

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

KRISTALLSTRUKTUR EINES

DIMETHYLAMINO(DIFLUOR)SUBSTITUIERTEN PHOSPHOLIDINIUM-KATIONS MIT DER N,N,N'-TRIMETHYLETHYLENDIAMINEINHEIT

Thomas Kaukorat^a, Peter G. Jones^a, Reinhard Schmutzler^a

^a Institut fur Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universitat, Braunschweig, Germany

To cite this Article Kaukorat, Thomas , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1992) 'KRISTALLSTRUKTUR EINES DIMETHYLAMINO(DIFLUOR)SUBSTITUIERTEN PHOSPHOLIDINIUM-KATIONS MIT DER N,N,N'-TRIMETHYLETHYLENDIAMINEINHEIT', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 68: 1, 9 — 13

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208038366

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038366>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

KRISTALLSTRUKTUR EINES DIMETHYLAMINO(DIFLUOR)SUBSTITUIERTEN PHOSPHOLIDINIUM-KATIONS MIT DER N,N,N'- TRIMETHYLETHYLENDIAMINEINHEIT

THOMAS KAUKORAT, PETER G. JONES UND
REINHARD SCHMUTZLER*

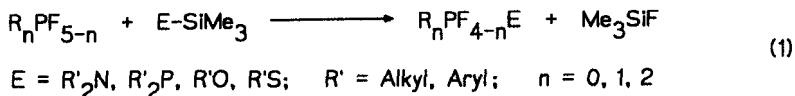
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig, Germany*

(Received January 6, 1992)

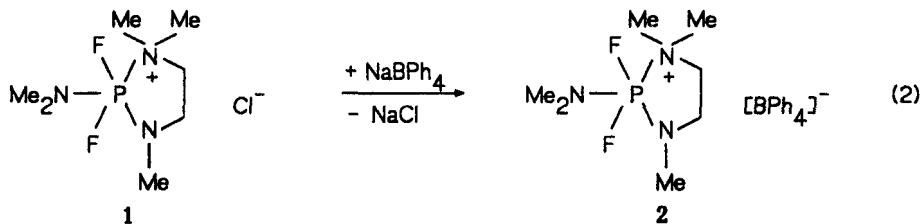
The cations of compounds **1** and **2** exhibit dynamic behaviour in solution at room temperature; the two fluorine atoms cannot be distinguished by ^{31}P n.m.r. spectroscopy. ^{31}P n.m.r. spectra of **2** at -20°C indicate non-equivalence of the fluorine atoms, and the intramolecular exchange process is slowed down. A low temperature X-ray crystal structure analysis of **2** confirms the expected geometry of the cation. The phosphorus atom displays trigonal bipyramidal coordination geometry, with the chelating ligand spanning one equatorial (NMe_2 , $\text{P}-\text{N}$ 164.4 pm) and one axial (NMe_2 , $\text{P}-\text{N}$ 198.7 pm) site at phosphorus.

Key words: Phospholidinium cation; N,N,N'-trimethylethylenediamine; X-ray crystal structure.

Die Umsetzung von Fluorophosphoranen mit trimethylsilylsubstituierten Verbindungen der 5. und 6. Hauptgruppe nach Gleichung (1) ist eine bequeme Darstellungsweise von stickstoff-, phosphor-, sauerstoff- und schwefelsubstituierten Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors; vgl. z. B. Literatur¹⁻⁹:



Analog erfolgte die Umsetzung von Dichlor(dimethylamino)difluorophosphoran mit N,N,N'-Trimethyl-N'-(trimethylsilyl)ethylendiamin.¹⁰ Das Reaktionsprodukt, ein intramolekular stabilisiertes, difluorsubstituiertes Phospholidinium-Chlorid mit der N,N,N'-Trimethylethylenediamineinheit, zeigte NMR-spektroskopisch dynamisches Verhalten in Lösung. Da nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob das Anion Cl^- durch seine Fähigkeit zur Koordination an das Phosphoratom einen Einfluß auf den in Lösung ablaufenden dynamischen Austauschprozeß hat, wurde durch Umsetzung von **1** mit Natriumtetraphenylborat in einer Metathesereaktion das Chlorid-Anion gegen das nicht koordinierende Anion BPh_4^- ausgetauscht (Gleichung (2)):



Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **2** ergab die gleichen Werte für die chemische Verschiebung der Phosphor- und Fluorresonanz wie für Verbindung **1** beschrieben.¹⁰ Das dynamische Verhalten des Kations der Verbindung **1** in Lösung ist damit unabhängig von der Art des Anions. Die Aufnahme von temperaturabhängigen ³¹P NMR-Spektren führte schließlich zu eindeutigen Ergebnissen. Während ein bei Raumtemperatur aufgenommenes ³¹P NMR-Spektrum der Verbindungen **1** und **2** in beiden Fällen ein Triplet bei $\delta = 30$ zeigt, spaltet diese Resonanz bei Temperaturerniedrigung zunächst in ein Pseudotriplett und bei einer Aufnahmetemperatur unter -30°C in ein Dublett von Dubletts auf. Die zwei bei Raumtemperatur in Lösung äquivalenten Fluoratome in **1** und **2** werden bei Temperaturerniedrigung NMR-spektroskopisch unterscheidbar und nehmen eine axiale und eine äquatoriale Position in der trigonalen Bipyramide um das Phosphoratom im Kation von **1** und **2** ein. Die Phosphorresonanz wird dadurch in ein Dublett von Dubletts aufgespalten. Die zwei bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch äquivalenten Fluoratome tauschen vermutlich aufgrund eines Berry-Pseudorotations-Prozesses, relativ zur NMR-Zeitskala, so schnell miteinander aus, daß sie erst bei tieferer Temperatur NMR-spektroskopisch unterscheidbar werden.

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON **2**

Aufgrund der guten Kristallisationseigenschaften des Tetraphenylborats konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1, Tabelle I) bestätigte die NMR-spektroskopischen Befunde.

Es werden nicht-korrigierte Bindungslängen diskutiert. Die Struktur von Verbindung **2** im Kristall zeigt trigonal-bipyramidale Geometrie um das Phosphoratom,

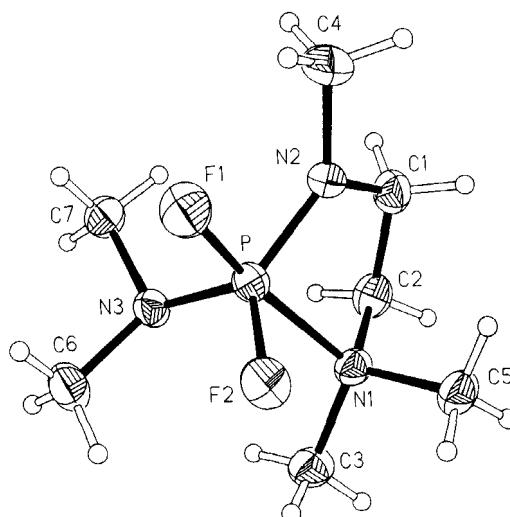


ABBILDUNG 1 Das Kation von Verbindung **2** im Kristall. Thermalellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien sind willkürlich.

TABELLE I
Bindungabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) im Kation von Verbindung 2

P-F(1)	159.9 (1)	160.5	P-F(2)	155.6 (1)	156.2
P-N(1)	198.7 (1)	199.4	P-N(2)	163.0 (1)	163.5
P-N(3)	164.4 (1)	164.9	N(1)-C(2)	147.8 (2)	148.3
N(1)-C(3)	149.5 (2)	150.1	N(1)-C(5)	150.4 (2)	150.8
N(2)-C(1)	145.8 (2)	146.3	N(2)-C(4)	146.5 (2)	147.1
N(3)-C(6)	147.2 (2)	147.6	N(3)-C(7)	148.2 (2)	148.7
C(1)-C(2)	151.2 (2)	151.8			
F(1)-P-F(2)	88.1(1)		F(1)-P-N(1)	164.6(1)	
F(2)-P-N(1)	82.4(1)		F(1)-P-N(2)	92.9(1)	
F(2)-P-N(2)	132.5(1)		N(1)-P-N(2)	84.7(1)	
F(1)-P-N(3)	100.2(1)		F(2)-P-N(3)	109.1(1)	
N(1)-P-N(3)	94.4(1)		N(2)-P-N(3)	117.4(1)	
P-N(1)-C(2)	102.5(1)		P-N(1)-C(3)	114.6(1)	
C(2)-N(1)-C(3)	110.8(1)		P-N(1)-C(5)	110.5(1)	
C(2)-N(1)-C(5)	110.1(1)		C(3)-N(1)-C(5)	108.2(1)	
P-N(2)-C(1)	120.5(1)		P-N(2)-C(4)	126.2(1)	
C(1)-N(2)-C(4)	113.0(1)		P-N(3)-C(6)	117.3(1)	
P-N(3)-C(7)	115.0(1)		C(6)-N(3)-C(7)	111.9(1)	
N(2)-C(1)-C(2)	106.7(1)		N(1)-C(2)-C(1)	105.1(1)	

Librationskorrigierte Bindungslängen ohne Standardabweichung angegeben

wobei die Atome N(1) (NMe₂-Gruppe des Chelattrings) und F(1) die axialen Lagen besetzen. Die stärkste Abweichung vom idealen Bindungswinkel zeigt F(1)—P—N(1) mit 164.6(1) $^{\circ}$, hervorgerufen durch den kleinen Chelatring des Ethyleniaminliganden, der axial/äquatorial gebunden ist. Die koordinative P—N—Bindung ist mit 198.7(1) pm sehr lang (vgl. 199.1(3) pm,¹⁰ 199.6(3) pm,¹⁰ 207.0(3) pm,¹⁰ 197.5(4) pm,¹¹ 195.7(2) pm¹² in ähnlichen P—N—Systemen). Die Bindungsabstände der kovalent am Phosphor gebundenen Stickstoffatome sind mit 164.4(1) pm für NMe₂ und 163.0(1) pm für NMe ähnlich und liegen im normalen Bereich. Der Chelatring zeigt eine "Briefumschlag-Konformation," wobei das Stickstoffatom der koordinativ gebundenen NMe₂-Gruppierung 75 pm außerhalb der Ebene der anderen vier Atome liegt.

Die P—F—Bindungslänge des axial gebundenen Fluoratoms ist mit 159.9(1) pm erwartungsgemäß etwas größer als die P—F—Bindungslänge des äquatorial gebundenen Fluoratoms (155.6(1) pm).

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie entsprechen den in Literatur 10 angegebenen.

Umsetzung von 5,5-Difluoro-5-dimethylamino-1,1,4-trimethyl-4-aza-1-azonia-5λ⁵-phospholidinium-chlorid 1 mit Natriumtetraphenylborat; Darstellung von 5,5-Difluoro-5-dimethylamino-1,1,4-trimethyl-4-aza-1-azonia-5λ⁵-phospholidinium-tetraphenylborat 2. In einem 100 ml Zentrifugenkolben wurde zu einer Lösung von 2.5 g (10.0 mmol) 1 in 20 ml Dichlormethan binnen 30 min eine Lösung von 3.43 g (10.0 mmol) Natriumtetraphenylborat in einem Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril (10 ml; Volumenverhältnis 3:1) bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren getropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und zentrifugiert. Die klare Lösung wurde vom Bodensatz (NaCl) abpipettiert,

die Lösung im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der zurückbleibende weiße Feststoff aus Dichlormethan/Acetonitril (Volumenverhältnis ca. 3:1) umkristallisiert.
Fp.: 166°C Ausbeute: 3.85 g (72%).

¹H NMR-Spektrum in CD₃CN (200.1 MHz): δ 2.63(pt, (CH₃)₂N⁺, N(PH) = 2.4 Hz); δ 2.69 (dt, (CH₃)₂N, ³J(PH) = 9.19 Hz, ⁴J(FH) = 1.0 Hz); δ 2.91 (dt, N(CH₃)P, ³J(PH) = 11.7 Hz, ⁴J(FH) = 2.6 Hz); δ 2.80–3.40 (m, CH₂CH₂); δ 6.86 (m, p-BPh₄-H); δ 7.02 (m, m-BPh₄-H); δ 7.30 (m, o-BPh₄-H). ¹³C NMR-Spektrum in CD₃CN (50.3 MHz): δ 38.54 (s, br, (CH₃)₂N); δ 38.99 (s, (CH₃)₂N⁺); δ 45.35 (d, CH₂CH₂, ²J(PC) = 12.7 Hz); δ 47.01 (s, N(CH₃)P); δ 52.56 (d, CH₂CH₂, ²J(PC) = 8.7 Hz); δ 122.79 (s, p-BPh₄-C); δ 126.60 (q, o-BPh₄-C, ²J(BC) = 2.7 Hz); δ 136.75 (d, m-BPh₄-C, ³J(BC) =

TABELLE II
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter
(pm²) für Verbindung 2

	x	y	z	U(eq)
P	1883.0(4)	244.4(3)	1069.4(2)	234(1)
F(1)	360(1)	124.7(8)	746.2(4)	394(3)
F(2)	1266(1)	1139.1(6)	1399.3(4)	335(3)
N(1)	3727(1)	750.3(8)	1386.8(5)	247(3)
N(2)	2762(1)	118.7(9)	439.1(5)	266(4)
N(3)	1845(1)	-679.5(8)	1529.6(5)	248(3)
C(1)	4324(2)	72(1)	438.2(7)	318(5)
C(2)	4796(2)	127(1)	1089.3(7)	313(4)
C(3)	3876(2)	702(1)	2057.2(7)	330(5)
C(4)	2133(2)	-45(2)	-157.3(7)	473(6)
C(5)	3938(2)	1775(1)	1194.5(7)	334(5)
C(6)	840(2)	-634(1)	2040.5(8)	367(5)
C(7)	1818(2)	-1630(1)	1230.7(7)	315(5)
B	2681(2)	5082(1)	1306.8(7)	218(4)
C(11)	3773(2)	4458(1)	1742.2(6)	230(4)
C(12)	5195(2)	4256(1)	1582.3(7)	278(4)
C(13)	6061(2)	3634(1)	1912.0(7)	335(5)
C(14)	5532(2)	3183(1)	2421.8(7)	348(5)
C(15)	4129(2)	3362(1)	2594.6(7)	336(5)
C(16)	3274(2)	3988(1)	2262.5(6)	277(4)
C(21)	3532(2)	5886(1)	900.2(6)	226(4)
C(22)	4666(2)	6437(1)	1137.1(7)	277(4)
C(23)	5346(2)	7153(1)	806.6(7)	312(5)
C(24)	4918(2)	7356(1)	225.1(7)	323(5)
C(25)	3785(2)	6849(1)	-19.4(7)	326(5)
C(26)	3110(2)	6134(1)	315.1(6)	274(4)
C(31)	1509(2)	5709(1)	1692.6(6)	240(4)
C(32)	1819(2)	6105(1)	2258.1(7)	283(4)
C(33)	872(2)	6710(1)	2559.6(8)	349(5)
C(34)	-444(2)	6937(1)	2308.6(8)	399(5)
C(35)	-791(2)	6563(1)	1751.8(8)	392(5)
C(36)	168(2)	5966(1)	1452.1(8)	327(5)
C(41)	1907(2)	4242(1)	895.6(6)	246(4)
C(42)	675(2)	3759(1)	1101.4(7)	308(4)
C(43)	85(2)	2983(1)	792.4(7)	360(5)
C(44)	699(2)	2661(1)	264.3(8)	364(5)
C(45)	1912(2)	3113(1)	50.8(7)	354(5)
C(46)	2508(2)	3890(1)	362.8(7)	305(4)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

1.0 Hz); δ 165.10 (q, ipso-C, 1J (BC) = 148.0 Hz). ^{19}F NMR-Spektrum in CD_3CN (188.3 MHz): δ -74.55 (d, 1J (PF) = 933.3 Hz). ^{31}P NMR-Spektrum in CD_3CN (81.0 MHz): δ -24.25 (t, 1J (PF) = 933.1 Hz). ^{31}P NMR-Spektrum in CD_3CN (81.0 MHz, -30°C): δ -29.92 (broad unresolved, 1J (PF) = 932.5 Hz).

Kristallstrukturanalyse von Verbindung 2

Kristalldaten: $C_{31}H_{39}BF_2N_3P$, $M = 533.4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 932.2(2)$, $b = 1393.9(2)$, $c = 2218.5(5)$ pm, $U = 2.8827$ nm 3 , $Z = 4$, $D_x = 1.229$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 1136$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 71.069$ pm, $\mu = 0.13$ mm $^{-1}$, $T = -95^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloser Kristall $ca. 1.0 \times 0.5 \times 0.45$ mm wurde unter Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz) Im 2θ -Bereich $6-55^\circ$ wurden mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung 9822 Intensitäten gemessen (einschließlich aller Friedel-Paare; 6613 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.018$, $6008 > 4\sigma (F)$). Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich $20-23^\circ$ verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem "Siemens SHELLTL PLUS" wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Die absolute Struktur wurde mittels einer η -Verfeinerung bestimmt, wobei $\eta = 1.06(13)$. Der endgültige R -Wert betrug 0.032, mit wR 0.039. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003F^2$, 358 Parameter; S 1.4; max. Δ/σ 0.002; max. $\Delta\rho$ 0.37×10^{-6} e pm $^{-3}$. Atomkoordinaten sind in Tabelle II zusammengestellt. Für das Kation wurde unter Annahme eines starren Körpers eine Librationskorrektur durchgeführt (R_{lib} 0.072).

Weitere Einzelheiten zu der Röntgenstrukturanalyse (H-Atomkoordinaten, vollständige Bindungs-längen und -winkel, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformations-zentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD 56151 angefordert werden.

LITERATUR

1. R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, **77**, 530 (1965).
 2. R. Schmutzler, "Halogen Chemistry", ed. V. Gutmann, Vol. **2**, 31; Academic Press, London und New York (1967).
 3. R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, **76**, 893 (1964).
 4. R. Schmutzler, *Chem. Comm.*, **1965**, 19.
 5. S. C. Peake und R. Schmutzler, *Chem. Comm.*, **1968**, 665 und 1662.
 6. R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **7**, 1327 (1968).
 7. M. Murray und R. Schmutzler, *Z. Chem.*, **8**, 241 (1968) und dort zitierte Literatur.
 8. S. C. Peake und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 1049.
 9. R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)*, **1973**, 2687.
 10. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **124**, 1335 (1991).
 11. T. Kaukorat, L. Ernst, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Polyhedron*, **9**, 1463 (1990).
 12. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Heteroatom Chemistry*, **2**, 81 (1991).