

$F(000)=492$, $\mu(\text{CuK}\alpha)=5.2 \text{ cm}^{-1}$. 3253 unabhängige beobachtete Reflexe bis $2\theta=110^\circ$ wurden durch θ - 2θ -Scan erhalten. Die Intensitäten wurden für die normalen Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert, jedoch wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde nach Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) (G. M. Sheldrick in G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (Hrsg.): *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford 1985, S. 175-189) und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (XRAY-76) (J. M. Stewart: *XRAY-76: Report TR-446*, University of Maryland, MD (USA) 1976) mit 2197 unabhängigen Reflexen $[(F_0) > 3\sigma(F_0)]$ bis zu $R=0.076$ und $R_w=0.097$ verfeinert. Eingeschlossen waren Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern und Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Parametern, wobei $R=\Sigma(|F_0|-|F_c|)/\Sigma|F_0|$, $R_w=[\sum w(|F_0|-|F_c|)^2/\sum w|F_0|^2]^{1/2}$, mit einer Wichtung nach $w=[c^2|F_0|+0.003|F_0|^2]^{-1}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

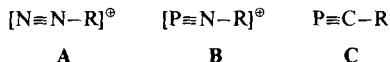
- [11] Die röntgenographisch ermittelten Längen von Doppel- und Einfachbindungen unterscheiden sich bei 4,6-Di-*tert*-butylpentalen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511) noch stärker als die bei **1**, was auf eine partielle Beteiligung einer $\text{D}\phi^{\oplus}/\text{A}^{\ominus}$ -Pentalenstruktur bei **1** hinweist.
- [12] Laut Röntgenstrukturanalyse ist der zentrale viergliedrige Ring nahezu planar; H. J. Lindner, B. V. Gross, *Angew. Chem.* 83 (1971) 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 490.

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse im Donor-Acceptor-Komplex $[\text{iBu}_2\text{PSe}_2] \cdot [\text{PNAryl}]$ – auf dem Weg zur $\text{P}\equiv\text{N}$ -Bindung**

Von Edgar Niecke*, Martin Nieger, Franz Reichert und Wolfgang W. Schoeller

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

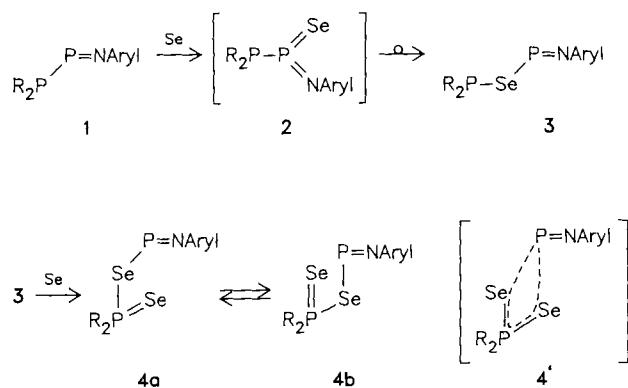
Der formale Ersatz des terminalen Stickstoffatoms im Diazonium-Ion^[1] **A** durch ein Phosphoratom führt zur Spezies **B** mit Phosphor der Koordinationszahl 1; bisher waren Phosphaalkine **C**^[2] die einzigen stabilen Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 1. Wir berichten hier über die Synthese eines donorstabilisierten Iminophosphonium(„Monophosphadiazonium“)-Ions **B** durch Umsetzung des Imino(phosphino)phosphans **1** mit Selen.



Primär wird wahrscheinlich Selen an das zentrale P-Atom unter Bildung des Selenoxophosphans **2** addiert^[3]. Aus diesem entsteht unter Insertion des Selens in die P-P-Bindung das Imino(seleno)phosphan **3**^[4], welches bei äquimolarer Umsetzung der Reaktanten in Form rotbrauner Kristalle isoliert werden kann. Weitere Selenaddition führt dann zu einem roten, kristallinen 1:1-„Addukt“ aus **3** und Selen, das sich im festen Zustand als donorstabilisiertes Iminophosphonium-Ion **4** erwies (Schema 1).

Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **3** und **4** sind durch Elementaranalysen, Massenspektren^[5], NMR-Daten^[5] sowie für **4** durch eine Röntgenstruktur-

analyse bewiesen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gibt die $>\text{P}-\text{Se}-\text{P}=\text{N}$ -Gruppierung in **3** zwei sich bezüglich ihrer Lage stark unterscheidende Signalgruppen ($\delta=325, 84.5$;



Schema 1. R = *i*Bu, Aryl = 2,4,6-*i*Bu₂C₆H₃

$J_{\text{PP}}=212 \text{ Hz}$), deren ^{77}Se -Satelliten ($J_{\text{PSe}}=366$ bzw. 202 Hz) die Verknüpfung der beiden P-Atome über eine Se-Brücke belegen. Die mit der Addition eines weiteren Se-Atoms einhergehenden drastischen Veränderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta=92, 79$; $J_{\text{PP}}=35 \text{ Hz}$), insbesondere die stark unterschiedlichen ^{31}P - ^{77}Se -Wechselwirkungen ($J_{\text{PSe}}=15$ bzw. 516 Hz) sind mit der Formulierung klassischer Strukturen mit sp^2 -hybridisierten λ^3 - und λ^5 -Phosphoratomen ($>\text{P}(\text{Se})-\text{Se}-\text{P}=\text{N}$ - oder $>\text{P}-\text{Se}-\text{P}(\text{Se})=\text{N}-$) nicht vereinbar. Diese Befunde sowie das $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit nur einem Satz von Signalen im Hochfeldbereich sprechen vielmehr für einen raschen Austauschprozeß, der durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff des Selenoxo-Selenatoms am elektrophilen Zentrum der P=N-Gruppe ausgelöst wird. Temperaturerniedrigung auf -80°C bewirkt keine Änderung der Multiplettstruktur, sondern lediglich eine Hochfeldverschiebung des „Iminophosphan“-Phosphorsignals ($\Delta\delta=25 \text{ ppm}$); die Energiebarriere für einen derartigen Austauschprozeß muß also sehr niedrig sein. Überraschend war dann das Ergebnis des ^{31}P -NMR-Spektrums von festem **4**, das sich vom Spektrum von **4** in Lösung kaum unterschied ($\delta=116$ (br), $J_{\text{PSe}}<20 \text{ Hz}$; 81, $J_{\text{PSe}}=520 \text{ Hz}$) und im Sinne eines „eingefrorenen Übergangszustandes“ **4'** interpretiert werden kann.

Untermauert wird dieser Strukturvorschlag durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[6]. Die verzerrt tetraedrische Koordination des P(1)-Atoms sowie die P(1)-Se(1)/Se(2)-Bindungslängen (216–217 pm) entsprechen den für ein Diselenophosphinat typischen Strukturmerkmalen. Der P-N-Abstand ist mit 150 pm deutlich kürzer als der an Iminophosphanen beobachtete Wert (z. B. Mes⁺-P=N*i*Bu: 156 pm^[7]) und entspricht dem im PN-Molekül (149 pm^[8]). Auch die NN-Bindungslänge in Diazonium-Verbindungen (109–111 pm^[9]) ist mit der im N₂-Molekül (110 pm^[10]) vergleichbar. Der Valenzwinkel von 169° am N-Atom weist dieses als sp-hybridisiert aus, wobei die Abweichung vom Idealwert 180° eine Wechselwirkung zwischen dem Donorliganden und dem PN-Bindungssystem anzeigt. In Übereinstimmung hiermit sind auch die P(2)-Se(1)/Se(2)-Bindungslängen (264 bzw. 279 pm) deutlich gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien verkürzt. Der Elektronentransfer zum P(2)-Atom äu-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, M. Nieger, Dipl.-Chem. F. Reichert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. W. W. Schoeller
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. Förster, Bruker Physik, Karlsruhe, für die Messung des Festkörper-NMR-Spektrums. Aryl = 2,4,6-*i*Bu₂C₆H₃.

bert sich darüber hinaus in der (*E*)-Konfiguration des PSe_2PN -Skeletts (Faltungswinkel $\alpha = 160^\circ$, $\beta = 125^\circ$) (Abb. 1 unten) sowie der damit einhergehenden Pyramidalisierung an P(2), was für eine stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares an diesem Phosphoratom spricht.

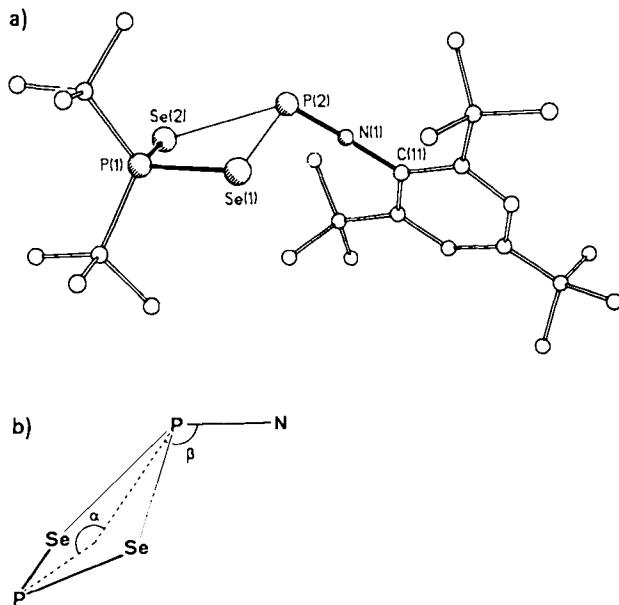
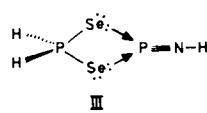


Abb. 1. a) Struktur von 4 im Kristall (ohne H-Atome); wichtigste Bindungs-längen [pm] und -winkel [°]: P(1)-Se(1) 217.0(5), P(1)-Se(2) 215.9(4), P(2)-Se(1) 263.6(5), P(2)-Se(2) 278.8(5), P(2)-N(1) 149.3(12), N(1)-C(11) 139.7(18); Se(1)-P(1)-Se(2) 108.3(2), Se(1)-P(2)-Se(2) 80.6(1), P(1)-Se(1)-P(2) 85.7(2), P(1)-Se(2)-P(2) 82.2(2), Se(1)-P(2)-N(1) 112.6(6), Se(2)-P(2)-N(1) 119.6(5), P(2)-N(1)-C(11) 169.1(11). b) Faltungswinkel des PSe_2PN -Skeletts: $\alpha = 159.8^\circ$, $\beta = 125.6^\circ$.

Die Analyse der Wechselwirkung zwischen den Grenz-orbitalen des Anions $[\text{H}_2\text{PSe}_2]^\ominus$ I und des Kations $[\text{H}-\text{N}\equiv\text{P}]^\oplus$ II ergab, daß Elektronendichte aus den drei nahezu entarteten doppelt besetzten p-MOs der Selenoatome in die π^* -MOs der PN-Bindung übertragen wird, was zu einer schwachen Bindung zwischen den Selenoatomen und P(2) führt. Ein entgegengesetzter Elektronentransfer findet aufgrund des wesentlich größeren Energieunterschiedes zwischen dem HOMO von II und dem LUMO von I nicht statt. I und II bilden also den Donor-Acceptor-Komplex III. Dies ist in Übereinstimmung mit den Er-



gebnissen von Populationsanalysen auf verschiedenen Ni-veaus (semiempirisch, ab initio)^[11]. Die Polarität des PN-Bindungssystems in III ähnelt dem im isolierten Kation II; sowohl das PN-Molekül als auch II und III haben einen hohen Dreifachbindungsanteil.

Arbeitsvorschrift

3/4: 1.4 g (3.21 mmol) I und 253 bzw. 507 mg (3.21 bzw. 6.42 mmol) graues Selen werden in 7 mL Benzol 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung

wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus wenig Hexan bzw. 9 mL Hexan/Toluol (4:3) umkristallisiert. $\text{F} = 156-158^\circ\text{C}$ (3), $170-173^\circ\text{C}$ (4). Ausbeute: 1.05 g (64%) bzw. 1.23 g (65%).

Eingegangen am 5. Oktober 1987,
veränderte Fassung am 7. September 1988 [Z 2460]

CAS-Registry-Nummern:

1: 117688-15-0/3; 117688-19-4/4; 117688-17-2/4-5 C_6H_6 ; 117688-18-3.

- [1] S. Patai: *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups. Part II*. Wiley, New York 1978, S. 511-591.
- [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. *Naturforsch. B* 36 (1981) 16; R. Appel, A. Westerhuis, *Angew. Chem. 93* (1981) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 197; Übersicht: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem. 100* (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484.
- [3] Auszugsweise vorgetragen auf dem Int. Congr. Phosphorus Chem., Bonn, September 1986; Abstr.: E. Niecke, D. Gudat, M. Leuer, M. Lysik, E. Symalla, *Phosphorus Sulfur* 1987, 467.
- [4] Vgl. hierzu die Bildung eines Metallo(thioxo)phosphaalkens: D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1687.
- [5] 3: MS (EI, 70 eV): m/z 515 (M^\oplus , 2%), 314 ($M^\oplus - \text{C}_8\text{H}_{18}\text{P}-\text{C}_6\text{H}_6$, 11%), 290 ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NP}^\oplus$, 100%); $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 324.7$ (d, $J_{\text{PP}} = 211.7$ Hz, $J_{\text{PSe}} = 365.3$ Hz), 84.5 (d, $J_{\text{PP}} = 211.7$ Hz, $J_{\text{PSe}} = 201.8$ Hz); $^{77}\text{Se}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 25°C, Standard: Me_2Se , positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung): $\delta = 762.3$ (dd, $J_{\text{SeP}} = 365.3$ Hz, $J_{\text{SeP}} = 201.8$ Hz); ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.7$ (d, $J_{\text{HP}} = 1.8$ Hz, 2H), 1.6 (s, 18 H), 9.9 (s, 9 H), 1.2 (d, $J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz, 18 H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 148.2$ (d, $J_{\text{CP}} = 32.7$ Hz, PNC), 134.8 (d, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, PNCC), 122.2 (d, $J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, PNCCC), 144.5 (d, $J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, PNCCCC), 36.4 (d, $J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, PNCCCC(ρ -CC₃)), 32.0 (s, PNCC(ρ -CC₃)), 34.9 (d, $J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, PNCCCC(p -CC₃)), 31.9 (s, PNCCCC(p -CC₃)), 34.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 36.6$ Hz, $J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, SePCC₃), 30.6 (d, $J_{\text{CP}} = 15.3$ Hz, SePCC₃). - 4: MS (EI, 70 eV): m/z 595 (M^\oplus , 3%), 370 ($M^\oplus - \text{C}_8\text{H}_{18}\text{PSe}$, 1%), 290 ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NP}^\oplus$, 100%); $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 92.4$ (d, $J_{\text{PP}} = 34.9$ Hz, $J_{\text{PSe}} < 2$ Hz), 79.2 (d, $J_{\text{PP}} = 34.9$, $J_{\text{PSe}} = 516.2$ Hz); $^{77}\text{Se}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 25°C, externer Standard: Me_2Se , positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung): $\delta = 34.2$ (d, $J_{\text{SeP}} = 515.5$ Hz); ^1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.6$ (d, $J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, 2H), 1.7 (s, 18 H), 1.4 (s, 9 H), 1.3 (d, $J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz, 18 H); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 137.3$ (d, $J_{\text{CP}} = 51.3$ Hz, PNC), 142.5 (d, $J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz, PNCC), 122.0 (d, $J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, PNCCC), 146.2 (d, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, PNCCCC), 36.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, PNCC(ρ -CC₃)), 31.5 (s, PNCC(ρ -CC₃)), 35.1 (d, $J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, PNCCCC(p -CC₃)), 31.6 (s, PNCCCC(p -CC₃)), 41.2 (d, $J_{\text{CP}} = 22.0$ Hz, SePCC₃), 27.1 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, SePCC₃). - 6: Kristallstrukturanalyse von 4 ($\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{NP}_2\text{Se}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$): Rote Kristalle aus Hexan/Benzol. Kristalldimension $0.3 \times 0.4 \times 0.5$ mm³, $M_r = 632.5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 11.159(3)$, $b = 17.362(6)$, $c = 17.457(7)$ Å, $\beta = 102.49(3)$ °, $V = 3.302$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.27$ g cm⁻³, $\mu = 2.3$ mm⁻¹ (Mo_K), 5217 gemessene, 4311 symmetrie-unabhängige Reflexe ($\theta_{\text{max.}} = 45$ °), 2077 Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (292 Parameter) verwendet, empirische Absorptionskorrektur, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome (durch Differenzelektronendichtebestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert, 0.5 Lösungsmittelmoleküle (Benzol) in der asymmetrischen Einheit, $R_{\text{w}} = 0.111$ ($R_{\text{e}} = 0.084$, $w = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52737, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. N. Chernega, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Zh. Strukt. Khim.* 28 (1987) 105.
- [8] J. Curry, L. Herzberg, G. Herzberg, *Z. Phys.* 86 (1933) 348.
- [9] S. Patai: *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups. Part I*, Wiley, New York 1978, S. 95-136.
- [10] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61st Edition, 1980-1981, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1980.
- [11] a) Basissätze für die ab-initio-SCF-Rechnungen: P(10, 6, 1) [5.5 × 1/4.2 × 1] $\zeta_d = 0.50$; N(8, 4, 1) [5.3 × 1/3.1] $\zeta_d = 0.95$; H(4, 1) [3.1] $\zeta_d = 0.65$. S. Huzinaga: *Approximate Atomic Functions II*, Technical Report, The University of Alberta, Canada 1971. Die SCF-Rechnungen wurden mit dem Cyber-Columbus-Programmpaket, Karlsruher Version, durchgeführt; R. Ahlrichs, H.-J. Boehm, C. Ehrhardt, P. Scharf, H. Schiffer, H. Lischka, M. Schindler, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 20. b) Gleichgewichtsgeometrien (Abstände [pm] und Winkel [°]): $r_{\text{PN}} = 145$ (PN), 143 (HNP[⊕]), $\angle \text{HNP} = 180.0$. c) Nettoladungen: HNP[⊕](PN) = P + 1.12 (+0.46), N = -0.36 (-0.46), H = +0.24. Im Vergleich dazu liefern MNDO-Rechnungen die folgenden Ladungsdichten für das PN-Fragment im Komplex $[\text{H}_2\text{PSe}_2] \cdot [\text{PNH}]$ (PNH[⊕]): P + 0.84 (+1.12), N = -0.65 (-0.44). - Eine mit 4 vergleichbare Struktur hat der entsprechende Donor-Acceptor-Komplex $[\text{tBu}_2\text{PS}_2] \cdot [\text{PNAr}^{\oplus}]$: E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, unveröffentlicht.