

Notizen / Notes

Synthese und Kristallstruktur von Iminophosphanen mit Liganden hoher π -Donorfähigkeit

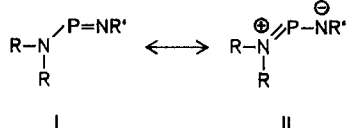
Edgar Niecke*, Martin Nieger, Christiane Gärtner-Winkhaus und Bertold Kramer

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

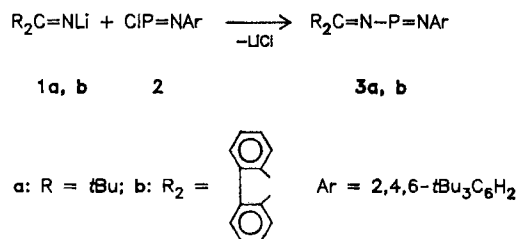
Eingegangen am 6. Oktober 1989

Key Words: Phosphines, imino- / P-Heterobutadienes**Synthesis and Crystal Structure of Iminophosphanes Containing Ligands with High π -Donor Ability**Reaction of the lithiated ketimines $\text{LiN}=\text{CR}_2$ ($\text{R}_2 = t\text{Bu}_2$, fluorenyl) **1a, b** with the chloro(arylimino)phosphanes $\text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{Ar}$ ($\text{Ar} = 2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) **2** affords the heterobuta-dienes $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{P}=\text{NAr}$ **3a, b**. The X-ray structure determination of **3a, b** reveals an unusually short P-N single bond in both *cis* and *trans* arrangements of the NPN skeleton.

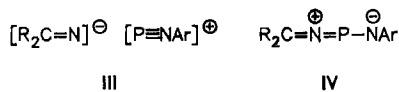
Seit Entdeckung der Aminoiminophosphane¹⁾ weiß man von der Existenz stabiler Phosphor(III)-Stickstoff-Doppelbindungssysteme²⁾. Ein gemeinsames Strukturmerkmal dieser Verbindungen ist ein zum Doppelbindungssystem koplanar angeordneter, trigonal-planar koordinierter Aminligand. Die damit einhergehende Ausbildung eines Vier-Elektronen-Drei-Zentren- π -Bindungssystems entspricht dem Vorliegen von Anteilen der Grenzstruktur II am Grundzustand des Moleküls I.



Ein besonders effektiver π -Donorligand ist, wie wir fanden, der Ketiminsubstituent, der über eine Kopplung der lithiierten Derivate **1a, b** mit Chlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan³⁾ (**2**) die Zielverbindungen **3a, b** liefert.



Die aus *n*-Pentan in Form oranger (**3a**) bzw. dunkelroter Kristalle (**3b**) anfallenden Verbindungen werden durch Luftfeuchtigkeit spontan zersetzt. Sie sind jedoch unter Inertgas bei -5°C praktisch unbegrenzt lagerbar und lösen sich ohne Zersetzung in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.



Unerwartet ist die Hochfeldlage des ^{31}P -NMR-Resonanzsignals von **3a, b** ($\delta = 124, 178$) im Vergleich zu entsprechend substituierten Aminoiminophosphanen⁴⁾. Aufgrund bisheriger Erfahrungen ist die Abschirmung des Phosphorkerns sowohl mit einer dominierenden σ -Akzeptorfunktion als auch π -Donorfunktion des *P*-Substituenten vereinbar⁵⁾. Ein starker σ -Akzeptor am Phosphoratom hätte eine Erniedrigung der Inversionsbarriere am PN-Iminstickstoff und damit einen Elektronentransfer vom Stickstoff zum Phosphor zur Folge (III), während ein starker π -Donor im Gegensatz dazu einen Ladungstransfer zum PN-Iminstickstoff bewirken und zu der Ausbildung eines Allylanion-analogen Bindungssystems (IV) führen sollte.

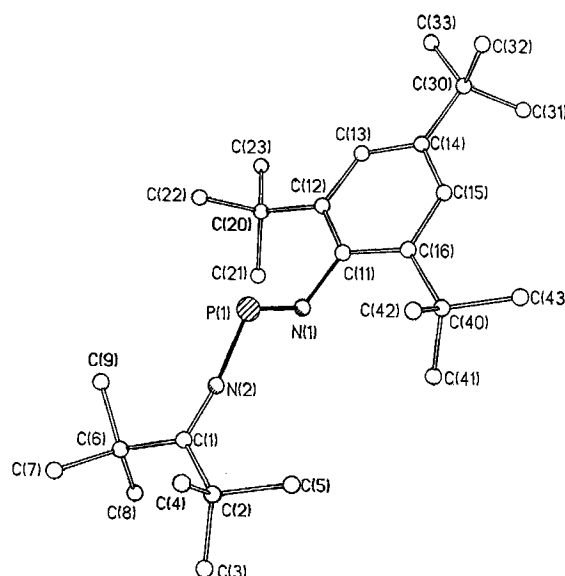


Abb. 1. Kristallstruktur von **3a**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P(1)-N(1) 155.5(3); P(1)-N(2) 159.5(3); N(1)-C(11) 142.1(4); N(2)-C(1) 124.6(4); N(1)-P(1)-N(2) 107.3(1); P(1)-N(1)-C(1) 167.5(3); P(1)-N(1)-C(11) 123.4(2). — Torsionswinkel N(2)-P(1)-N(1)-C(11) -175.6(3)

Eine Entscheidung zugunsten der Bindungssituation IV konnte über eine Kristallstrukturanalyse von **3a**, **b** erbracht werden (Abb. 1, 2). Danach dominiert in beiden Verbindungen die π -Donorwirkung des Ketiminsubstituenten. Zum Ausdruck kommt dies in der nahezu linearen Anordnung des CNP-Gerüsts [167.5(3) bzw. 165.3(3)°] sowie damit verbunden in der sehr kurzen P(1)–N(1)-Bindungslänge [159.5(3) bzw. 161.4(4) pm]. Diese liegt in der Größenordnung der für Diaminophosphonium-Kationen beobachteten Werten⁶ und dokumentiert im Zusammenhang mit der ebenen Anordnung des CNP-Gerüsts besonders eindrucksvoll die Ausbildung eines Vier-Elektronen-Drei-Zentren-(NPN)- π -Bindungssystems. Der PN-Iminabstand [155.5(3) bzw. 154.7(3) pm] sowie der Valenzwinkel am Phosphor- [107.3(1) bzw. 114.6(2)°] und Stickstoffatom [124.6(4) bzw. 137.2(2)°] entsprechen den typischen Strukturmerkmalen von Aminoiminophosphanen⁷, wobei sich die *cis*-Form **3b** gegenüber der *trans*-Anordnung der NPN-Gruppierung in **3a** durch eine kürzere PN-Bindungslänge und größeren Valenzwinkel am Stickstoff- und Phosphoratom zu erkennen gibt.

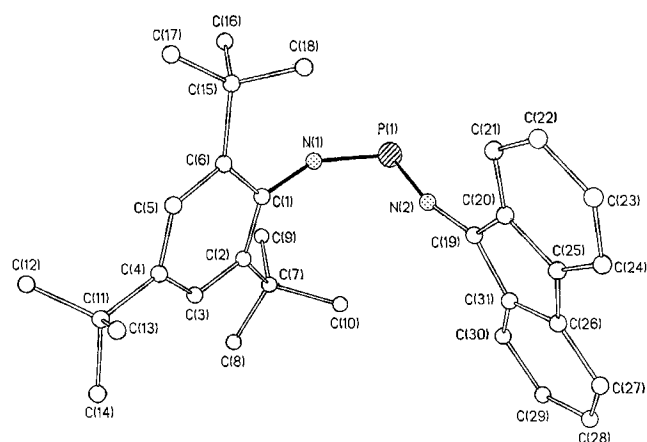


Abb. 2. Kristallstruktur von **3b**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–N(1) 154.7(3); P(1)–N(2) 161.4(4); N(1)–C(1) 141.5(5); N(2)–C(19) 128.0(5); N(1)–P(1)–N(2) 114.6(2); P(1)–N(1)–C(19) 165.3(3); P(1)–N(1)–C(1) 137.2(2). – Torsionswinkel N(2)–P(1)–N(1)–C(1) 1.8(4)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

(*Di-tert-butylimino*)(*2,4,6-tri-tert-butylphenylimino*)phosphan (**3a**): Zu einer Lösung von 1.4 g (11 mmol) *Di-tert-butylketimin*⁸ in 10 ml Diethylether werden bei -20°C langsam 6.5 ml (11 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung getropft. Nach 2stdg. Rühren wird die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt und langsam zu einer auf -75°C gekühlten Lösung von 3.25 g (11 mmol) Chlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan in 15 ml Diethylether gegeben. Die Reaktionslösung wird nach 3 h auf Raumtemp. erwärmt, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Petrolether versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Nach einigen Tagen bei Raumtemp. kristallisiert ein oranger Feststoff aus. Schmp. 118°C , Ausb. 3.2 g (75%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.4$ (s), 1.2–2 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 185.5$ (d, $J = 21$ Hz), 142.5 (d, $J = 10.3$ Hz), 140 (s), 137.3 (d, $J = 9$ Hz), 121.8 (s), 43.1 (s), 36.3 (s), 34.5 (s), 32.0 (s), 31.8 (s), 30.0 (s), 29.9 (s). – MS: $m/z = 431$ [M^+], 290 [$\text{ArN}=\text{P}^+$], 246 [Ar], 57 [$t\text{Bu}^+$]. $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{P}$ (430.7) Ber. C 75.30 H 11.00 N 6.50 Gef. C 75.28 H 11.13 N 6.37

(*9-Fluorenylidamino*)(*2,4,6-tri-tert-butylphenylimino*)phosphan (**3b**): Eine Lösung von 0.70 g (4.0 mmol) Fluorenonimin⁹ in 10 ml Diethylether wird bei -25°C mit 2.5 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung versetzt. Nach 3stdg. Rühren erwärmt man auf Raumtemp. und tropft diese Lösung bei -78°C zu 1.0 g (4.0 mmol) Chlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan in 10 ml Diethylether. Die Reaktionslösung wird nach 3 h auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Nach einigen Tagen bei Raumtemp. kristallisiert ein dunkelroter Feststoff aus. Schmp. 109°C , Ausb. 0.90 g (48%). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 169.3$ (d, $J = 21$ Hz), 149.5–119.5 (m), 67.9 (s), 26.7–25.6 (m). – MS: $m/z = 468$ [M^+], 290 [$\text{ArN}=\text{P}^+$], 261 [ArN^+], 246 [Ar], 179 [FluorenylidNH], 57 [$t\text{Bu}^+$].

$\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{P}$ (468.6) Ber. C 79.45 H 7.96 N 5.98

Gef. C 79.28 H 7.80 N 5.67

Strukturbestimmung¹⁰ von **3a** (**3b**): Orange (dunkelrote) Kristalle aus Petrolether (Pentan), Kristallgröße $0.4 \times 0.5 \times 0.6$ ($0.2 \times 0.25 \times 0.5$) mm; Raumgruppe $P\bar{1}$ ($P2_1/n$); Summenformel $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{P}$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{P}$); Molmasse 430.6 (468.6); $a = 10.345(4)$ [$10.560(2)$], $b = 11.325(5)$ [$15.577(5)$], $c = 13.688(5)$ [$17.036(5)$] Å; $\alpha = 74.67(3)$, $\beta = 83.05(3)$ [$94.17(2)$], $\gamma = 66.46(3)^{\circ}$; $V = 1.418$ (2.795) nm^3 ; $Z = 2$ (4); $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.11$ (0.11) mm^{-1} , $d_{\text{ber.}} = 1.01$ (1.11) gcm^{-3} . Die Datensammlung erfolgte mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Von 5000 (3664) symmetrieunabhängigen Reflexen [$2\Theta_{\text{max}} = 50$ (45)°] wurden 3327 (2300) Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung mittels Direkter Methoden (SHELXTL)¹¹ herangezogen. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „Riding-Modell“¹² verfeinert. 271 (307) verfeinerte Parameter; $R = 0.073$ (0.056); $R_w = 0.073$ (0.053) [$w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$], $g = 0.0005$ (0.0005). Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter siehe Tab. 1, 2.

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

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1633(1)	3483(1)	755(1)	49(1)
N(1)	1746(3)	2228(3)	1606(2)	46(1)
N(2)	2605(3)	2992(3)	-171(2)	62(1)
C(1)	3258(3)	2870(3)	-989(2)	50(1)
C(2)	2469(4)	2803(3)	-1847(3)	63(2)
C(3)	3308(9)	1940(9)	-2520(6)	251(7)
C(4)	1716(9)	4123(5)	-2446(6)	213(5)
C(5)	1351(9)	2283(10)	-1406(5)	219(7)
C(6)	4786(4)	2793(4)	-1076(3)	80(2)
C(7)	5026(7)	3777(7)	-2007(5)	183(5)
C(8)	5802(6)	1444(6)	-1015(7)	217(6)
C(9)	5022(6)	3276(8)	-195(5)	182(6)
C(11)	947(3)	2270(3)	2526(2)	40(1)
C(12)	1479(3)	2367(3)	3386(2)	43(1)
C(13)	602(3)	2491(3)	4246(2)	50(2)
C(14)	-732(3)	2464(3)	4306(2)	48(1)
C(15)	-1154(3)	2248(3)	3480(2)	50(1)
C(16)	-361(3)	2110(3)	2585(2)	43(1)
C(20)	2990(3)	2321(3)	3439(2)	54(2)
C(21)	4086(4)	1132(4)	3071(3)	74(2)
C(22)	3127(4)	3620(4)	2824(3)	77(2)
C(23)	3382(4)	2144(5)	4529(3)	91(3)
C(30)	-1686(4)	2603(3)	5260(3)	61(2)
C(31)	-1940(6)	1327(5)	5690(4)	125(3)
C(32)	-3060(6)	3762(6)	5009(4)	149(3)
C(33)	-1005(6)	2790(7)	6098(3)	136(4)
C(40)	-916(3)	1792(3)	1729(2)	52(2)
C(41)	200(4)	619(4)	1372(3)	71(2)
C(42)	-1462(4)	3022(4)	848(3)	73(2)
C(43)	-2182(4)	1385(4)	2103(3)	83(2)

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

	x	y	z	U(eq)
P(1)	8527(1)	1901(1)	4790(1)	60(1)
N(1)	8451(3)	1733(2)	3892(2)	48(1)
N(2)	8938(3)	2865(2)	5044(2)	73(1)
C(1)	8676(3)	2199(2)	3203(2)	42(1)
C(2)	7672(3)	2658(2)	2793(2)	41(1)
C(3)	7992(3)	3165(2)	2155(2)	47(1)
C(4)	9189(4)	3216(2)	1893(2)	51(1)
C(5)	10099(4)	2677(3)	2256(2)	54(1)
C(6)	9886(3)	2145(2)	2894(2)	46(1)
C(7)	6268(3)	2593(2)	2987(2)	46(1)
C(8)	5366(4)	3036(3)	2358(2)	68(2)
C(9)	5862(3)	1651(3)	3015(3)	65(2)
C(10)	6047(4)	3030(3)	3774(2)	61(2)
C(11)	9520(4)	3808(3)	1206(2)	64(2)
C(12)	9850(5)	3258(3)	506(3)	93(2)
C(13)	10613(5)	4395(3)	1468(3)	114(2)
C(14)	8390(5)	4385(3)	918(3)	100(2)
C(15)	10935(3)	1510(3)	3204(2)	57(2)
C(16)	10417(4)	595(3)	3223(3)	86(2)
C(17)	12048(4)	1482(3)	2665(3)	94(2)
C(18)	11522(4)	1768(3)	4024(3)	87(2)
C(19)	9201(4)	3562(3)	5421(2)	58(2)
C(20)	10473(4)	3861(3)	5718(2)	52(1)
C(21)	11638(4)	3459(3)	5718(3)	64(2)
C(22)	12681(4)	3863(3)	6086(3)	77(2)
C(23)	12555(4)	4655(3)	6434(3)	79(2)
C(24)	11396(4)	5065(3)	6427(3)	70(2)
C(25)	10332(4)	4661(3)	6076(2)	55(2)
C(26)	8988(4)	4895(3)	6026(2)	57(2)
C(27)	8377(5)	5604(3)	6310(3)	77(2)
C(28)	7082(5)	5639(3)	6204(3)	98(2)
C(29)	6379(5)	5000(4)	5822(3)	95(2)
C(30)	6987(4)	4278(3)	5533(3)	77(2)
C(31)	8285(4)	4239(3)	5638(2)	56(2)

Die U_{eq} -Werte der *tert*-Butylgruppen [C(3), C(4), C(5) und C(7), C(8), C(9)] von **3a** sind relativ groß. Die anisotropen thermischen Parameter deuten auf den Übergang zu einer dynamischen Fehlordnung hin, wie sie häufig bei peripheren Atomen bzw. Gruppen auftritt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 29097-52-7 / **1b**: 4440-33-9 / **2**: 117688-09-2 / **3a**: 124686-65-3 / **3b**: 124686-66-4

- ¹⁾ E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **85** (1973) 586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 585.
- ²⁾ E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **1975**, 395.
- ³⁾ E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1715.
- ⁴⁾ L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Zh. Obshch. Khim.* **57** (1987) 1433.
- ⁵⁾ W. W. Schoeller in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, (M. Regitz, O. J. Scherer, Eds.) Thieme Verlag, im Druck.
- ⁶⁾ A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **85** (1985) 367.
- ⁷⁾ M. Nieger, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1989.
- ⁸⁾ T. E. Back, D. H. R. Boston, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guzilc, jun., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 2079.
- ⁹⁾ L. A. Pink, G. E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 490.
- ¹⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54258, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹¹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. Göttingen 1978; G. M. Sheldrick, *SHELXTL User Manual*, Nicolet XRD Corp., Freemont/California 1981.

[324/89]