

Notiz/Note

Synthese und Röntgenstrukturanalyse einer neuartigen gemischtvalenten zwitterionischen Diphosphor-Fluor-Verbindung

Richard E. Dunmur, Holger Thönnessen, Christian Müller, Michael Farkens, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Postfach 3329, 38023 Braunschweig

Eingegangen am 6. Juli 1993

Key Words: Diphosphorus zwitterion / Phosphorus, hexacoordinated / Phosphorus, tetracoordinated

Synthesis and X-Ray Crystal Structure Analysis of a Novel Mixed-Valent Zwitterionic Diphosphorus Fluoro Compound

The cyclic zwitterionic $\lambda^6\text{P}, \lambda^4\text{P}$ -diphosphorus compound $\text{F}_5\text{P}^-\text{N}(\text{Me})\text{P}^+[\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{=O})_2\text{NMe}$ (**3**), which contains a biuret system, was synthesized by the reaction of $(\text{MeNPF}_3)_2$ (**1**) with MeNCO (**2**). Compound **3** was characterized by means of ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - and ^{31}P -NMR spectroscopy, IR spectroscopy, and

mass spectrometry. A single-crystal X-ray structure determination revealed the presence of two independent formula units, in which the $-\text{N}(\text{Me})\text{PF}_5$ side chains display widely differing conformations.

Dunmur hat 1970^[1] über ein ungewöhnliches zwitterionisches Produkt **3** berichtet, das aus der Umsetzung des Hexafluordiazadiphosphetidins **1** mit Methylisocyanat (**2**) hervorging (Gl. 1). Die seinerzeitige Evidenz für **3** gründete sich auf NMR-spektroskopische Untersuchungen. Inzwischen hat Tacke mehrfach offenbar mit **3** verwandte zwitterionische Verbindungen unter Beteiligung von koordiniertem SiF_4 (mit pentakoordiniertem Silicium) beschrieben^[2-5]. Diese Berichte haben uns veranlaßt, die Untersuchung von **3** wieder aufzunehmen und seine Struktur mittels moderner Methoden der Strukturuntersuchung, insbesondere der NMR-Spektroskopie und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, endgültig festzulegen.

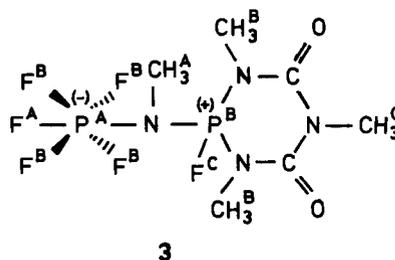
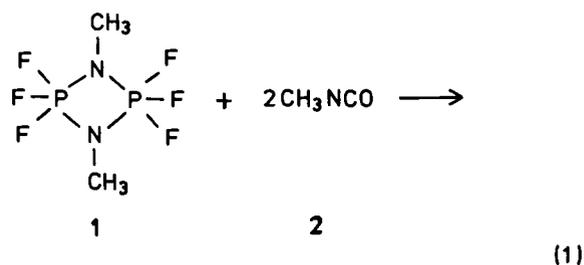
Ergänzende Strukturinformation für **3** liefert das ^{19}F -NMR-Spektrum. Hierbei weisen drei verschiedene Signalgruppen auf die Nichtäquivalenz der Fluoratome F^A , F^B und F^C hin (Gl. 1). Das Signal von F^A erscheint durch Kopplung mit P^A sowie F^B als Dublett von Quintetts, wie z.B. auch im Falle der *trans*-Fluor-Atome in der Verbindung $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ ^[6], wodurch eindeutig die $[\text{RPF}_5]^-$ -Gruppierung nachgewiesen wird. Das vierfache Dublett (dddd) bei $\delta = -58.00$ wird den Fluoratomen F^B zugeordnet. Die komplizierte Multiplizität ergibt sich durch die Kopplung mit P^A , wodurch das Signal für F^B in insgesamt 16 Linien aufgespalten wird. Das Signal des F^C -Atoms tritt stark verbreitert bei $\delta = -79.54$ auf.

Ergebnisse und Diskussion

Die zwitterionische $\lambda^6\text{P}, \lambda^4\text{P}$ -Diphosphorverbindung **3** wurde durch eine Insertionsreaktion von Methylisocyanat (**2**) mit 2,2,2,4,4,4-Hexafluor-1,3-dimethyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**1**) in Dichlormethan bei 5°C hergestellt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Kristallisation aus Dichlormethan mit 91proz. Ausbeute erhalten.

Die Identität von **3** folgt zweifelsfrei aus der Elementaranalyse (C,H,N) sowie aus IR-, EI/MS- und NMR-Untersuchungen (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) und aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für die Resonanz des $\lambda^6\text{-P}$ -Atoms ein Quintett von Dubletts von Dubletts bei $\delta = -145.22$. Der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert für **3** ist für Verbindungen dieses Typs mit hexakoordiniertem Phosphor charakteristisch und stimmt gut mit den Werten bekannter Pentafluorophosphatsysteme, z.B. $\text{F}_5\text{P}^-\text{CH}_2\text{P}^+-\text{F}(\text{NMe}_2)_2$ [$\delta = -141.0$]^[6] überein. Durch Überlagerung der NMR-Signale im $\lambda^6\text{-P}$ -Bereich ähnelt die Multiplizität des $\lambda^6\text{-P}$ -Phosphor-Resonanz-Signals einem Sextett von Dubletts von Dubletts, ähnlich dem $[\text{MePF}_5]^-$ -Signal (-126.4)^[7]. Das Signal des $\lambda^4\text{-P}$ -Atoms P^B erscheint durch Kopplung mit F^C als Dublett, das weiter durch Kopplung mit P^A und F^B in ein Dublett von Quintetts aufgespalten ist.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** sind die Signale von drei magnetisch nichtäquivalenten Methylgruppen zu beobachten. Das Signal von H^A (Gl. 1) erscheint als Multipllett, das von H^B als Dublett und

das von H^C als Singulett. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt der δ -Wert der C-Atome des Biuretgerüsts im erwarteten Bereich^[9,10]. Das Signal des C-Atoms $P^A-(NCH_3)-P^B$ tritt verbreitert auf. Im IR-Spektrum sind die C=O-Schwingungsbanden, im Vergleich zu denen ähnlicher phosphorhaltiger Heterocyclen^[9,10], um ca. 55 cm^{-1} zu höheren Wellenlängen verschoben. Dies deutet bei **3** auf eine stärkere C=O-Bindung als bei den in Lit.^[9,10] beschriebenen Verbindungen hin.

Im EI-Massenspektrum konnte kein Molekül-Ion entdeckt werden. Als Fragment höchster Masse wurde das aus der Abspaltung eines Fluoratoms resultierende Ion beobachtet. Ähnliche Fragmentierungsschritte wurden für andere fluorhaltige Zwitterionen beobachtet^[5,6,11]. Der Basispeak, hervorgerufen durch das Fragment-Ion $[PF_4]^+$, tritt bei $m/z = 107$ auf. Weitere charakteristische Fragmente sind $[M - NCH_3 - PF_3]^+$, $[NCH_2PF]^+$ und $[HPF_2]^+$.

Die Verbindung **3** existiert im Kristall als zwei unabhängige Formeleinheiten, die hinsichtlich der Konformation der Seitenkette erhebliche Unterschiede zeigen (Abb. 1). So besitzt der Torsionswinkel F1–P1–N4–P2 einen Wert von 174.8° , was die Antiperiplanarität von F1 und P2 belegt, der entsprechende Torsionswinkel F1'–P1'–N4'–P2' zeigt einen Wert von 5.8° und deutet damit die Synperiplanarität von F1' und P2' an. P2 und P2' zeigen eine nahezu perfekte oktaedrische Koordinationsgeometrie. Die größten Abweichungen zeigen die Bindungswinkel F2–P2–F3 mit $177.6(2)^\circ$ an P2 und F2'–P2'–F3' mit $178.5(2)^\circ$ an P2'. Die im Vergleich zu P2' größere Verzerrung an P2 ist durch die sterische Hinderung der hier *endo* (dem Heterocyclus zugewandten) -konfigurierten Seitenkette zu erklären. Die unterschiedlichen P–F-Bindungslängen verdeutlichen den Trend zur Abstandsvergrößerung bei steigender Koordinationszahl des Zentralatoms: P1–F1 [$P1'-F1'$] ist $153.5(4)$ [$152.6(3)$] pm lang, die Werte für sämtliche λ^6P -F-Bindungen bewegen sich im Bereich von $157.5(4)$ bis $161.4(4)$ pm. Der hohen Koordinationszahl der P2-Atome entsprechend, zeigen die λ^6P -N-

Bindungsabstände mit $182.6(5)$ [P2–N4] bzw. $182.4(5)$ pm [P2'–N4'] hohe Werte.

Wir danken der *Albright & Wilson (Mfg) Ltd.* für ein Promotionsstipendium (R.E.D.), der *BASF AG*, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für Chemikalienlieferungen, der *Fa. Riedel de Haën* für Perfluorpolyetheröl Typ RS3000, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Beihilfe und Dr. *M. Murray* (Bristol) für NMR-Diskussionen.

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 200 (1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz, ^{19}F : 188.3 MHz, ^{31}P : 81.0 MHz); Standards Me_4Si (extern 1H , ^{13}C); $CFCl_3$ (extern); 85proz. H_3PO_4 (extern). – IR: Nicolet 320 FT-IR-Spektrometer. – MS: Finnigan MAT 8430.

Synthese von 3^[12]: Zu einer Lösung von 3.03 g (12.9 mmol) **1**^[13] in 2 ml Dichlormethan tropfte man bei $5^\circ C$ unter Rühren innerhalb von 15 min 1.45 g (25.4 mmol) **2**. Das Reaktionsgemisch wurde bei $5^\circ C$ und darauf bei Raumtemp. jeweils 1 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck (0.1 Torr) wurde **3** als farbloser Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan. Durch Abkühlen einer bei Raumtemp. gesättigten Lösung von **3** in Acetonitril auf $-20^\circ C$ wurden nach 1 d für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten. Ausb. 4.10 g (91%), Schmp. $145-147^\circ C$. – 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.96$ [m, 3H, P–(NCH₃)–P], 3.20 [d, 6H, P(NCH₃)₂], $^3J(PH) = 8.3$ Hz], 3.26 [s, 3H, C–(NCH₃)–C]. – ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 30.31$ [s, C–(NCH₃)–C], 32.47 [d, P(NCH₃)₂], $^2J(PC) = 15.4$ Hz], 34.07 [m, P–(NCH₃)–P], 149.44 (s, CO). – ^{19}F (CD_3CN): $\delta = -58.00$ [dddd, F^B , $^1J(F^B P^A) = 766.9$, $^2J(F^B F^A) = 50.0$, $^4J(F^B P^C) = 16.0$, $^3J(F^B P^B) = 5.6$ Hz], -76.12 [dquint, F^A , $^1J(F^A P^A) = 734.0$, $^2J(F^A F^B) = 50.0$ Hz], -79.54 [d, F^C , $^1J(F^C P^B) = 1031.3$ Hz]. – ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 25.66$ [quintdd, P^B , $^1J(P^B F^C) = 1030.6$, $^2J(P^B P^A) = 38.9$, $^3J(P^B F^B) = 6.4$ Hz], -145.22 [quintdd, P^A , $^1J(P^A F^B) = 766.4$, $^1J(P^A F^A) = 734.1$, $^2J(P^A P^B) = 39.0$ Hz]. – IR (in $CHCl_3$): 1753 (vs); 1707 (vs); 1431 (s); 1332 (s); 1039 (w); 866 (s); 816 (s); 609 (w); 557 (w); 535 (s); 480 (m); 465 (m). – MS, m/z (%): 329 (1) $[M - F]^+$, 222 (58) $[M - F - PF_4]^+$, 193 (80) $[M - F - PF_4 - NCH_3]^+$, 164 (86) $[M - F - PF_4 - NCH_3 - NCH_3]^+$, 107 (100) $[PF_4]^+$, 78 (46) $[NCH_2PF]^+$, 70 (34) $[HPF_2]^+$. – $C_6H_{12}F_6N_4O_2P_2$ (348.1): ber. C 20.70, H 3.47, N 16.09; gef. C 20.67, H 3.45, N 15.73.

Kristalldaten von 3: $C_6H_{12}F_6N_4O_2P_2$, $M = 348.1$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 855.1(2)$, $b = 1277.2(3)$, $c = 1210.4(2)$ pm, $\beta = 94.00(3)^\circ$, $V = 1.3187(5)$ nm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.754$ Mg m⁻³, $f(000) = 704$, $T = 143$ K, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.41$ mm⁻¹, farbloses Prisma, $0.50 \times 0.40 \times 0.10$ mm³. – **Datensammlung und -reduktion**: Der Kristall wurde auf den Goniometerkopf in Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe-STADI-4-Diffraktometer mit modifiziertem Siemens-LT-2-Tieftemperaturzusatz). Die Gitterkonstanten wurden aus $\pm\omega$ -Werten von 52 Reflexen im 2θ -Bereich $20-23^\circ$ verfeinert. Die Intensitäten wurden mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung im 2θ -Bereich $6-55^\circ$ gemessen. – **Strukturlösung und -verfeinerung**: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop (Programm SHELXL-92) auf F^2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Die absolute Struktur wurde mit einem Parameter x von $-0.09(14)$ bestimmt [$wR(F^2) = 0.143$ für alle 5343 Reflexe, $R(F) = 0.058$ für 4113 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; 369 Parameter]. Vollständige Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt

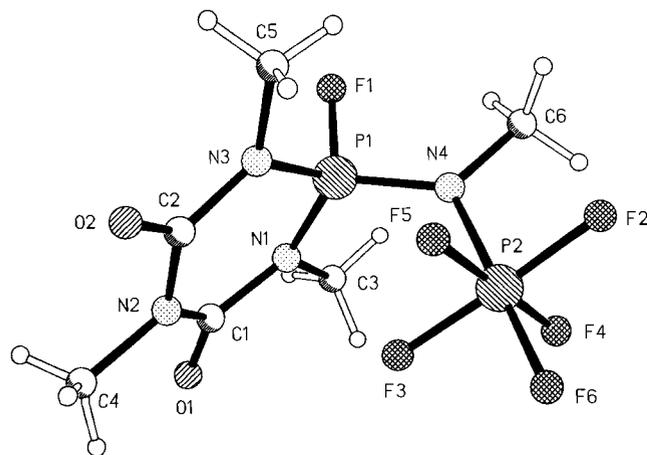


Abb. 1. Eine der beiden unabhängigen Formeleinheiten von Verbindung **3** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: P(1)–F(1) 153.5(4), P(1)–N(4) 158.4(5), P(1)–N(3) 160.6(5), P(1)–N(1) 161.4(5), P(2)–F(1) 157.5–161.4, P(2)–N(4) 182.6(5); F(1)–P(1)–N(4) 104.1(2), F–P–F 88.4–91.1 und 177.6–179.2, F(4)–P(2)–N(4) 89.4(2), F(2)–P(2)–N(4) 89.3(2), F(6)–P(2)–N(4) 179.7(2), F(5)–P(2)–N(4) 89.9(2), F(3)–P(2)–N(4) 89.2(2), P(1)–N(4)–P(2) 120.8(3) und für das nicht abgebildete Molekül: P(1')–F(1') 152.6(3), P(1')–N(4') 157.8(5), P(1')–N(1') 161.0(5), P(1')–N(3') 162.1(5), P(1')–F' 157.5–160.0, P(2')–N(4') 182.4(5); F(1')–P(1')–N(4') 107.1(2), F'–P'–F' 89.3–90.9 und 178.5–179.0, F(2')–P(2')–N(4') 90.4(2), F(3')–P(2')–N(4') 88.8(2), F(5')–P(2')–N(4') 90.1(2), F(6')–P(2')–N(4') 178.9(2), P(1')–N(4')–P(2') 128.9(3)

und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD-400284 angefordert werden.

- ^[1] R. E. Dunmur, Ph. D. Thesis, University of Technology, Loughborough, Leics., **1970**, p. 138–150.
- ^[2] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmam, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496.
- ^[3] R. Tacke, J. Becht, G. Mattern, W. F. Kuhs, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2015–2018.
- ^[4] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmam, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 851–861.
- ^[5] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Becht, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1012–1016.
- ^[6] A. H. Cowley, R. Chung-Yi Lee, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 60–63.
- ^[7] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5630–5640.
- ^[8] W. Storzer, D. Schomburg, G.-V. Rösenthaller, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 367–374.
- ^[9] C. Müller, T. G. Meyer, M. Farkens, R. Sonnenburg, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 760–766.
- ^[10] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 443–451.
- ^[11] O. Schlak, R. Schmutzler, H.-M. Schiebel, M. L. M. Wazeer, R. K. Harris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2153–2157.
- ^[12] Persönliche Mitteilung K. Utvary, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Wien, an R. Schmutzler, **1982**.
- ^[13] B. S. Drach, I. N. Zhmurova, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, *37*, 892–895.

[214/93]