

N-Trimethylsilyl-iminotriphenylphosphoran-Kupfer(II)-chlorid, $[\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3 \cdot \text{CuCl}_2]_2$ Synthese und Kristallstruktur

N-Trimethylsilyl-iminotriphenylphosphorane Copper(II) Chloride, $[\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3 \cdot \text{CuCl}_2]_2$
Synthesis and Crystal Structure

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Eberhard Böhm, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Joachim Strähle

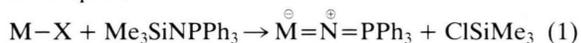
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7500 Tübingen

Z. Naturforsch. **43b**, 1–4 (1988); eingegangen am 4. September 1987

N-Trimethylsilyl-iminotriphenylphosphorane Copper(II) Chloride, Synthesis, IR Spectra,
Crystal Structure

The title compound has been prepared by the reaction of N-trimethylsilyl-iminotriphenylphosphorane with copper(II) chloride in boiling $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, and forms moisture sensitive crystals, which are green in transmittance and black in reflexion. $[\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3 \cdot \text{CuCl}_2]_2$ was characterized by its IR spectrum as well as by a crystal structure determination (4197 observed, independent reflexions, $R = 0.049$). The lattice dimensions are at 20 °C: $a = 1102.7$, $b = 1407.3$, $c = 1560.2$ pm; $\beta = 94.27^\circ$; space group $\text{P}2_1/n$ with two formula units in the unit cell. The complex consists of centrosymmetric, dimeric molecules with a planar Cu_2Cl_2 ring (Cu–Cl bond lengths 229 and 231 pm). A terminally bonded Cl atom (Cu–Cl = 221 pm) and the N atom of the $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3$ ligand (Cu–N = 198.5 pm) complete the coordination number four of the nearly planar surroundings of the Cu atoms.

Wir berichteten unlängst über die Kristallstrukturen von Triphenylphosphoraniminen Ph_3PNR mit wenig beweglichen Resten R (z. B. R = Phenyl) sowie über die Strukturbefunde bei der Protonierung am N-Atom [1] und über ihre Reaktionen mit CuCl , die zu stabilen N-koordinierten Kupfer(I)-chlorid-Komplexen geführt haben [2]. Demgegenüber reagieren N-trimethylsilylsubstituierte Triorganophosphoranimine mit Lewis-aciden Metallhalogeniden meist spontan unter Abspaltung von Trimethylsilylhalogenid und dem entsprechenden Phosphaniminatokomplex:

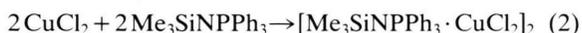


Beispiele für diesen Reaktionstyp sind Umsetzungen mit den Metallhalogeniden TiCl_4 , VOCl_3 [3], WF_6 [4] und $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ [5]. Man kann annehmen, daß in den meisten Fällen primär Donator-Akzeptorkomplexe

mittels des N-Atoms der Iminophosphorankomponente entstehen, die sich jedoch bei den o. g. Metallhalogeniden nicht isolieren lassen. Dagegen berichten Schmidbaur *et al.* über die Herstellung von stabilen Komplexen verschiedener N-trimethylsilylsubstituierter Iminophosphorane mit Trimethyl-allan-, -gallan und -indan [6]. Wir beschreiben im folgenden einen Donator-Akzeptorkomplex von N-Trimethylsilyl-triphenyliminophosphoran mit Kupfer(II)-chlorid.

Synthese und IR-Spektrum von $[\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3 \cdot \text{CuCl}_2]_2$

Der Komplex entsteht mit 60-proz. Ausbeute in einem auf Siedetemperatur erhitzten Lösungsmittelgemisch $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aus wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid und N-trimethylsilyl-triphenylphosphoranimin:



Aus dem Filtrat entstehen beim Abkühlen in der Aufsicht schwarze, in der Durchsicht und nach Ver-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

reiben grüne Kristalle, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind. Nach der Kristallstrukturanalyse (s. u.) kristallisiert die Verbindung unter Einschluß von 1 mol CCl_4 pro dimere Einheit. Das eingelagerte CCl_4 gibt sich im IR-Spektrum durch das charakteristische Bandendublett bei $754/780\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Beim Evakuieren wird das CCl_4 langsam abgegeben.

Im IR-Spektrum wird die PN-Valenzschwingung des $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ ($1315/1302\text{ cm}^{-1}$ [6]) langwellig nach 1109 cm^{-1} verschoben, was vergleichbar ist mit Frequenzverschiebungen nach Addition von MMe_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) an das N-Atom verschiedener trimethylsilylsubstituierter Iminophosphorane [6]. Im langwelligen Teil des Spektrums tritt im CuCl_2 -Addukt eine Bande bei 387 cm^{-1} auf, die nach vergleichbaren spektroskopischen Erfahrungen [2, 7] einer Cu–N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Zwei weitere Absorptionen mittlerer Intensität bei 310 und 283 cm^{-1} , die im Spektrum des $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ nicht auftreten, entsprechen CuCl-Valenzschwingungen, die allgemein in diesem Bereich angetroffen werden [7].

Kristallstruktur

Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung enthält Tab. I, die Bindungsabstände und -winkel Tab. II, Atomkoordinaten Tab. III*.

$[\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3 \cdot \text{CuCl}_2]_2$ bildet zentrosymmetrische dimere Moleküle, in denen die Kupferatome zu einem ebenen Cu_2Cl_2 -Vierring mit etwas verschiedenen langen Cu–Cl-Abständen (229 und 231 pm) verknüpft sind (Abb. 1). Durch je ein terminal gebundenes Chloratom (Cu–Cl-Abstand 221 pm) und durch die Bindung zu dem N-Atom des $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ -Moleküls erreichen die Kupferatome die Koordinationszahl vier. Diese terminalen Atome Cl(2) und N(1) befinden sich mit 50 bzw. 41 pm nur wenig oberhalb bzw. unterhalb der Cu_2Cl_2 -Ringebene, was einem Diederwinkel $\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}(2)\text{–Cu–N}(1)$ von $17,0^\circ$ entspricht. Die Abweichung von der Planarität der Umgebung der Kupferatome ist somit gering. Sie hat ihre Ursache in dem Raumanpruch des sperrigen $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ -Liganden. Aus diesem Grund ist auch die Ebene $\text{Cu}(1)\text{–N}(1)\text{–P}(1)$ senkrecht zur Cu_2Cl_2 -Ringebene orientiert (Diederwinkel $91,9^\circ$). Demgegenüber sind die Kupferatome im 4,4'-Bipyridylium-di- μ -chlorotetrachlorocuprat, $\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{10}[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, nahezu planar von den Chloratomen umgeben [8]. Allerdings wird auch über Chloro-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52659, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[[$(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CuCl}_2$] $_2 \cdot \text{CCl}_4$]	
Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Meßtemperatur	20°C
Gitterkonstanten	a $1102,7(3)\text{ pm}$ b $1407,3(3)\text{ pm}$ c $1560,2(3)\text{ pm}$ α 90° β $94,27(2)^\circ$ γ 90°
Zellvolumen	V $2414,4 \cdot 10^6\text{ pm}^3$
Formeleinheiten	Z 2
Dichte	ρ_x $1,297\text{ g/cm}^3$
Meßgerät	AED II, Siemens
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Meßbereich	θ $3\text{–}58^\circ$
Zahl der unabh. Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4197
Absorptionskorrektur	ψ -scan
Strukturaufklärung	Patterson
Verfeinerung	alle Atome (außer H) anisotrop
H-Atomlagen	aus Differenzfouriersynthese, isotrop verfeinert
R-Werte	R 0,049 R_w 0,049

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

Verwendete Rechenprogramme: SHELX, ORTEP.

Abstände		Winkel	
Cu—Cl1	228,9(1)	Cl1—Cu—Cl2	90,9(1)
Cu—Cl2	221,4(1)	Cl1—Cu—Cl1'	84,0(1)
Cu—Cl1'	231,0(1)	Cl1'—Cu—Cl2	166,0(1)
Cu—N	198,5(2)	N—Cu—Cl1	167,3(1)
Cu...Cu'	342,1(1)	N—Cu—Cl1'	92,2(1)
Si—N	175,1(3)	N—Cu—Cl2	95,4(1)
Si—C1	186,4(4)	Cu—Cl1—Cu'	96,1(1)
Si—C2	185,3(4)	Si—N—Cu	118,7(1)
Si—C3	185,8(4)	Si—N—P	127,0(2)
P—N	159,8(3)	P—N—Cu	114,2(1)
P—C4	180,6(3)	N—Si—C1	111,8(2)
P—C10	181,1(3)	N—Si—C2	109,0(2)
P—C16	180,7(3)	N—Si—C3	111,9(2)
		C1—Si—C2	107,9(2)
		C1—Si—C3	106,8(3)
		C2—Si—C3	109,3(3)
Diederwinkel:		N—P—C4	114,1(1)
		N—P—C10	111,7(1)
Cu ₂ Cl ₂ -Ring/Cl2—Cu—N	17,0(3)	N—P—C16	109,3(2)
Cu ₂ Cl ₂ -Ring/Cu—N—P	91,9(3)	C4—P—C10	108,2(2)
Cl2—Cu—N/Cu—N—P	79,6(3)	C4—P—C16	104,9(2)
		C10—P—C16	108,3(2)

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CuCl}_2]_2 \cdot \text{CCl}_4$.

cuprate $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2\ominus}$ mit dem Tetra(methylthio)tetra-thiafulvalen-Ion als Kation berichtet, in denen Diederwinkel von $10,0^\circ$ bzw. von $31,5^\circ$ zwischen dem Cu_2Cl_2 -Ring und den terminalen CuCl_2 -Gruppen vorliegen [9]. Die Cu—Cl-Abstände sind in diesen Fällen wegen der bindungslockernden Ladung der $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2\ominus}$ -Ionen im Mittel um 5 pm länger [8, 9] als in

unserem Beispiel. Die Bindungslängen P=N und Si—N im $[\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3 \cdot \text{CuCl}_2]_2$ sind mit 160 bzw. 175 pm ohne Besonderheiten. Sie entsprechen damit einerseits P=N-Abständen wie sie auch in CuCl-Addukten anderer Iminophosphorankomplexe angetroffen werden [2], andererseits werden für Si—N-Einfachbindungen allgemein Bindungslängen von

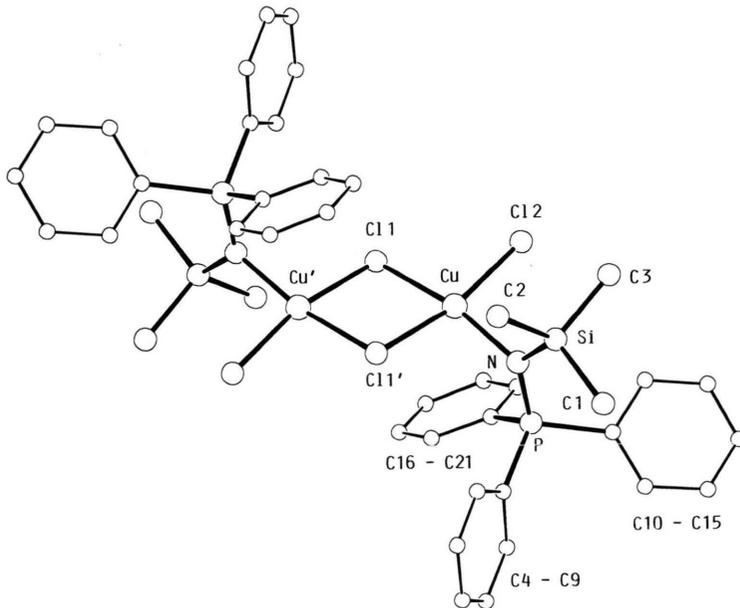


Abb. 1. Struktur von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CuCl}_2]_2 \cdot \text{CCl}_4$.

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [13].

Atom	x	y	z	U
Cu	0,0425(0)	0,1019(0)	0,0538(0)	0,034(1)
Cl(1)	0,1317(1)	-0,0360(1)	0,0127(1)	0,046(1)
Cl(2)	0,2231(1)	0,1673(1)	0,0848(1)	0,069(1)
N	-0,0507(2)	0,2032(2)	0,1084(2)	0,032(1)
Si	-0,0726(1)	0,3119(1)	0,0550(1)	0,039(1)
C(1)	-0,1831(5)	0,3889(3)	0,1073(3)	0,063(2)
C(2)	-0,1340(5)	0,2893(3)	-0,0570(3)	0,067(2)
C(3)	0,0711(5)	0,3806(4)	0,0536(4)	0,074(2)
P	-0,0906(1)	0,1765(1)	0,2018(1)	0,030(1)
C(4)	-0,2517(3)	0,1562(2)	0,2060(2)	0,031(1)
C(5)	-0,2931(4)	0,1241(3)	0,2823(3)	0,048(2)
C(6)	-0,4222(4)	0,1097(3)	0,2853(3)	0,056(2)
C(7)	-0,4988(4)	0,1271(3)	0,2145(3)	0,051(2)
C(8)	-0,4550(4)	0,1571(3)	0,1382(3)	0,049(2)
C(9)	-0,3307(3)	0,1704(3)	0,1345(3)	0,040(2)
C(10)	-0,0447(3)	0,2670(2)	0,2802(2)	0,038(2)
C(11)	-0,1197(4)	0,3037(3)	0,3404(2)	0,048(2)
C(12)	-0,0778(5)	0,3742(3)	0,3974(3)	0,060(2)
C(13)	0,0387(5)	0,4075(3)	0,3963(3)	0,057(2)
C(14)	0,1147(4)	0,3718(3)	0,3370(3)	0,019(2)
C(15)	0,0729(4)	0,3028(3)	0,2784(2)	0,045(2)
C(16)	-0,0199(3)	0,0657(3)	0,2361(2)	0,040(2)
C(17)	-0,0786(4)	-0,0194(3)	0,2171(3)	0,053(2)
C(18)	-0,0234(5)	-0,1057(3)	0,2409(4)	0,062(2)
C(19)	0,0903(5)	-0,1066(4)	0,2816(4)	0,068(2)
C(20)	0,1494(5)	-0,0234(4)	0,2985(5)	0,080(2)
C(21)	0,0954(4)	0,0636(3)	0,2764(4)	0,063(2)
Solvens*:				
Cl(3)	-0,0493(9)	0,0885(7)	0,4822(6)	0,104(6)
Cl(4)	0,0083(8)	0,1128(5)	0,4870(5)	0,108(3)
Cl(5)	-0,0451(16)	-0,0013(16)	0,4767(11)	0,148(6)
Cl(6)	-0,0992(12)	0,0895(9)	0,4961(8)	0,074(3)

* Das Solvens CCl_4 ist fehlgeordnet, die Lage des C-Atoms konnte nicht eindeutig bestimmt werden.

171 bis 178 pm angegeben [10]. In Hohlräumen des Gitters befinden sich zwei stark fehlgeordnete CCl_4 -Moleküle pro Elementarzelle (Cl-Atomlagen s. Tab. III).

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit; die Lösungsmittel CCl_4 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurden entsprechend vorbehandelt. Wasserfreies CuCl_2 erhielten wir durch Entwässern des Hydrats mittels Thionylchlorid [11]. N-trimethylsilyl-triphenylphosphoranimin wurde nach Lit. [12] durch Staudinger-Reaktion aus Me_3SiN_3 und Triphenylphosphan hergestellt. Für die IR-Spektren stand ein Fourier-Transformgerät Bruker IFS-88 zur Verfügung; Wellenzahlenbereich 4000–100 cm^{-1} , CsI- bzw. Lupolenscheiben, Nujolverreibungen.



Zu einer Suspension von 2,0 g CuCl_2 (14,9 mmol) in 40 ml CCl_4 tropft man unter Rühren eine Lösung von 5,2 g $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ (14,9 mmol) in 40 ml Ethanol. Man erhitzt bis zum Sieden, filtriert heiß und kühlt auf 0 °C ab. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden unter trockenem Schutzgas filtriert, mit CCl_4 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 4,3 g (60%).



Gef. C 49,54 H 4,96 N 2,71,
Ber. C 51,86 H 4,94 N 2,88.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung.

- [1] E. Böhm, K. Dehnicke, J. Beck, W. Hiller, J. Strähle, A. Maurer und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **43b** (1988).
- [2] A. Maurer, D. Fenske, J. Beck, W. Hiller, J. Strähle, E. Böhm und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 5 (1988).
- [3] R. Choukroun, D. Gervais und J. R. Dilworth, *Trans. Met. Chem.* **4**, 249 (1979).
- [4] H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P. G. Jones und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1309.
- [5] K. Hösler, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1563 (1987).
- [6] H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **100**, 1000 (1967).
- [7] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1986).
- [8] M. Bukowska-Strzyzewska und A. Tosik, *Pol. J. Chem.* **53**, 2423 (1979).
- [9] H. Endres, *Z. Naturforsch.* **42b**, 5 (1987).
- [10] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, S. 996, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [11] H. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **254**, 37 (1947).
- [12] L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, *Chem. Ber.* **96**, 2750 (1963).
- [13] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).