Die Molekülparameter sind in der ORTEP-Abbildung veranschaulicht und in Tab. 1 bis 5 zusammengestellt.

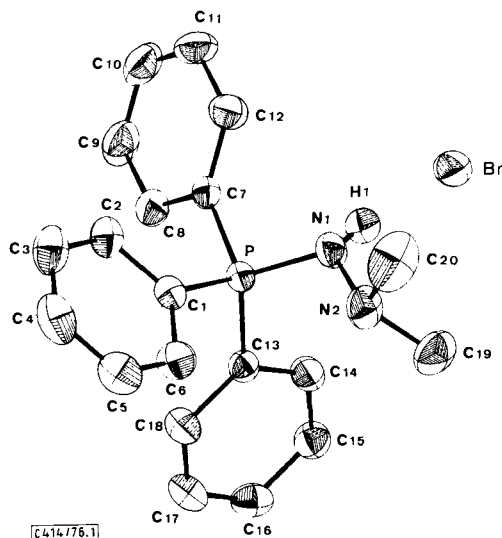


Abb.: Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit

<sup>10)</sup> M. J. E. Hewlins, J. Chem. Soc. B **1971**, 942: *p*-Bromphenylimino(triphenyl)phosphoran.

<sup>11)</sup> G. W. Adamson und J. C. J. Bart, Chem. Commun. **1969**, 1036, und J. Chem. Soc. A **1970**, 1452: *N*-Methylimino(diphenyl-fluor)phosphoran.

<sup>12)</sup> S. Pohl, E. Niecke und B. Krebs, Angew. Chem. **87**, 284 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 261 (1975): Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran.

<sup>13)</sup> S. Pohl, Angew. Chem. **88**, 723 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 687 (1976): Trimethylsilyl(*tert*-butyl)amino(*tert*-butyl)imino-phosphan.

Tab. 1. Atomkoordinaten (Standardabweichungen) · 10<sup>4</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c
Br	321 (1)	2036 (0)	2818 (0)
P	-3692 (1)	623 (1)	2808 (1)
N1	-1730 (5)	487 (2)	2837 (2)
N2	-1957 (5)	- 122 (2)	2219 (3)
C1	-4279 (5)	- 211 (2)	3169 (3)
C2	-3953 (6)	- 239 (2)	4103 (3)
C3	-4448 (8)	- 682 (3)	4380 (4)
C4	-5307 (7)	-1481 (3)	3723 (5)
C5	-5602 (7)	-1460 (2)	2811 (4)
C6	-5100 (7)	- 832 (2)	2530 (4)
C7	-3011 (5)	1339 (2)	3711 (2)
C8	-4482 (7)	1783 (2)	3584 (3)
C9	-4005(10)	2317 (3)	4307 (4)
C10	-2106(10)	2405 (3)	5145 (4)
C11	- 628 (9)	1969 (3)	5292 (3)
C12	-1063 (7)	1432 (3)	4576 (3)
C13	-5636 (5)	929 (2)	1597 (2)
C14	-5563 (6)	1467 (2)	1078 (3)
C15	-7194 (6)	1748 (2)	161 (3)
C16	-9091 (6)	1500 (2)	- 253 (3)
C17	-9365 (6)	979 (2)	261 (3)
C18	-7780 (6)	693 (2)	1178 (3)
C19	-2201 (9)	158 (4)	1300 (4)
C20	- 165(13)	- 590 (4)	2828 (6)
H1	-1135(65)	895(23)	2874(31)
H2	-3317(57)	198(21)	4586(28)
H3	-4114(61)	- 912(22)	5038(32)
H4	-5752(66)	-1955(25)	3840(32)
H5	-5987(64)	-1884(25)	2358(31)
H6	-5124(52)	- 837(20)	2016(26)
H8	-5772(55)	1743(19)	3004(26)
H9	-5055(62)	2641(22)	4150(30)
H10	-1608(73)	2759(24)	5682(38)
H11	701(68)	1983(21)	5846(33)
H12	- 118(54)	1141(18)	4722(26)
H14	-4323(57)	1620(20)	1350(27)
H15	-7107(49)	2074(18)	- 228(26)
H16	-10194(58)	1697(20)	- 914(29)
H17	-10687(69)	854(22)	- 89(30)
H18	-7940(45)	331(17)	1515(23)
H191	-3464(76)	496(24)	869(34)
H192	- 810(83)	464(27)	1631(38)
H193	-2416(75)	- 280(27)	929(37)
H201	895(94)	- 210(34)	3024(48)
H202	70(92)	- 767(31)	3450(45)
H203	- 488(92)	-1082(35)	2373(45)

Tab. 2a. Anisotrope Temperaturfaktoren (Koeffizienten Å<sup>2</sup> · 10<sup>4</sup>) mit Standardabweichungen in der Form

$$\exp(-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + k^2b^*2U_{22} + l^2c^*2U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23}])$$

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Br	753 (3)	946 (4)	614 (3)	-262 (3)	394 (2)	- 60 (2)
P	413 (5)	498 (6)	471 (5)	- 30 (4)	287 (5)	- 27 (4)
N1	490(18)	637(22)	653(20)	0(16)	394(17)	- 63(17)
N2	761(23)	649(21)	960(24)	54(18)	629(21)	- 84(19)
C1	450(21)	503(22)	592(21)	- 5(17)	329(18)	35(18)
C2	703(28)	655(27)	724(27)	- 4(23)	500(24)	62(24)
C3	984(37)	806(36)	960(37)	156(29)	725(33)	260(30)
C4	820(33)	586(31)	1256(46)	112(25)	705(34)	261(32)
C5	815(33)	503(28)	941(35)	- 14(24)	493(30)	52(28)
C6	754(31)	643(31)	678(28)	- 35(22)	425(26)	13(24)
C7	531(23)	600(23)	511(21)	-121(19)	370(20)	- 66(17)
C8	564(30)	823(30)	653(27)	-119(25)	461(25)	-172(24)
C9	1123(44)	848(35)	983(38)	-104(34)	634(38)	-237(32)
C10	1263(52)	907(39)	810(36)	-394(39)	775(40)	-321(32)
C11	927(41)	970(39)	548(28)	-458(34)	367(32)	-207(26)
C12	606(30)	755(32)	610(27)	-100(27)	305(26)	- 20(24)
C13	494(22)	459(21)	518(20)	- 22(17)	338(19)	- 63(17)
C14	508(25)	631(26)	600(25)	- 34(21)	337(23)	- 21(20)
C15	640(29)	656(26)	569(25)	32(22)	367(25)	- 91(22)
C16	594(28)	615(27)	556(25)	78(23)	249(24)	- 45(21)
C17	469(26)	669(27)	749(30)	- 66(22)	304(25)	- 32(24)
C18	516(26)	625(26)	670(27)	- 30(21)	339(24)	- 51(22)
C19	993(43)	1113(45)	813(35)	171(37)	629(34)	-146(34)
C20	1549(68)	1037(52)	1337(56)	636(53)	1021(55)	348(46)

Tab. 2b. Isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome (Koeffizienten  $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$ ) mit Standardabweichungen in der Form  $\exp(-8\pi^2U \sin^2\theta/\lambda^2)$ 

Atom	U	Atom	U
H1	564(160)	H14	356(112)
H2	408(116)	H15	299(99)
H3	559(138)	H16	445(113)
H4	644(141)	H17	573(140)
H5	594(139)	H18	212(90)
H6	284(120)	H191	716(155)
H8	292(105)	H192	891(186)
H9	484(130)	H193	815(183)
H10	710(161)	H201	1120(300)
H11	507(135)	H202	1153(255)
H12	268(111)	H203	1481(259)

Tab. 3. Bindungsabstände  $\text{\AA}$  (Standardabweichung  $\cdot 10^3$ )

P - C 1	1,787 (3)	H 1 - N 1	0,868 (42)
P - C 7	1,776 (3)	H 2 - C 2	1,016 (38)
P - C13	1,777 (3)	H 3 - C 3	0,940 (41)
P - N 1	1,640 (3)	H 4 - C 4	0,994 (46)
		H 5 - C 5	0,973 (42)
		H 6 - C 6	0,835 (34)
N 1 - N 2	1,425 (4)	H 8 - C 8	0,915 (34)
N 2 - C19	1,485 (6)	H 9 - C 9	0,953 (41)
N 2 - C20	1,466 (7)	H10 - C10	0,953 (49)
		H11 - C11	0,920 (43)
		H12 - C12	0,855 (33)
C 1 - C 2	1,390 (5)		
C 2 - C 3	1,395 (5)	H14 - C14	0,906 (37)
C 3 - C 4	1,378 (6)	H15 - C15	0,903 (34)
C 4 - C 5	1,364 (6)	H16 - C16	0,972 (36)
C 5 - C 6	1,378 (6)	H17 - C17	0,917 (45)
C 6 - C 1	1,393 (5)	H18 - C18	0,917 (31)
C 7 - C 8	1,377 (5)	H191 - C19	1,042 (47)
C 8 - C 9	1,385 (6)	H192 - C19	1,092 (53)
C 9 - C10	1,344 (7)	H193 - C19	0,943 (49)
C10 - C11	1,362 (7)		
C11 - C12	1,367 (6)		
C12 - C 7	1,362 (5)	H201 - C20	1,008 (59)
		H202 - C20	0,970 (61)
C13 - C14	1,392 (5)	H203 - C20	1,081 (63)
C14 - C15	1,374 (5)		
C15 - C16	1,375 (5)		
C16 - C17	1,371 (5)		
C17 - C18	1,370 (5)		
C18 - C13	1,399 (5)		

Die Bindungslängen und -winkel (vgl. Tab. 3 und 4) werden mit strukturell ähnlichen Phosphor-Verbindungen<sup>10-14)</sup> verglichen, um gemeinsame und unterschiedliche Strukturmerkmale herauszustellen. Für die Beurteilung der Bindungsverhältnisse sollte die Geometrie am zentralen Phosphoratom und am N1-Atom aufschlußreich sein.

Um das P-Atom sind die C(Phenyl)-Atome C1, C7 und C13 mit einem mittleren Bindungswinkel C-P-C von  $109.1^\circ$  angeordnet. Während die Abweichung vom Mittelwert maximal  $1^\circ$  beträgt, unterscheiden sich dagegen die C(Phenyl)-P-N1-Bindungswinkel beträchtlich. Der Bindungswinkel C13-P-N1 ist mit  $113.4^\circ$  deutlich aufgeweitet; für diese Spreizung dürfte die räumliche Nähe des Dimethylamino-Restes verantwortlich sein. Zum Ausgleich fällt der gegenüberliegende Bindungswinkel C7-P-N1 mit  $106.0^\circ$  entsprechend kleiner aus. Der C1-P-N1-Bindungswinkel liegt mit  $110.0^\circ$  im mittleren Bereich (Mittelwert  $109.8^\circ$ ).

Die räumliche Anordnung der Liganden um das zentrale P-Atom entspricht demnach weitgehend einer tetraedrischen Struktur. Unterschiedliche Bindungswinkel sind auch bei struktur-analogen Phosphor-Verbindungen bekannt; die Abweichungen vom Mittel-

<sup>14)</sup> J. J. Daly, J. Chem. Soc. 1964, 3799.

Tab. 4. Bindungswinkel (Standardabweichung · 10)

C 1 - P - N 1	110.0 (1)	H 3 - C 3 - C 4	120.5 (26)
C 1 - P - C 7	109.9 (1)	H 4 - C 4 - C 3	126.4 (25)
C 1 - P - C13	109.3 (1)	H 4 - C 4 - C 5	113.6 (25)
C 7 - P - N 1	106.0 (1)	H 5 - C 5 - C 4	125.1 (25)
C 7 - P - C13	106.1 (2)	H 5 - C 5 - C 6	114.1 (26)
C13 - P - N 1	113.4 (2)	H 6 - C 6 - C 5	120.5 (26)
		H 6 - C 6 - C 1	118.1 (26)
P - N 1 - N 2	113.4 (3)		
P - N 1 - H 1	113.9 (30)	H 8 - C 8 - C 7	120.1 (23)
P - C 1 - C 2	119.3 (3)	H 8 - C 8 - C 9	119.5 (23)
P - C 1 - C 6	121.9 (3)	H 9 - C 9 - C 8	116.9 (26)
P - C 7 - C 8	119.2 (3)	H 9 - C 9 - C10	122.4 (25)
P - C 7 - C12	121.9 (3)	H10 - C10 - C 9	127.6 (30)
P - C13 - C14	116.2 (3)	H10 - C10 - C11	112.2 (30)
P - C13 - C18	123.4 (3)	H11 - C11 - C10	126.1 (26)
		H11 - C11 - C12	113.4 (27)
N 1 - N 2 - C19	110.2 (4)	H12 - C12 - C11	117.7 (24)
N 1 - N 2 - C20	108.3 (4)	H12 - C12 - C 7	122.3 (25)
N 2 - N 1 - H 1	121.1 (30)		
		H14 - C14 - C13	118.4 (24)
C 1 - C 2 - C 3	119.6 (4)	H14 - C14 - C15	120.6 (24)
C 2 - C 3 - C 4	120.4 (5)	H15 - C15 - C14	124.6 (22)
C 3 - C 4 - C 5	120.1 (5)	H15 - C15 - C16	115.3 (22)
C 4 - C 5 - C 6	120.3 (5)	H16 - C16 - C15	118.0 (23)
C 5 - C 6 - C 1	120.9 (5)	H16 - C16 - C17	122.3 (23)
		H17 - C17 - C16	111.9 (26)
C 7 - C 8 - C 9	120.3 (5)	H17 - C17 - C18	126.8 (26)
C 8 - C 9 - C10	120.5 (5)	H18 - C18 - C17	122.0 (19)
C 9 - C10 - C11	120.2 (5)	H18 - C18 - C13	118.0 (19)
C10 - C11 - C12	120.4 (5)		
C11 - C12 - C 7	119.7 (5)	H191 - C19 - N 2	110.1 (26)
C12 - C 7 - C 8	118.8 (4)	H191 - C19 - H192	112.9 (36)
		H191 - C19 - H193	109.2 (39)
C13 - C14 - C15	121.0 (4)	H192 - C19 - N 2	102.5 (27)
C14 - C15 - C16	120.0 (4)	H192 - C19 - H193	117.9 (43)
C15 - C16 - C17	119.7 (4)	H193 - C19 - N 2	103.4 (31)
C16 - C17 - C18	121.3 (4)		
C17 - C18 - C13	119.8 (4)	H201 - C20 - N 2	100.0 (37)
C18 - C13 - C14	118.3 (4)	H201 - C20 - H202	108.0 (54)
C19 - N 2 - C20	109.9 (4)	H201 - C20 - H203	125.1 (53)
H 2 - C 2 - C 1	120.7 (21)	H202 - C20 - N 2	112.1 (38)
H 2 - C 2 - C 3	119.6 (21)	H202 - C20 - H203	105.7 (46)
H 3 - C 3 - C 2	118.9 (26)	H203 - C20 - N 2	105.8 (34)

N 1 - H 1 ... Br 175.0

Tab. 5. Abweichungen (Å) der Atome von einer besten Ebene durch die Phenylringe (Das Phosphoratom wurde nicht zur Berechnung der Ebenen einbezogen)

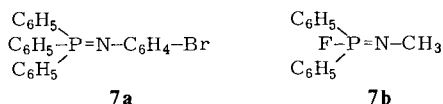
Ebene (C1 - C6)					
C(1)	-0.0055	C(4)	-0.0126	P	-0.0620
C(2)	-0.0029	C(5)	0.0040		
C(3)	0.0120	C(6)	0.0051		
Ebene (C7 - C12)					
C(7)	0.0023	C(10)	0.0017	P	-0.1009
C(8)	-0.0034	C(11)	-0.0027		
C(9)	0.0014	C(12)	0.0006		
Ebene (C13 - C18)					
C(13)	-0.0125	C(16)	-0.0079	P	0.0725
C(14)	0.0069	C(17)	0.0020		
C(15)	0.0034	C(18)	0.0082		

Ausgewählte Abstände des Bromatoms zum Kation (Å):  
Br... P 4.213 Br... N 1 3.280 Br... H 1 2.414

wert fallen häufig wesentlich größer aus. Im Fall des *N*-(*p*-Bromphenyl)imino-(triphenyl)-phosphorans (7a)<sup>10)</sup> unterscheiden sich die entsprechenden Bindungswinkel um fast 15°.

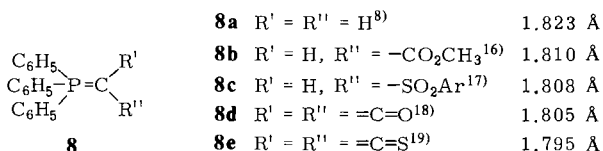
Die Substituenten am *N2-Atom* – die beiden Methylgruppen sowie das *N1-Atom* – sind gleichfalls tetraedrisch angeordnet; die Abweichung vom mittleren Bindungswinkel  $109.5^\circ$  beträgt maximal  $1.2^\circ$ . Im Gegensatz dazu ist am *N1-Atom* sowohl eine deutliche Abweichung von einer tetraedrischen Anordnung als auch von einer trigonalen Struktur festzustellen; der mittlere Bindungswinkel beträgt in diesem Fall  $116.1^\circ$ . Besonders auffällig ist die Aufweitung des *P–N1–N2*-Bindungswinkels auf  $113.4^\circ$ , die durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem nachbarständigen Stickstoff- und Phosphor-Atom resultieren kann. Durch diese Winkelaufweitung dürfte gleichfalls die sterische Wechselwirkung zwischen der Dimethylaminogruppe und dem Phenylrest reduziert werden.

In dieser Hinsicht bestehen deutliche Unterschiede zu strukturähnlichen Phosphiniminen, in denen der *P–N–X*-Winkel dem Wert  $120^\circ$  bei trigonaler Hybridisierung nahe kommt. Diese Feststellung gilt sowohl für das Aryliminophosphoran **7a**<sup>10)</sup> (Winkel  $124.2^\circ$ ) als auch für das *N*-Alkylinimophosphoran **7b**<sup>11)</sup> (Winkel  $119.1^\circ$ ).



Aufgrund des *P–N1–N2*-Bindungswinkels von  $113.4^\circ$  sollte das *N1-Atom* nicht  $sp^2$ -hybridisiert sein. Die Geometrie ist am besten mit einer deformierten tetraedrischen Struktur zu beschreiben. Unbeantwortet bleibt die Frage, ob die Abweichungen von einer  $sp^3$ -analogen Hybridisierung durch den unterschiedlichen Raumbedarf der Liganden (Dimethylamino- und Triphenylphosphin-Gruppe sowie Wasserstoffatom) oder eine Wechselwirkung des Elektronenpaares am *N1-Atom* mit *d*-Orbitalen des *P*-Atoms bedingt werden.

Der mittlere Bindungsabstand der *P–C(Phenyl)-Bindung* hat mit  $1.780 \text{ \AA}$  fast den gleichen Wert wie im Triphenylphosphinoxid<sup>15)</sup> (*P–C* =  $1.77 \text{ \AA}$ ). Gegenüber den strukturell verwandten Phosphiniminen **7a** und **7b** ist eine Reduzierung des *P–C*-Bindungsabstandes um  $0.025 \text{ \AA}$  zu verzeichnen. Dieser Effekt wird verständlich, wenn man zum Vergleich die röntgenographisch ermittelten Bindungsabstände in der Reihe der Phosphorylide **8** heranzieht<sup>8)</sup>. Substituenten mit Acceptor-Eigenschaften bewirken demnach eine Bindungskontraktion zwischen dem zentralen Phosphoratom und den geminalen *C*-Atomen. Die Dimethylamino-Gruppe hat aufgrund des  $-I$ -Effektes offensichtlich einen ähnlichen Einfluß auf die *P–C*-Bindungen.



<sup>15)</sup> G. Bandoli, G. Bortolozzo, D. A. Clemente, U. Croatto und C. Panattoni, J. Chem. Soc. A **1970**, 2778.

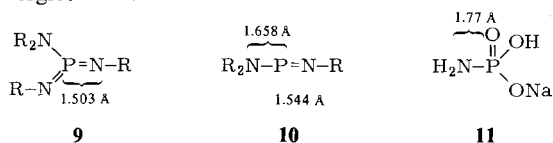
<sup>16)</sup> V. D. Cherepinskij-Malov, G. G. Aleksandrov, A. I. Gusev und J. T. Struchkov, J. Struct. Chem. **13**, 273 (1972); zitiert nach Struct. Rep. **38 B**, 664 (1972).

<sup>17)</sup> P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1965**, 5785.

<sup>18)</sup> J. J. Daly und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. A **1966**, 1703.

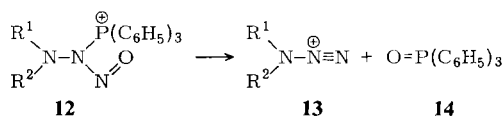
<sup>19)</sup> J. J. Daly, J. Chem. Soc. A **1967**, 1913.

Der  $P-N$ -Bindungsabstand (1.640 Å) stimmt mit dem korrespondierenden Wert von 1.641 Å des  $N$ -Alkyliminophosphorans **7b**<sup>11)</sup> praktisch überein und entspricht formal dem Zahlenwert von 1.64 Å, der aus den Kovalenzradien der Bindungspartner für eine  $PN$ -Doppelbindung ermittelt wird. Zwischen dem Bindungsabstand und der Bindungsordnung besteht aber offensichtlich bei  $P-N$ -Verbindungen kein einfacher Zusammenhang. Diese Folgerung ergibt sich bei einem Vergleich der Bindungsabstände aus Röntgenstrukturanalysen. Während für die  $P-N$ -Bindung des  $N$ -Aryliminophosphorans **7a**<sup>10)</sup> ein Abstand von 1.567 Å ermittelt wird, liegt der Wert von 1.503 Å für die  $P-N$ -(Imin)-Bindung des Amino-bis-iminophosphorans **9**<sup>12)</sup> an der unteren Grenze der bekannten Daten. Der Grenzwert von 1.77 Å für eine  $P-N$ -Einfachbindung wird im Fall des Phosphoramidat-Anions **11**<sup>20)</sup> markiert, wobei sich aus den Kovalenzradien ein Bindungsabstand von 1.78 Å ergibt<sup>11, 21)</sup>.



Die  $P-N$ -Bindungskontraktion im Fall des Hydrazinophosphonium-Salzes **3** kann durch die Positivierung der Bindungspartner verursacht werden und muß nicht die Folge einer Überlappung eines  $2p$ -Orbitals des Stickstoffs mit einem  $3d$ -Orbital des Phosphors sein – obwohl sterisch eine Überlappung nicht ausgeschlossen ist. Ein wichtiges Argument gegen eine  $p_\pi(\text{N})-d_\pi(\text{P})$ -Bindung und eine Beteiligung der kovalenten Struktur **3b** am Grundzustand ist die röntgenographisch ermittelte Geometrie am  $N1$ -Atom und die von der Coplanarität deutlich abweichende Anordnung der Bindungspartner; die röntgenographischen Befunde schließen ebenso wie die spektroskopischen Resultate die tautomere Form **3c** eindeutig aus.

Aufgrund des geringen  $P-N$ -Bindungsabstandes erscheint es verständlich, wenn die Nitrosierung der Hydrazinophosphonium-Salze **3** zur  $N$ -Nitroso-Zwischenstufe **12** von einem Sauerstoff-Transfer zum Phosphor unter Bildung von Triphenylphosphinoxid (**14**) begleitet wird. Die räumlichen Voraussetzungen für einen 4-gliedrigen Übergangszustand sind relativ günstig.



Während die Bildung von Triphenylphosphinoxid in allen Fällen beobachtet wird<sup>2, 3)</sup>, ist der eindeutige Nachweis von  $N$ -Diazonium-Ionen (**13**) durch intra- oder intermolekulare Folgereaktionen wesentlich problematischer<sup>22-26)</sup>.

<sup>20)</sup> D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. **17**, 671 (1964).

<sup>21)</sup> L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl., S. 221 ff., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.

<sup>22)</sup> J. Ziegler, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Darmstadt 1975.

<sup>23)</sup> E. Stödt, Teil der Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt.

<sup>24)</sup> U. Bergmann, Teil der Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt.

<sup>25)</sup> J. Ziegler, Teil der Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt.

<sup>26)</sup> R. Kreher und U. Bergmann, Tetrahedron Lett. **1976**, 4259.



Die Rechnungen wurden auf der TR 440 der GMD im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt und der IBM 370/168 im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt.

Für wichtige Hilfen und wertvolle Anregungen sind wir den Herren Dr. E. Oeser und Dr. B. Müller, Institut für Strukturforchung der Technischen Hochschule Darmstadt, zu besonderem Dank verpflichtet.

Die Arbeit wurde durch eine Sachspende der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung, Darmstadt, unterstützt.

## Experimenteller Teil

(*N,N'*-Dimethylhydrazino)triphenylphosphonium-bromid (**3**): Eine Lösung von 6,0 g (0,1 mol) *N,N'*-Dimethylhydrazin (**1**) in 50 ml Wasser versetzt man unter Eiskühlung mit 100 ml (0,2 mol) 2 N HBr und fügt bei 0°C tropfenweise 16,0 g (0,1 mol) Brom in 50 ml CCl<sub>4</sub> zu. Nach 30 min rührt man eine Lösung von 26,2 g (0,1 mol) Triphenylphosphin (**5**) in 100 ml CCl<sub>4</sub> zu und filtriert nach 1 h das an der Phasengrenze ausgefallene Reaktionsprodukt **3** ab; dieses wird 2mal mit 25 ml Wasser gewaschen, in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Ausfällung mit Ether liefert nach Trocknen i. Vak. 26,4 g (66%) farbloses Produkt **3** vom Schmp. 183–184°C (Zers.); der Schmp. ist von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig. Die Substanz ist mit einem nach Lit.<sup>1)</sup> dargestellten Vergleichspräparat identisch.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 0,65 (d, *J*(H-<sup>31</sup>P) = 34 Hz; 1H, NH), 2,25 (mc, 15H, Aromaten-H), 7,28 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –34,27 (m) (Standard: 85proz. Phosphorsäure).

Die Kristallzüchtung wurde nach der Diffusionsmethode vorgenommen; dabei läßt man in einem geschlossenen System langsam Diethylether in eine Lösung des Phosphonium-Salzes **3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eindiffundieren.

## Röntgenstrukturanalyse

*Kristalldaten*: Monokline Kristalle, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>BrN<sub>2</sub>P, Molmasse 401,3, Schmp. 183–184°C (Zers.). Die Gitterkonstanten wurden aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 1,54182 Å) bestimmt und durch Vermessung von 16 repräsentativen Reflexen auf einem automatischen 4-Kreisdiffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0,71069 Å) nach einem Least-Square-Programm verfeinert. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode ermittelt.

*Gitterkonstanten*: *a* = 8,42 (1) Å, *b* = 17,93 (1) Å, *c* = 16,47 (1) Å; β = 127,4 (1)°. Volumen der Elementarzelle *V*<sub>EZ</sub> = 1975,3 Å<sup>3</sup>; Anzahl der Moleküle/Elementarzelle *Z* = 4. – Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/C [Auslöschung für *0k0* mit *k* = 2*n*+1, *h0l* mit *l* = 2*n*+1]. – Dichte *D*<sub>exp</sub> = 1,34 g/cm<sup>3</sup>, *D*<sub>ber</sub> = 1,349 g/cm<sup>3</sup>.

*Intensitätsmessung*: Auf einem automatischen 2-Kreis-Weissenberg-Diffraktometer (Stoe-Gütinger) wurde ein Kristall (Abmessungen: 0,65 × 0,60 × 0,60 mm) nach der ω-scan-Technik unter Verwendung eines LiF-Monochromators mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung bis zu θ<sub>max</sub> = 60° vermessen (Drehachse  $\bar{c}$  *a*). Von 2326 registrierten symmetrie-unabhängigen Reflexen wurden 1853 mit  $|F_{hkl}| \geq 2\sigma_F$  für die Strukturbestimmung verwendet.

Wegen des Intensitätsabfalls auf 38% während der Messung wurden mit zwei Standardreflexen durch Interpolation 80 Skalierungsfaktoren bestimmt und durch Lorentz- und Polarisationskorrektur die Intensitäten mit dem Programm Corrin<sup>27)</sup> (ohne Absorptionskorrektur mit μ = 38,9 cm<sup>-1</sup>, Cu-K<sub>α</sub>) zu Strukturfaktoren reduziert.

<sup>27)</sup> H. Paulus, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1966: Datenreduktionsprogramm Corrin für 2-Kreis-Diffraktometer.

### Strukturaufklärung

Nach bekannten Verfahren wurde durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese<sup>28)</sup> die Position des Schweratoms Brom festgelegt; durch zweifache Fourier-Synthese wurden die Position des Phosphoratoms und die Koordinaten von N1, N2, C1, C2, C3, C4, C6, C7, C8, C12, C13, C16, C17, C18, C19 bestimmt.

Die Verfeinerung erfolgte durch LSQ-Rechnungen. Eine Differenz-Fourier-Synthese mit isotropen Temperaturfaktoren ( $U = 0.06$ ) lieferte die restlichen Atomlagen außer den Wasserstoffatomen und führte zu einer kontinuierlichen Abnahme des  $R$ -Faktors auf 0.202. Durch Verfeinerung aller Ortskoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren (für die Atome N1–C20 wurde ein gemeinsamer Temperaturfaktor verfeinert) wurde ein  $R$ -Faktor von 0.163 erreicht.

Nach der anisotropen Verfeinerung von Brom und Phosphor in vier weiteren Zyklen wurden die Lagen der Wasserstoffatome durch eine Differenz-Fourier-Synthese festgelegt. Die anisotrope Verfeinerung der restlichen Atomlagen lieferte einen  $R$ -Faktor von 0.096 ( $R_w = 0.07$ ); dabei wurde das Molekül in vier Segmente (S) aufgeteilt und die Verfeinerung in vier Zyklen erzielt<sup>29)</sup>.

S4	S1 (N1, N2, C19, C20)
	S2 (C1 bis C6)
S1—P—S3	S3 (C7 bis C12)
	S4 (C13 bis C18)
S2	
1. Zyklus: Br, P, S1, S2	3. Zyklus: Br, P, S3, S4
2. Zyklus: Br, P, S2, S3	4. Zyklus: Br, P, S4, S1

Zur Kontrolle der Intensitätskorrektur wurde ein Kristall (Abmessungen:  $0.45 \times 0.35 \times 0.35$  mm) nach der  $\omega = \theta$ -scan-Technik mit einem automatischen (online) 4-Kreis-Diffraktometer (System Stoe-Stadi 4) unter Verwendung eines Graphitmonochromators mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung vermessen. Von 2633 registrierten symmetrie-unabhängigen Reflexen wurden 2440 Reflexe mit einem Strukturfaktor  $F > 0$  bei der Rechnung berücksichtigt. Für 2 Standardreflexe betrug der Intensitätsabfall nach einer Periode von 28 Reflexen nur 94%.

Die Intensitäten wurden durch Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur<sup>30)</sup> ( $\mu = 22.9 \text{ cm}^{-1}$ , Mo- $K_\alpha$ ) unter Berücksichtigung der automatisch errechneten Skalierungsfaktoren zu Struktur Faktoren reduziert. Mit diesem Datensatz wurde ein  $R$ -Faktor von 0.049 ( $R_w = 0.041$ ) erzielt; dabei wurden nach der beschriebenen Segmentmethode alle Atome außer den Wasserstoffatomen anisotrop verfeinert. In vier weiteren Zyklen wurden die Lagen und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome in die Verfeinerung einbezogen. Die Molekülparameter sind in Tab. 1 bis 5 zusammengestellt.

<sup>28)</sup> Programm Sheldrick von G. B. Sheldrick, Cambridge, XDRED Dateneingabeprogramm, XREF Least-Square-Programm, XMAP Fourier-Patterson-Synthese-Programm.

<sup>29)</sup> Das Sheldrick-Rechenprogramm war nur für maximal 200 Parameter in der Rechenanlage installiert.

<sup>30)</sup> Datenreduktionsprogramm mit Absorptionskorrektur für 4-Kreis-Diffraktometer: B. Müller, Techn. Hochschule Darmstadt 1973.