

Kurzmitteilungen/Short Communications

Darstellung und Struktur eines neungliedrigen Niob-haltigen Heterocyclus mit oxidischen und nitridischen Struktureinheiten

Herbert W. Roesky, Johannes Liebermann, Mathias Noltemeyer und Hans-Georg Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 21. April 1989

Key Words: Metallaheterocycles / Niobium heterocycles

Synthesis and X-ray Structure of a Nine-Membered Heterocycle Containing Niobium and Oxidic and Nitridic Structural Elements

$(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2$ (**1**) reacts with NbCl_5 to form $(\text{H}_2\text{C}-\text{PPh}_2=\text{NNbCl}_4)_2$ (**2**). The reaction of **2** with THF yields the nine-membered metallaheterocycle $\text{H}_2\text{C}-\text{PPh}_2=\text{NNbCl}_3\text{ONbCl}_3-\text{N}=\text{PPh}_2-\text{CH}_2$ (**3**). Simultaneously, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2$ is produced. The X-ray structure of **3** is reported.

Metalloxide und -nitride sind gut bekannte Verbindungsklassen der anorganischen Chemie. In jüngster Zeit werden verstärkt Forschungsarbeiten mit dem Ziel durchgeführt, sowohl Metallnitride als auch -oxide als Hochleistungswerkstoffe mit neuartigen Eigenschaften zu erhalten. Als Edukte dienen häufig Verbindungen, die die Metall-Stickstoff- oder Metall-Sauerstoff-Einheit bereits enthalten¹⁾. Daneben sind Organometalloxide²⁾ und -nitride³⁾ Gegenstand aktueller Forschung.

Hier soll eine lösliche Übergangsmetallverbindung vorgestellt werden, die neben organischen sowohl oxidische als auch nitridische Strukturelemente enthält und in einer Mehrstufenreaktion entsteht.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgangsverbindung ist das nach Literaturmethoden dargestellte 1,2-Bis[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphino]ethan (**1**)^{4,5)}, dessen Trimethylsilyl-Gruppen leicht gegen NbCl_4 -Reste ausgetauscht werden können. Es entsteht ein farbloser Feststoff **2**, der mit Tetrahydrofuran unter Ringschluß zu $(\text{H}_2\text{C}-\text{PPh}_2=\text{NNbCl}_3\text{ONbCl}_3-\text{N}=\text{PPh}_2-\text{CH}_2)$ (**3**) reagiert. Dabei wird das Tetrahydrofuran-Molekül zu $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2$ geöffnet. Derartige Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen von Tetrahydrofuran mit Chloriden unter Ringöffnung des Tetrahydrofuran-Moleküls sind bekannt⁶⁻⁹⁾. Die Ringschlußreaktion mit Tetrahydrofuran könnte bei Übergangsmetallen in for-

mal hohen Oxidationsstufen allgemein Bedeutung gewinnen. Erste Ergebnisse zeigen, daß sich diese Reaktion auch auf andere Metalle übertragen läßt.

Kristallstruktur von 3

Einkristalle von **3** erhält man aus Acetonitril. Die Einkristall-röntgenstrukturanalyse zeigt, daß dabei vier Moleküle Acetonitril pro Molekül **3** auskristallisieren, wovon nur zwei mit Niob in Wechselwirkung treten. Sie zeigt zugleich das Vorliegen eines neungliedrigen, stark gewellten Rings (Abb. 1), dessen ringbildende Glieder in der Geometrie einem Sprengring ähneln. Die P-C-C-P-Einheit bildet dabei die „Versatz“stelle. Eine Seitenansicht macht die Planaritätsabweichung deutlich (Abb. 2).

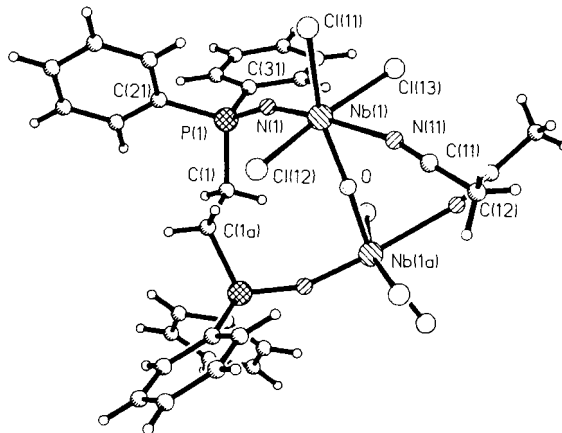
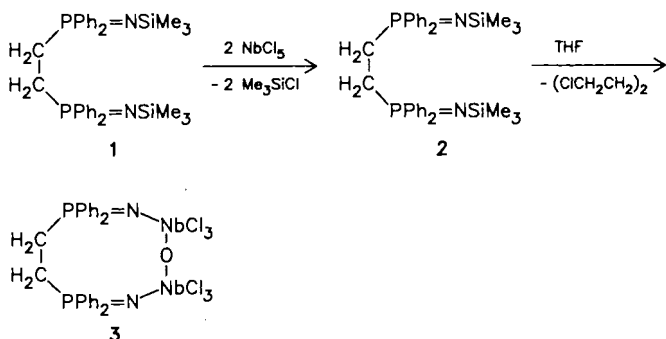


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** mit zwei Molekülen Acetonitril im Kristall

Beide Niob-Atome sind im Molekül verzerrt oktaedrisch umgeben; eine Koordinationsstelle wird dabei jeweils durch ein Molekül Acetonitril besetzt. Die Nb-O-Nb-Anordnung ist nahezu linear $[176.7(2)^\circ]$, vergleichbar dem im Dianion $[\text{Nb}_2\text{Cl}_9\text{O}]_2^{2-}$ $[174.1(3)^\circ]$ ¹⁰⁾. Im Gegensatz zu den dort gemessenen unterschiedlichen Nb-O-Abständen $[175.5(5)$ und $208.2(5)$ pm] findet man hier zwei identische Bindungslängen von $189.5(1)$ pm; ähnliche Nb-O-Abstände für zweifach koordinierten Sauerstoff sind bei $\text{Nb}_2(\text{OME})_{10}$ ¹¹⁾ bekannt $[188.0(7)$, $191.2(8)$ und $190.3(5)$ pm]. Die Nb-N-Bindungen $[180.7(3)$ pm] sind ca. 20 pm kürzer als in $\text{Nb}(\text{NMe}_2)_5$ ¹²⁾. Alle Bindungsabstände der Metallatome zu den Cl-Atomen $[241.0(1)$, $242.4(2)$ und $240.5(1)$ pm] lassen sich mit denen in $\text{NbOCl}_3[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}]_2$ ¹³⁾ vergleichen $[240.1(2)$, $239.7(2)$ und $241.7(2)$ pm]. Beide P-N-Abstände $[160.8(3)$ pm] liegen im Be-



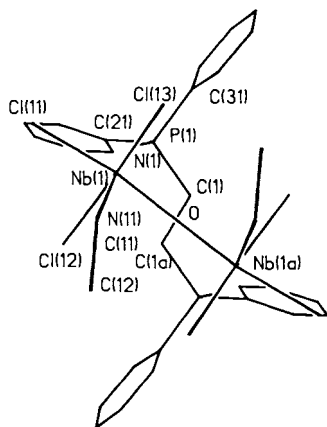


Abb. 2. Seitenansicht von 3

reich, den man für vergleichbare Bindungen auch im Cyclomolybdophosphazenen $\sqrt{\text{NPPh}_2\text{NPPh}_2\text{NM}_2\text{OCl}_3} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ¹⁴⁾ mit 166.7(6) und 163.3(6) pm findet.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR: Bruker AP 250. — IR: Perkin-Elmer 180 und 325. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium der Universität Göttingen und Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

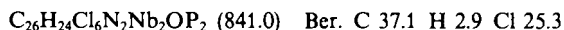
1,2-Bis[diphenyl(tetrachloroniobioimino)phosphino]ethan (2): 4.4 g (10 mmol) **1** in 100 ml CHCl_3 werden zu 5.4 g (20 mmol) NbCl_5 in 100 ml CHCl_3 bei 0°C getropft. Nach 2stdg. Rühren wird die Reaktionsmischung 12 h zum Sieden erhitzt und anschließend der farblose Niederschlag abfiltriert, Zers.-P. 190°C , Ausb. 4.0 g (45%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2820$ vs, 2750 vs, 1580 m, 1460 s, 1440 s, 1400 m, 1370 s, 1200 s, 1150 vs, 1020 m, 745 sh, 740 s, 730 m, 715 m, 680 m, 560 m, 515 s, 495 s, 420 m cm^{-1} . — ^{31}P -NMR (^1H -entkoppelt, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$, 85% H_3PO_4): $\delta = 40.1$ (s).



Ber. C 34.9 H 24.2 Cl 32.0 N 3.1 P 6.9

Gef. C 33.2 H 24.3 Cl 31.5 N 3.8 P 6.2

2,2,2,9,9,9-Hexachlor-2,5,6,9-tetrahydro-4,4,7,7-tetraphenyl-1,3,8,4\lambda^5,7\lambda^5,2,9-oxadiazadiphosphadiniobonin (3): 1.0 g (1 mmol) **2** wird in 20 ml siedendem THF 20 min zum Rückfluß erhitzt. Von dem farblosen Rückstand stellt man eine heiß ges. CH_3CN -Lösung her. Bei 20°C kristallisieren blaßgelbe Kristalle von **3**; Zers.-P. 145°C , Ausb. 0.3 g (30%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2960$ vs, 2870 sh, 1460 s, 1435 m, 1370 s, 1190 m, 1165 s, 1155 s, 1115 m, 1020 m, 995 m, 830 m, 805 sh, 795 s, 760 s, 705 s, 685 m, 535 s, 490 s, 440 m cm^{-1} . — ^{31}P -NMR (^1H -entkoppelt, DMF/CDCl_3 , 85% H_3PO_4): $\delta = 42.4$ (s).



Gef. C 36.2 H 2.6 Cl 25.9

Röntgenstrukturanalyse von 3: Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) benutzt. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch positioniert [C—H Abstand 96 pm, $U(\text{H}) =$

H. W. Roesky, J. Liebermann, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt

800 pm^2] und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert. — Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe $C2/c$; $Z = 4$; $a = 1576.5(8)$, $b = 1785.8(9)$, $c = 1601.2(8)$ pm; $\beta = 94.90(2)^\circ$; $V = 4.4914$ nm^3 ; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.95$ mm^{-1} ; $\rho = 1.486$ Mg m^{-3} , Kristallgröße $0.3 \times 0.4 \times 0.4$ mm, 5358 Reflexe gemessen, davon 2536 mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$ für alle Berechnungen verwendet, $R = 0.039$, $R_w = 0.043$ [wobei $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|) + 0.0004 \cdot |F_o|^2$], maximale und minimale Restelektronendichte 0.3 bzw. $-0.5 \cdot 10^6$ e pm^{-3} .

In den Tab. 1 und 2 sind die Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3** angegeben.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53674, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **3**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Nb(1)	-740(1)	2962(1)	3372(1)	41(1)
O	0	2993(2)	2500	46(1)
C1(11)	-1496(1)	3313(1)	4596(1)	84(1)
C1(12)	395(1)	2497(1)	4337(1)	73(1)
C1(13)	-1768(1)	3703(1)	2539(1)	84(1)
N(1)	-1206(2)	2053(2)	3139(2)	41(1)
P(1)	-1326(1)	1217(1)	2777(1)	36(1)
C(1)	-416(3)	964(2)	2222(3)	43(1)
N(11)	-19(3)	4132(2)	3668(3)	62(2)
C(11)	433(3)	4617(3)	3715(3)	67(2)
C(12)	999(5)	5252(4)	3783(5)	126(4)
C(21)	-1410(3)	570(2)	3618(3)	41(1)
C(22)	-1665(3)	829(3)	4365(3)	64(2)
C(23)	-1728(4)	331(4)	5018(4)	89(3)
C(24)	-1531(4)	-403(4)	4933(4)	91(3)
C(25)	-1283(4)	-669(3)	4191(4)	87(3)
C(26)	-1222(4)	-176(3)	3530(3)	68(2)
C(31)	-2239(3)	1193(2)	2034(3)	40(1)
C(32)	-2461(3)	1841(3)	1587(3)	66(2)
C(33)	-3130(4)	1824(3)	979(4)	83(2)
C(34)	-3585(3)	1177(3)	827(4)	79(2)
C(35)	-3355(3)	539(3)	1247(4)	73(2)
C(36)	-2685(3)	542(3)	1859(3)	54(2)
N'	1258(7)	2289(8)	8501(8)	209(6)
C(1')	877(11)	1684(10)	8222(9)	99(6)
C(2')	490(10)	1180(9)	7967(11)	123(8)
C(1*)	423(13)	3280(12)	7714(13)	120(11)
C(2*)	719(14)	2829(14)	8030(14)	123(10)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$] in **3**

Nb(1)—O	189.5(1)	Nb(1)—O—Nb(1a)	176.7(2)
Nb(1)—C1(12)	241.0(1)	O—Nb(1)—N(1)	98.0(2)
Nb(1)—N(1)	180.7(3)	Nb(1)—N(1)—P(1)	160.4(2)
O—Nb(1a)	189.5(1)	N(1)—P(1)—C(1)	109.6(2)
P(1)—C(1)	180.8(4)	P(1)—C(1)—C(1a)	113.2(4)
Nb(1)—C1(11)	242.4(2)	N(1)—Nb(1)—N(11)	175.8(1)
Nb(1)—C1(13)	240.5(1)	C1(12)—Nb(1)—C1(13)	166.7(1)
Nb(1)—N(11)	240.7(4)	O—Nb(1)—C1(11)	161.8(1)
N(1)—P(1)	160.8(3)		
C(1)—C(1a)	152.2(8)		

CAS-Registry-Nummern

1: 53380-83-9 / **2**: 121232-79-9 / **3**: 121232-80-2 / $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$: 121232-82-4 / NbCl_5 : 10026-12-7

¹⁾ J. E. Sheats, C. E. Carraher, Jr., C. U. Pittman, Jr., *Metal-Containing Polymeric Systems*, Plenum Press, New York, 1985.

²⁾ W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1297.

³⁾ H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1330.

- ⁴⁾ R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406** (1974) 131.
- ⁵⁾ In Analogie zur Darstellung von Ph_3PNPh ; Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 12/1, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.
- ⁶⁾ L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel, J. G. Riess in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, Hrsg.), Bd. 3, Kap. 34, Pergamon Press, Oxford, New York 1987.
- ⁷⁾ W. E. Cleland, Jr., K. M. Barnhart, K. Yamanouchi, D. Collison, F. E. Mabbs, R. B. Ortega, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1017.
- ⁸⁾ F. A. Cotton, R. Poli, *Polyhedron* **6** (1987) 2181.
- ⁹⁾ F. Edelmann, H. Plenio, K. Keller, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **565** (1988) 111.
- ¹⁰⁾ E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502** (1983) 45.
- ¹¹⁾ A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. G. Riess, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1196.
- ¹²⁾ C. Heath, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 143.
- ¹³⁾ L. G. Hubert-Pfalzgraf, A. A. Pinkerton, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1895.
- ¹⁴⁾ H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H.-G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987** 847.

[126/89]