

## Die Kristall- und Molekülstruktur des 1,2-Bis(methoxycarbonyl)-3-phenylpropen-2-yliden-1-triphenylphosphoran, C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P

VON UDO LINGNER UND HANS BURZLAFF

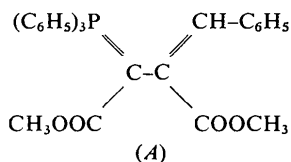
*Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg, D 8520 Erlangen,  
Loewenichstr. 22, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 13. Juli 1973; angenommen am 25. März 1974)

Two isomers of the compound C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P were investigated, (I) with m.p. 186°C and (II) with m.p. 194°C. Crystals of (I) are triclinic, space group  $P\bar{1}$  with lattice parameters  $a_0 = 11.31$ ,  $b_0 = 12.56$ ,  $c_0 = 9.96$  Å,  $\alpha = 109.07^\circ$ ,  $\beta = 107.05^\circ$ ,  $\gamma = 80.15^\circ$ . Crystals of (II) are monoclinic, space group  $P2_1$  with lattice parameters  $a_0 = 10.06$ ,  $b_0 = 17.61$ ,  $c_0 = 8.08$  Å and  $\beta = 114.2^\circ$ . Both structures were solved by direct methods. (I) was refined to  $R = 0.089$  with 4478 independent reflexions. The methoxycarbonyl group and the phenyl ring are found to be *cis* with respect to the carbon 2–3 bond; the two methoxycarbonyl groups are arranged in the same way with respect to the carbon 1–2 bond. (II) was refined to  $R = 0.0886$  with 1885 reflexions. The steric arrangement with respect to both carbon bonds in the propene group is opposite to that found in (I). A peculiarity in the structure determination arising from subgroup relations between  $P2_1$  and  $P2_1/m$  is discussed. P–C bond distances are compared with values given in the literature.

### Einleitung

Bei der Darstellung des Benzylidenderivates (A) mit der Bruttoformel C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P wurde festgestellt (Rothe, 1966), dass die betreffende Substanz mit zwei Kristallarten vorkommt. Für beide Substanzen wurde die folgende chemische Struktur angenommen:



Als Ursache für das Auftreten zweier Kristallarten wurde eine unterschiedliche räumliche Anordnung der COOCH<sub>3</sub>-Gruppen und des phosphorfernen Phenylrings vermutet. Wegen der Kompliziertheit des Moleküls waren die spektroskopischen Daten nicht eindeutig erklärbar.

Da die sterischen Verhältnisse für ein besseres Verständnis der Ylidchemie von sehr grosser Wichtigkeit sind, wurde die Kristall- und Molekülstrukturaufklärung beider Modifikationen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Beim Umkristallisieren mit vergälltem Äthylalkohol wandelt sich die unbeständigere Form (Fp. = 186°) in die beständigere Form (Fp. = 194°) um. Im folgenden wird die unbeständigere Form mit dem Arbeitsnamen 'cis-Form', die beständigere Form mit dem Arbeitsnamen 'trans-Form' belegt.

Die zunächst untersuchte *trans*-Form zeigt unter dem Stereomikroskop deutlich monoklinen Habitus. Alle Kristalle besitzen eine polare 2-zählige Achse. Damit liegt als Punktgruppe 2 (C<sub>2</sub>) fest. Entsprechend dieser Symmetrie wurden nebeneinander enantio-

morphe Kristalle gefunden. Die Kristalle sind von pseudoprismatischer Gestalt. Ausgebildet sind die Flächen (100) und (001), und etwas zurücktretend, aber stets vorhanden (110) und (010). Der Winkel zwischen (010) und (110) lässt sich nur schlecht vermessen, er liegt bei 59°. Daraus ergibt sich ein Achsenverhältnis von  $b:a = 1,66$ . Der monokline Winkel zwischen (001)- und (100)-Fläche beträgt 65,7°.

Bei dieser Indizierung und dem so ermittelten Achsenverhältnis dürfte nach dem Donnay-Harker'schen Gesetz die (010)-Fläche nicht auftreten, wenn die morphologische 2-zählige Achse tatsächlich in der Struktur erhalten bleibt. Es wurde deswegen auf das Vorhandensein von 2<sub>1</sub>-Achsen geschlossen.

Die Kristalle der *cis*-Form zeigen ausser einem Symmetriezentrum unter dem Stereomikroskop keine weitere Symmetrie. Sie sind meist plattenförmig ausgebildet und selten idiomorph gewachsen.

### Datensammlung

Die röntgenographische Untersuchung der *trans*-Form bestätigte die monokline Symmetrie. Auf Grund der Auslöschungen bei  $0k0$ -Reflexen und  $h0l$ -Reflexen ergaben sich als mögliche Raumgruppen  $P2_1$  oder  $P2_1/m$ . Die Dichtebestimmung nach der Schwebemethode führte auf einen Wert  $\rho = 1,27$ . Daraus ergibt sich bei einem Molekulargewicht von  $M = 494,5$  und bei einem Zellvolumen von 1298 Å<sup>3</sup> die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle als  $Z = 1,98 \sim 2$ . Also liegt wahrscheinlich die Raumgruppe  $P2_1$  vor.

Die Messungen der Integralintensitäten wurden auf einem rechnergesteuerten Weissenbergdiffraktometer durchgeführt. Es wurden mit Ni-gelilterter Cu K $\alpha$ -Strahlung im  $\omega$ -scan auf der oberen Halbkugel etwa 4000 Reflexe mit  $\theta \leq 60^\circ$  gemessen. Als Kristall diente

ein abgeschrägtes Pseudoprisma mit den maximalen Dimensionen  $0,25 \times 0,50 \times 0,45$  mm. Nach der Zusammenfassung symmetrieäquivalenter Messwerte standen für die Strukturbestimmung 1912 symmetriungleiche Reflexe zur Verfügung. Die Integralintensitäten wurden bezüglich des Lorentz- und Polarisationsfaktors, nicht aber bezüglich der Absorption korrigiert. Die einzelnen Schichten des reziproken Gitters wurden durch Messungen um eine zweite Achse untereinander angeglichen.

Die röntgenographische Untersuchung der *cis*-Form bestätigte die morphologisch gefundene triklinische Symmetrie.

Die Datensammlung erfolgte auf einem Philips-Einkristalldiffraktometer PW 1100. Auf Grund des Zellvolumens von  $1274 \text{ \AA}^3$  und der ebenfalls nach der Schwebemethode bestimmten Dichte  $\rho = 1,27$  ergaben sich zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle; deswegen erschien die Raumgruppe  $P\bar{1}$  als die richtige.

Gemessen wurde mit  $Mo K\alpha$ -Strahlung, die durch einen Graphit-Einkristall exakt monochromatisiert war. Im Bereich  $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$  waren 4478 Reflexe zu beobachten; von ihnen lagen 911 unter der Beobachtungsgrenze. Solche Reflexe werden von dem Messprogramm nicht im Messprotokoll aufgenommen. Im Verlauf der weiteren Rechnung wurden sie mit  $\frac{1}{2}$  des beobachteten Minimalwertes eingegeben. Soweit Messungen an symmetrieäquivalenten Reflexen vorlagen, erfolgte eine Mittelung. Anschliessend wurden alle Werte bezüglich der Lorentz- und Polarisationsfaktors korrigiert.

### Strukturbestimmung

#### (a) *trans*-Form

Bei 72 Atomen in der Elementarzelle schien es trotz des Vorliegens des Schweratoms 'Phosphor' wenig aussichtsreich, die Struktur über die Pattersonfunktion aufzuklären, besonders, da wegen der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe die  $r_{ik}$ -Vektoren Phosphor-Kohlenstoff nur mit einfachem Gewicht auftreten. Es wurde deswegen sofort der Versuch unternommen, die Struktur mit Hilfe der symbolischen Additionsmethode für nichtzentrosymmetrische Kristalle nach Karle & Karle (1966) zu lösen. Zu diesem Zweck wurde der vorliegende Datensatz von  $|F|^2$ -Werten in einen Satz von normalisierten Struktur-faktoren  $E(hkl)$  umgewandelt.

Die Mittelwerte über  $E$ ,  $E^2 - 1$ ,  $E^3$  und  $E^4$  bestätigen eindeutig den morphologisch und röntgenographisch gefundenen Sachverhalt einer nichtzentrosymmetrischen Struktur (Tabelle 1).

Tabelle 1. Mittelwerte über  $E^n$  und  $|E^2 - 1|$  in beiden Strukturen

	$E$	$E^2$	$E^2 - 1$	$E^3$	$E^4$
$\bar{1}$	0,798	1,000	0,968	1,594	3
1	0,886	1,000	0,731	1,330	2
<i>cis</i> -Form	0,858	0,991	0,809	1,430	2,525
<i>trans</i> -Form	0,907	1,008	0,704	1,315	1,943

Zur Fixierung des Nullpunktes wurde den Reflexen  $50\bar{2}$  mit  $E = 2,17$ ;  $305$  mit  $E = 1,92$ ;  $53\bar{7}$  mit  $E = 2,21$  die Phase 0 gegeben. Da zunächst nicht erkennbar ist, bei welchen Reflexen der Betrag der Phase in der Nähe von  $\pm \pi/2$  liegt, wurden zwei weitere Reflexe,  $2,10,5$  mit  $E = 2,38$  und  $344$  mit  $E = 2,01$  mit symbolischen Phasen  $\varphi$  bzw.  $\delta$  versehen. Dabei wurde angenommen, dass einer der beiden mit seiner Phase hinreichend weit von 0 oder  $\pi$  entfernt lag, um die beiden enantiomorphen Formen zu unterscheiden. Danach wurden zwischen den 104 stärksten Reflexen alle Sayre-Relationen ermittelt und in einem manuellen Verfahren mit der Berechnung von Phasen für diese Reflexauswahl begonnen. Als Basis dienten dabei die fünf vorweg ausgewählten Reflexe; nach der Beziehung

$$\varphi(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2) \sim \varphi(\mathbf{h}_1) + \varphi(\mathbf{h}_2)$$

(Karle & Karle, 1966) konnten von 99 Reflexen die Phasen, ausgedrückt durch  $\varphi$  und  $\delta$ , ermittelt werden. Dabei liessen sich die meisten Phasenwerte durch 8 bis 16 Sayre-Relationen belegen. Weil in sehr vielen Fällen die Beziehung  $\delta = \varphi = \pi/2$  auftrat, wurde sie als richtig angesehen.

Im nächsten Schritt wurden 642 Reflexe nach der Tangensformel mit Phasen versehen. Der so gewonnene Datensatz wurde als Eingabe für eine Fourniersynthese verwendet. In dieser Synthese war die Lage des Phosphoratoms sofort zu erkennen.

Neben dem sehr starken Maximum, das dem Phosphoratom zugeordnet wurde, liess sich eine grosse Zahl von kleineren Maxima finden, die in ihrer Grösse ungefähr einem halben Kohlenstoffatom entsprachen. Diese Maxima liessen sich weiter zu vernünftigen chemischen Gruppierungen zusammenfassen, die stets spiegelbildlich zu einer durch das Phosphoratom hindurchlaufenden, senkrecht auf der  $2_1$ -Achse stehenden Spiegelebene auftraten.

Bis auf den phosphorfernen Phenylring konnten alle Teile des Moleküls, allerdings mit der genannten Doppeldeutigkeit, identifiziert werden. Das bedeutet, dass in dieser ersten Fourniersynthese die beiden nichtzentrosymmetrischen, enantiomorphen Bilder ineinandergestellt auftreten; die berechnete Fourniersynthese hat also die Symmetrie der zentrosymmetrischen Obergruppe  $P2_1/m$ . Die Ursache für diesen Effekt liegt darin, dass die direkte Strukturbestimmungsmethode auf eine pseudozentrosymmetrische Phasenverteilung geführt hat. Eine nachträgliche Untersuchung der mit Hilfe der Karle-Formel berechneten Phasen ergab, dass durch eine Nullpunktverschiebung in  $y$ -Richtung um  $\frac{1}{4}$  alle berechneten Phasen ungefähr die Werte 0 oder  $\pi$  annehmen. Der Grund für diesen Sachverhalt liegt sicherlich darin, dass das Phosphoratom als Quasischweratom allein, ohne die übrigen Molekülbestandteile, eine Punktanordnung einnimmt, die die spezielle Punktlage  $2(c) x\frac{1}{4}z, \bar{x}\frac{3}{4}\bar{z}$  in der Raumgruppe  $P2_1/m$  besetzt. Zur Vermeidung von Fehlschlüssen wurde folgender Weg eingeschlagen: Von den spiegelbildlich auftretenden Phenylringen lag einer

so dicht bei der Spiegelebene, dass aus räumlichen Gründen nur eines der beiden auftretenden Bilder in der Struktur vorhanden sein konnte. Es wurde daher einer der beiden Ringe zur Unterscheidung der beiden enantiomorphen Formen willkürlich ausgewählt. Seine sechs Kohlenstoffatome zusammen mit dem Phosphoratom waren Ausgangspunkt einer Reihe von Strukturfaktor- und Fourierrechnungen, an deren Ende das Molekül eindeutig und vollständig vorlag.

### (b) *cis*-Form

Auch für die Lösung der Struktur der *cis*-Form schien die Anwendung der direkten Methode angebracht. Da keinerlei rationale Abhängigkeit zwischen den Reflexen beobachtet worden war, wurden ideale Voraussetzungen für die Anwendung der direkten Methode erwartet. Zunächst wurden aus den  $|F|^2$ -Werten normalisierte Strukturaktoren  $E$  bzw.  $E^2$  bestimmt.

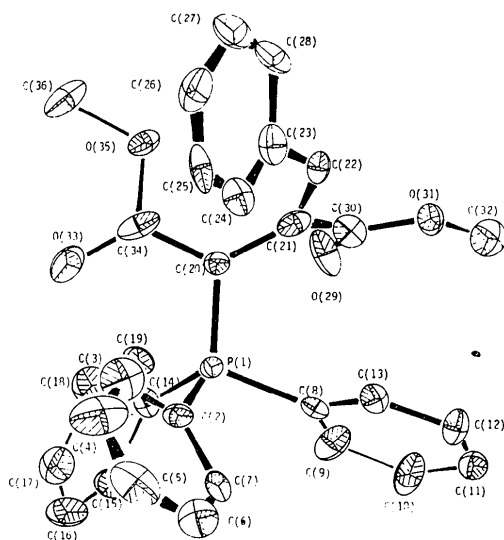


Fig. 3. Sterische Anordnung der Atome und ihre Schwingungsellipsoide in der *trans*-Form.

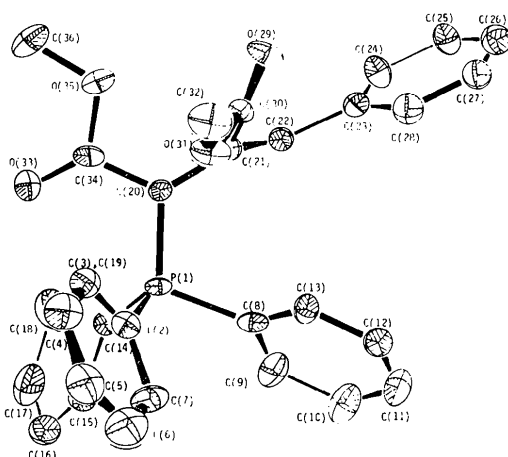


Fig. 4. Sterische Anordnung der Atome und ihre Schwingungsellipsoide in der *cis*-Form.

Obwohl die Struktur auf Grund der Mittelwerte fast eher zur nichtzentrosymmetrischen Statistik neigt (siehe Tabelle 1), wurde an der Raumgruppe  $P\bar{1}$  festgehalten, weil ein sehr hoher Prozentsatz der Reflexe mit  $E \geq 2,0$  auftrat. Nach Fixierung des Nullpunktes wurde das symbolische Additionsverfahren angewendet (Karle & Karle, 1963). Zur rechnerischen Durchführung des Verfahrens wurde ein Programm benutzt, das sich an die Deutung des Verfahrens mit Hilfe eines  $n$ -dimensionalen Vektorraums anlehnt (Burzlaff, 1969). Nach mehreren iterativen Rechnungen unter Verwendung von 180 Reflexen mit  $E \geq 1,8$  ergab sich eine Lösung, bei der 174 Vorzeichen gefunden werden konnten. Diese wurden als Basis zur Ermittlung weiterer Vorzeichen nach der Sayre-Formel verwendet, so dass insgesamt 961 Reflexe mit  $E \geq 1,1$  für eine Fouriersynthese zur Verfügung standen. In der so berechneten Fouriersynthese waren 41 Maxima deutlich erkennbar; die 36 stärksten ergaben eindeutig das gesuchte Molekül.

### Strukturverfeinerung

Die auf diese Weise bestimmten Strukturen wurden einem Verfeinerungsprozess nach der Methode der kleinsten Quadrate unterworfen. Dabei stand als Rechenprogramm eine an die hiesige Rechanlage CDC 3300 angepasste Version des 'Full-Matrix Least-Squares' von Busing, Martin & Levy (1962) zur Verfügung. Unter Variation von Atomkoordinaten, individuellen Temperaturfaktoren der Atome und des Skalenfaktors konnte der  $R$ -Wert der *trans*-Form auf 0,145 erniedrigt werden. Durch die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren liess sich der  $R$ -Wert noch weiter auf 0,0886 senken.

Ein Versuch, die Wasserstoffatome in einer Fourier- oder Differenzfouriersynthese zu finden, wurde nicht durchgeführt, da im Vordergrund der Problemstellung die Konstitutionsaufklärung stand. Für die *cis*-Form wurde nach der Fouriersynthese mit den  $E$ -Werten auf Anhieb ein  $R$ -Wert von 0,24 erhalten. In mehreren Iterationen konnte er zunächst auf 0,129 erniedrigt werden, nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren liess sich  $R=0,089$  erreichen. Auch hier wurde auf das Auffinden der H-Atome verzichtet.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt, die Tabellen 7 und 8\* geben die Winkel zwischen bevorzugten Ebenen im Molekül wieder. Fig. 1 und 2\* zeigen die Lage der Moleküle in der Elementarzelle. Die Tabellen 4 und 5 geben Auskunft über Abstände und Winkel, die Fig. 3 und 4 zeigen die Schwingungsellipsoide der Atome in beiden Molekülen.\*

\* Die Listen der Strukturaktoren, ausserdem die Tabellen 7 und 8 und die Fig. 1 und 2 wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30427, 40 pp., 1 microfiche) deponiert. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der *trans*-Form

	$x, y, z$	$\beta_{ik}$		
P(1)	0,4083 ± 2 0,2408 ± 4 0,5580 ± 3	0,0062 ± 2	-0,0005 ± 1 0,0015 ± 1	0,0033 ± 2 0,0002 ± 1 0,0091 ± 3
C(2)	0,2655 ± 9 0,2002 ± 6 0,3526 ± 11	0,0086 ± 11	0,0005 ± 5 0,0017 ± 3	0,0040 ± 11 0,0001 ± 6 0,0119 ± 16
C(3)	0,1232 ± 11 0,2051 ± 9 0,3269 ± 14	0,0082 ± 13	-0,0010 ± 7 0,0051 ± 6	0,0004 ± 14 -0,0023 ± 9 0,0197 ± 23
C(4)	0,0124 ± 13 0,1787 ± 10 0,1595 ± 16	0,0117 ± 15	-0,0002 ± 8 0,0060 ± 7	-0,0007 ± 16 -0,0061 ± 12 0,0245 ± 28
C(5)	0,0450 ± 14 0,1489 ± 10 0,0271 ± 15	0,0164	19 -0,0009 ± 8 0,0041 ± 6	-0,0013 17 -0,0004 10 0,0180 24
C(6)	0,1908 ± 14 0,1471 ± 10 0,0482 ± 13	0,0185	19 -0,0026 ± 8 0,0046 ± 6	0,0059 16 -0,0017 8 0,0116 19
C(7)	0,3030 ± 12 0,1705 ± 8 0,2160 ± 13	0,0172 ± 16	-0,0030 ± 7 0,0025 ± 4	0,0076 ± 15 -0,0019 ± 8 0,0171 ± 21
C(8)	0,5619 ± 8 0,2598 ± 8 0,4975 ± 10	0,0083 ± 9	-0,0007 ± 4 0,0012 ± 4	0,0054 ± 10 0,0010 ± 5 0,0132 ± 15
C(9)	0,6955 ± 8 0,2300 ± 9 0,5966 ± 11	0,0085 ± 10	0,0014 ± 6 0,0038 ± 5	0,0051 ± 11 0,0006 ± 8 0,0188 ± 18
C(10)	0,8113 ± 9 0,2428 ± 12 0,5531 ± 14	0,0113 ± 11	-0,0009 ± 7 0,0059 ± 5	0,0143 ± 15 -0,0022 ± 11 0,0401 ± 28
C(11)	0,7936 ± 11 0,2906 ± 8 0,4068 ± 16	0,0141 ± 15	0,0002 ± 6 0,0024 ± 5	0,0177 ± 18 0,0010 ± 9 0,0409 ± 31
C(12)	0,6534 ± 11 0,3234 ± 7 0,2989 ± 14	0,0194 ± 17	-0,0018 ± 7 0,0031 ± 4	0,0184 ± 18 -0,0005 ± 8 0,0276 ± 24
C(13)	0,5375 ± 10 0,3068 ± 6 0,3464 ± 12	0,0152 ± 14	0,0004 ± 5 0,0019 ± 3	0,0114 ± 14 0,0002 ± 7 0,0207 ± 20
C(14)	0,4662 ± 8 0,1660 ± 5 0,7282 ± 10	0,0068 ± 9	-0,0004 ± 4 0,0017 ± 3	0,0036 ± 9 0,0002 ± 5 0,0122 ± 15
C(15)	0,4530 ± 11 0,0873 ± 8 0,6682 ± 13	0,0142 ± 14	0,0003 ± 6 0,0029 ± 4	0,0065 ± 14 0,0005 ± 7 0,0197 ± 21
C(16)	0,5079 ± 13 0,0319 ± 8 0,7997 ± 15	0,0192 ± 19	0,0024 ± 7 0,0026 ± 5	0,0085 ± 18 0,0017 ± 8 0,0214 ± 24
C(17)	0,5771 ± 13 0,0509 ± 8 0,9877 ± 14	0,0205 ± 19	0,0020 ± 7 0,0034 ± 5	0,0108 ± 17 0,0018 ± 8 0,0224 ± 24
C(18)	0,5935 ± 10 0,1273 ± 8 0,0451 ± 13	0,0150 ± 14	0,0016 ± 6 0,0035 ± 5	0,0092 ± 15 0,0048 ± 8 0,0206 ± 22
C(19)	0,5353 ± 10 0,1844 ± 6 0,9096 ± 11	0,0128 ± 12	-0,0001 ± 5 0,0018 ± 3	0,0059 ± 12 0,0011 ± 6 0,0153 ± 18

Tabelle 2 (Fort.)

	$x, y, z$	$\beta_{ik}$		
C(20)	0,3670 ± 9 0,3246 ± 6 0,6439 ± 11	0,0071 ± 10	0,0001 ± 5 0,0014 ± 3	0,0046 ± 11 -0,0006 ± 6 0,0135 ± 17
C(21)	0,4330 ± 9 0,3961 ± 7 0,6315 ± 11	0,0074 ± 11	0,0002 ± 5 0,0027 ± 4	0,0028 ± 11 -0,0012 ± 6 0,0109 ± 16
C(22)	0,3576 ± 10 0,4592 ± 7 0,5569 ± 11	0,0092 ± 13	0,0000 ± 6 0,0021 ± 4	0,0048 ± 13 0,0005 ± 7 0,0111 ± 18
C(23)	0,1950 ± 10 0,4646 ± 8 0,4515 ± 12	0,0088 ± 13	-0,0001 ± 6 0,0033 ± 5	0,0025 ± 14 0,0024 ± 8 0,0145 ± 21
C(24)	0,1111 ± 10 0,4144 ± 7 0,3294 ± 11	0,0095 ± 15	-0,0012 ± 7 0,0030 ± 5	0,0014 ± 14 0,0000 ± 8 0,0121 ± 20
C(25)	0,9598 ± 11 0,4283 ± 8 0,2352 ± 12	0,0121 ± 15	-0,0018 ± 7 0,0037 ± 5	0,0026 ± 15 0,0031 ± 9 0,0134 ± 22
C(26)	0,8914 ± 12 0,4889 ± 10 0,2654 ± 15	0,0127 ± 16	0,0019 ± 9 0,0047 ± 7	0,0084 ± 17 0,0045 ± 11 0,0222 ± 27
C(27)	0,0271 ± 15 0,0461 ± 11 0,6067 ± 18	0,0180 ± 22	-0,0031 ± 10 0,0033 ± 7	0,0091 ± 23 -0,0025 ± 13 0,0289 ± 35
C(28)	0,8720 ± 11 0,0359 ± 8 0,5111 ± 15	0,0106 ± 15	-0,0011 ± 7 0,0024 ± 5	0,0031 ± 16 -0,0006 ± 9 0,0219 ± 28
O(29)	0,6675 ± 7 0,3655 ± 5 0,8596 ± 8	0,0106 ± 11	-0,0019 ± 5 0,0032 ± 3	0,0015 ± 11 0,0013 ± 6 0,0193 ± 17
C(30)	0,5914 ± 8 0,4055 ± 6 0,7265 ± 10	0,0082 ± 10	-0,0000 ± 4 0,0022 ± 3	0,0026 ± 10 0,0001 ± 5 0,0124 ± 15
O(31)	0,6483 ± 7 0,4600 ± 5 0,6563 ± 8	0,0097 ± 9	0,0001 ± 4 0,0023 ± 3	0,0062 ± 10 0,0021 ± 6 0,0206 ± 16
C(32)	0,8093 ± 10 0,4621 ± 9 0,7346 ± 16	0,0066 ± 13	-0,0010 ± 7 0,0036 ± 5	0,0051 ± 17 -0,0005 ± 11 0,0316 ± 3
O(33)	0,1989 ± 8 0,2474 ± 10 0,7248 ± 10	0,0105 ± 10	-0,0016 ± 7 0,0056 ± 5	0,0087 ± 12 -0,0019 ± 10 0,0246 ± 19
C(34)	0,2690 ± 9 0,3132 ± 7 0,7282 ± 11	0,0070 ± 10	0,0029 ± 6 0,0036 ± 4	0,0014 ± 11 0,0004 ± 7 0,0100 ± 16
O(35)	0,2572 ± 8 0,3769 ± 5 0,8245 ± 8	0,0168 ± 12	0,0004 ± 5 0,0028 ± 3	0,0124 ± 12 -0,0014 ± 6 0,0181 ± 16
C(36)	0,1552 ± 13 0,3696 ± 10 0,9098 ± 16	0,0182 ± 18	0,0017 ± 9 0,0061 ± 7	0,0178 ± 20 -0,0014 ± 12 0,0282 ± 28

Tabelle 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der *cis*-Form

	$x, y, z$	$\beta_{ik}$		
P(1)	0,2461 ± 0 0,3023 ± 0 0,3128 ± 0	0,0051 ± 0	-0,0006 ± 0 0,0043 ± 0	0,0015 ± 0 0,0017 ± 0 0,0066 ± 1

Tabelle 3 (Fort.)

	$x, y, z$	$\beta_{ik}$		
C(2)	0,1094 ± 3 0,2759 ± 3 0,1574 ± 4	0,0054 ± 3	-0,0006 ± 2 0,0057 ± 3	0,0017 ± 3 0,0015 ± 3 0,0077 ± 4
C(3)	0,0874 ± 4 0,3307 ± 4 0,0498 ± 4	0,0070 ± 3	0,0002 ± 3 0,0081 ± 3	0,0014 ± 3 0,0041 ± 3 0,0101 ± 5
C(4)	0,0138 ± 4 0,6947 ± 4 0,0727 ± 4	0,0089 ± 4	-0,0012 ± 3 0,0107 ± 4	-0,0000 ± 3 0,0048 ± 4 0,0104 ± 5
C(5)	0,0911 ± 4 0,7757 ± 4 0,0891 ± 5	0,0078 ± 4	-0,0014 ± 3 0,0107 ± 4	-0,0016 ± 4 0,0029 ± 4 0,0121 ± 6
C(6)	0,9315 ± 4 0,1701 ± 4 0,0172 ± 5	0,0085 ± 4	-0,0041 ± 3 0,0118 ± 5	-0,0020 ± 4 0,0038 ± 4 0,0155 ± 7
C(7)	0,0321 ± 3 0,1946 ± 3 0,1400 ± 4	0,0081 ± 4	-0,0034 ± 3 0,0090 ± 3	-0,0003 ± 3 0,0041 ± 3 0,0121 ± 5
C(8)	0,2971 ± 3 0,1635 ± 2 0,3336 ± 3	0,0053 ± 2	-0,0014 ± 2 0,0049 ± 2	0,0012 ± 2 0,0012 ± 2 0,0068 ± 3
C(9)	0,2992 ± 3 0,1383 ± 3 0,4607 ± 4	0,0106 ± 4	-0,0003 ± 2 0,0058 ± 2	0,0012 ± 3 0,0029 ± 2 0,0080 ± 4
C(10)	0,3279 ± 4 0,0280 ± 3 0,4697 ± 4	0,0136 ± 5	-0,0003 ± 3 0,0061 ± 3	0,0027 ± 4 0,0039 ± 3 0,0125 ± 6
C(11)	0,3567 ± 4 0,9420 ± 3 0,3513 ± 5	0,0101 ± 4	-0,0000 ± 2 0,0050 ± 2	0,0010 ± 4 0,0031 ± 3 0,0152 ± 6
C(12)	0,3549 ± 3 0,9660 ± 3 0,2241 ± 4	0,0084 ± 3	-0,0003 ± 2 0,0053 ± 2	0,0025 ± 3 0,0011 ± 3 0,0128 ± 5
C(13)	0,3254 ± 3 0,0756 ± 3 0,2145 ± 4	0,0073 ± 3	-0,0006 ± 2 0,0054 ± 2	0,0028 ± 3 0,0007 ± 2 0,0099 ± 4
C(14)	0,1988 ± 3 0,3853 ± 2 0,4770 ± 3	0,0061 ± 3	-0,0002 ± 2 0,0043 ± 2	0,0022 ± 2 0,0015 ± 2 0,0079 ± 4
C(15)	0,0892 ± 3 0,3686 ± 3 0,5026 ± 4	0,0068 ± 3	0,0004 ± 2 0,0065 ± 3	0,0042 ± 3 0,0033 ± 3 0,0110 ± 5
C(16)	0,9390 ± 4 0,5728 ± 3 0,3645 ± 4	0,0087 ± 4	0,0006 ± 3 0,0086 ± 3	0,0048 ± 3 0,0040 ± 3 0,0117 ± 5
C(17)	0,8590 ± 4 0,4972 ± 4 0,2579 ± 4	0,0113 ± 4	0,0017 ± 3 0,0086 ± 3	0,0048 ± 3 0,0023 ± 3 0,0108 ± 5
C(18)	0,7503 ± 4 0,4787 ± 3 0,2821 ± 4	0,0114 ± 4	-0,0003 ± 3 0,0078 ± 3	0,0039 ± 4 0,0003 ± 3 0,0102 ± 5
C(19)	0,7210 ± 3 0,5385 ± 3 0,4154 ± 4	0,0074 ± 3	-0,0009 ± 2 0,0063 ± 3	0,0019 ± 3 0,0009 ± 3 0,0095 ± 4
C(20)	0,3621 ± 3 0,3583 ± 2 0,2832 ± 3	0,0053 ± 2	-0,0003 ± 2 0,0048 ± 2	0,0020 ± 2 0,0021 ± 2 0,0076 ± 4

Tabelle 3 (Fort.)

	$x, y, z$	$\beta_{ik}$		
C(21)	0,4751 ± 3 0,2891 ± 2 0,2467 ± 3	0,0056 ± 2	-0,0007 ± 2 0,0043 ± 2	0,0023 ± 2 0,0017 ± 2 0,0083 ± 4
C(22)	0,5683 ± 3 0,2573 ± 3 0,3488 ± 3	0,0058 ± 3	-0,0006 ± 2 0,0054 ± 2	0,0014 ± 3 0,0023 ± 2 0,0087 ± 4
C(23)	0,6827 ± 3 0,1827 ± 3 0,3330 ± 3	0,0060 ± 3	0,0000 ± 2 0,0054 ± 2	0,0023 ± 3 0,0033 ± 2 0,0097 ± 4
C(24)	0,7887 ± 3 0,2095 ± 3 0,4511 ± 4	0,0066 ± 3	-0,0006 ± 2 0,0077 ± 3	0,0003 ± 3 0,0046 ± 3 0,0135 ± 5
C(25)	0,8993 ± 3 0,1413 ± 3 0,4460 ± 5	0,0069 ± 3	-0,0002 ± 2 0,0079 ± 3	0,0013 ± 4 0,0057 ± 4 0,0173 ± 7
C(26)	0,9063 ± 4 0,0465 ± 4 0,3279 ± 5	0,0082 ± 4	0,0007 ± 3 0,0093 ± 4	0,0037 ± 4 0,0061 ± 4 0,0168 ± 7
C(27)	0,8012 ± 4 0,0197 ± 3 0,2132 ± 5	0,0109 ± 4	0,0020 ± 3 0,0075 ± 3	0,0051 ± 4 0,0046 ± 4 0,0151 ± 6
C(28)	0,6892 ± 3 0,0859 ± 3 0,2148 ± 4	0,0090 ± 4	0,0009 ± 2 0,0061 ± 3	0,0032 ± 3 0,0030 ± 3 0,0110 ± 5
O(29)	0,5682 ± 2 0,2625 ± 2 0,0469 ± 2	0,0075 ± 2	-0,0006 ± 1 0,0083 ± 2	0,0043 ± 2 0,0027 ± 2 0,0106 ± 3
C(30)	0,4791 ± 3 0,2631 ± 2 0,0904 ± 3	0,0065 ± 3	-0,0004 ± 2 0,0042 ± 2	0,0021 ± 3 0,0016 ± 2 0,0083 ± 4
O(31)	0,6343 ± 2 0,7581 ± 2 0,0020 ± 2	0,0080 ± 2	-0,0025 ± 2 0,0101 ± 2	0,0015 ± 2 0,0020 ± 2 0,0070 ± 3
C(32)	0,6489 ± 4 0,7681 ± 4 -0,1537 ± 4	0,0120 ± 5	-0,0024 ± 4 0,0122 ± 4	0,0014 ± 4 0,0035 ± 3 0,0077 ± 4
O(33)	0,2385 ± 2 0,5313 ± 2 0,2830 ± 3	0,0077 ± 2	0,0010 ± 1 0,0051 ± 1	0,0042 ± 2 0,0028 ± 2 0,0145 ± 4
C(34)	0,3306 ± 3 0,4672 ± 3 0,2633 ± 3	0,0065 ± 3	-0,0009 ± 2 0,0056 ± 2	0,0020 ± 3 0,0022 ± 2 0,0085 ± 4
O(35)	0,4200 ± 2 0,4963 ± 2 0,2154 ± 3	0,0079 ± 2	-0,0006 ± 1 0,0062 ± 2	0,0051 ± 2 0,0057 ± 2 0,0187 ± 4
C(36)	0,3929 ± 5 0,6015 ± 4 0,1787 ± 7	0,0142 ± 6	-0,0005 ± 4 0,0084 ± 4	0,0072 ± 6 0,0109 ± 5 0,0290 ± 11

**Struktur- und Molekülbeschreibung**

Sowohl das Molekül der *trans*-Form als auch das der *cis*-Form ist, bedingt durch die chemischen Bestandteile, ausserordentlich sperrig. Das hat zur Folge, dass der Aufbau des Kristallverbandes durch die Moleküle im wesentlichen durch den Platzbedarf und die günstigsten Möglichkeiten der Packung bestimmt werden.

Am einfachsten ist der Aufbau der *trans*-Form zu erkennen. Fasst man das Molekül in einer sehr groben Näherung als eine Kugel auf, deren Schwerpunkt durch das Phosphoratom gegeben ist, dann lässt sich sofort einsehen, dass die Moleküle in der *x, z*-Ebene ungefähr zentrierte Hexagone bilden, denn die Gitterkonstanten  $a_0$  und  $c_0$  sind etwa gleichlang, und das Phosphoratom sitzt in der Nähe von  $\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ . Da auch an dieser Stelle eine

Schraubenachse  $2_1$  sitzt, erfolgt der Aufbau der Struktur einfach durch Stapelung dieser zentrierten Hexagone. Es ergibt sich dabei für den phosphorfernen Phenylring, der am ehesten aus der 'Kugel' herausragt, eine besonders günstige Lage hinsichtlich seines Platzbedarfs.

Die Struktur der *cis*-Form lässt sich am besten über eine translatorische Packung von verzerrten Rhom-

Tabelle 4. Abstände und Winkel in der *trans*-Form

Die Standardabweichungen der C-C und der C-O-Abstände liegen bei 0,02 Å, die der entsprechenden Winkel bei 1°. Die Standardabweichungen der Winkel und Abstände am P stehen in Klammern hinter den Werten.

C(2)—C(3)	1,36 Å	C(7)—C(2)—C(3)	120°	C(8)—C(9)	1,36 Å	C(13)—C(8)—C(9)	121°
C(3)—C(4)	1,43	C(2)—C(3)—C(4)	119	C(9)—C(10)	1,37	C(8)—C(9)—C(10)	122
C(4)—C(5)	1,35	C(3)—C(4)—C(5)	122	C(10)—C(11)	1,40	C(9)—C(10)—C(11)	119
C(5)—C(6)	1,41	C(4)—C(5)—C(6)	120	C(11)—C(12)	1,44	C(10)—C(11)—C(12)	120
C(6)—C(7)	1,42	C(5)—C(6)—C(7)	119	C(12)—C(13)	1,40	C(11)—C(12)—C(13)	118
C(7)—C(2)	1,41	C(6)—C(7)—C(2)	119	C(13)—C(8)	1,41	C(12)—C(13)—C(8)	119
C(14)—C(15)	1,46	C(19)—C(14)—C(15)	121	C(23)—C(24)	1,34	C(28)—C(23)—C(24)	120
C(15)—C(16)	1,38	C(14)—C(15)—C(16)	118	C(24)—C(25)	1,42	C(23)—C(24)—C(25)	120
C(16)—C(17)	1,43	C(15)—C(16)—C(17)	121	C(25)—C(26)	1,35	C(24)—C(25)—C(26)	124
C(17)—C(18)	1,41	C(16)—C(17)—C(18)	121	C(26)—C(27)	1,44	C(25)—C(26)—C(27)	120
C(18)—C(19)	1,42	C(17)—C(18)—C(19)	118	C(27)—C(28)	1,44	C(26)—C(27)—C(28)	118
C(19)—C(14)	1,38	C(18)—C(19)—C(14)	121	C(28)—C(23)	1,51	C(27)—C(28)—C(23)	118
C(21)—C(30)	1,47	C(21)—C(30)—O(29)	122	C(20)—C(34)	1,42	C(20)—C(34)—O(33)	125
C(30)—O(29)	1,25	C(21)—C(30)—O(31)	115	C(34)—O(33)	1,35	C(20)—C(34)—O(35)	113
C(30)—O(31)	1,36	O(29)—C(30)—O(31)	123	C(34)—O(35)	1,40	O(33)—C(34)—O(35)	123
O(31)—C(32)	1,48	C(30)—O(31)—C(32)	115	O(35)—C(36)	1,46	C(34)—O(35)—C(36)	115
C(20)—C(21)	1,45	P(1)—C(20)—C(21)	121	P(1)—C(2)	1,835 (8)	C(2)—P—C(8)	105,2 (4)
		P(1)—C(20)—C(34)	113	—C(8)	1,832 (10)	C(2)—P—C(14)	106,9 (5)
		C(21)—C(20)—C(34)	126	—C(14)	1,817 (10)	C(2)—P—C(20)	117,5 (4)
				—C(20)	1,752 (12)	C(8)—P—C(14)	106,9 (5)
C(21)—C(22)	1,34	C(20)—C(21)—C(22)	124			C(8)—P—C(20)	108,3 (6)
		C(20)—C(21)—C(30)	120			C(14)—P—C(20)	111,4 (5)
		C(22)—C(21)—C(30)	116				
C(22)—C(23)	1,51	C(21)—C(22)—C(23)	126				

Tabelle 5. Abstände und Winkel in der *cis*-Form

Die Standardabweichungen der C-C und der C-O-Abstände liegen bei 0,007 Å, die der entsprechenden Winkel bei 0,3°. Die Standardabweichungen der Winkel und Abstände am P stehen in Klammern hinter den Werten.

C(2)—C(3)	1,396 Å	C(7)—C(2)—C(3)	120°	C(8)—C(9)	1,394 Å	C(13)—C(8)—C(9)	119°
C(3)—C(4)	1,394	C(2)—C(3)—C(4)	120	C(9)—C(10)	1,393	C(8)—C(9)—C(10)	121
C(4)—C(5)	1,388	C(3)—C(4)—C(5)	120	C(10)—C(11)	1,390	C(9)—C(10)—C(11)	120
C(5)—C(6)	1,378	C(4)—C(5)—C(6)	120	C(11)—C(12)	1,338	C(10)—C(11)—C(12)	120
C(6)—C(7)	1,390	C(5)—C(6)—C(7)	120	C(12)—C(13)	1,386	C(11)—C(12)—C(13)	120
C(7)—C(2)	1,386	C(6)—C(7)—C(2)	120	C(13)—C(8)	1,403	C(12)—C(13)—C(8)	120
C(14)—C(15)	1,389	C(19)—C(14)—C(15)	120	C(23)—C(24)	1,405	C(28)—C(23)—C(24)	119
C(15)—C(16)	1,387	C(14)—C(15)—C(16)	120	C(24)—C(25)	1,388	C(23)—C(24)—C(25)	119
C(16)—C(17)	1,383	C(15)—C(16)—C(17)	120	C(25)—C(26)	1,383	C(24)—C(25)—C(26)	121
C(17)—C(18)	1,381	C(16)—C(17)—C(18)	121	C(26)—C(27)	1,382	C(25)—C(26)—C(27)	119
C(18)—C(19)	1,397	C(17)—C(18)—C(19)	119	C(27)—C(28)	1,378	C(26)—C(27)—C(28)	121
C(19)—C(14)	1,391	C(18)—C(19)—C(14)	120	C(28)—C(23)	1,398	C(27)—C(28)—C(23)	119
C(21)—C(30)	1,496	C(21)—C(30)—O(29)	127	C(20)—C(34)	1,417	C(20)—C(34)—O(33)	128
C(30)—O(29)	1,199	C(21)—C(30)—O(31)	111	C(34)—O(33)	1,219	C(20)—C(34)—O(35)	111
C(30)—O(31)	1,347	O(29)—C(30)—O(31)	122	C(34)—O(35)	1,374	O(33)—C(34)—O(35)	121
O(31)—C(32)	1,435	C(30)—O(31)—C(32)	127	O(35)—C(36)	1,443	C(34)—O(35)—C(36)	116
C(20)—C(21)	1,480	P(1)—C(20)—C(21)	122	P—C(2)	1,820 (3)	C(2)—P—C(8)	102,5 (2)
		P(1)—C(20)—C(34)	115	—C(8)	1,798 (3)	C(2)—P—C(14)	109,4 (2)
		C(21)—C(20)—C(34)	121	—C(14)	1,802 (3)	C(2)—P—C(20)	114,0 (2)
				—C(20)	1,718 (4)	C(8)—P—C(14)	106,3 (2)
C(21)—C(22)	1,337	C(20)—C(21)—C(22)	122			C(8)—P—C(20)	110,7 (2)
		C(20)—C(21)—C(30)	115			C(14)—P—C(20)	113,3 (2)
		C(22)—C(21)—C(30)	123				
C(22)—C(23)	1,473	C(21)—C(22)—C(23)	120				

boedern verstehen, wobei in jedem Rhomboeder zwei zueinander zentrosymmetrische Moleküle enthalten sind. Sieht man die drei Gitterkonstanten  $a_0=11,31$ ,  $b_0=12,56$ ,  $c_0=9,96$  Å als ungefähr gleichgross an und betrachtet an der Elementarzelle die beiden Ecken, an denen nur spitze Winkel ( $\gamma=80,2^\circ$ ,  $\beta'=72,2$ ,  $\alpha'=70,2^\circ$ ) auftreten, dann verläuft zwischen diesen beiden zentrosymmetrisch äquivalenten Ecken des Paralleloeders eine 3-zählige Pseudoachse, weil sich die Ylidbindung ungefähr in die Richtung dieser längsten Raumdiagonalen einstellt. Infolge der Symmetriezentren auf der Mitte der Raumdiagonalen und an den Eckpunkten ist die Ylidbindung bei zwei benachbarten Molekülen stets entgegengesetzt gerichtet.

Vor der vergleichenden Beschreibung der beiden Molekülstrukturen sollen die in der Literatur bekannt gewordenen ähnlichen Strukturen erwähnt werden. Bei allen Arbeiten steht die Betrachtung des Doppelbindungscharakters der Ylid-Bindung im Vordergrund. Die meisten Strukturen enthalten Schweratome und kristallisieren in den Raumgruppen  $P2_1/c$  oder  $C2/c$ .

Für die Diskussion der Bindungsverhältnisse scheint der vorliegende Fall besonders interessant, weil er über den Einfluss der sterischen Anordnung auf die Bindungslängen Auskunft gibt.

Tabelle 6 gibt die in den angeführten Arbeiten auftretenden besonders interessierenden Abstände am Phosphor wieder. Die Abstände zu den Phenylringen sind jeweils gemittelt.

Die Verdrillungswinkel zwischen den durch verschiedene Atomgruppen im Molekül aufgespannten Ebenen sind in den Tabellen 7 und 8\* für die *cis*- und die *trans*-Form aufgeführt. Es wurden nur solche Atome zur Aufstellung von Ebenen verwendet, die auch hinreichend genau in der von ihnen aufgespannten Ebene lagen. In der *cis*-Form liegen Phenylring und Methoxycarbonylgruppe bezüglich der Propendoppelbindung benachbart; ebenso befinden sich

beide Methoxycarbonylgruppen hinsichtlich der 1,2-Kohlenstoffbindung in einer *cis*-Anordnung. In der *trans*-Form sind beide Lagen entgegengesetzt. Den Übergang von der *cis*- zur *trans*-Form kann man sich mit Hilfe von drei geometrischen Operationen vorstellen (siehe Fig. 3 und 4): Man drehe den ganzen Komplex, bestehend aus den Atomen Nr. 21 bis 32, um  $180^\circ$  um die durch Atom 20 und 21 verlaufende Achse. Danach wird die Gruppe, bestehend aus den Atomen 29 bis 32, um die Achse durch Atom 21 und 30 ebenfalls um  $180^\circ$  gedreht. Schliesslich dreht man noch den phosphorfernen Phenylring (Atom 23 bis 28) um  $180^\circ$  um die durch Atom 21 und 22 verlaufende Achse. Dabei werden die Abstände der  $\text{COOCH}_3$ -Gruppe und des Phenylrings zum Phosphor kürzer.

Bei der Betrachtung der Bindungslängen ist zu berücksichtigen, dass sicherlich Verzerrungen durch das Fehlen der Wasserstoffatome auftreten. Deswegen sollten Unterschiede zwischen beiden Molekülen mit Vorsicht interpretiert werden.

Für die *cis*-Form ergibt sich ein mittlerer Abstand P-Phenyl von 1,807 Å, für die *trans*-Form ein mittlerer Abstand P-Ph von 1,828 Å. Die beiden Ylidbindungen lassen sich ebenfalls gut in die Reihe der Werte einfügen, die in der Literatur ermittelt wurden. Während der mittlere Abstand P-Ph in beiden Formen fast innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt und die geringfügige Verkürzung in der *cis*-Form höchstens als Tendenz interpretiert werden kann, zeigt die Ylidbindung in der *cis*-Form eine deutliche Verkürzung gegenüber der *trans*-Form. Damit verbunden ist eine Verlängerung der Bindung von Atom 21 nach 30 (1,496 Å) bei der *cis*-Form gegenüber einer Verkürzung (1,466 Å) bei der *trans*-Form. In Korrespondenz dazu steht die Lockerung der C-O-Doppelbindung in der phosphorfernen  $\text{COOCH}_3$ -Gruppe auf 1,250 Å in der *trans*-Form gegenüber 1,199 Å in der *cis*-Form. In Einklang damit steht ferner, dass der Abstand des Sauerstoffatoms 29 gegenüber dem Phosphor in der *trans*-Form deutlich kürzer ist als in der *cis*-Form.

\* Siehe Fussnote S. 1717.

Tabelle 6. P-C-Abstände in der Literatur

Literatur	Substanz	P-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	P=C (Ylid)
Mak & Trotter (1964)	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> BrNO <sub>4</sub> P	1,83 Å	1,70 Å
Wheatley (1965)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=CH-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1,808	1,709
Stephens (1965)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> =CJ-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,786	1,71
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=CCl-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,806	1,736
Daly & Wheatley (1966)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=C=C=O	1,805	1,648
Daly (1967)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=C=C=S	1,795	1,677
Chioccola & Daly (1968)	C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> F <sub>6</sub> OP <sub>2</sub>	1,848	1,760
			1,745
Bart (1969)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=CH <sub>2</sub>	1,823	1,661
Ross, Hamilton & Ramirez (1971)	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> C-C(NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,823	1,726
Ross, Manojlovic-Muir, Hamilton, Ramirez & Pilot (1972)	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P] [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P]C-C[N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] [NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]	1,821	1,748
Vincent & Wheatley (1972)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=C=P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,832	1,629
		1,837	1,633
Dreissig, Hecht & Plieth (1973)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> P=C(CN) <sub>2</sub>	1,799	1,743
Diese Arbeit	C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P <i>trans</i> -Form	1,828	1,752
	C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P <i>cis</i> -Form	1,807	1,718
Burzlauff, Voll & Bestmann (1974)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=C=C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,832	1,682

Der Gesamtaufbau der Moleküle stimmt im wesentlichen mit den von Rothe (1966) aus räumlichen Gründen postulierten Anordnungen überein. Alle erforderlichen Rechnungen wurden auf der Rechenanlage CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Wir danken den Farbwerken Hoechst für die Förderung dieser Arbeit. Für die Erlaubnis zur Durchführung der Diffraktometermessungen sind wir Herrn Prof. Dr E. Hellner (Marburg) besonders verpflichtet, ebenso wie Herrn Prof. Dr R. Allmann für die Durchführung eines Teiles der Messungen. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. H. J. Bestmann für die Überlassung der Untersuchungssubstanz und für die Anregung zur Bearbeitung dieses Themas.

#### Literatur

BART, J. (1969). *J. Chem. Soc. (B)*, S. 350–365.  
 BURZLAFF, H. (1969). *Neues Jb. Miner. Mh.* S. 38–45.  
 BURZLAFF, H., VOLL, U. & BESTMANN, H.-J. (1974). *Chem. Ber.* Im Druck.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 CHIOCCOLA, G. & DALY, J. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 568–577.  
 DALY, J. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 1913–1917.  
 DALY, J. & WHEATLEY, P. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 1703–1706.  
 DREISSIG, W., HECHT, H. J. & PLIETH, K. (1973). *Z. Kristallogr.* S. 132–145.  
 KARLE, I. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969–975.  
 KARLE, I. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.  
 MAK, T. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 81–88.  
 ROSS, F. K., HAMILTON, W. C. & RAMIREZ, F. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2331–2334.  
 ROSS, F. K., MANOJLOVIC-MUIR, L., HAMILTON, W. C., RAMIREZ, F. & PILOT, J. F. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8738–8743.  
 ROTHE, O. (1966). Diss. TH München, *Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen*.  
 STEPHENS, F. S. (1965). *J. Chem. Soc.* S. 5640–5650, 5658–5678.  
 VINCENT, A. T. & WHEATLEY, P. J. (1972). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 617–622.  
 WHEATLEY, P. J. (1965). *J. Chem. Soc.* S. 5785–5800.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1722

## Die Kristallstrukturen von Dirubidium- und Dikalium- $\mu$ -oxo-bis(pentafluorodiarsenat)-Monohydrat, $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ und $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$

VON WOLFGANG HAASE

*Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt, 6100 Darmstadt, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 14. Dezember 1973; angenommen am 26. März 1974)

The crystal structures of  $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O(Rb)$  and  $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O(K)$  have been determined from three-dimensional X-ray data. These compounds are isomorphous and crystallize in the orthorhombic space group *Pnma*, with (Rb)  $a = 11.585$  (6),  $b = 9.544$  (5),  $c = 9.638$  (5) Å, (K)  $a = 11.332$  (6),  $b = 9.165$  (5),  $c = 9.519$  (5) Å and  $Z = 4$ . The water molecules are present as water of crystallization. There is no hydrogen bonding between the water molecules and the anions. The anion  $(As_2F_{10}O)^{2-}$  on a crystallographic mirror plane has point group  $C_s$ , as in the crystal structure of the anhydrous caesium salt. In the anion the two arsenic atoms are linked by an oxygen bridge. The bonding angle  $As(1)-O-As(2)$  is  $136.5$  ( $1.1$ )° (mean value) and the bonding distances  $As(1)-O$  and  $As(2)-O$  are  $1.77$  (2) and  $1.72$  (2) Å respectively (mean values).

#### Einleitung

Nach Kolditz & Gitter (1967) erhält man aus  $Co(C_5H_5)_2AsF_5OH$  durch langsame thermische Kondensation im Vakuum und anschließende doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Alkalihalogeniden Salze der hydrolysebeständigen Säure  $H_2(As_2F_{10}O)$ . Im Gegensatz zum Cäsiumsalz kristallisieren die Rubidium- und Kaliumsalze jeweils mit einem Mol Kristallwasser zu  $Rb_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$  und  $K_2(As_2F_{10}O) \cdot H_2O$ . Für  $Cs_2(As_2F_{10}O)$  konnte durch eine Kristallstrukturanalyse (Haase, 1973a) die Gestalt des Anions aufgeklärt werden. Das Anion besitzt im

Kristall die lokale Symmetrie  $C_s$ . Von einer Kristallstrukturanalyse an den beiden vorliegenden Verbindungen war Antwort auf die Frage zu erwarten, ob die Symmetrie  $C_s$  für das Anion  $(As_2F_{10}O)^{2-}$  charakteristisch ist oder ob – wie für das Anion  $(Sb_2F_{10}O)^{2-}$  gezeigt werden konnte (Haase, 1970, 1973b) – etwas abweichende geometrische Formen auftreten können.

Neben der Frage nach der Gestalt des Anions stellte sich hier zusätzlich die Frage nach der Funktion des Wassermoleküls. Aus dem Infrarot-Spektrum (Haase, 1970) war kein Hinweis auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung, etwa der Art  $F \cdots H-O-H \cdots F$ , zu entnehmen.