

Die Struktur von [(*tert*-C₄H₉)₃PI][W(CO)₄I₃] – ein Beitrag zur Diskussion des Akzeptorverhaltens von Iodphosphoniumionen

The Structure of [(*tert*-C₄H₉)₃PI][W(CO)₄I₃] – a Contribution on the Acceptor Properties of Iodophosphonium Ions

Norbert Kuhn^{a,*}, Ralf Jüschke^a, Wolf-Walther du Mont^{b,*}, Michael Bätcher^b, Dieter Bläser^c und Roland Boese^c

^a Fachbereich Chemie der Universität (GH) Duisburg, Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

^b Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

^c Fachbereich Chemie der Universität Essen, Postfach 103764, D-4300 Essen 1

Z. Naturforsch. **44b**, 9–12 (1989); eingegangen am 1. September 1988

Iodophosphonium Ions, X-Ray, Iodine–Iodine Interaction

The structure of [*t*-Bu₃PI][W(CO)₄I₃] (**2**) has been determined by X-ray diffraction. The anion of **2** consists of a CO-capped distorted octahedron. One iodine atom of the anion acts as donor towards the iodophosphonium cation. In **2** the I···I interaction is weaker and the P–I bond is stronger than in *t*-Bu₃PI₂. Structural features of *t*-Bu₃PI[⊕] cations are compared with those of the isoelectronic molecule *t*-Bu₃P=Te.

Einleitung

Für rasche Te⁰- und I⁺-Transferreaktionen zwischen Phosphanen wurde ein nucleophiler Angriff an Tellur in Phosphantelluriden R₃PTe bzw. an Iod in Iodphosphoniumionen R₃PI⁺ mit Aufweitung der Valenzschale von Tellur bzw. Iod zum Elektronendzett vorgeschlagen [1]. Bei Phosphantelluriden stehen diesem elektrophilen Verhalten [2] ausgeprägt Lewis-basische Eigenschaften am Telluratome gegenüber [3–6], während bei den isoelektronischen Iodphosphoniumionen aufgrund der Ladung der elektrophile (Lewis-saure) Charakter dominiert [7].

Die Akzeptoreigenschaften an Phosphoniumzentren gebundener Iodatome ließen sich bei allen bisher strukturell charakterisierten Iodphosphoniumsalzen als schwach bindende Iod–Iod-Wechselwirkung zwischen Kation und weichem Anion nachweisen [7–9]. Der bislang kürzeste Iod–Iod-Kontakt und die längste P–I-Bindung aller Iodphosphoniumsalze wurden im „I₂-Addukt“ (**1**) von Tri-*tert*-butylphosphan gefunden [7].

³¹P- und ¹H-NMR-Spektren von Tri-*tert*-butyliodphosphoniumsalzen deuteten darauf hin, daß das Triiodidion gegenüber dem Tri-*tert*-butyliodphosphonium in CH₂Cl₂-Lösung eine geringere Neigung zu nucleophilem Angriff mit Iod–Iod-Wechselwir-

kung zeigt als das Iodidion [7]. Ein struktureller Vergleich des Effekts verschieden nucleophiler Anionen auf das gleiche Iodphosphoniumion war bisher nicht möglich. Daher ist die jetzt gelungene Isolierung, Kristallisierung und Strukturbestimmung von Tri-*tert*-butyliodphosphonium-tetracarbonyltriiodowolfram(II) (**2**) von besonderer Bedeutung für die Analyse von Kation–Anion-Wechselwirkungen in Iodphosphoniumsalzen.

Experimenteller Teil

2 wurde in Form orangeroter Kristalle (ca. 2%) als Nebenprodukt der Umsetzung von Pentacarbonyl(tri-*tert*-butylphosphantellurid)wolfram(0) [3] mit käuflichem Methylidid erhalten.

Strukturbestimmung an **2**: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. I, die Lageparameter der Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. II wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. III aufgeführt. Die Struktur ist in Abb. 1 abgebildet*.

* Weitere Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53604, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W.-W. du Mont.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/89/0100-0009/\$ 01.00/0

Raumgruppe	$P2_1/c$
Meßtemperatur	125 K
a	8.603(2) Å
b	18.368(4) Å
c	16.195(3) Å
β	90.25(2)°
V	2559.1(9) Å ³
Z	4
Dichte berechnet	2.61 g/cm ³
Strahlung	MoK α
Linearer Absorptionskoeffizient	9.45 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur, empirisch, max./min. Transmission	0.292/0.012
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 60°
Zahl der unabhängigen Reflexe	5519
davon beobachtet	4807 ($F_o \geq 4 \cdot \sigma(F)$)
Zahl der verfeinerten Parameter	138
Gewichtsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 6.8 \cdot 10^{-3} F_o^2$
R	0.065
R_w	0.089
Bemerkungen	Methylgruppen als starre Gruppen gerechnet, anisotrope Temperaturparameter nur für W, I und P

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **2**.Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

	x	y	z	U_{eq}
W	397(1)	5225(1)	3050(1)	15(1)*
I(1)	-185(1)	6727(1)	2748(1)	20(1)*
I(2)	-2861(1)	4954(1)	3314(1)	22(1)*
I(3)	52(1)	4927(1)	1331(1)	22(1)*
I(4)	-4350(2)	5508(1)	4133(1)	28(1)*
P	-4942(4)	7788(2)	4688(2)	13(1)*
O(1)	91(18)	3520(7)	3009(8)	31(3)
O(2)	3087(21)	4613(9)	4127(10)	42(3)
O(3)	3576(17)	5770(8)	2299(8)	34(3)
O(4)	-249(15)	5856(7)	4826(8)	28(2)
C(1)	206(17)	4114(8)	2980(8)	14(2)
C(2)	2118(23)	4836(10)	3744(11)	27(3)
C(3)	2418(17)	5606(8)	2565(8)	17(2)
C(4)	-50(18)	5625(8)	4161(9)	19(3)
C(5)	-3233(20)	8031(9)	5329(10)	24(3)
C(6)	-2615(22)	7390(10)	5847(11)	28(3)
C(7)	-1868(22)	8295(9)	4786(11)	25(3)
C(8)	-3583(20)	8668(9)	5906(10)	23(3)
C(9)	-5252(20)	8407(9)	3774(10)	21(3)
C(10)	-3957(27)	8293(11)	3126(13)	36(4)
C(11)	-5238(22)	9186(10)	3998(11)	29(3)
C(12)	-6755(23)	8222(10)	3380(11)	28(3)
C(13)	-6739(18)	7688(8)	5359(9)	18(3)
C(14)	-7508(20)	8439(8)	5494(10)	20(3)
C(15)	-7887(23)	7173(10)	4901(11)	31(4)
C(16)	-6392(28)	7327(12)	6155(13)	39(5)

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

Tab. III. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°).

W-I(1)	284.6(1)	W-I(2)	288.9(1)
W-I(3)	284.8(1)	W-C(1)	205.1(14)
W-C(2)	198.9(19)	W-C(3)	203.9(15)
W-C(4)	198.0(14)	I(4)-P	240.1(4)
P-C(5)	185.3(17)	P-C(9)	188.3(16)
P-C(13)	190.4(16)	O(1)-C(1)	109.6(20)
O(2)-C(2)	111.7(26)	O(3)-C(3)	113.1(20)
O(4)-C(4)	117.0(19)		
I(1)-W-I(2)	91.2(1)	I(1)-W-I(3)	90.1(1)
I(2)-W-I(3)	90.8(1)	I(1)-W-C(1)	160.2(4)
I(2)-W-C(1)	76.0(4)	I(3)-W-C(1)	75.3(4)
I(1)-W-C(2)	125.2(5)	I(2)-W-C(2)	125.4(6)
I(3)-W-C(2)	123.8(5)	C(1)-W-C(2)	74.5(6)
I(1)-W-C(3)	75.6(4)	I(2)-W-C(3)	161.9(4)
I(3)-W-C(3)	77.1(4)	C(1)-W-C(3)	112.9(6)
C(2)-W-C(3)	72.7(7)	I(1)-W-C(4)	76.2(4)
I(2)-W-C(4)	74.7(4)	I(3)-W-C(4)	159.6(4)
C(1)-W-C(4)	113.8(6)	C(2)-W-C(4)	76.7(7)
C(3)-W-C(4)	113.1(6)	I(4)-P-C(5)	104.8(5)
I(4)-P-C(9)	106.3(5)	C(5)-P-C(9)	113.8(7)
I(4)-P-C(13)	107.5(5)	C(5)-P-C(13)	110.7(7)
C(9)-P-C(13)	113.1(7)		

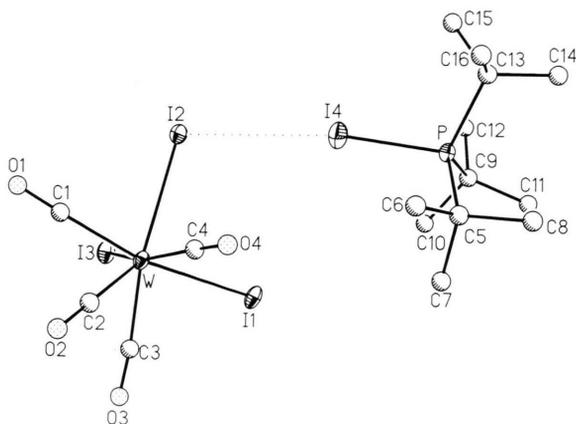


Abb. 1. Struktur von Tri-*tert*-butyliodophosphoniumtetra-carbonyltriiodowolfram(II) (**2**) im Kristall.

Diskussion

Kristallines **2** läßt sich in erster Näherung als Ionenpaar $[t\text{-Bu}_3PI]^{\oplus}[W(CO)_4I_3]^{\ominus}$ auffassen, dessen Kation–Anion-Kontakt durch Iod–Iod-Wechselwirkung ($I\cdots I$ 355,1 pm) zustandekommt. Das Anion mit Wolfram(II) der Koordinationszahl 7 ist wie das bekannte Anion $[W(CO)_4Br_3]^{\ominus}$ [10] von einem durch eine Carbonylgruppe überkappten Oktaeder abzuleiten. In beiden Anionen ist kein Winkel C–W–C größer als 115° . Die pyramidale Baugruppe WI_3 (bzw. WBr_3) enthält Winkel (I–W–I) nahe 90° . Alle Abstände W–I in **2** sind deutlich länger als im iodverbrückten Zweikernkomplex $[W(CO)_4I_2]$ [11]; das an der Iod–Iod-Wechselwirkung beteiligte Iodatome I2 ist vom Zentralatom Wolfram 4 pm weiter entfernt als die beiden anderen (streng terminalen) Iodatome. Charakteristisch für den Donorcharakter von I(2) ist der relativ kleine Winkel W–I(2)–I4 [$105,1^\circ$], während die Anordnung I(2)–I(4)–P [$171,1^\circ$] gut zum Akzeptorcharakter von Iodatome I(4) mit angenähert linearer Koordinationsgeometrie paßt. Auf die schwache Iod–Iod-Wechselwirkung in **2** lassen sich also durchaus die Koordinationsregeln hypervalenter Atome entsprechend dem VSEPR-Konzept anwenden [8, 12].

Herausragender Unterschied der Strukturdetails zwischen dem Kation in **2** und $t\text{-Bu}_3PI_2$ (**1**) ist der in **2** um 6 pm kürzere P–I-Abstand, welcher mit einer „Aufweitung“ des Iod–Iod-Kontakts in **2** um 23 pm gegenüber **1** einhergeht. Der nucleophile Angriff des besseren Nucleophils I^{\ominus} auf das ans Phosphonium-

zentrum gebundene Iodatome stellt eine Art Primärschritt der nucleophilen Substitution am Iodatome des Iodphosphoniumkations dar; diese der Bildung von **2** (aus Tri-*tert*-butylphosphan durch nucleophilen Angriff auf I_2) entgegengesetzte Reaktion kann man auch als Konkurrenz von $t\text{-Bu}_3P$ und I^{\ominus} um die Koordination an I^{\oplus} auffassen.

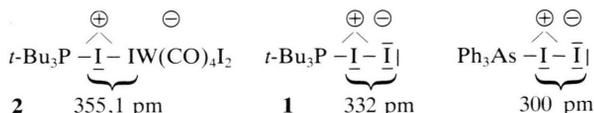


Abb. 2. Nucleophiler Angriff an I^{\oplus} .

Der gegenüber **1** noch kürzere Iod–Iod-Kontakt in Triphenylarsan-Diiod (300 pm) [13] zeigt, daß Triphenylarsan gegenüber I^{\oplus} oder I_2 ein schwächerer Donor ist als Tri-*t*-butylphosphan. Die Ablösung des Iodidions wird begünstigt, wenn es seinerseits mit einem anderen Akzeptor in Wechselwirkung tritt (Bildung von AlI_4^{\ominus} [8], I_3^{\ominus} [7, 9] bzw. $W(CO)_4I_3^{\ominus}$). Hierzu paßt auch die Beobachtung, daß $PI_4^{\oplus}I^{\ominus}$ durch Iodidionen zu PI_3 und I_3^{\ominus} abgebaut wird [14]. I^{\ominus} konkurriert offenbar erfolgreich mit PI_3 um die Koordination an „ I^{\oplus} “. Dementsprechend sollte $PI_4^{\oplus}I_3^{\ominus}$ bessere Existenzchancen haben als $PI_4^{\oplus}I^{\ominus}$, denn I_3^{\ominus} ist gegenüber Iodphosphoniumionen ein erheblich schwächeres Nucleophil als I^{\ominus} [7, 9].

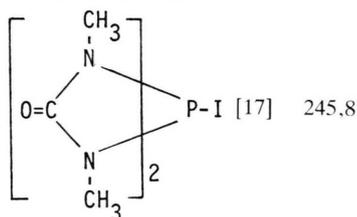
Der P–I-Abstand in **2** gleicht den entsprechenden Abständen in den beiden kürzlich isolierten Modifikationen von $[Ph_3PI][I_3]$ [9] und dem mittleren Wert der P–I-Abstände in $PI_4^{\oplus}AlI_4^{\ominus}$ [8].

Kristallographische Daten eines Iodphosphoniumions mit völlig inertem Gegenion liegen noch nicht vor, aber aus den ^{31}P -NMR-Verschiebungen von $t\text{-Bu}_3PI^{\oplus}BPh_4^{\ominus}$ ließe sich eine weitere geringfügige Verkürzung von $d(P-I)$ gegenüber **2** erwarten [7]. Sterische Gründe sollten dem nicht entgegenstehen, da das zu $t\text{-Bu}_3PI^{\oplus}$ isoelektronische Molekül $t\text{-Bu}_3P\text{Te}$ einen deutlich kürzeren P–Te-Abstand von 236,8 pm aufweist [15].

Daß die P=Te-Bindung in $t\text{-Bu}_3P=Te$ nicht noch kürzer ist, findet ja sein Äquivalent in den ungewöhnlich langen P=O- und P=N-Abständen von Tri-*tert*-butylphosphanoxid und Tri-*tert*-butylphosphanimid [16]. Diese („untypischen“) [15] Verhältnisse in P=X-Bindungen von Tri-*tert*-butylphosphanderivaten sind dem besonderen Donorcharakter von Tri-*tert*-butylphosphan zuzuschreiben [16].

Verbindung	Ref.	d(P–I)	d(I···I)
$PI_4^+ AlI_4^-$	[8]	237,0, 240,4, 241,8	345,1, 343,3, 338,1
$P_2I_5^+ AlI_4^-$	[8]	P^V : 239,3, 239,9, 240,9 P^{III} : 241,9, 242,0	343,5, 348,3 369,9, 376,3
$[(Ph_3PI^{\oplus})_2I_3^{\ominus}]I_3^{\ominus}$	[9]	240,1	350,6
$Ph_3PI^{\oplus}I_3^{\ominus}$	[9]	239,5	355,1
$t-Bu_3PI^{\oplus}I_3^{\ominus}$	[7]	246,1	332,6
$t-Bu_3PI^{\oplus}W(CO)_4I_3^{\ominus}$		240,1	355,1

Tab. IV. P–I- und I–I-Abstände in Iodophosphoniumsalzen bzw. Iodphosphoranen (pm).



Die Verkürzung der P–Te-Bindung in $t-Bu_3P=Te$ gegenüber der P–I-Bindung im isoelektronischen Kation $t-Bu_3PI^{\oplus}$ in **2** deutet auf besondere Verstärkung der ylidischen $\text{>P}^{\oplus}-\text{Te}^{\ominus}$ -Bindung durch π -Überlappung und/oder polare Effekte. Diese treten bekanntlich zurück, wenn Phosphanchalkogenide an Lewisäuren koordiniert werden, so daß die Aufweitung bei Koordination ($t-Bu_3P-Te-W(CO)_5$: d(PTe) 243,9 pm [3], $t-Bu_3P-Te_3-PBu-t_3^{2\oplus}$: d(PTe)

249,9 pm [6]) verständlich wird: die $\text{>P}^{\oplus}-\text{Te}^{\ominus}$ -Bindung wird durch Koordination an Elektrophile, die $\text{>P}^{\oplus}-I^-$ -Bindung durch Koordination an Nucleophile (Tab. IV) aufgeweitet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] W.-W. du Mont und H. J. Kroth, *J. Organomet. Chem.* **113**, C35 (1976).
- [2] W.-W. du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok und L. Lange, in S. Patai (ed.): *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, Chapter 15, Wiley, Chichester (1987).
- [3] N. Kuhn, H. Schumann und G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1595.
- [4] N. Kuhn und H. Schumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 541.
- [5] N. Kuhn und H. Schumann, *Phosphorus Sulfur* **26**, 199 (1986).
- [6] N. Kuhn, H. Schumann und R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1257.
- [7] W.-W. du Mont, M. Bätcher, S. Pohl und W. Saak, *Angew. Chem.* **99**, 945 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 912 (1987).
- [8] S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **498**, 15 (1983) und **498**, 20 (1983).
- [9] F. A. Cotton und P. A. Kibala, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3308 (1987).
- [10] M. G. B. Drew und A. P. Wolters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 457.
- [11] G. Schmid und R. Boese, *Chem. Ber.* **109**, 2148 (1976).
- [12] K. F. Tebbe, in A. L. Rheingold (ed.): *Polyhalogen Cations and Polyhalide Anions, in Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, S. 551 (zit. Lit.), Elsevier, New York (1977).
- [13] C. A. McAuliffe, B. Beagley, G. A. Gott, A. G. Mackie, P. P. Mac Rory und P. G. Pritchard, *Angew. Chem.* **99**, 237 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 264 (1987); B. Beagley, C. B. Colburn, O. Elsayrafi, G. A. Gott, D. G. Kelly, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, P. P. Mac Rory und R. G. Pritchard, *Acta Crystallogr.* **C44**, 38 (1988).
- [14] N. G. Feshchenko, V. G. Kostina und A. V. Kirsanov, *Zh. Obsh. Khim.* **48**, 222 (1978); V. G. Kostina und N. G. Feshchenko, *Zh. Obsh. Khim.* **49**, 2452 (1979).
- [15] N. Kuhn, H. Schumann und G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch.* **42b**, 674 (1987).
- [16] D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, R. Seip, H. Schmidbaur und G. Blaschke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 827.
- [17] J. Breker, P. G. Jones, D. Stalke und R. Schmutzler, *Angew. Chem.* **100**, 1620 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1562 (1988).