

Cyanphosphorverbindungen, 8¹⁾

Das ungewöhnliche Anion $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}^{2-}$

Alfred Schmidpeter*^a, Franz Zwaschka^a und William S. Sheldrick^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,

Meiserstr. 1, D-8000 München 2, und

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^b,

Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 13. März 1984

Die Reaktion $\text{P}(\text{CN})_3 + \text{CN}^-$ (als [18]Krone-6-Natriumsalz) führt über das nur spektroskopisch erkennbare $\text{P}(\text{CN})_4^-$ zur Disproportionierung $\text{P}^{\text{III}} \rightarrow \text{P}^{\text{I}} + \text{P}^{\text{V}}$. Als Produkte können (mit $\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3^+$ als Kation) $\text{P}(\text{CN})_2^-$ und $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}^{2-}$ (1) gefaßt werden. In letzterem sind ein Dicyanphosphino- und ein Pentacyanophosphatrest, $-\text{P}(\text{CN})_2$ bzw. $-\text{P}(\text{CN})_5^-$, über eine anionische Aminomalononitrilbrücke $>\text{NC}(\text{CN})_2^-$ miteinander verbunden.

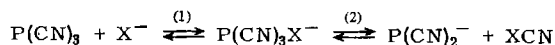
Cyanophosphorus Compounds, 8¹⁾

The Unusual Anion $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}^{2-}$

The reaction $\text{P}(\text{CN})_3 + \text{CN}^-$ (as [18]crown-6-sodium salt) leads via the spectroscopically identified $\text{P}(\text{CN})_4^-$ to a disproportionation $\text{P}^{\text{III}} \rightarrow \text{P}^{\text{I}} + \text{P}^{\text{V}}$. $\text{P}(\text{CN})_2^-$ and $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}^{2-}$ (1) have been isolated as products (with $\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3^+$ as counter ion). In the latter an anionic aminomalononitrile bridge $>\text{NC}(\text{CN})_2^-$ connects a dicyanophosphino and a pentacyanophosphate group, $-\text{P}(\text{CN})_2$ and $-\text{P}(\text{CN})_5^-$, respectively.

Bildung und Zerfall von $\text{P}(\text{CN})_4^-$

Der Existenzbereich der hypervalenten Phosphor(III)-Anionen PX_4^- wird einerseits durch die Dissoziation und andererseits durch die reduktive Eliminierung im Sinne der Gleichgewichte (1) bzw. (2) begrenzt. Günstig liegende Beispiele sind die Tricyanohalogenphosphate(III) $\text{P}(\text{CN})_3\text{X}^-$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Mit geeigneten Gegenionen sind sie bezüglich beider Gleichgewichte beständig und können dementsprechend umgekehrt sowohl durch die Halogenid-Addition (1) aus $\text{P}(\text{CN})_3$, wie auch durch oxidative Addition (2) von Halogencyan an $\text{P}(\text{CN})_2^-$ dargestellt werden²⁻⁴⁾.



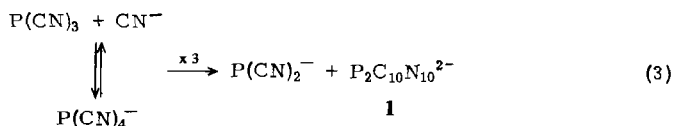
Das gilt aber nicht mehr für $\text{X} = \text{CN}^-$, also für das Tetracyanophosphat(III)-Ion $\text{P}(\text{CN})_4^-$. Als [18]Krone-6-Natriumsalz wird es zwar nach (1) in Lösung gebildet, $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}) = -242$, geht aber im Sinne des reduktiven Zerfalls (2) rasch in Dicyanphosphid⁵⁾ $\text{P}(\text{CN})_2^-$, $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}) = -193$, über^{3,6)}. Dieses kann, wenn auch in beschei-

dener Ausbeute, als [18]Krone-6-Natriumsalz daraus isoliert werden. Bei -12°C ist der Zerfall von $\text{P}(\text{CN})_4^-$ hinreichend langsam, um ihn NMR-spektroskopisch über etwa eine Viertelstunde verfolgen zu können, bei Raumtemperatur ist er innerhalb weniger Minuten vollständig. Die früher von anderer Seite⁷⁾ für $\text{KP}(\text{CN})_4$ angegebene Verschiebung $\delta^{31}\text{P}(\text{CD}_3\text{CN}) = -193$ bezieht sich mithin tatsächlich auf $\text{KP}(\text{CN})_2$.

Gleichung (2) beschreibt nun allerdings den Zerfall von $\text{P}(\text{CN})_4^-$ insofern noch nicht zutreffend, als dabei neben $\text{P}(\text{CN})_2^-$ kein Dicyan entsteht, sondern im Sinne einer Disproportionierung $\text{P}^{\text{III}} \rightarrow \text{P}^{\text{I}} + \text{P}^{\text{V}}$ Cyanverbindungen des fünfwertigen Phosphors gebildet werden. Sie geben sich im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung durch eine Reihe von Signalen im Verschiebungsbereich zwischen -241 und -327 zu erkennen. Zumindest diejenigen bei höherem Feld sind sicher hexakoordinierten Cyanophosphat(V)-Ionen zuzuordnen⁸⁾.

Bildung von $(\text{NC})_2\text{P} - \text{NC}(\text{CN})_2 - \text{P}(\text{CN})_5^{2-}$ (1)

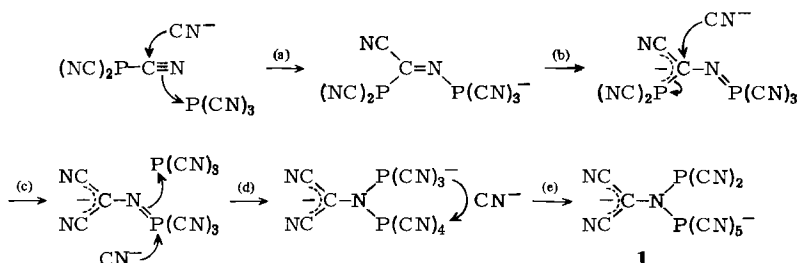
Führt man die Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit dem Cyanid des Kations $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CH} - \text{PPh}_3^+$ durch, so können daraus durch fraktionierte Kristallisation zwei Salze isoliert werden: ein gelbes, luftstabiles der Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{PCHPPPh}_3]\text{PC}_5\text{N}_5$ und ein farbloses, hydrolyseempfindliches, das sich als $[\text{Ph}_3\text{PCHPPPh}_3]\text{P}(\text{CN})_2$ erweist. Dabei war wegen der sonst ungeraden Elektronenzahl das Anion des ersten von vornherein eher als $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}^{2-}$ (1) anzusprechen, so daß sich für die beobachtete Reaktion die einfache Gleichung (3) ergab⁹⁾.



Sie beschreibt eine Disproportionierung der oben angesprochenen Art. In der oxidierten Stufe scheint allerdings nur P^{IV} erreicht zu sein oder P^{III} und P^{V} nebeneinander vorzuliegen. Die erste Alternative wäre bei einer dem S_2F_{10} entsprechenden Struktur $\text{P}_2(\text{CN})_{10}^{2-}$ verwirklicht. Ihr widersprechen jedoch IR- und ^{31}P -NMR-Spektrum. Dieses zeigt (in DMF) neben dem bekannten Signal des Kations bei $\delta = 20.7$ ⁴⁾ ein AB-System, $\delta_{\text{A}} = 19.2$, $\delta_{\text{B}} = -297.7$, $J_{\text{AB}} = 513$ Hz. Die beiden Phosphoratome müssen also gemäß der zweiten Alternative sehr unterschiedlich umgeben, nämlich dreifach¹⁰⁾ (oder allenfalls vierfach) und sechsfach koordiniert und über eine oder zwei Bindungen miteinander verknüpft sein. Daraus folgt sogleich auch, daß ein Teil der CN-Einheiten nicht mehr als Cyanid vorliegen kann.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum des Dianions, das diesbezüglich nähere Auskunft hätte geben können, war leider nicht zu erhalten. Dazu ist sein Kohlenstoff einerseits zu schwierig zu erfassen, andererseits die Lebensdauer zu gering. Seine ^{31}P -NMR-Signale (DMF, Raumtemp.) sind nach 60 min auf etwa ein Viertel der ursprünglichen Intensität zurückgegangen und nach 100 min verschwunden. Dagegen ließen sich aus einer bei -10°C gesättigten und auf -23°C gekühlten Acetonitril-Lösung gute Einkristalle gewinnen. Ihre Röntgenstrukturanalyse (s. u.) bestätigt die zweite Alternative, wobei die P^{III} -Gruppe $-\text{P}(\text{CN})_2$ und die P^{V} -Gruppe $-\text{P}(\text{CN})_5^-$ über eine aus den restlichen drei CN-Einheiten gebildete Brücke miteinander verknüpft sind.

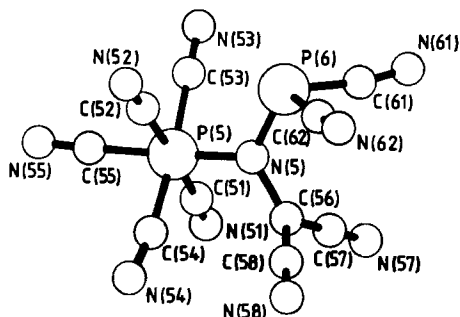
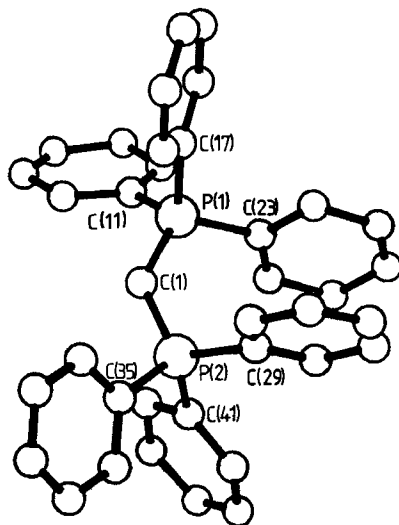
Die Bildung dieser Brücke und die Disproportionierung könnten dabei in folgender Weise Hand in Hand gehen: Durch den nucleophilen Angriff eines Cyanid-Ions wird in Schritt (a) der wahrscheinlich schon vorgegebene PN-Kontakt zwischen zwei $\text{P}(\text{CN})_3$ -Molekülen¹¹⁾ zur Bindung. Das entstandene Anion geht eine Valenzisomerisierung (b) ein, in der die Ladung vom N-gebundenen P^{III} auf den Kohlenstoff der verknüpfenden CN-Gruppe übertragen wird. Die damit angebahnte Disproportionierung wird dadurch vervollständigt, daß ein weiteres Cyanid-Ion an diesem Kohlenstoff das $\text{P}(\text{CN})_2^-$ verdrängt (c). Im nächsten Schritt (d) addiert das entstandene [(Tri-cyanphosphoranylidene)amino]malononitril-Anion an seine Phosphazenenbindung ein $\text{P}(\text{CN})_4^-$ -Ion, wobei die eingebrachte zweite Ladung durch eine Cyanidverschiebung (e) schließlich auf dem P^{V} landet. Die skizzierte Verknüpfung dreier CN-Einheiten zum substituierten Aminomalononitril-Anion entspricht ganz dem Mechanismus, wie er für die ersten Schritte der HCN-Tetramerisierung vorgeschlagen wurde¹²⁾.



Struktur von $(\text{NC})_2\text{P} - \text{NC}(\text{CN})_2 - \text{P}(\text{CN})_5^{2-}$ (1)

Im Kristall stehen dem Dianion $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}^{2-}$ zwei Kationen $\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3^+$ in unabhängigen Lagen gegenüber. Die Röntgenstrukturanalyse legt zwar die Geometrie des Anions unzweifelhaft fest, da sie aber zwischen C und N nicht eindeutig unterscheiden kann, läßt sie offen, in welcher Richtung die zentrale CN-Einheit in das Gerüst eingefügt ist⁹⁾, ob also die beiden Phosphoratome an das N- oder an das C-Atom gebunden sind und ob dementsprechend ein Malononitril- oder Dicyanamidderivat vorliegt. Vergleicht man die beiden Alternativen hinsichtlich der Wege, auf denen sie entstehen könnten, so erscheint allerdings nur die im voranstehenden Abschnitt hergeleitete plausibel (Abb. 1, Tab. 1). Vor allem müßte bei der anderen Alternative auch der Phosphor(III) eine negative Ladung tragen und wäre kaum dem Signal bei $\delta^{31}\text{P} = 19$ zuzuordnen.

Im Dianion verknüpft ein zentraler, planar umgebener Stickstoff eine planare $\text{C}(\text{CN})_2^-$, eine pyramidale $\text{P}(\text{CN})_2^-$ und eine oktaedrische $\text{P}(\text{CN})_5^-$ -Gruppe. Die Ebenen um N5 und C56 stehen nahezu senkrecht aufeinander (Interplanarwinkel 88.4°), wobei die Substituenten an N5 sich auf Lücke zu den CN-Liganden an P5 befinden (Torsionswinkel $\text{C52}-\text{P5}-\text{N5}-\text{P6} = -44.7^\circ$, $\text{C52}-\text{P5}-\text{N5}-\text{C56} = 135.1^\circ$). Innerhalb einer Gruppe sind die Cyanreste gleichartig gebunden. Für die $\text{P}(\text{CN})_5^-$ -Gruppe sind sowohl d_{PN} wie auch d_{PC} signifikant größer als für die $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Gruppe (Tab. 2). Diese Unterschiede sind in erster Linie darauf zurückzuführen, daß der Kovalenzradius beim Übergang vom pyramidalen zum oktaedrischen Phosphor anwächst. Sowohl in der $\text{P}(\text{CN})_2^-$ wie auch in der $\text{P}(\text{CN})_5^-$ -Gruppe sind die Cyanreste vom verknüpfenden Stickstoff weggebogen (Tab. 2). In der $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Gruppe entsprechen d_{PC} und $\angle \text{CPC}$ denen in $\text{P}(\text{CN})_3$ (Tab. 2).

Abb. 1. Struktur des Anions $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}^{2-}$ (1)Abb. 2. Struktur des ersten zu 1 gehörenden Kations $\text{Ph}_3\text{PCHPh}_3^+$ Tab. 1. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) im Anion $\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}^{2-}$ (1)

N(5) - P(5)	174.8(7)	C(51) - P(5)	185.1(9)
C(52) - P(5)	189.0(10)	C(53) - P(5)	190.1(10)
C(54) - P(5)	183.9(10)	C(55) - P(5)	184.9(9)
N(5) - P(6)	167.2(7)	C(61) - P(6)	174.9(13)
C(62) - P(6)	175.5(11)	C(56) - N(5)	143.4(10)
N(51) - C(51)	115.7(12)	N(52) - C(52)	113.1(14)
N(53) - C(53)	112.3(12)	N(54) - C(54)	114.1(13)
N(55) - C(55)	113.9(12)	N(61) - C(61)	113.3(17)
N(62) - C(62)	112.5(15)	C(57) - C(56)	138.8(14)
C(58) - C(56)	141.6(12)	N(57) - C(57)	114.2(14)
N(58) - C(58)	113.6(12)		
C(51) - P(5) - N(5)	91.6(4)	C(52) - P(5) - N(5)	92.7(4)
C(52) - P(5) - C(51)	175.7(4)	C(53) - P(5) - N(5)	91.4(4)
C(53) - P(5) - C(51)	90.4(4)	C(53) - P(5) - C(52)	88.8(4)
C(54) - P(5) - N(5)	92.9(4)	C(54) - P(5) - C(51)	90.9(4)
C(54) - P(5) - C(52)	89.5(4)	C(54) - P(5) - C(53)	175.5(4)
C(55) - P(5) - N(5)	178.2(4)	C(55) - P(5) - C(51)	89.3(4)
C(55) - P(5) - C(52)	86.5(4)	C(55) - P(5) - C(53)	87.0(4)
C(55) - P(5) - C(54)	88.7(4)	C(61) - P(6) - N(5)	104.1(5)
C(62) - P(6) - N(5)	103.5(5)	C(62) - P(6) - C(61)	93.5(6)
P(6) - N(5) - P(5)	118.5(4)	C(56) - N(5) - P(5)	118.0(5)
C(56) - N(5) - P(6)	123.6(6)	N(51) - C(51) - P(5)	173.8(7)
N(52) - C(52) - P(5)	176.1(8)	N(53) - C(53) - P(5)	177.9(9)
N(54) - C(54) - P(5)	171.5(9)	N(55) - C(55) - P(5)	177.6(8)
N(61) - C(61) - P(6)	170.7(12)	N(62) - C(62) - P(6)	173.8(12)
C(57) - C(56) - N(5)	120.8(7)	C(58) - C(56) - N(5)	118.8(8)
C(58) - C(56) - C(57)	119.2(8)	N(57) - C(57) - C(56)	179.3(9)
N(58) - C(58) - C(56)	178.4(11)		

Die röntgenographisch für das Dianion gefundene Struktur steht in Einklang mit ihren (oben angeführten) spektroskopischen Daten. J_{PP} ist freilich für eine Kopplung über zwei Bindungen ungewöhnlich groß; allerdings ist aber auch keine andere Verbindung bekannt, mit der sich der vorliegende Fall hinreichend gut vergleichen ließe, insbesondere kennt man keine PNP-Kopplung des hexakoordinierten Phosphors¹³⁾.

Tab. 2. Vergleich der Abstände (pm) und Winkel (°) (gegebenenfalls Mittelwerte) von P(CN)₃ sowie der P(CN)₂- und P(CN)₅⁻-Gruppe in P₂C₁₀N₁₀²⁻ (1)

	P(CN) ₃	-P(CN) ₂	-P(CN) ₅ ⁻	Differenz
<i>d</i> PN		167.2	174.8	7.6
<i>d</i> PC	178.8	175.1	186.6	11.5
∠ NPC		103.8°	92.2°	
∠ CPC	93.5°	93.5°	88.9°	

Immerhin könnte die große PP-Kopplung die Frage aufkommen lassen, ob sie nicht doch auf eine direkte PP-Bindung zurückgeht, indem das Dianion in Lösung anders vorliegt als im Kristall. Tatsächlich würde sich im Sinne der Aminophosphan/Iminophosphoran-Tautomerie¹⁴⁾ durch Verschiebung der P(CN)₅⁻-Gruppe in der angenommenen Struktur vom Stickstoff auf den Phosphor eine direkte PP-Bindung ergeben. Andererseits fehlen sonstige Anhaltspunkte für eine solche Tautomerie, und es ist auch nicht recht einzusehen, warum sie in Lösung völlig anders liegen sollte als im Kristall. Das MAS-³¹P-NMR-Spektrum der Festsubstanz zeigt neben vier z. T. überlagerten intensitätsgleichen Linien im δ-Bereich 16–21, die den Kation-Phosphoratomen auf vier unterschiedlichen Lagen zuzuordnen sind, wenigstens das Hochfeldsignal des Anions bei δ = 299, *J*_{PNP} = 558 Hz¹⁵⁾, und bestätigt damit die gleiche Anionstruktur in Lösung wie im festen Zustand.

Struktur von Ph₃P=CH–PPh₃⁺

Es werden keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden unabhängigen Kationen beobachtet. Die Triphenylphosphangruppen stehen auf Lücke zueinander (Abb. 2). Die P–C1-Abstände (Durchschnitt 170.7 pm) und P–C1–P-Winkel (Durchschnitt 128.2°) ähneln denen von [Ph₃PCHPPh₃]⁺Br⁻ (170.3(11) pm und 128.3(3)°)¹⁶⁾.

Tab. 3. Wesentliche Abstände (pm) und Winkel (°) in den beiden zu 1 gehörenden Kationen Ph₃PCHPPh₃⁺

C(1)–P(1)	170.4(8)	C(11)–P(1)	181.2(9)
C(17)–P(1)	180.4(9)	C(23)–P(1)	181.3(9)
C(1)–P(2)	169.9(8)	C(29)–P(2)	182.7(8)
C(35)–P(2)	179.7(8)	C(41)–P(2)	181.6(8)
C(1)′–P(1)′	171.6(7)	C(11)′–P(1)′	181.8(8)
C(17)′–P(1)′	181.1(8)	C(23)′–P(1)′	179.7(8)
C(1)′–P(2)′	170.9(7)	C(29)′–P(2)′	179.1(8)
C(35)′–P(2)′	180.4(8)	C(41)′–P(2)′	180.6(8)
C(11)–P(1)–C(1)	110.7(4)	C(17)–P(1)–C(1)	113.7(4)
C(17)–P(1)–C(11)	105.9(4)	C(23)–P(1)–C(1)	111.4(4)
C(23)–P(1)–C(11)	106.8(4)	C(23)–P(1)–C(17)	107.9(4)
C(29)–P(2)–C(1)	112.2(4)	C(35)–P(2)–C(1)	106.6(4)
C(35)–P(2)–C(29)	109.2(4)	C(41)–P(2)–C(1)	115.2(4)
C(41)–P(2)–C(29)	108.1(4)	C(41)–P(2)–C(35)	105.1(4)
P(2)–C(1)–P(1)	128.9(5)	C(11)′–P(1)′–C(11)′	113.2(4)
C(17)′–P(1)′–C(1)′	108.6(4)	C(17)′–P(1)′–C(11)′	104.3(4)
C(23)′–P(1)′–C(1)′	113.2(4)	C(23)′–P(1)′–C(11)′	108.7(4)
C(23)′–P(1)′–C(17)′	108.4(4)	C(29)′–P(2)′–C(1)′	114.8(4)
C(35)′–P(2)′–C(1)′	107.3(3)	C(35)′–P(2)′–C(29)′	107.2(4)
C(41)′–P(2)′–C(1)′	116.0(4)	C(41)′–P(2)′–C(29)′	105.0(4)
C(41)′–P(2)′–C(35)′	105.8(4)	P(2)′–C(1)′–P(1)′	127.5(4)
C(12)′–C(11)′–P(1)′	114.8(6)	C(16)′–C(11)′–P(1)′	122.7(7)

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Der *Bruker Analytische Meßtechnik GmbH* danken wir für die Aufnahme des ^{31}P -MAS-Spektrums, Herrn Dr. B. Wrackmeyer für wertvolle Hinweise.

Experimenteller Teil

Hexaphenylcarbodiphosphoran läßt sich in Abwandlung bekannter Vorschriften¹⁷⁾ auch direkt aus Methylendis(triphenylphosphoniumbromid) $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{PPh}_3]\text{Br}_2$ darstellen: 35.7 g (51.1 mmol) des Phosphoniumbromids und 4.0 g (102 mmol) Kalium wurden in 250 ml Diglyme unter Argon auf 115 °C erhitzt. Durch Rühren wurde das geschmolzene Kalium fein verteilt. Von der Kaliumoberfläche ausgehend färbte sich die Suspension langsam gelb. Nach 45 min wurde KBr heiß abfiltriert und das Filtrat gekühlt. Dabei schieden sich 11.9 g (43 %) des Produkts in gelben Kristallen ab.

Triphenyl[(triphenylphosphoranylidene)methyl]phosphonium-cyanid: Zu 1.40 g (51.8 mmol) HCN wurde bei –30 °C die Lösung von 14.80 g (27.6 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran in 140 ml THF gegeben. Unter Entfärbung der Lösung bildete sich ein Niederschlag. Er wurde, nachdem die Suspension bei Raumtemp. i. Vak. auf 50 ml eingengt worden war, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Schmp. 236–240 °C (Zers.); Ausb. 15.00 g (96 %).

$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{P}_2]\text{CN}$ (563.6) Ber. C 80.97 H 5.54 N 2.49 Gef. C 81.00 H 5.83 N 2.56

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit [18]Krone-6-Natriumcyanid: Die gerührte Suspension von 6.40 g (20.4 mmol) [18]Krone-6-NaCN und 2.20 g (20.2 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in 80 ml THF wurde beim Erwärmen von –50 auf –30 °C klar und braun. ^{31}P -NMR unmittelbar nach dem weiteren Erwärmen auf –12 °C: δ (rel. Int., Zuordnung) = –194.9 (100, $\text{P}(\text{CN})_2^-$), –241.2(3), –243.4 (21, $\text{P}(\text{CN})_4^-$), –247.2(3), –300.0 (J_{PP} = 518 Hz, 20, $(\text{NC})_2\text{P}(\text{NC})_2\text{CNP}(\text{CN})_5^{2-}$), –300.3(7), –323.1(3), –326.7(6); nach 10 min und weiterem Erwärmen auf –5 °C war das $\text{P}(\text{CN})_4^-$ -Signal bei sonst wenig veränderten Verhältnissen auf eine rel. Int. von 7 zurückgegangen. Die Lösung wurde bei Raumtemp. auf 20 ml eingengt und 7 d auf –23 °C gekühlt. Es entstand ein kristalliner, mit einem tiefbraunen Öl stark verunreinigter Niederschlag von [18]Krone-6-NaP(CN)₂. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus THF wurde eine Probe von 0.20 g analysenrein erhalten.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]\text{C}_2\text{N}_2\text{P}$ (370.3) Ber. C 45.40 H 6.53 N 7.56 Gef. C 44.99 H 6.81 N 7.10

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Triphenyl[(triphenylphosphoranylidene)methyl]phosphonium-cyanid: 6.50 g (59.6 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ und 33.40 g (59.3 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3]\text{CN}$ gaben in 240 ml Acetonitril innerhalb weniger Sekunden eine tiefbraune Lösung. Sie wurde 20 h auf 0 °C gekühlt und schied dabei 8.07 g (5.8 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3]_2\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}$ in großen Kristallen ab; gelbe Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 133–135 °C (Zers.). – IR (Nujol): 2176, 2165, 2132 cm^{-1} . – ^{31}P -NMR (DMF, –12 °C): δ = 20.69 (Kation), 19.21, –297.69 (AB, J_{PP} = 512.7 Hz, Anion; J_{PP} (Acetonitril, Aceton, –10 °C) = 509.0, 527.6 Hz).

$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{P}_2]\text{C}_{10}\text{N}_{10}\text{P}_2$ (1397.4) Ber. C 72.14 H 4.47 N 10.02 Gef. C 71.90 H 4.49 N 10.03

Die Mutterlauge wurde auf das halbe Volumen und dann noch einmal auf 50 ml eingengt und jeweils auf –23 °C gekühlt. Dabei schieden sich zwei Kristallfraktionen von $[\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3]\text{P}(\text{CN})_2$ ab, Ausb. 13.70 g (22.1 mmol). Farblose Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 164–174 °C (Zers.). – IR (Nujol): 2108, 2083 cm^{-1} . – ^{31}P -NMR (Acetonitril): δ = 20.6 (Kation), –194.2 (Anion).

$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{P}_2]\text{C}_2\text{N}_2\text{P}$ (620.6) Ber. C 75.46 H 5.03 N 4.51 Gef. C 75.80 H 5.22 N 4.30

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3]_2$ · 1: $[\text{Ph}_3\text{PCHPPH}_3]_2\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}$ kristallisiert monoklin, $P2_1/n$, mit a = 2719.8 (6), b = 1944.4 (6), c = 1400.9 (5) pm, β = 96.57 (3)°, Z = 4, D_c = 1.26 g cm^{-3} . Größe des vermessenen Einkristalls 0.24 × 0.47 × 0.13 mm. Scangeschwindigkeit zwischen 2.0 und 12.0° min^{-1} ; Θ -2 Θ -Scan; Scanbreite von $K_{\alpha 1}$ –1.0° bis $K_{\alpha 2}$ +1.0°. Von den

Tab. 4. Lageparameter der Atome in $[\text{Ph}_3\text{PCHPPPh}_3]_2\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}$ mit isotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	x/a	y/b	z/c	U
P(1)	0.4409(1)	0.3229(1)	-0.1728(2)	43(1)	C(23)	0.2413(1)	0.5532(1)	0.3819(1)
P(2)	0.4353(1)	0.3523(1)	-0.1584(2)	46(1)	C(24)	0.2544(1)	0.5446(1)	0.3746(1)
C(1)	0.3845(3)	0.2739(4)	-0.1743(5)	59(6)	C(25)	0.2493(1)	0.5784(1)	0.5544(1)
C(12)	0.3608(4)	0.3694(5)	-0.0907(8)	86(8)	C(26)	0.2036(1)	0.5600(1)	0.5318(1)
C(13)	0.3182(5)	0.4107(7)	-0.0851(10)	106(10)	C(27)	0.1989(1)	0.5502(1)	0.4312(1)
C(14)	0.2859(5)	0.4592(8)	-0.1618(12)	120(11)	C(28)	0.1488(1)	0.5416(1)	0.4184(1)
C(15)	0.3259(5)	0.4552(8)	-0.1618(12)	120(11)	C(29)	0.3633(1)	0.4282(1)	0.4373(1)
C(16)	0.3684(5)	0.4158(7)	-0.2475(9)	136(11)	C(30)	0.4071(1)	0.4640(1)	0.4733(1)
C(17)	0.4897(3)	0.3763(5)	-0.1151(7)	54(6)	C(31)	0.4307(1)	0.5062(1)	0.4128(1)
C(18)	0.4920(4)	0.4455(6)	-0.1460(8)	85(8)	C(32)	0.3659(1)	0.5164(1)	0.3164(1)
C(19)	0.4548(4)	0.4801(7)	-0.1807(10)	113(12)	C(33)	0.3652(1)	0.5131(1)	0.3164(1)
C(20)	0.5649(5)	0.4591(9)	-0.0227(12)	113(12)	C(34)	0.3037(1)	0.3318(1)	0.2207(1)
C(21)	0.5602(5)	0.3918(8)	-0.0054(10)	109(10)	C(35)	0.2683(1)	0.2977(1)	0.1515(1)
C(22)	0.5214(4)	0.3476(6)	-0.0410(9)	87(8)	C(36)	0.2760(1)	0.2401(1)	0.0830(1)
C(23)	0.4519(3)	0.3112(5)	-0.2970(5)	49(5)	C(37)	0.2609(1)	0.2481(1)	0.1781(1)
C(24)	0.4578(4)	0.2742(6)	-0.4579(7)	85(8)	C(38)	0.3656(1)	0.3842(1)	0.1781(1)
C(25)	0.4217(4)	0.2889(6)	-0.4848(8)	90(9)	C(39)	0.3533(1)	0.3171(1)	0.1380(1)
C(26)	0.4698(5)	0.2889(6)	-0.4848(8)	90(9)	C(40)	0.2681(1)	0.3467(1)	0.3918(1)
C(27)	0.5077(4)	0.3123(5)	-0.4201(8)	78(8)	C(41)	0.2314(1)	0.3756(1)	0.4402(1)
C(28)	0.4999(3)	0.3264(5)	-0.3224(7)	66(6)	C(42)	0.2314(1)	0.3756(1)	0.4402(1)
C(29)	0.5418(1)	0.1560(1)	-0.2125(1)	42(2)	C(43)	0.2444(1)	0.2809(1)	0.5563(1)
C(30)	0.5418(1)	0.1560(1)	-0.2125(1)	42(2)	C(44)	0.2793(1)	0.2508(1)	0.5024(1)
C(31)	0.5907(1)	0.1591(1)	-0.1830(1)	70(3)	C(45)	0.2913(1)	0.2853(1)	0.4187(1)
C(32)	0.5920(1)	0.1560(1)	-0.2629(1)	70(3)	P(5)	0.1474(1)	0.3168(1)	0.8677(2)
C(33)	0.5501(1)	0.1529(1)	-0.3466(1)	72(3)	P(6)	0.0643(1)	0.2193(1)	0.9407(2)
C(34)	0.5501(1)	0.1529(1)	-0.3466(1)	72(3)	C(51)	0.2057(3)	0.2756(5)	0.8476(6)
C(35)	0.4421(1)	0.1037(1)	-0.0527(1)	42(2)	N(51)	0.2457(3)	0.2533(4)	0.8424(5)
C(36)	0.4281(1)	0.0415(1)	-0.0694(1)	62(3)	N(52)	0.0894(4)	0.3623(5)	0.8950(6)
C(37)	0.4304(1)	0.0023(1)	0.0129(1)	71(3)	C(52)	0.0542(4)	0.3514(5)	0.9500(6)
C(38)	0.4490(1)	0.0218(1)	0.1008(1)	71(3)	N(53)	0.1451(3)	0.2317(5)	1.0479(6)
C(39)	0.4590(1)	0.0350(1)	0.1501(1)	68(3)	C(53)	0.1507(3)	0.3738(5)	0.7640(6)
C(40)	0.4656(1)	0.1325(1)	0.0339(1)	54(2)	C(54)	0.1451(3)	0.3738(5)	0.7640(6)
C(41)	0.3943(1)	0.1324(1)	-0.2438(1)	66(3)	N(54)	0.1528(3)	0.4157(4)	0.7076(6)
C(42)	0.4025(1)	0.0776(1)	-0.3046(1)	67(3)	C(55)	0.2032(3)	0.4307(5)	0.9441(6)
C(43)	0.3608(1)	0.0535(1)	-0.3687(1)	65(3)	N(55)	0.2032(3)	0.4307(5)	0.9441(6)
C(44)	0.3065(1)	0.1366(1)	-0.1366(1)	97(3)	C(61)	0.0728(4)	0.1308(7)	0.8280(9)
C(45)	0.3065(1)	0.1366(1)	-0.3002(1)	97(3)	N(61)	0.0728(4)	0.1308(7)	0.8280(9)
C(46)	0.3479(1)	0.1624(1)	-0.2375(1)	66(3)	C(62)	0.0741(4)	0.1072(5)	0.8291(8)
P(1)	0.2350(1)	0.5338(1)	0.2577(1)	39(1)	C(63)	0.0161(4)	0.2238(6)	0.7426(8)
P(2)	0.2878(1)	0.3949(1)	0.2929(1)	39(1)	C(64)	-0.1300(3)	0.2157(5)	0.7081(6)
C(11)	0.2748(3)	0.4913(3)	0.1940(6)	43(5)	C(65)	0.1380(3)	0.2357(5)	0.7081(6)
C(12)	0.2830(3)	0.5716(5)	0.1054(6)	56(6)	C(66)	0.1824(3)	0.1176(6)	0.7000(6)
C(13)	0.3133(4)	0.6141(6)	0.0564(6)	72(7)	N(57)	0.1824(3)	0.1176(6)	0.6924(6)
C(14)	0.3256(4)	0.5852(5)	0.0564(6)	75(7)	C(68)	0.1095(3)	0.2890(5)	0.5623(6)
C(15)	0.3256(4)	0.5852(5)	0.0564(6)	75(7)	N(58)	0.1095(3)	0.2890(5)	0.5623(6)
C(16)	0.2941(3)	0.6512(5)	0.2413(7)	63(6)		0.0914(3)	0.2345(5)	0.5347(6)
C(17)	0.1730(3)	0.5567(4)	0.2067(5)	40(5)				
C(18)	0.1597(3)	0.6254(5)	0.2109(7)	53(6)				
C(19)	0.1597(3)	0.6254(5)	0.2109(7)	53(6)				
C(20)	0.0765(4)	0.5957(6)	0.1252(7)	64(7)				
C(21)	0.0932(4)	0.5257(6)	0.1274(8)	87(8)				
C(22)	0.1412(3)	0.5085(5)	0.1678(7)	72(7)				

11625 gemessenen Reflexen wurden 6307 mit $F_o^2 \geq 2.5 \sigma(F_o^2)$ als beobachtet eingestuft ($2\theta \leq 120^\circ$, Cu- K_α , $\mu = 16.7 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELX-76) gelöst und zu $R = 0.083$, $R_w = 0.082$ b verfeinert. Wegen der großen Zahl von unabhängigen Atomen in der asymmetrischen Einheit ($= 100$, ohne H-Atome) konnten mit dem SHELX-Programmsystem (G. M. Sheldrick) nicht alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Aus diesem Grund mußten die C-Atome von sieben Phenylringen isotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Gewichte waren durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0005F^2)^{-1}$ gegeben. Die Lageparameter der Atome sind in Tab. 4 aufgeführt. Eine Strukturfaktorliste ist auf Wunsch bei den Autoren abrufbar*).

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50814, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) 7. Mitt.: A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner und I. Jibril, Chem. Ber. **117**, 1695 (1984).
- 2) A. Schmidpeter und F. Zwaschka, Angew. Chem. **91**, 441 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 411 (1979).
- 3) W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt und T. C. Waddington, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 413.
- 4) K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. **488**, 7 (1982).
- 5) A. Schmidpeter und F. Zwaschka, Angew. Chem. **89**, 747 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 704 (1977).
- 6) Auch bei der Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$ in CH_2Cl_2 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum die Bildung von $\text{P}(\text{CN})_4^-$, $\delta = -238.6$, und dessen Zerfall in $\text{P}(\text{CN})_2^-$, $\delta = 193.5$: A. W. G. Platt, Thesis, S. 154, Univ. Durham 1980.
- 7) C. A. Wilkie und R. W. Parry, Inorg. Chem. **19**, 1499 (1980).
- 8) Für das einzige bislang bekannte Cyanophosphat(V)-Ion in $[\text{Et}_4\text{N}]\text{MeP}(\text{CN})_5$ wurde zum Vergleich $\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -333.7$ gefunden: R. M. K. Deng und K. B. Dillon, unveröffentlicht; für $\text{FP}(\text{CN})_5^-$ und $\text{P}(\text{CN})_6^-$ wurden -311 und -373 vorhergesagt: A. W. G. Platt, Thesis, S. 114, Univ. Durham 1980.
- 9) A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Proceedings of the International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham 1981, ACS Symposium Series 171, S. 419.
- 10) Vgl. $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$, $\delta = -5.7$: eigene Messung und C. E. Jones und K. J. Coskran, Inorg. Chem. **10**, 1536 (1971).
- 11) Solche Kontakte bestehen im $\text{P}(\text{CN})_3$ -Kristall: K. Emerson und D. Briton, Acta Crystallogr. **17**, 1134 (1964).
- 12) E. Ciganek, W. J. Liun und O. W. Webster in The Chemistry of the Cyano Group (R. Rappoport, Herausgeber), S. 506, Interscience, London 1970.
- 13) Der bisher größte Wert für J_{PNP} (732 Hz) wurde bei $\text{F}_2\text{PN}(t\text{Bu})\text{PF}_2$ gefunden: R. Keat, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir und D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 2192.
- 14) A. Schmidpeter und H. Roßknecht, Angew. Chem. **81**, 572 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 614 (1969).
- 15) Der J_{PNP} -Unterschied zwischen Lösungs- und Festkörperspektrum kann auf eine für verschiedene Rotamere erheblich unterschiedliche Kopplung zurückgehen. In Lösung können neben dem im Kristall vorliegenden Rotameren (Abb. 1) auch andere beteiligt sein. Dafür spricht auch die Lösungsmittelabhängigkeit von J_{PNP} (vgl. Exp. Teil).
- 16) P. J. Carroll und D. D. Titus, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 824.
- 17) J. S. Driscoll, D. W. Grisley jr., J. V. Pustinger, J. E. Harris und C. N. Matthews, J. Org. Chem. **29**, 2427 (1964).

[89/84]