

Die Kristallstruktur von Diphenylphosphinsäure

Dieter Fenske*, Rainer Mattes, Jürgen Löns und Karl-Friedrich Tebbe

Anorganisch-Chemisches Institut und Institut für Mineralogie der Universität Münster, D-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9

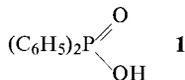
Eingegangen am 18. Dezember 1972

Diphenylphosphinsäure, $C_{12}H_{11}O_2P$, kristallisiert mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$. $a = 11.441(4)$ Å, $b = 6.059(3)$ Å, $c = 15.722(7)$ Å, $\beta = 99.93(3)^\circ$. Die einzelnen Moleküle sind in Richtung der zweizähligen Schraubenachsen durch Wasserstoffbrückenbindungen der Länge $2.468(8)$ Å zu Ketten verknüpft. Die Bindungsabstände $d(P=O)$ bzw. $d(P-OH)$ betragen $1.486(6)$ bzw. $1.526(6)$ Å.

The Crystal Structure of Diphenylphosphinic Acid

Diphenylphosphinic acid, $C_{12}H_{11}O_2P$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell. $a = 11.441(4)$ Å, $b = 6.059(3)$ Å, $c = 15.722(7)$ Å, $\beta = 99.93(3)^\circ$. The molecules are linked to chains by hydrogen bonds along the twofold screw axis. The $O \cdots H-O$ distance is $2.468(8)$ Å; the $P-O$ distances are $1.486(6)$ Å and $1.526(6)$ Å.

Bei Umsetzungen mit metalliertem Diphenylphosphin isolierten wir als Nebenprodukt Diphenylphosphinsäure (**1**)¹. Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben neben der zu erwartenden Molekülmasse einen hohen Anteil des Dimeren von **1**. Nach kryoskopischen Molekülmassebestimmungen ist **1** dimer in Benzol, dagegen monomer in Essigsäure². Offensichtlich ist **1** wie Carbonsäuren über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert. Während länger-kettige Carbonsäuren auch in der festen Phase dimer sind, bilden Ameisensäure und Essigsäure im kristallinen Zustand polymere Ketten³. Die vorliegende Röntgenstrukturanalyse sollte über die Art der Wasserstoffbrückenbindung in **1** Auskunft geben.



Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

1 kristallisiert monoklin mit den Zellabmessungen

$$a = 11.441 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

$$b = 6.059 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$c = 15.722 \pm 0.007 \text{ \AA}$$

$$\beta = 99.93^\circ \pm 0.03^\circ$$

Die Zelle enthält 4 Formeleinheiten, d_4^{20} 1.38 g/cm³.

¹) A. Michaelis und A. Link, Liebigs Ann. Chem. **207**, 204 (1881).

²) L. D. Freedman und G. O. Doak, J. Org. Chem. **21**, 1533 (1956).

³) R. E. Jones und D. H. Templeton, Acta Crystallogr. **11**, 484 (1958), und dort zitierte Literatur.

Nach den allgemeinen Auslöschungen $h0l$, $l = 2n+1$ und $0k0$, $k = 2n+1$ ergibt sich eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c = C_{2h}^5$.

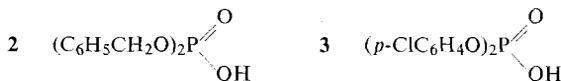
Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden bestimmt. Zur Anwendung kam das von *Main*, *Woolfson* und *Germain* beschriebene Rechenprogramm LSAM²⁴⁾. Ausgehend von den 6 Startreflexen $10\bar{4}$ ($E = 6.42$), $11\bar{1}$ (5.63), $11\bar{2}$ (4.02), 300 (6.06), 002 (4.33) und $11\bar{4}$ (4.18) — die letzten drei Reflexe dienen zur Festlegung des Ursprungs — sowie 184 Reflexen mit $E > 1.40$ erhielten wir 4 Lösungen. Als richtig erwies sich die Lösung mit den besten Wahrscheinlichkeitskriterien. Die mit den E -Werten berechnete Fourier-Synthese zeigte die erwartete Molekülstruktur.

Die Verfeinerung des Skalenfaktors, der Ortsparameter und der isotropen Temperaturfaktoren der C-, O- und P-Atome nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) ergab nach 2 Zyklen $R = 17.0\%$. Nach Anwendung der Gewichtsfunktion $w = 1/(10.0 + F_0 + 0.02 F_0^2)^{1/2}$ und anisotroper Verfeinerung fiel der Gütefaktor auf 8.9% . In einer anschließenden Elektronendichte-Differenzsynthese konnten alle Wasserstoffatome, einschließlich des an Sauerstoff gebundenen, gefunden werden. Die Verfeinerung aller Ortsparameter (auch der H-Atome, die den Temperaturfaktor des zugehörigen C- bzw. O-Atoms erhielten) ergab nach 2 weiteren Zyklen $R = 7.2\%$.

Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter sowie Bindungsabstände und -Winkel sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt. Eine stereographische Projektion von **1** zeigt Abb. 1 (ohne H-Atome, Blickrichtung entlang der b -Achse).

Im kristallinen Zustand ist **1** über Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten verknüpft, die sich entlang der zweizähligen Schraubenachsen in b -Richtung erstrecken. Die Dimensionen der Wasserstoffbrücke sind in Abb. 2 dargestellt. Der Abstand $d(O \cdots H-O)$ beträgt $2.468(8)$ Å und liegt damit im Bereich sehr kurzer Wasserstoffbrücken^{5,6)}. Wie bei den disubstituierten Phosphorsäuren **2**⁷⁾ und **3**⁶⁾, deren Wasserstoffbrückenbindungen die Länge $2.494(8)$ bzw. $2.398(18)$ besitzen, steht dem aciden H-Atom von **1** nur ein Akzeptoratom zur Verfügung.



Betrachtet man die P–O-Abstände der vorliegenden Struktur, so fällt der geringe Längenunterschied zwischen den beiden nichtäquivalenten P–O-Bindungen auf; $d(\text{P}=\text{O})$ beträgt $1.486(6)$ Å und $d(\text{P}-\text{OH})$ ist auf $1.526(6)$ Å verkürzt. Infolge der sehr kurzen Wasserstoffbrückenbindung findet offensichtlich ein gewisser Bindungsausgleich statt. Die entsprechenden Vergleichswerte in **2** betragen $1.469(5)$ bzw.

⁴⁾ *P. Main*, *M. M. Woolfson* und *G. Germain*, *Acta Crystallogr.* **B 26**, 274 (1970). Wir danken den Autoren für die Überlassung des Programmtexes LSAM, a system of computer programmes for the automatic solution of centrosymmetric crystal structures; version February 1972.

⁵⁾ *J. C. Speakman*, *Structure and Bonding*, Bd. 12, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1972.

⁶⁾ *M. Calleri* und *J. C. Speakman*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1097 (1964).

⁷⁾ *J. D. Dunitz* und *S. J. Rollett*, *Acta Crystallogr.* **9**, 327 (1956).

Tab. 1. Ortsparameter. Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren; in Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Dezimale (n) angegeben

Atom	x	y	z
P	8395(1)	6045(3)	2495(1)
O(1)	9045(4)	4369(8)	2067(3)
O(2)	8841(4)	8417(8)	2480(3)
C(1)	6885(5)	6221(11)	1961(4)
C(2)	6239(6)	8117(14)	2003(5)
C(3)	5066(7)	8231(17)	1600(5)
C(4)	4565(7)	6443(18)	1140(6)
C(5)	5187(7)	4546(17)	1094(5)
C(6)	6356(6)	4457(13)	1509(5)
C(7)	8386(5)	5308(11)	3594(4)
C(8)	8761(7)	3310(13)	3917(5)
C(9)	8767(7)	2820(15)	4786(5)
C(10)	8386(7)	4337(16)	5313(5)
C(11)	7988(8)	6348(17)	4992(5)
C(12)	7999(7)	6854(15)	4136(5)
H(2)	6710(66)	9514(159)	2358(57)
H(3)	4592(78)	9487(199)	1585(60)
H(4)	3710(76)	6647(181)	0889(61)
H(5)	4705(77)	3088(177)	0717(56)
H(6)	6774(75)	3277(151)	1516(56)
H(8)	9028(80)	2201(163)	3585(59)
H(9)	9007(78)	1314(165)	5050(59)
H(10)	8340(72)	3977(174)	5936(57)
H(11)	7632(85)	7291(178)	5404(58)
H(12)	7835(78)	8377(173)	3950(57)
H(O)	9834(68)	8914(142)	2708(53)

C457/72.Tab.1

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren. Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren; in Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P	41(1)	247(5)	32(1)	5(2)	7(1)	1(1)
O(1)	59(3)	366(16)	44(2)	40(6)	9(2)	-2(4)
O(2)	71(4)	281(16)	55(2)	-18(6)	11(2)	13(5)
C(1)	50(5)	301(20)	30(2)	-17(8)	10(2)	6(5)
C(2)	64(6)	384(28)	54(4)	52(10)	13(4)	24(8)
C(3)	61(7)	634(40)	65(4)	97(13)	12(4)	48(10)
C(4)	57(7)	815(54)	56(4)	11(14)	-4(4)	57(12)
C(5)	70(7)	618(40)	49(4)	-59(14)	-7(3)	7(9)
C(6)	68(7)	391(25)	48(3)	-14(10)	3(3)	10(7)
C(7)	51(5)	299(19)	29(2)	-16(6)	-1(2)	2(5)
C(8)	81(7)	341(26)	49(3)	-13(11)	8(3)	11(7)
C(9)	91(8)	391(32)	58(4)	-45(12)	-6(4)	47(9)
C(10)	91(7)	568(40)	40(3)	-68(13)	1(3)	24(9)
C(11)	134(9)	621(42)	37(3)	2(1)	21(4)	-21(9)
C(12)	111(8)	394(30)	40(3)	33(12)	14(3)	7(8)

C457/72.Tab.2

Tab. 3. Bindungsabstände und -winkel

P-O(1)	1.486(6)	C(1)-P-C(7)	107.7
P-O(2)	1.526(6)	O(1)-P-O(2)	116.6
P-C(1)	1.785(7)	O(1)-P-C(7)	110.7
P-C(7)	1.787(6)	O(1)-P-C(1)	110.3
C(1)-C(2)	1.375(9)	O(2)-P-C(1)	103.6
C(2)-C(3)	1.383(12)	O(2)-P-C(7)	107.9
C(3)-C(4)	1.368(12)	C(6)-C(1)-C(2)	118.8
C(4)-C(5)	1.361(12)	C(6)-C(1)-P	120.3
C(5)-C(6)	1.385(11)	C(2)-C(1)-P	120.8
C(6)-C(1)	1.366(10)	C(1)-C(2)-C(3)	120.5
C(7)-C(8)	1.353(10)	C(5)-C(4)-C(3)	121.3
C(8)-C(9)	1.397(11)	C(4)-C(5)-C(6)	118.6
C(9)-C(10)	1.357(12)	C(1)-C(6)-C(5)	121.5
C(10)-C(11)	1.366(11)	C(4)-C(3)-C(2)	119.2
C(11)-C(12)	1.381(12)	C(8)-C(7)-P	122.1
C(12)-C(7)	1.389(10)	C(12)-C(7)-P	118.7
O(1)-H(0)	1.299(70)	C(7)-C(8)-C(9)	120.3
O(2)-H(0)	1.170(70)	C(9)-C(10)-C(11)	120.1
O(1)-O(2)	2.557(8)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2
O(1)-O(2)	2.468(8)	C(10)-C(11)-C(12)	119.9
(in H-Brücke)		C(11)-C(12)-C(7)	120.3
		P-O(2)-H(0)	123.2
		P-O(1)-H(0)	124.6
		O(1)-H(0)-O(2)	176.5
		C(8)-C(7)-C(12)	119.1

mittlerer C-H-Abstand im Phenylring : 1.00 ± 0.026

Standardabweichung der Winkel an P: 0,3°

Standardabweichung der restlichen Winkel: ca. 0,6°.

C45772 Tab.3

1.545(4) Å. In **3** (mit symmetrischer Wasserstoffbrücke) ist der Bindungsausgleich vollständig. Der P—O-Abstand beträgt hier 1.497(9) Å.

Die mittlere Länge der P—C-Bindungen beträgt 1.786(4) Å. Sie ist damit wenig kürzer als die mit den kovalenten Radien des Phosphors (1.10 Å) und sp²-hybridisierten Kohlenstoffs (0.74 Å) nach der *Schomaker-Stevenson*-Beziehung berechnete Bindungslänge von 1.80 Å.

Die Abstände und Bindungswinkel in den Phenylringen zeigen die von *Hamilton*⁸⁾ diskutierte Abweichung von der idealen Symmetrie. Dies betrifft insbesondere die Länge der Bindungen C_β—C_γ und den Bindungswinkel an C_α.

Der Winkel P—O(2)···O(1) beträgt in der vorliegenden Struktur 125.0(5)° und weicht damit vom Tetraederwert ab, der bei starken H-Brückenbindungen begünstigt

⁸⁾ W. C. Hamilton, Acta Crystallogr., Abstracts of the 9th International Congress, Supplement A 28, 106 (1972).

sein sollte⁹⁾. Wie aber eine Reihe von Strukturuntersuchungen an Verbindungen mit Phosphatgruppen zeigt^{6,10)}, variiert die Größe dieses Winkels auch bei kurzen H-Brückenbindungen in einem weiten Bereich. Die von *Ferraris* und Mitarbb.¹¹⁾ angegebene Beziehung zwischen $d(\text{O} \cdots \text{H}-\text{O})$ und dem Winkel $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ wird gut erfüllt.

Das Infrarotspektrum von **1** im Bereich $2800-1500 \text{ cm}^{-1}$ wurde bereits von *Sheppard* und Mitarbb.¹²⁾ diskutiert. Wir beobachteten in diesem Bereich 3 breite Absorptionsbanden bei $2600, 2140$ und 1650 cm^{-1} mit den Minima bei 2420 und 1920 cm^{-1} . Die Intensität der Banden, die in der Literatur¹²⁾ als A,B,C-Typ-Banden bezeichnet werden, steigt in der genannten Reihenfolge an. Dies ist nach *Claydon* und

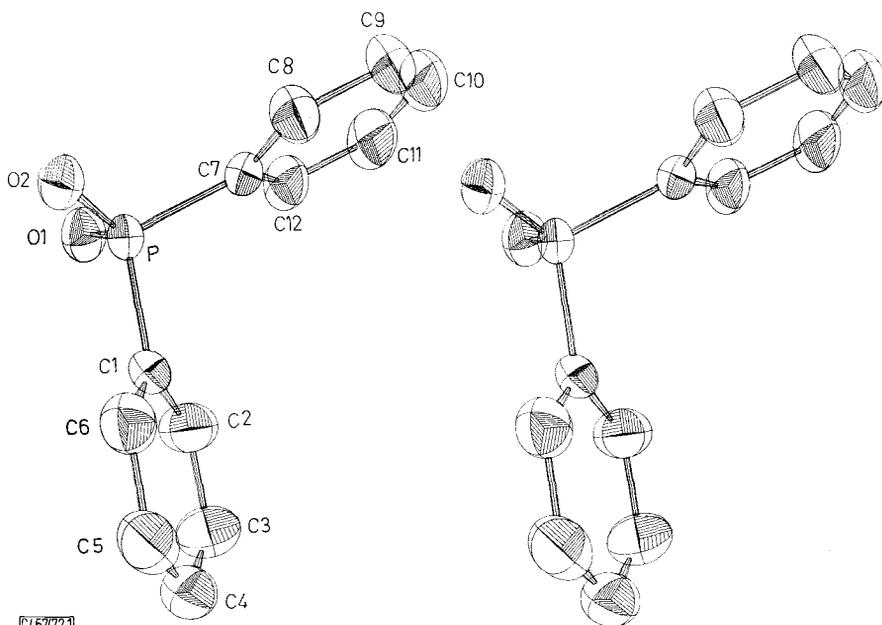


Abb. 1. Stereographische Projektion eines Moleküls, ohne H-Atome, Blickrichtung entlang der *b*-Achse

*Sheppard*¹³⁾ als ein Hinweis auf eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung anzu-
sehen. Die vorliegende Strukturuntersuchung bestätigt diese Voraussage. Im *O*-deuterierten Derivat von **1** findet man vermutlich wegen der Überlagerung durch andere Banden nur 2 Maxima bei 1900 und 1670 cm^{-1} mit einem Minimum bei 1795 cm^{-1} . Nach *Claydon* und *Sheppard*¹³⁾ werden die mehrfachen Maxima der A,B,C-Typ-Spektren durch Fermi-Resonanz von νOH mit den $2\delta\text{OH}$ - und $2\gamma\text{OH}$ -Schwingungen

⁹⁾ *J. Donohue*, *J. Phys. Chem.* **56**, 502 (1952).

¹⁰⁾ *R. Liminga*, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1635 (1965); *A. Krick*, *P.-G. Jönsson* und *R. Liminga*, ebenda **26**, 1087 (1972), und dort zitierte Literatur.

¹¹⁾ *G. Ferraris*, *D. W. Jones* und *J. Yerkes*, *Acta Crystallogr.* **B 28**, 2430 (1972).

¹²⁾ *J. T. Braunholtz*, *G. E. Hall*, *F. G. Mann* und *N. Sheppard*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 868.

¹³⁾ *M. F. Claydon* und *N. Sheppard*, *Chem. Commun.* **1969**, 1431.

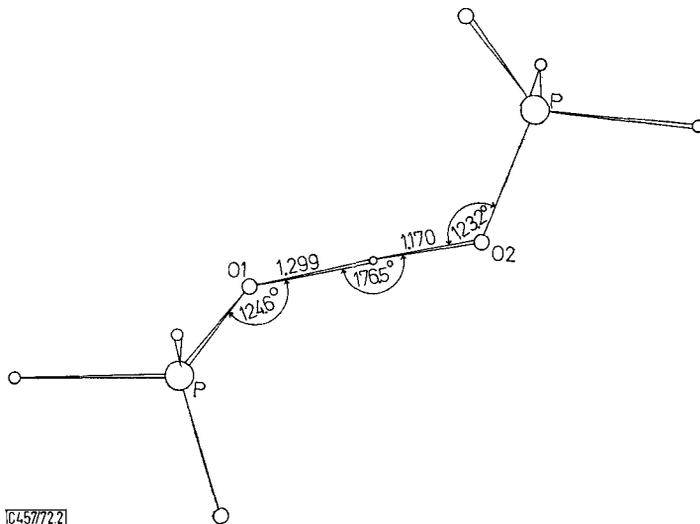


Abb. 2. Struktur der Wasserstoffbrückenbindung

verursacht. Die Minima entsprechen dann den Frequenzen dieser Obertöne. Wir beobachteten, wie ein Vergleich des Spektrums von **1** mit dem der *O*-deuterierten Verbindung ergab, δOH und γOH bei 1180 bzw. 960 cm^{-1} , δOD bei 860 cm^{-1} , in guter Übereinstimmung mit den oben genannten Minima.

Für wertvolle Diskussion danken wir Herrn Prof. Dr. *H. J. Becher*.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die Bereitstellung des Diffraktometers.

Experimenteller Teil

Zur Kristallstrukturbestimmung wurde **1** nach *Michaelis* und *Link*¹⁴⁾ hergestellt und aus Benzol umkristallisiert (Schmp. 193°). Für spektroskopische Messungen stellten wir auch die *O*-deuterierte Verbindung dar. Dazu setzten wir das Silbersalz¹⁴⁾ von **1** in $\text{ND}_3/\text{D}_2\text{O}$ mit DCl um und extrahierten das gesuchte Produkt mit Benzol. Der massenspektrometrisch gemessene Deuterierungsgrad betrug 70%. Dreidimensionale Intensitäten wurden mit Hilfe eines Picker-Vierkreisdiffraktometers ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Nb-Filter, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$) gesammelt. Nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe blieben noch 1358 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0 \cdot \sigma(I)$ übrig.

Die Gitterkonstanten wurden durch Ausgleichsrechnung über 25 indizierte Reflexe einer Pulveraufnahme (*Simon-Guinier*-Technik¹⁵⁾) ermittelt.

Alle Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Münster durchgeführt. Auf die Wiedergabe der umfangreichen Strukturfaktortabellen wurde aus Platzgründen verzichtet. Sie werden auf Wunsch zugesandt.

¹⁴⁾ *A. Michaelis* und *B. Graff*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **8**, 103 (1875).

¹⁵⁾ *A. Simon*, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970).