

Die Kristall- und Molekülstruktur des (2,2-Diäthoxyvinyliden)-triphenylphosphorans

Hans Burzlaff*, Ute Voll und Hans-Jürgen Bestmann

Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Loewenichstr. 22

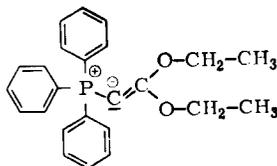
Eingegangen am 5. Februar 1974

(2,2-Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**1**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 13.552 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.588 \text{ \AA}$, $c_0 = 17.235 \text{ \AA}$, $\beta = 112.5^\circ$ und vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur wurde mit direkten Methoden aufgeklärt und bis zu einem R -Wert von 7.9% verfeinert. Auf Lücke angeordnet zu den propellerartig verdrehten Phenylringen am Phosphor liegt die nahezu planare Diäthoxyvinyliden-Gruppierung. Die Kumulenkette ist stark gewinkelt (125.6°), der Abstand zwischen Phosphor- und α -Kohlenstoffatom ist größer als die Summe kovalenter Radien von doppelt gebundenem Phosphor und Kohlenstoff.

The Crystal and Molecular Structure of (2,2-Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane

(2,2-Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane crystallizes in the space group $P2_1/c$ with four molecules in a unit cell of dimensions $a_0 = 13.552 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.588 \text{ \AA}$, $c_0 = 17.235 \text{ \AA}$, $\beta = 112.5^\circ$. The crystal structure was solved by direct methods and refined by least-squares procedures to an R value of 0.079. Each phenyl group is rotated in the same sense round the P–C bond to give the „paddle wheel“ arrangement. The diethoxyvinylidene group does not deviate significantly from planarity and adopts a staggered position. The cumulene chain is remarkably bent (125.6°), the P–C $_{\alpha}$ distance is longer than the sum of the covalent radii of doubly bonded phosphorus and carbon atom.

Im Rahmen der Untersuchungen über kumulierte Ylide^{1,2)} interessierte die bisher noch unbekannte Molekülstruktur des (2,2-Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphorans (**1**).



1

Strukturbestimmung

Nach Weißenberg-Aufnahmen waren Reflexe ($0k0$) mit $k = 2n + 1$ und Reflexe ($h0l$) mit $l = 2n + 1$ ausgelöscht. Daraus ergibt sich bei der Laue-Klasse $2/m$ eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$. Aus dem Volumen der Elementarzelle 2070 \AA^3 errechnet

¹⁾ H. J. Bestmann und R. Zimmermann in Fortschr. Chem. Forsch. **20**, 1 (1971).

²⁾ H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, Chem. Ber. **106**, 2601 (1973).

man mit vier Molekülen die Dichte $d = 1.17 \text{ g cm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit der symbolischen Additionsmethode gelöst. Außer den nullpunktbestimmenden Reflexen (1 2 1), (3 1-4), (6 3 6) wurden vier weitere Reflexe mit symbolischen Vorzeichen als Basis verwendet (2 1-3) = a , (1 2-8) = b , (5 1 8) = c , (1 1-3) = d . Über die Sayre-Relationen der Reflexe mit $|E| \geq 2.0$ ergab sich eine einzige Lösung, in der 119 Reflexe mit Vorzeichen versehen werden konnten. Über die Sayre-Formel ließen sich in dem Datendeck mit $|E| \geq 0.9$ weitere 655 Vorzeichen bestimmen. Damit wurde nach einem umorganisierten Programm von *Block* und *Holden* eine Fourier-Synthese durchgeführt. Sie zeigte als stärkstes Maximum das Phosphoratom an der Stelle $0.25 \ 0.25 \ 0.47 \approx 0.5$. Weitere Maxima, die den Benzolringen zugeordnet werden konnten, waren nur schwach ausgebildet. Sie kehrten jedoch im Widerspruch zur Raumgruppensymmetrie an der Ebene $x \ 1/4 \ z$ gespiegelt wieder. Aus räumlichen Gründen ließ sich die Position von 8 Kohlenstoffatomen eindeutig festlegen. Mit den so gefundenen Atomen wurde eine Strukturfaktorrechnung mit anschließender Fourier-Synthese durchgeführt. In dieser war das Molekül vollständig erkennbar.

Der Schwierigkeit bei der Strukturaufklärung entsprach eine starke rationale Abhängigkeit der Intensitäten. Reflexe mit $l = 2n$ waren bei der Klassenbildung der $|E|$ -Werte zu stark vertreten, vor allem die Klasse ggg . Die Ursache für beide Erscheinungen sind die zufällig rationalen Parameterwerte der Phosphorlage. In der Raumgruppe $P2_1/c$ führt die Besetzung der allgemeinen Punktlage mit den Besetzungsparametern $1/4 \ 1/4 \ 1/2$ auf eine Punktordnung, welche die Symmetrie der Raumgruppe $P2_1/m$ besitzt. Sie stellt eine Besetzung der speziellen Punktlage $2e$ ($x \ 1/4 \ z$) in dieser Raumgruppe dar. Allerdings ist die Elementarzelle dieser Anordnung in c -Richtung nur halb so groß wie in der ursprünglichen Struktur.

Die speziellen Lageparameter des Phosphoratoms bewirken bei der Anwendung der direkten Methode eine Vorzeichenverteilung, die auf die Pseudospiegelebene führt. Gleichzeitig wird die Bevorzugung der Reflexe mit $l = 2n$ impliziert.

Strukturverfeinerung

Mit dem so gefundenen Strukturmodell wurde eine Verfeinerungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung eines Block-diagonal-least-squares-Programms durchgeführt. In drei Iterationen konnte der anfängliche R -Wert von 0.30 auf 0.14 erniedrigt werden, dabei wurden Koordinaten, isotrope Temperaturfaktoren und ein Skalenfaktor variiert. Nach der Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren ließ sich ein R -Wert von 0.11 erreichen. Die dann folgenden Rechnungen wurden auf einer Rechanlage PDP 11/45 durchgeführt. Eine Untersuchung des Meßdatensatzes ergab, daß die unbeobachteten Reflexe offensichtlich den Verfeinerungsgang verfälschten. Sie wurden daher im folgenden mit $2/3 F_{\min}$ eingegeben.

In diesem Stadium ließen sich in einer Differenzen-Fourier-Synthese alle 25 H-Atome eindeutig erkennen, allerdings war die Methylgruppe C1 stärker deformiert. Nach Einführung der H-Atome konnte als abschließender R -Wert unter Verwendung aller 2078 Reflexe in 7 Iterationen $R = 0.079$ erreicht werden, dabei wurden isotrope Temperaturparameter für die H-Atome verwendet. Diesem R -Wert entsprechen die in Tab. 1 aufgeführten Lage- und Temperaturparameter. Ein Versuch, die Temperatur-

Tab. 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren

Atom	xyz	B_{ik}	Atom	xyz	B_{ik}						
C 1	0.3411±6 0.6531±9 0.7267±6	0.0127±7	C 14	0.3858±4 0.4565±6 0.2876±3	0.0076±4 0.0004±5 0.0159±9						
C 2	0.3309±5 0.5365±8 0.6683±4	0.0062±4	C 15	0.3248±5 0.3358±6 0.2602±3	0.0098±5 -0.0015±6 0.0169±9						
C 3	0.2026±4 0.3769±5 0.5808±3	0.0062±4	C 16	0.2801±4 0.2718±6 0.3102±3	0.0081±4 -0.0015±5 0.0139±8						
C 4	0.2691±4 0.3437±6 0.5448±3	0.0067±4	C 17	0.1026±4 0.1992±6 0.3905±3	0.0072±4 0.0009±5 0.0126±7						
C 5	0.3083±4 0.0755±5 0.4854±3	0.0069±4	C 18	0.0451±4 0.2784±6 0.3221±4	0.0060±4 0.0005±5 0.0162±9						
C 6	0.3908±5 0.0591±6 0.5627±3	0.0090±5	C 19	-0.0610±5 0.2462±7 0.2730±4	0.0079±5 0.0016±6 0.0204±11						
C 7	0.4448±5 -0.0666±7 0.5820±4	0.0091±5	C 20	-0.1075±5 0.1312±8 0.2918±4	0.0064±4 -0.0006±6 0.0220±11						
C 8	0.4162±5 -0.1755±7 0.5262±4	0.0109±6	C 21	-0.0520±5 0.0531±7 0.3621±4	0.0082±5 -0.0031±6 0.0179±10						
C 9	0.3346±5 -0.1598±7 0.4495±4	0.0102±5	C 22	0.0527±4 0.0859±6 0.4112±4	0.0071±4 -0.0003±5 0.0165±9						
C 10	0.2810±4 -0.0334±6 0.4286±4	0.0078±5	C 23	0.0326±4 0.3925±7 0.5964±4	0.0072±4 -0.0001±5 0.0197±10						
C 11	0.2949±4 0.3278±5 0.3884±3	0.0055±4	C 24	-0.0756±5 0.3295±7 0.5520±5	0.0093±5 0.0016±6 0.0182±10						
C 12	0.3566±4 0.4453±6 0.4157±3	0.0080±4	P 25	0.2399±1 0.2435±1 0.4588±1	0.0059±1 0.0003±1 0.0114±2						
C 13	0.4037±4 0.5085±6 0.3660±3	0.0071±4	O 26	0.2284±3 0.4690±4 0.6471±2	0.0088±3 0.0006±3 0.0151±5						
			O 27	0.1024±3 0.3301±4 0.5612±2	0.0076±3 -0.0014±3 0.0165±6						
Wasserstoffatome											
	xyz	B	xyz	B	xyz	B					
H 2	0.3864±43 0.0295±61 0.1878±34	4.8±1.5	H 10	0.2231±39 0.9848±55 0.3705±30	3.7±1.2	H 16	0.2433±35 0.1945±49 0.2880±27	2.4±1.1	H 22	0.0891±37 0.0254±51 0.4546±29	2.8±1.1
H 6	0.4070±43 0.3554±59 0.0967±34	4.7±1.4	H 12	0.3691±28 0.4832±39 0.4662±22	0.1±0.8	H 18	0.0809±33 0.3517±46 0.3090±26	1.9±1.0	H 23a	0.0675±38 0.1176±53 0.1632±30	3.4±1.2
H 7	0.5095±43 0.5874±60 0.1336±34	4.8±1.4	H 13	0.4486±32 0.5890±44 0.3867±25	1.5±0.9	H 19	0.0976±40 0.8086±56 0.2806±32	4.0±1.3	H 23b	-0.0320±47 0.5158±66 0.4156±37	5.7±1.6
H 8	0.4522±56 0.7615±78 0.0415±44	8.7±2.1	H 14	0.4210±32 0.5039±46 0.2544±26	1.6±1.0	H 20	0.1769±32 0.6079±44 0.2446±25	1.6±1.0	H 24a	0.1363±38 0.6279±52 0.4347±30	3.3±1.2
H 9	0.3167±41 0.7650±57 0.4081±32	4.1±1.3	H 15	0.3121±36 0.2967±50 0.2029±28	2.7±1.1	H 21	0.0836±46 0.4653±64 0.1233±36	5.5±1.5	H 24b	0.0626±54 0.7425±76 0.4233±43	8.1±2.0
								H 24c	0.0941±46 0.8305±64 0.0034±36	5.5±1.6	

parameter der H-Atome anisotrop zu verfeinern, führte zwar auf einen deutlich niedrigeren R -Wert, aber auch gleichzeitig bei 4 H-Atomen auf negative Hauptachsenparameter. Deshalb wurde dieser Versuch als physikalisch nicht sinnvoll verworfen. In der Abschlußrechnung wurden diese 4 H-Atome nicht mit berücksichtigt.

Struktur- und Molekülbeschreibung

Betrachtet man die Lage der Molekülschwerpunkte, so besetzen sie die allgemeine Punktlage in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Parametern $1/4 \ 1/4 \ 0$. Dies führt bei den Gitterkonstanten der Elementarzelle auf eine Punktanordnung, die sich angenähert mit einem kubischen I-Gitter vergleichen läßt. Dabei ist die eine Kante der Elementarzelle $c_0/2 = 8.6 \text{ \AA}$, die zweite Kante entspricht dem b_0 -Wert mit 9.6 \AA , die dritte Kante hat die Richtung $[201]$, bildet mit der ersten Kante einen Winkel von 76.6° und hat die Länge 13.0 \AA . Im Festzustand besitzt das Molekül die Symmetrie $C_1 \equiv 1$. Die Phenylgruppen am Phosphor sind in gewohnter Weise propellerartig angeordnet. Der mittlere P—C-Abstand mit 1.832 \AA liegt im Bereich von 1.795 — 1.834 \AA , der bei anderen Vinylidetriphenylphosphoranen³⁾ gefunden wurde. Die durchschnittliche

Tab. 2. Beste Ebenen

Ebene 1 Benzolring I	Abweichungen \AA	Ebene 2 Benzolring II	Abweichungen \AA
C5	+0.014	C11	-0.024
C6	+0.010	C12	-0.012
C7	-0.010	C13	+0.021
C8	-0.002	C14	-0.007
C9	+0.002	C15	+0.005
C10	-0.004	C16	+0.001
P25	-0.010	P25	+0.015
Ebene 3 Benzolring III	Abweichungen \AA	Ebene 4 Ketenacetalgruppe	Abweichungen \AA
C17	-0.027	C1	-0.140
C18	-0.007	C2	+0.040
C19	+0.020	C3	+0.101
C20	-0.014	C4	+0.013
C21	+0.013	C23	-0.002
C22	+0.000	C24	-0.135
P25	+0.014	P25	-0.229
		O26	+0.187
		O27	+0.123

Winkel zwischen den Ebenen

Ebene	Ebene	Winkel
1	2	73.3°
1	3	57.6°
1	4	64.2°
2	3	58.7°
2	4	42.6°
3	4	85.9°

³⁾ J. J. Daly, J. Chem. Soc. A 1967, 1913.

Bindungslänge in den Phenylgruppen beträgt 1.382 Å. Die C=P-C-Winkel (im Mittel 113.9°) sind auf Kosten der C-P-C-Winkel aufgeweitet (im Mittel 104.5°), ähnlich wie bei den übrigen bisher röntgenographisch untersuchten Verbindungen dieses Typs^{3,4,5}).

Auf Lücke zu den Phenylgruppen steht die Diäthoxyvinylidengruppe, die insgesamt nahezu planar ist. Abweichungen von der ebenen Lage sind der Tab. 2 zu entnehmen. Die Kumulenkette liegt mit 125.6° gewinkelt vor. Dieser Wert ist der kleinste, der bisher bei kumulierten Yliden gemessen wurde. Dagegen ist der P-C_α-Abstand mit 1.682 Å der größte, der bisher bei dieser Verbindungsklasse gefunden wurde (1.629–1.677 Å). Die darauffolgende C_α-C_β-Bindung mit 1.314 Å ist der Doppelbindung im Allen (1.309 Å)⁶ vergleichbar. Sie ist wesentlich länger als der entsprechende Abstand bei anderen bisher untersuchten kumulierten Yliden, die mit 1.210 Å hier angenähert eine Dreifachbindung ausbilden. Bindungswinkel und Abstände sprechen für eine sp²-Hybridisierung des C_α-Atoms. Von ihm gehen zwei σ-Bindungen und eine π-Bindung aus. Es muß daher noch ein besetztes Hybridorbital vorhanden sein, welches die beiden anderen Orbitale zu einer trigonalen Anordnung ergänzt. Eine Differenzen-Fourier-Synthese zeigt tatsächlich in der erwarteten Position ein Maximum der Elektronendichte, das fast so intensiv erscheint wie ein Elektron eines Wasserstoffatoms am Benzolring. Das Maximum liegt langgestreckt in der Ebene der Ketenacetalgruppe und ist auf den Phosphor gerichtet.

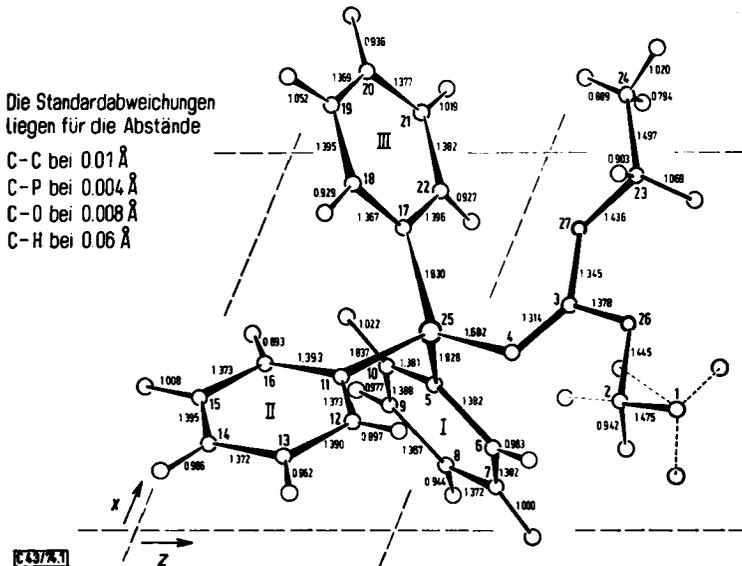


Abb. 1. Abstände im Molekül

4) J. J. Daly und P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1703.

5) A. T. Vincent und P. J. Wheatley, *J. C. S. Dalton* **1972**, 617.

6) J. Overend und B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.* **29**, 1002 (1958).

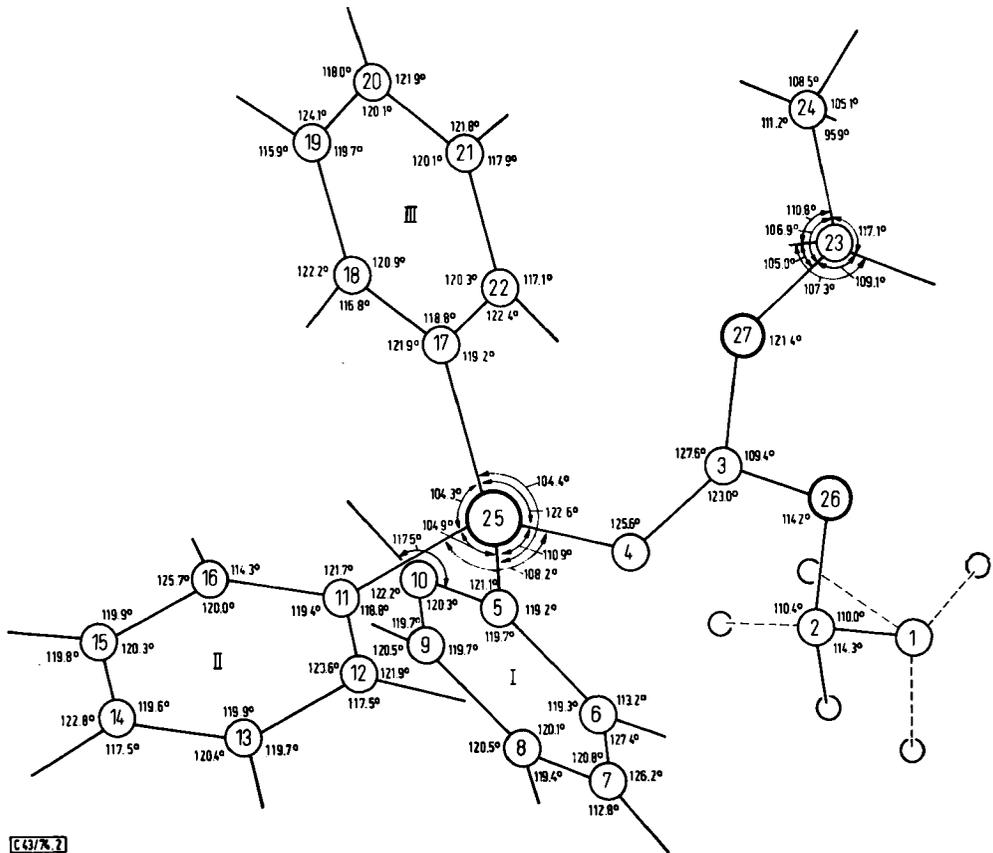


Abb. 2. Winkel im Molekül. Die Standardabweichungen liegen bei $0,8^\circ$

Die C_β -O-Bindungslängen (1.378 und 1.345 Å) sind denen mit partiellem Doppelbindungscharakter in Carbonsäuren vergleichbar ($1,36 \pm 1$ Å)⁷⁾. Die Bindungswinkel der Sauerstoffatome weichen vom Tetraederwinkel ab. Zum größeren Abstand gehört der kleinere Winkel von $114,2^\circ$, dem kürzeren Abstand ist der größere Winkel zugeordnet.

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Projektion des Moleküls in die x - z -Ebene mit Abständen und Winkeln. Abb. 3 gibt die Packung der Moleküle im Kristall wieder, Abb. 4 zeigt die Schwingungsellipsoide.

In Tab. 2 sind die besten Ebenen durch verschiedene Teile des Moleküls aufgetragen.

Neben dem erwähnten Maximum am C_x -Atom, das auf eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen C_x und Phosphoratom hinweist, erscheint bemerkenswert, daß die

⁷⁾ International Tables for X-Ray Crystallography III, Kynoch Press, Birmingham 1952.

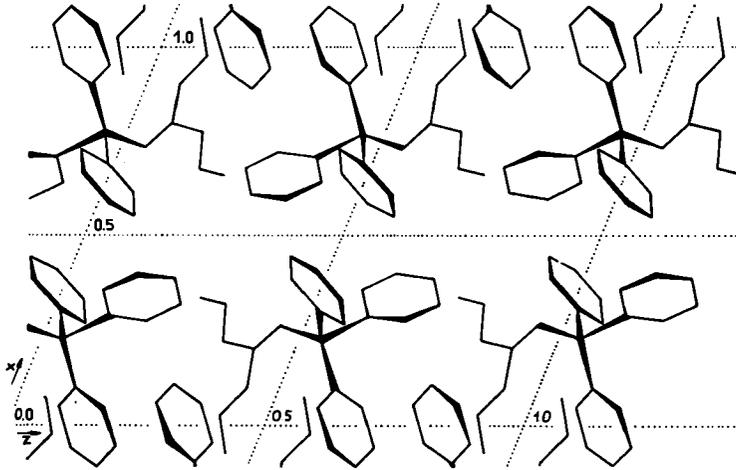


Abb. 3. Packung der Moleküle in der Elementarzelle

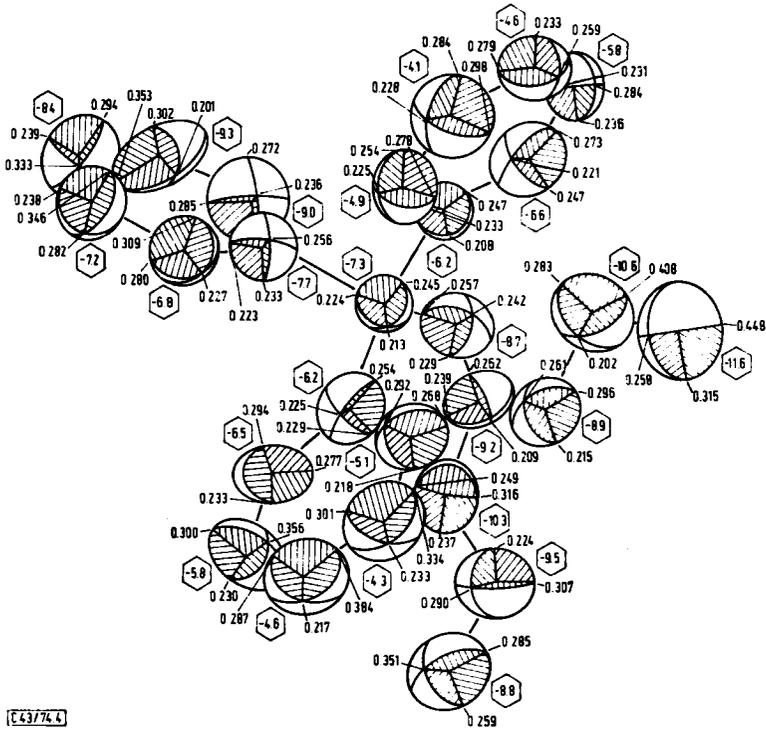


Abb. 4. Schwingungsellipsoide des Moleküls

In den sechseckigen Feldern stehen die Abstände der Atome zur Zeichenebene in Einheiten von 0.5 Å, außerdem ist die Länge der Halbachsen in Å angegeben

beiden Äthoxygruppen im festen Zustand ungleichwertig sind, während das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln selbst bis -100°C ein scharfes Quartett und Triplett aufweist^{2,8)}.

Experimenteller Teil

Als Kristalle wurden gelbe hexagonale Prismen durch vorsichtiges Einengen einer benzolischen Lösung des (2,2-Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphorans (**1**) bei 10^{-2} Torr erhalten. Das Material wurde auf einer Glasfritte unter Stickstoff trockengesaugt. Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung mußten für die Messung Einkristalle geeigneter Größe in stickstoff-gefüllte Debye-Scherrer-Röhrchen eingeschmolzen werden.

Die Integralintensitäten wurden mit einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer der Fa. Hillger & Watts im $2\Theta, \omega$ -scan bis $\Theta = 20.5^\circ$ unter Verwendung von Zr-gefilterter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Da sich das Ylid im Röntgenlicht zersetzte – die Intensität des Eichreflexes sank nach einer Funktion $e^{-c \cdot t}$ ab –, mußten drei verschiedene Kristalle zur Datensammlung verwendet werden. Es wurden insgesamt 4339 Integralintensitäten bestimmt, von denen 2078 symmetrisch ungleichwertig waren. Die Meßdaten wurden bezüglich der Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert. Über die Logarithmen der Intensität des Eichreflexes wurde die Konstante c durch Geradenausgleich ermittelt, die Abnahme der Intensität der Reflexe ausgeglichen und die drei Datenteile durch Skalenfaktoren auf ein einheitliches Niveau gebracht.

⁸⁾ H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, unveröffentlicht.