

# Die Kristallstrukturen von $\text{Ph}_3\text{PNPh}$ , $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})\text{Ph}][\text{AuI}_2]$ und von 2,3-Bis(triphenylphosphoranimino)maleinsäure-N-methylimid

The Crystal Structures of  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})\text{Ph}][\text{AuI}_2]$  and of 2,3-Bis(triphenylphosphoranimino)maleic Acid-N-methylimid

Eberhard Böhm, Kurt Dehnicke\*,

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

Johannes Beck, Wolfgang Hiller, Joachim Strähle

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

Andreas Maurer und Dieter Fenske

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

Z. Naturforsch. **43b**, 138–144 (1988); eingegangen am 2. September/6. November 1987

Iminophosphoranes, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

$[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})\text{Ph}][\text{AuI}_2]$  (**2**) is formed by the reaction of AuI with N-Phenyl-iminotriphenylphosphorane,  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  in a toluene suspension. 2,3-Bis(triphenylphosphinimino)maleic acid-N-methylimide (**3**) has been prepared by the Staudinger reaction of 2,3-bis(azido)maleic acid-N-methylimide with  $\text{PPh}_3$  in THF solution in the form of red crystals. Crystal structure determinations of three iminophosphoranes were carried out by X-ray methods.

$\text{Ph}_3\text{PNPh}$  (**1**): space group  $\text{P}2_1/c$ ,  $Z = 4$ , 2176 independent observed reflexions,  $R = 0.057$ . Lattice dimensions ( $-30^\circ\text{C}$ ):  $a = 1126.4$ ,  $b = 1148.6$ ,  $c = 1476.0$  pm;  $\beta = 97.21^\circ$ . The compound forms monomeric molecules with  $\text{P}=\text{N} = 160.2$  pm and an PNC angle of  $130.4^\circ$ .

$[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})\text{Ph}][\text{AuI}_2]$  (**2**): space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , 1780 independent observed reflexions,  $R = 0.057$ . Lattice dimensions ( $18^\circ\text{C}$ ):  $a = 824.9$ ,  $b = 1022$ ,  $c = 1476.2$  pm;  $\alpha = 89.23^\circ$ ,  $\beta = 87.41^\circ$ ,  $\gamma = 85.65^\circ$ . The compound consists of ions  $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})\text{Ph}]^{\oplus}$  with  $\text{P}=\text{N} = 162.4$  pm and  $\text{PNC} = 129.3^\circ$ , and anions  $[\text{AuI}_2]^{\ominus}$  with  $\text{Au}-\text{I} = 261.9$  and  $259.3$  pm,  $\text{IAuI} = 176.8^\circ$ .

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_2(\text{NMe})$  (**3**): space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , 4972 independent observed reflexions,  $R = 0.050$ . Lattice dimensions ( $-90^\circ\text{C}$ ):  $a = 904.7$ ,  $b = 993.8$ ,  $c = 2017.4$  pm;  $\alpha = 101.55^\circ$ ,  $\beta = 96.39^\circ$ ,  $\gamma = 105.81^\circ$ . The compound forms monomeric molecules with *syn*-conformation of the two  $\text{NPPH}_3$  groups. Bond lengths:  $\text{P}=\text{N} = 157.1$ ;  $155.3$  pm, bond angles:  $\text{PNC} = 133^\circ$ ;  $136^\circ$ .

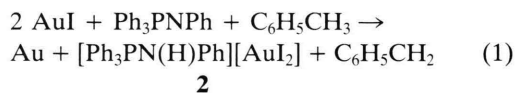
## 1. Einleitung

Während die Chemie der Iminophosphorane  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{R}'$  gut bekannt ist [1], sind bisher nur wenige Strukturuntersuchungen an diesen Verbindungen unternommen worden [2–4]. Im Hinblick auf das komplexchemische Verhalten von Iminophosphorane als Liganden gegenüber Übergangsmetallen haben wir von  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  (**1**) und von dem möglichen Chelatbildner 2,3-Bis(triphenylphosphoranimino)maleinsäure-N-methylimid (**3**) die Kristallstrukturen ermittelt. Wir ergänzen unseren Bericht durch die Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})\text{Ph}]^{\oplus}[\text{AuI}_2]^{\ominus}$ .

## 2. Synthesen

N-Phenyl-iminotriphenylphosphoran,  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  (**1**), erhielten wir nach bekannten Verfahren [5]; die Verbindung wurde bereits eingehend spektroskopisch charakterisiert [6].

**2** erhielten wir durch Einwirkung von  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  auf Gold(I)iodid in siedendem Toluol, Filtration und anschließender Extraktion des entstandenen Gemisches aus elementarem Gold und  $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})\text{Ph}][\text{AuI}_2]$  mit Dichlormethan. **2** bildet blaßgelbe, luftstabile Kristalle. Wir nehmen an, daß es sich um eine Radikalreaktion handelt:

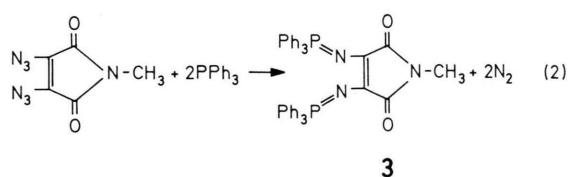


Die von uns erwartete Addition von AuI an das N-Atom von **1** fand im Gegensatz zu der glatt verlaufenden Reaktion mit  $\text{CuCl}$  [7] nicht statt. Im IR-

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Spektrum von **2** tritt die AuI<sub>2</sub>-Valenzschwingung der Rasse  $\Sigma_u$  bei 205 cm<sup>-1</sup> als Bande mittlerer Intensität auf, was mit dem Wert von 210 cm<sup>-1</sup> für NBu<sub>4</sub>[AuI<sub>2</sub>] [8] gut übereinstimmt. Die NH-Valenzschwingung des Kations von **2** beobachten wir bei 3239 cm<sup>-1</sup>, was den Verhältnissen bei anderen Iminen ohne Wasserstoffbrücken entspricht [9]. Gegenüber dem IR-Spektrum von **1**, dessen PN-Valenzschwingung bei 1344 cm<sup>-1</sup> liegt [6], wird  $\nu$ PN im Spektrum von **2** kurzweilig nach 1377 cm<sup>-1</sup> verschoben, was der Erwartung entspricht.

2,3-Bis(triphenylphosphoranimino)maleinsäure-N-methylimid (**3**) haben wir durch eine Staudinger-Reaktion aus 2,3-Diazidomaleinsäure-N-methylimid [10] mit Triphenylphosphan in THF bei 0 °C hergestellt:



**3** bildet orangefarbene Kristalle, die man aus Toluol umkristallisiert. Im <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektrum wird

nur ein Singulett bei  $\delta = 7,03$  ppm relativ zu 85-proz. Phosphorsäure beobachtet. Der Wert der chemischen Verschiebung paßt gut zu den Beträgen der <sup>31</sup>P-Kernresonanzsignale bei anderen Iminophosphoranen [11], z. B. wird für Ph<sub>3</sub>PNPh (**1**) eine chemische Verschiebung von 17,5 ppm angegeben [12]. Nach der Strukturanalyse (s. u.) hat **3** annähernd C<sub>s</sub>-Symmetrie; im Einklang hiermit werden zwei C=O-Valenzschwingungen (A'', A') bei 1680 (sst) und 1635 cm<sup>-1</sup> (st) beobachtet. Von den beiden IR-Aktiven P=N-Valenzschwingungen erkennen wir nur eine relativ breite und sehr starke Bande bei 1400 cm<sup>-1</sup>. Im wäßrigen Milieu erweist sich **3** als bemerkenswert stabil. Weder Bromwasserstoffsäure noch alkalische H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen vermögen die Substanz zu zersetzen. Erst tagelanges Erhitzen in CH<sub>3</sub>OH/Br<sub>2</sub>-Lösungen oder in Königswasser führt zur Zersetzung. Wir führen diese erstaunliche kinetische Stabilität vor allem auf das weitausgedehnte Konjugationssystem der nahezu eben angeordneten Gerüstatome von **3** zurück.

### 3. Kristallstrukturen

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen der Verbindun-

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **1** bis **3**.

	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <b>1</b> )	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PN(H)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ][AuI <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> )	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (NCH <sub>3</sub> ) ( <b>3</b> )
Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c	triklin, P $\bar{1}$	triklin, P $\bar{1}$
Meßtemperatur	-30 °C	18 °C	-90 °C
Gitterkonstanten	<i>a</i> 1126,4(3) pm <i>b</i> 1148,6(2) pm <i>c</i> 1476,0(2) pm $\alpha$ 90° $\beta$ 97,21(1)° $\gamma$ 90°	824,9(3) pm 1022,0(8) pm 1476,2(6) pm 89,23(9)° 87,41(3)° 85,65(9)°	904,7(5) pm 993,8(4) pm 2017,4(5) pm 101,55(5)° 96,39(5)° 105,81(5)°
Zellvolumen	<i>V</i> 1894,5 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1239,6 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1683,2 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	<i>Z</i> 4	2	2
Dichte	$\rho_x$ 1,239 g/cm <sup>3</sup>	2,154 g/cm <sup>3</sup>	1,20 g/cm <sup>3</sup>
Meßgerät	CAD4, ENRAF-NONIUS	CAD4, ENRAF-NONIUS	Siemens AEDII
Strahlung	CuK $\alpha$	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Meßbereich	$\theta$ 3–58°	3–25°	2–58°
Zahl d. unabh. Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	2176	1780	4972 ( $I \geq 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	DIFABS [24]	DIFABS [24]	DIFABS [24]
Strukturaufklärung	Patterson	Patterson	Patterson
Verfeinerung	P, N, C anisotrop	Au, I, P, N anisotrop	P, N, O, C anisotrop
H-Atomlagen	aus Differenzfouriersynthese, isotrop verfeinert	H1 aus Differenzfouriersynthese, isotrop verfeinert	berechnete Lagen, in Strukturfaktorrechnung einbezogen
<i>R</i> -Werte	<i>R</i> 0,057 <i>R</i> <sub>w</sub> 0,060	0,057 0,060	0,050 0,053

Verwendete Rechenprogramme: SHELX-76 [23] bei **3**; Ortep [24] und SDP [27] bei **1** und **2**.

gen **1** bis **3**. In den folgenden Tabellen sind die Bindungsabstände und -winkel sowie die Lageparameter verzeichnet\*.

Tab. II. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in Ph<sub>3</sub>PNPh. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
P–N	160,2(3)	P–N–C11	130,4(3)
P–C21	180,3(3)	N–P–C21	105,6(2)
P–C31	180,6(3)	N–P–C31	115,3(2)
P–C41	180,8(3)	N–P–C41	115,9(2)
N–C11	133,0(5)	C21–P–C31	107,6(2)
		C21–P–C41	105,7(2)
		C31–P–C41	106,0(2)

Tab. III. Ausgewählte Abstände und Winkel in [Ph<sub>3</sub>PN(H)Ph][AuI<sub>2</sub>]. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
P–N	162,4(9)	P–N–C11	129,3(8)
P–C21	179,4(12)	P–N–H1	117,1(8)
P–C31	177,9(12)	H1–N–C11	113(1)
P–C41	177,8(10)	N–P–C21	105,5(5)
N–C11	135,4(12)	N–P–C31	112,9(5)
N–H1	82,6(9)	N–P–C41	108,1(5)
Au–I1	261,9(2)	C21–P–C31	106,3(5)
Au–I2	259,3(2)	C21–P–C41	113,1(5)
		C31–P–C41	110,9(5)
		I1–Au–I2	176,80(6)

Die Verbindungen **1** und **3** bilden monomere Moleküle, **2** besteht aus [Ph<sub>3</sub>PNH(Ph)]<sup>⊖</sup>-Ionen und [AuI<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup>-Anionen; in den Abbn. 1–3 sind die Strukturen wiedergegeben.

### 3.1. N-Phenyl-iminotriphenylphosphoran (**1**)

Die Bindungsabstände und -winkel sind im Einklang mit Erwartungen für Iminophosphorane. Der PN-Abstand entspricht mit 160 pm einer PN-Doppelbindung [13], der Bindungswinkel am N-Atom kann mit 130° noch durch eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung interpretiert werden. Der N-gebundene Phenylring bildet mit der Ebene PNC(11) einen nur kleinen Die-

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52664, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. IV. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(NCH<sub>3</sub>) (**3**).

P1–N1	155,3(2)	N1–P1–C6	107,7(1)
P1–C6	181,5(2)	N1–P1–C12	117,5(1)
P1–C12	181,6(3)	N1–P1–C18	113,1(1)
P1–C18	182,0(3)	N2–P2–C24	117,5(1)
P2–N2	157,1(2)	N2–P2–C30	116,8(1)
P2–C24	181,6(3)	N2–P2–C36	104,3(1)
P2–C30	182,9(3)	N1–C1–C2	133,6(3)
P2–C36	181,3(3)	N1–C1–C4	118,2(2)
N1–C1	136,9(3)	C2–C1–C4	108,1(2)
N2–C2	136,8(3)	N2–C2–C1	127,2(2)
C1–C2	136,2(3)	N2–C2–C3	125,4(2)
C1–C4	149,6(4)	C1–C2–C3	107,4(2)
C2–C3	149,7(3)	C1–C4–O2	129,3(3)
C3–N3	138,4(4)	C1–C4–N3	107,0(1)
C4–N3	140,5(3)	N3–C4–O2	123,7(2)
C3–O1	122,3(3)	C2–C3–O1	127,4(3)
C4–O2	120,5(4)	C2–C3–N3	108,0(2)
N3–C5	142,3(4)	C2–C3–N3	108,0(2)
		C3–N3–C5	126,1(2)
		C4–N3–C5	124,4(2)
		C3–N3–C4	109,4(2)
		P1–N1–C1	136,0(2)
		P2–N2–C2	133,0(2)

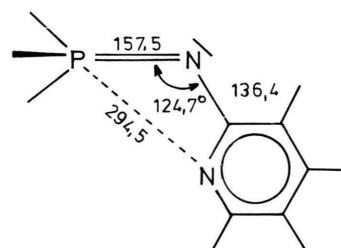
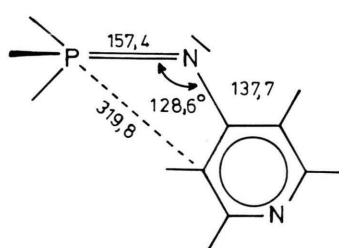
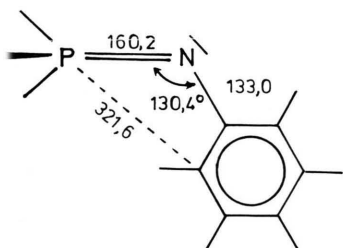
Tab. V. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter U<sub>eq</sub> [pm<sup>2</sup> · 10<sup>3</sup>] von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**1**) mit U<sub>eq</sub> = 1/3(U<sub>11</sub> + U<sub>22</sub> + U<sub>33</sub>).

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
P	0,21470(9)	0,21372(9)	0,40096(7)	0,0427(8)
N	0,1717(3)	0,1059(3)	0,3361(2)	0,049(3)
C11	0,2222(4)	0,0567(3)	0,2690(3)	0,048(4)
C12	0,1714(4)	–0,0493(4)	0,2347(3)	0,057(4)
C13	0,2143(5)	–0,1068(4)	0,1619(3)	0,073(6)
C14	0,3104(5)	–0,0625(5)	0,1234(4)	0,083(6)
C15	0,3618(4)	0,0413(5)	0,1550(3)	0,082(6)
C16	0,3193(4)	0,1014(4)	0,2278(3)	0,061(5)
C21	0,0976(3)	0,2364(3)	0,4718(3)	0,042(3)
C22	0,0899(4)	0,3387(4)	0,5219(3)	0,053(4)
C23	–0,0031(4)	0,3529(4)	0,5759(3)	0,059(4)
C24	–0,0870(4)	0,2651(4)	0,5794(3)	0,060(4)
C25	–0,0792(4)	0,1641(4)	0,5302(3)	0,058(4)
C26	0,0124(4)	0,1506(4)	0,4762(3)	0,051(4)
C31	0,3526(3)	0,1914(3)	0,4756(3)	0,043(3)
C32	0,4623(4)	0,2027(4)	0,4427(3)	0,062(5)
C33	0,5683(4)	0,1724(5)	0,4989(4)	0,074(6)
C34	0,5636(4)	0,1328(4)	0,5868(4)	0,071(5)
C35	0,4553(5)	0,1219(5)	0,6189(4)	0,078(5)
C36	0,3488(4)	0,1508(4)	0,5637(3)	0,064(4)
C41	0,2313(3)	0,3509(4)	0,3438(3)	0,046(3)
C42	0,3061(4)	0,4395(4)	0,3808(3)	0,060(4)
C43	0,3097(4)	0,5465(4)	0,3349(4)	0,081(6)
C44	0,2364(5)	0,5612(5)	0,2527(4)	0,087(5)
C45	0,1610(5)	0,4737(5)	0,2163(4)	0,089(6)
C46	0,1592(4)	0,3760(4)	0,2615(3)	0,064(5)

Tab. VI. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter  $U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^4$ ] von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5]\text{AuI}_2$  (**2**). Die C-Atomlagen wurden nur mit isotropen Temperaturfaktoren  $U_{iso}$  verfeinert.

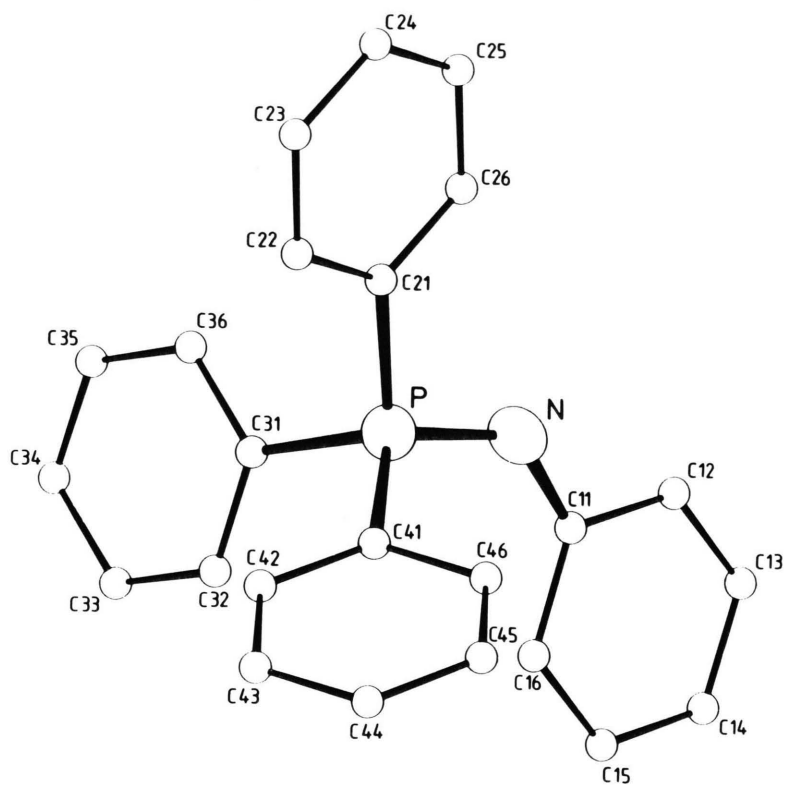
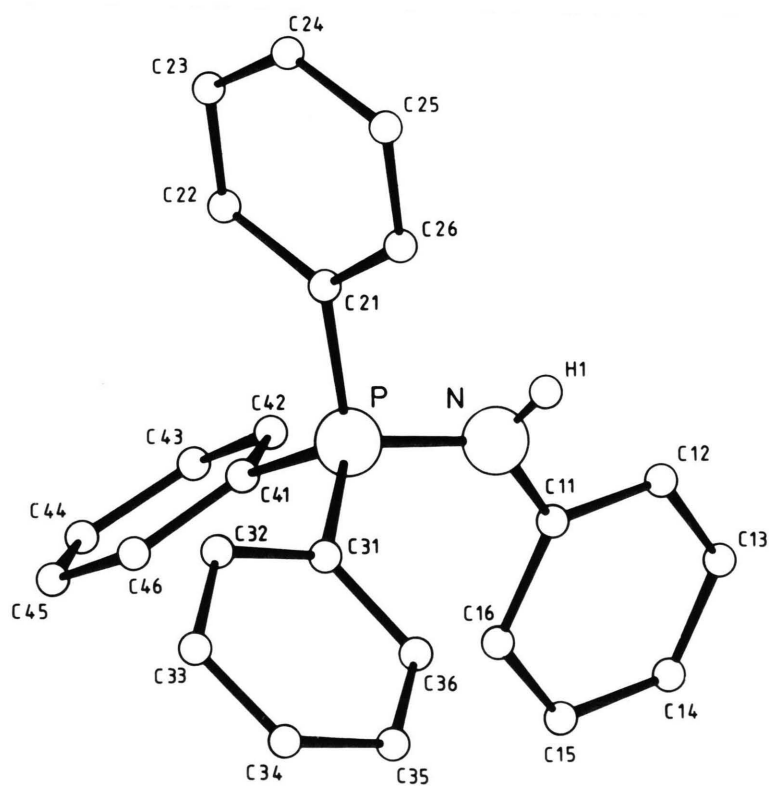
Atom	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso}$
Au	0,1675(2)	0,2570(1)	0,2541(1)	0,0754(9)
I1	0,1597(2)	0,3120(2)	0,4271(1)	0,077(1)
I2	0,1874(3)	0,2119(2)	0,0813(2)	0,101(2)
P	0,9640(7)	0,2561(6)	0,7277(4)	0,036(3)
N	1,044(2)	0,391(2)	0,697(1)	0,04(1)
C11	1,179(2)	0,442(2)	0,726(1)	0,03(1)
C12	1,251(3)	0,400(2)	0,806(2)	0,05(1)
C13	1,392(3)	0,455(2)	0,831(2)	0,05(1)
C14	1,464(3)	0,543(3)	0,777(2)	0,07(1)
C15	1,396(3)	0,586(2)	0,698(2)	0,05(1)
C16	1,256(3)	0,531(2)	0,672(2)	0,05(1)
C21	0,831(3)	0,223(2)	0,640(2)	0,04(1)
C22	0,857(3)	0,103(2)	0,590(2)	0,05(1)
C23	0,753(3)	0,080(2)	0,524(2)	0,05(1)
C24	0,635(3)	0,172(2)	0,507(2)	0,06(1)
C25	0,604(3)	0,289(2)	0,552(2)	0,06(1)
C26	0,712(3)	0,310(2)	0,620(2)	0,05(1)
C31	0,840(3)	0,273(2)	0,829(2)	0,04(1)
C32	0,736(3)	0,182(2)	0,854(2)	0,05(1)
C33	0,646(3)	0,192(3)	0,940(2)	0,06(1)
C34	0,667(3)	0,295(3)	0,990(2)	0,07(1)
C35	0,765(3)	0,388(2)	0,965(2)	0,06(1)
C36	0,856(3)	0,381(2)	0,884(2)	0,06(1)
C41	1,124(2)	0,132(2)	0,740(1)	0,03(1)
C42	1,262(3)	0,128(2)	0,686(2)	0,05(1)
C43	1,387(3)	0,038(2)	0,698(2)	0,05(1)
C44	1,381(3)	-0,059(3)	0,765(2)	0,07(1)
C45	1,243(4)	-0,058(3)	0,820(2)	0,08(1)
C46	1,115(3)	0,038(2)	0,810(2)	0,06(1)
H1	0,991(6)	0,442(7)	0,664(6)	0,05(2)

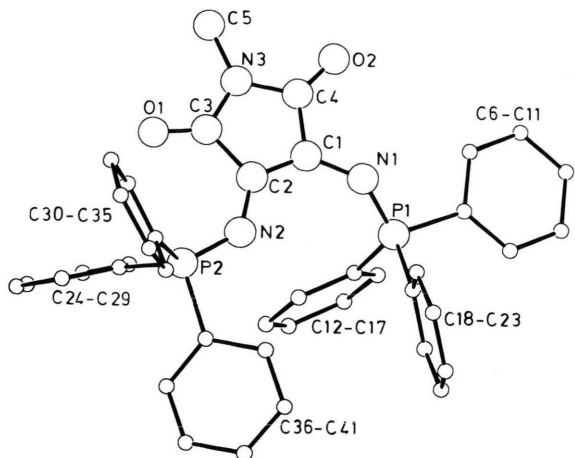
derwinkel von  $10,5^\circ$ , was zu einem kurzen Kontakt des Kohlenstoffatoms C(16) mit dem Phosphoratom von 321,6 pm führt. Dies ist merklich kürzer als der van-der-Waals-Abstand  $\text{P}\cdots\text{C}$  von 365 pm [13]. Eine ganz ähnliche Konformation wird auch in den Molekülstrukturen von N-Pyrid-4-yl-iminotriphenylphosphoran [3] und im isomeren N-Pyrid-2-yl-iminotriphenylphosphoran [4] gefunden. Die entsprechenden Diederwinkel betragen in diesen Fällen  $4,1^\circ$  bzw.  $6,4^\circ$ . Eine schematische Wiedergabe gestattet den direkten Vergleich:



Tab. VII. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter  $U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^4$ ] von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_2(\text{NCH}_3)$  (**3**).

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
P1	0,5745(1)	0,1584(1)	0,8770(1)	0,0208(1)
P2	0,1816(1)	-0,0674(1)	0,6470(1)	0,0241(1)
N1	0,5579(2)	0,0001(1)	0,8410(1)	0,0293(1)
N2	0,2996(3)	-0,0538(2)	0,7131(1)	0,0264(1)
C1	0,4377(3)	-0,1196(3)	0,8069(1)	0,0216(1)
C2	0,3248(3)	-0,1478(3)	0,7509(1)	0,0218(1)
C3	0,2293(3)	-0,3023(3)	0,7383(1)	0,0247(1)
C4	0,4242(3)	-0,2568(3)	0,8290(1)	0,0280(1)
O1	0,1133(2)	-0,3673(2)	0,6944(1)	0,0318(1)
O2	0,5050(2)	-0,2797(2)	0,8745(1)	0,0213(1)
N3	0,2964(3)	-0,3630(2)	0,7849(1)	0,0301(1)
C5	0,2387(4)	-0,5102(3)	0,7915(1)	0,0363(1)
C6	0,7111(3)	0,2064(3)	0,9571(1)	0,0229(1)
C7	0,7332(3)	0,0953(3)	0,9856(1)	0,0310(1)
C8	0,8307(4)	0,1265(3)	1,0842(2)	0,0385(1)
C9	0,9079(3)	0,2687(3)	1,0824(1)	0,0345(1)
C10	0,8883(3)	0,3792(3)	1,0541(1)	0,0294(1)
C11	0,7893(3)	0,3494(3)	0,9920(1)	0,0260(1)
C12	0,3998(3)	0,1986(2)	0,8996(1)	0,0215(1)
C13	0,3861(3)	0,2433(3)	0,9684(1)	0,0272(1)
C14	0,2468(3)	0,2637(3)	0,9843(1)	0,0320(1)
C15	0,1224(3)	0,2408(3)	0,9322(2)	0,0330(1)
C16	0,1371(3)	0,1979(3)	0,8639(1)	0,0306(1)
C17	0,2748(3)	0,1764(3)	0,8476(1)	0,0266(1)
C18	0,6571(3)	0,2868(3)	0,8280(1)	0,0247(1)
C19	0,7410(3)	0,2443(3)	0,7780(1)	0,0310(1)
C20	0,8112(3)	0,3407(4)	0,7413(1)	0,0393(1)
C21	0,7982(3)	0,4779(3)	0,7536(1)	0,0386(1)
C22	0,7127(3)	0,5213(3)	0,8030(1)	0,0340(1)
C23	0,6425(3)	0,4250(3)	0,8397(1)	0,0276(1)
C24	-0,0253(3)	-0,1310(3)	0,6497(1)	0,0290(1)
C25	-0,1401(4)	-0,1854(4)	0,5901(2)	0,0408(1)
C26	-0,2966(4)	-0,2196(4)	0,5962(2)	0,0557(1)
C27	-0,3395(4)	-0,1995(4)	0,6601(2)	0,0585(1)
C28	-0,2278(4)	-0,1478(4)	0,7192(2)	0,0484(1)
C29	-0,0712(4)	-0,1141(3)	0,7139(1)	0,0364(1)
C30	0,2104(3)	-0,1682(3)	0,5656(1)	0,0277(1)
C31	0,1727(4)	-0,3173(3)	0,5519(1)	0,0425(1)
C32	0,2064(5)	-0,3947(4)	0,4927(2)	0,0506(1)
C33	0,2763(4)	-0,3226(4)	0,4472(2)	0,0521(1)
C34	0,3126(4)	-0,1744(4)	0,4598(2)	0,0535(1)
C35	0,2806(4)	-0,0969(3)	0,5189(2)	0,0434(1)
C36	0,2186(4)	0,1157(3)	0,6374(1)	0,0253(1)
C37	0,1023(3)	0,1637(3)	0,6070(1)	0,0346(1)
C38	0,1381(4)	0,3029(3)	0,5978(2)	0,0387(1)
C39	0,2884(4)	0,3954(3)	0,6180(1)	0,0360(1)
C40	0,4033(3)	0,3490(3)	0,6491(1)	0,0331(1)
C41	0,3692(3)	0,2107(3)	0,6589(1)	0,0297(1)

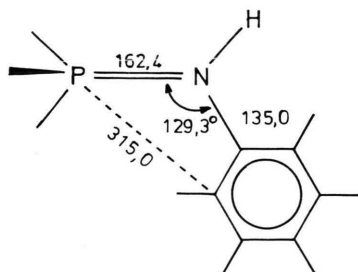
Abb. 1. Struktur von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNC}_6\text{H}_5$  (**1**).Abb. 2. Struktur des Kations von  $[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5][\text{AuI}_2]$  (**2**).

Abb. 3. Struktur von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}_2\text{C}_4\text{O}_2(\text{NCH}_3)_2$  (**3**).

Diese Konformation wird von den genannten Autoren [3, 4] als Konsequenz einer Konjugation zwischen der  $\text{Ph}_3\text{PN}$ -Gruppe und dem N-ständigen Pyridinring einerseits sowie einer Anziehung zwischen dem P-Atom und dem N-Atom bzw. dem  $\alpha$ -C-Atom der Pyridinringe betrachtet. Dagegen nimmt im *p*-Bromphenylimino(triphenyl)phosphoran der  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -Ring einen Diederwinkel von  $35^\circ$  zur PNC-Ebene ein [2].

### 3.2. *N*-Phenylamino-triphenylphosphonium-diiodoaurat (**2**)

Die Protonierung am N-Atom von **1** unter Bildung des  $\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})\text{Ph}^\oplus$ -Ions verursacht bei **2** nur geringe Änderungen gegenüber der Gerüststruktur von **1**. Die Abstände PN und NC im Kation von **2** sind im Vergleich zu denen von **1** nur wenig länger; der Diederwinkel PNC zum N-gebundenen Phenylring beträgt jetzt  $18,7^\circ$ . Da zugleich der Bindungswinkel PNC(12) mit  $129,3^\circ$  etwas kleiner ist als bei **1** ( $130,4^\circ$ ), vermag das  $\alpha$ -C-Atom des N-gebundenen Phenylringes C(16) wiederum einen recht kurzen  $\text{P}\cdots\text{C}$ -Kontakt von 315 pm zu realisieren:



Die Konjugationsverhältnisse sind somit denen von **1** sehr ähnlich.

In Abb. 2 ist die Struktur des Kations von **2** wiedergegeben. In den Diiodoaurationen liegt die erwartete Hantelstruktur vor. Die  $\text{Au}-\text{I}$ -Abstände von 261,9 bzw. 259,3 pm sind analog den Werten, die auch in anderen Verbindungen mit dem  $\text{AuI}_2^\ominus$ -Ion gefunden wurden. So betragen die  $\text{Au}(\text{I})-\text{I}$ -Abstände im  $\text{K}_2\text{Au}_2\text{I}_6$  256,4 pm [14] und im  $\text{Rb}_2\text{AgAu}_3\text{I}_8$  254,9 bzw. 257,0 pm [15], während sie im  $\text{AuI}$  mit 260 pm angegeben werden [16, 17].

### 3.3. 2,3-Bis(triphenylphosphoranimino)-maleinsäure-*N*-methylimid (**3**)

Die beiden an die Kohlenstoffatome C(1) und C(2) des ebenen *N*-Methylmaleinsäureimidringes gebundenen Triphenylphosphiniminoreste nehmen *syn*-Konformation zueinander ein (Abb. 3). Die Ebene P(2)–N(2)–C(2) ist nahezu coplanar mit dem Maleinsäureimidring (Diederwinkel  $3,5^\circ$ ). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit zu ausgedehnter Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems von P(2) über die Atome N(2) und C(2) mit dem Maleinsäureimidring, womit sicherlich die tiefrote Farbe von (**3**) und seine große kinetische Stabilität (siehe Abschnitt 2) zusammenhängen. Für diese Konjugation sprechen auch die nahezu gleich langen Bindungen C(1)–C(2) (136,2 pm) und C(2)–N(2) (136,8 pm) im Molekül (**3**), die etwa den Abständen im Pyridinmolekül entsprechen [13]. Die andere Phosphoraniminogruppe ist vermutlich aus sterischen Gründen nicht coplanar mit dem Maleinsäureimidring (Diederwinkel  $53,6^\circ$ ).

Das Maleinsäureimidgerüst wurde bereits mehrfach durch Kristallstrukturanalysen untersucht. Die dabei gefundenen Bindungsabstände und -winkel stimmen weitgehend mit denen von **3** überein. Nur der Abstand C(1)–C(2) ist bei **3** aufgrund der  $\pi$ -Wechselwirkung mit den Phosphoraniminresten deutlich verlängert. Im *N*-Ethylmaleinsäureimid [18] und im *N*-(4-Methoxyphenyl)-3,6-dithiacyclohexen-1,2-dicarboximid [19] betragen die entsprechenden Abstände 131,5 bzw. 131,6 pm, während im 3,6-Dithia-3,4,5,5-tetrahydrophthalimid 133,6 pm gemessen wurden [20]. Dagegen wird im *N*-Methyl-2-bromo-3-(2-indolyl)-maleinsäureimid, bei dem ebenfalls eine Konjugation der CC-Doppelbindung mit dem Substituenten eintritt, der CC-Abstand ähnlich wie in unserem Beispiel **3** auf 141 pm aufgeweitet [21].

### Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch Destillation gereinigt.  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  (**1**) erhielten wir nach bekanntem Verfahren [5], ebenso das für die Herstellung von **4** benötigte 2,3-Diazidomaleinsäure-N-methylimid [10]. Gold(I)-iodid wurde aus Tetrachlorogoldsäure und Kaliumiodid hergestellt [25]. Für die IR-Spektren stand ein FT-Gerät IFS-88 der Firma Bruker zur Verfügung; CsI- bzw. Lupolenscheiben, Nujol-Verreibungen.

#### $[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5][\text{AuI}_2]$ (**2**)

1,94 g AuI (6,0 mmol) werden in 50 ml trockenem Toluol suspendiert und unter Rühren eine Lösung von 1,06 g  $\text{Ph}_3\text{PNPh}$  (3,0 mmol) in 30 ml Toluol hinzugegeben. Man erhitzt 1 h zum Sieden, filtriert nach dem Abkühlen das Gemisch aus Gold und **2** und löst **2** mit 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  heraus. Überschichten mit Diäthylether oder Toluol führt zu rotbraunen, luftstabilen Einkristallen. Ausbeute 2,17 g (90%).

#### $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NPAuI}_2$ (805,2)

Gef. C 36,61 H 2,77 N 1,75,  
Ber. C 35,83 H 2,49 N 1,74.

#### $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}]_2\text{C}_4\text{O}_2\text{NCH}_3$ (**3**)

Zu einer auf  $-5^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 26,23 g  $\text{PPh}_3$  (100 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 9,85 g 2,3-Diazidomaleinsäure-N-methylimid (51 mmol) in 150 ml Tetrahydrofuran, wobei die Temperatur nicht über  $0^\circ\text{C}$  steigen soll. Unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung fällt **4** als Rohprodukt aus, das man filtriert, mit THF wäscht und i. Vak. trocknet. Umkristallisieren aus Toluol liefert 29 g rote Kristalle (90%).

#### $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$ (661,7)

Gef. C 74,18 H 4,98 N 6,28,  
Ber. C 74,42 H 5,02 N 6,35.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Unterstützung.

- 
- [1] H. J. Bestmann und R. Zimmermann, in G. M. Kosolapoff und L. Maier (Herausg.): *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 3, S. 1. Wiley Interscience, New York (1972); W. Wolfsberger, *Chemiker-Ztg.* **103**, 345 (1979); siehe dort weitere Lit.
- [2] M. J. E. Hewlins, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 942.
- [3] S. Kulpe, I. Seidel, J. Bödeker und P. Köckritz, *Crystal Res. Technol.* **19**, 649 (1984).
- [4] S. Kulpe, I. Seidel, J. Bödeker und P. Köckritz, *Crystal Res. Technol.* **19**, 655 (1984).
- [5] L. Horner und H. Oediger, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 142 (1959).
- [6] W. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **99**, 3737 (1966).
- [7] A. Maurer, D. Fenske, J. Beck, W. Hiller, J. Strähle, E. Böhm und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 5 (1988).
- [8] G. A. Bowmaker und R. Whiting, *Austral. J. Chem.* **29**, 1407 (1976).
- [9] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme Verlag, Stuttgart–New York (1981).
- [10] A. Mustafa, S. M. D. Zayed und S. Khattab, *J. Chem. Soc.* **1956**, 145.
- [11] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. Van Wazer, in M. Grayson und E. J. Griffith (Herausg.):  *$^{31}\text{P}$  Nuclear Magnetic Resonance*, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, New York–London–Sidney (1967).
- [12] G. S. Reddy und C. D. Weis, *J. Org. Chem.* **28**, 1822 (1963).
- [13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed., Clarendon Press, Oxford (1984).
- [14] J. Strähle, J. Gelinek, M. Kölmel und A.-M. Nemecek, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1047 (1979).
- [15] W. Werner und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **34b**, 952 (1979).
- [16] A. Weiss und A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **11b**, 604 (1956).
- [17] H. Jagodzinski, *Z. Kristallogr.* **112**, 80 (1959).
- [18] C. A. McPhalen und M. N. G. James, *Acta Crystallogr.* **C 39**, 1439 (1983).
- [19] W. Dobrowolska und M. Bukowska-Strzyzewska, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 890 (1980).
- [20] A. Kirfel, G. Will und K. Fikentscher, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1973 (1975).
- [21] I. Veda, S. Mihara und T. Matsuo, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 3216 (1977).
- [22] DIFABS, N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A 39**, 159 (1983).
- [23] SHELX-76, G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge (1976).
- [24] ORTEP, C. K. Johnson, Report 3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [25] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. II, F. Enke-Verlag, Stuttgart (1978).
- [26] E. Böhm, Dissertation Universität Tübingen (1987).
- [27] B. A. Frenz, (1978). The Enraf-Nonius CAD-4 SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination. In *Computing in Crystallography*, edited by H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi. Delft Univ. Press. SDP-Plus, Version 1.1 (1984) and VAXSDP, Version 2.2 (1985).