

Kristallstruktur und Eigenschaften von 2,3-Bis(diphenylphosphino)fumarsäure-dimethylester

Dieter Fenske* und Jürgen Löns

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

Eingegangen am 17. März 1975

Durch röntgendiffraktometrische Kristallstrukturbestimmung wurde festgestellt, daß bei der Substitution der Chloratome des 2,3-Dichlormaleinsäure-dimethylesters durch Diphenylphosphinogruppen nicht das erwartete Maleinsäurederivat entsteht, sondern eine *cis-trans*-Umlagerung zum entsprechenden Fumarsäurederivat (**1**) stattfindet. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit der 2 Formeleinheiten enthaltenden Elementarzelle $a = 11.490 \text{ \AA}$, $b = 8.621 \text{ \AA}$, $c = 13.688 \text{ \AA}$, $\beta = 95.93^\circ$. In der Mitte der C=C-Doppelbindung der Moleküle liegt ein Inversionszentrum. Durch Reaktion mit Sauerstoff bzw. Schwefel erhält man aus **1** das entsprechende Phosphinoxid bzw. -sulfid.

Crystal Structure and Properties of Dimethyl 2,3-Bis(diphenylphosphino)fumarate

By X-ray crystal structure determination it is shown that the substitution of the chlorine atoms in dimethyl 2,3-dichloromaleate by diphenylphosphino groups yields the title compound instead of the expected derivative of maleic acid. Its space group is $P2_1/c$. The unit cell contains two molecules with an inversion centre in the middle of the C=C-bond. Reaction with oxygen or sulfur yields the corresponding phosphine oxide and sulfide.

Bei der Umsetzung von 2,3-Dichlormaleinsäure-dimethylester mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin bzw. Lithium-diphenylphosphid entsteht unter Substitution des Chlors eine farblose, kristalline Substanz, die wir ursprünglich als 2,3-Bis(diphenylphosphino)-maleinsäure-dimethylester ansahen¹⁾. Beobachtungen an dem später von uns hergestellten 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid und seinen Derivaten^{2,3)} ließen uns nachträglich an diesem Konfigurationsvorschlag, der sich auf die Konfiguration der Ausgangsverbindung stützte, zweifeln. Zur Klärung des Problems wurde daher eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

1 kristallisiert monoklin mit den Zellabmessungen:

$$a = 11.490 \pm 0.004 \text{ \AA}, b = 8.621 \pm 0.003 \text{ \AA}, c = 13.688 \pm 0.007 \text{ \AA}, \beta = 95.93 \pm 0.02^\circ.$$

Die Zelle enthält 2 Formeleinheiten, $d_4^{20} 1.25 \text{ g/cm}^3$. Entsprechend den allgemeinen Auslöschungsbedingungen $h0l$, $l = 2n + 1$ und $0k0$, $k = 2n + 1$ ergibt sich die eindeutige Raumgruppe $P2_1/c = C_{2h}^5$.

¹⁾ H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

²⁾ D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. 107, 117 (1974).

³⁾ D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. 108, 2115 (1975).

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden und einer dreidimensionalen Patterson-Synthese gelöst. Dabei benutzten wir das von *Main, Woolfson* und *Germain*⁴⁾ beschriebene Rechenprogramm Multan. Zur Festlegung des Ursprungs dienten die Reflexe $4\ 1\ \bar{1}\bar{1}$ ($E = 2.80$), $7\ 2\ \bar{4}$ ($E = 3.05$) und $2\ 1\ \bar{2}$ ($E = 4.04$), $0\ 4\ 4$ ($E = 2.98$), $0\ 6\ 6$ ($E = 2.64$) und $8\ 2\ 0$ ($E = 2.11$) erhielten ein positives Vorzeichen und $8\ 2\ 4$ ($E = 2.28$), $0\ 3\ 3$ ($E = 3.03$) und $3\ 1\ 1$ ($E = 2.89$) ein variables Vorzeichen.

Ausgehend von 283 Reflexen ($E > 1.50$) erhielten wir 8 Lösungen. Als richtig erwies sich die Lösung mit den besten Wahrscheinlichkeitskriterien. Die mit den E -Werten berechnete Fourier-Synthese ließ alle Atome außer Wasserstoff erkennen.

Die Verfeinerung des Skalenfaktors, der Ortsparameter und der isotropen Temperaturfaktoren ergab nach 3 Zyklen $R = 11.1\%$. Nach anisotroper Verfeinerung und weiteren 2 Zyklen fiel der Gütefaktor auf 8.8% . In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle Wasserstoffatome gefunden werden, die an Phenylkohlenstoffatome gebunden sind. Eine weitere Verfeinerung aller Ortsparameter (auch der H-Atome, die den isotropen Temperaturfaktor der zugehörigen C-Atome erhielten) ergab nach zwei weiteren Zyklen mit 1938 Reflexen einen R -Wert von 6.3% .

Ergebnisse und Diskussion

In den Tabellen 1–3 sind die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter sowie Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Eine Projektion von **1** (mit Blickrichtung entlang der b -Achse) sowie eine Darstellung der Molekülanordnung (projiziert entlang b) zeigen die Abb. 1–2.

Tabelle 1

Ortsparameter. Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.
In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Dezimale (n)
ausgegeben.

(Die Ortsparameter der H-Atome sind nicht angegeben)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P	3062(1)	5150(2)	5174(1)	C(4)	1610(7)	0174(9)	5339(7)
O(C)	4267(5)	3648(5)	3141(3)	C(5)	2148(7)	0934(9)	6185(6)
O(E)	4929(4)	2086(5)	4394(3)	C(6)	2547(6)	2456(9)	6097(5)
C(D)	4513(5)	4665(6)	4789(4)	C(7)	2346(5)	6097(7)	4074(5)
C(E)	4567(5)	3443(7)	4001(4)	C(8)	2990(6)	6958(8)	3452(5)
C(D)	4934(7)	0782(8)	3695(6)	C(9)	2398(7)	7786(9)	2648(6)
C(1)	2412(5)	3217(7)	5174(4)	C(10)	1175(8)	7756(10)	2471(6)
C(2)	1872(5)	2453(8)	4326(5)	C(11)	0538(8)	6952(10)	3111(7)
C(3)	1466(6)	0924(9)	4406(7)	C(12)	1106(7)	6094(9)	3928(6)

C 108/76 tab.1

Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, liegt die Verbindung entgegen der Erwartung in der *trans*-Form vor. Das Molekül besitzt im Mittelpunkt der C=C-Bindung ein Inversionszentrum. Der Bindungsabstand des Phosphors zu den benachbarten Kohlenstoffatomen ist mit $1.824\text{--}1.842\text{ \AA}$ länger als die mit den kovalenten Radien des Phosphors (1.10 \AA) und eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs (0.74 \AA) nach der Schomaker-Stevenson-Beziehung berechnete Bindungslänge von 1.80 \AA .

⁴⁾ P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, Acta Crystallogr. B26, 274 (1970); A 27, 368 (1971).

Tabelle 2

Anisotrope Temperaturfaktoren; in Klammern sind die Standardabweichungen angegeben.

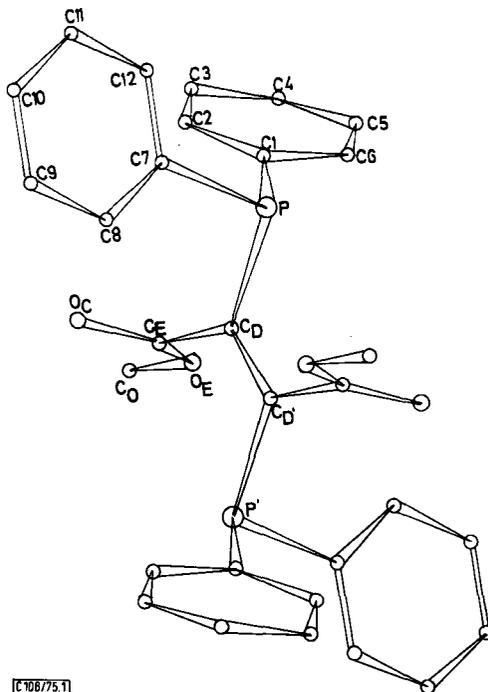
Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
P	3.44(6)	3.99(8)	3.65(6)	-0.77(7)	0.38(5)	-0.20(7)
O(C)	2.82(18)	4.61(22)	8.33(28)	0.52(21)	-0.91(17)	-0.57(17)
O(E)	3.95(18)	3.18(18)	5.52(23)	0.08(17)	0.16(16)	0.21(16)
C(D)	2.22(20)	2.83(25)	3.75(24)	-0.28(20)	-0.08(17)	-0.05(19)
C(E)	3.53(27)	3.55(28)	3.21(25)	-0.74(22)	-0.06(21)	-0.12(23)
C(8)	6.06(35)	2.92(28)	9.23(47)	0.49(30)	1.31(33)	-2.07(27)
C(1)	3.96(27)	4.27(30)	2.95(25)	-0.60(23)	0.45(21)	-0.17(25)
C(2)	4.34(30)	5.01(36)	5.28(35)	-1.39(29)	-0.16(25)	-0.10(27)
C(3)	6.68(40)	4.95(37)	6.36(42)	-2.05(32)	0.03(33)	-1.15(33)
C(4)	10.34(54)	3.71(33)	5.69(37)	-0.93(31)	1.66(37)	0.14(38)
C(5)	6.87(42)	4.87(37)	6.55(42)	-0.33(31)	0.69(33)	1.55(33)
C(6)	4.48(32)	5.31(36)	4.44(32)	-0.46(28)	0.11(24)	0.12(28)
C(7)	4.25(28)	3.53(28)	3.57(28)	0.16(24)	0.03(22)	-0.73(24)
C(8)	4.46(30)	3.57(29)	5.19(33)	0.21(26)	0.38(26)	0.20(25)
C(9)	5.17(36)	4.32(35)	8.17(48)	1.08(35)	0.13(33)	0.44(29)
C(10)	6.29(45)	5.53(42)	9.27(61)	2.01(43)	-2.00(42)	-0.18(35)
C(11)	8.92(54)	7.42(49)	5.10(41)	2.22(38)	-1.55(37)	-0.41(43)
C(12)	6.90(40)	6.16(40)	4.69(36)	0.05(32)	0.87(31)	0.25(34)

[C 106/75 Tab.2]

Tabelle 3

Bindungsabstände und -winkel			
P-C(D)	1.842(5)	C(D)-P-C(1)	99,8(2)
P-C(1)	1.824(6)	C(1)-P-C(7)	105,0(3)
P-C(7)	1.830(6)	C(D)-P-C(7)	101,9(2)
C(D)-C(D')	1.349(7)	C(D')-C(D)-P	121,3(4)
C(D)-C(E)	1.512(7)	C(E)-C(D)-P	118,0(4)
C(E)-O(E)	1.334(7)	C(E)-C(D)-C(D')	120,7(5)
C(E)-O(C)	1.204(7)	O(C)-C(E)-C(D)	124,2(5)
O(E)-C(O)	1.479(8)	O(E)-C(E)-C(D)	111,1(4)
C(1)-C(2)	1.405(9)	O(E)-C(E)-O(C)	124,7(5)
C(1)-C(6)	1.405(9)	C(O)-O(E)-C(E)	115,4(4)
C(2)-C(3)	1.400(10)	C(2)-C(1)-P	125,2(5)
C(3)-C(4)	1.387(11)	C(6)-C(1)-P	115,2(5)
C(4)-C(5)	1.383(11)	C(6)-C(1)-C(2)	119,5(5)
C(5)-C(6)	1.391(11)	C(3)-C(2)-C(1)	119,4(6)
C(7)-C(8)	1.381(9)	C(4)-C(3)-C(2)	120,6(6)
C(7)-C(12)	1.400(9)	C(5)-C(4)-C(3)	121,3(7)
C(8)-C(9)	1.398(11)	C(6)-C(5)-C(4)	119,0(7)
C(9)-C(10)	1.384(12)	C(5)-C(6)-C(1)	120,8(6)
C(10)-C(11)	1.374(12)	C(8)-C(7)-P	122,1(4)
C(11)-C(12)	1.409(12)	C(12)-C(7)-P	119,7(5)
		C(12)-C(7)-C(8)	118,0(6)
		C(9)-C(8)-C(7)	120,7(6)
		C(10)-C(9)-C(8)	121,8(7)
		C(11)-C(10)-C(9)	118,0(7)
		C(12)-C(11)-C(10)	121,2(8)
		C(11)-C(12)-C(7)	120,6(8)
mittlerer C-H-Abstand im Phenylring: 1,03±0,03			
mittlerer Winkel C im Phenylring H-C-H : 119 ± 3,5°			

[C 106/75 Tab.3]



[C 108/75.1]

Abb. 1. Projektion des Moleküls, Blickrichtung entlang der b-Achse

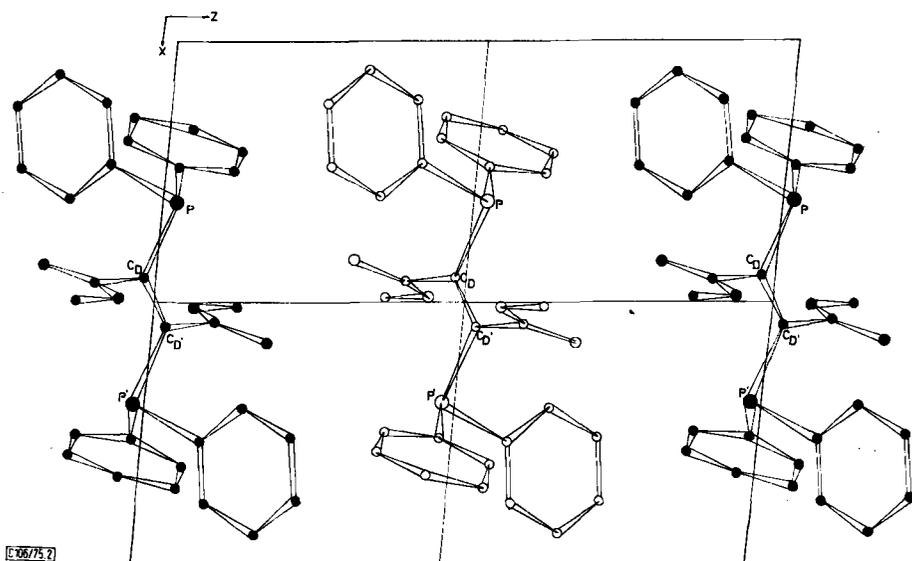
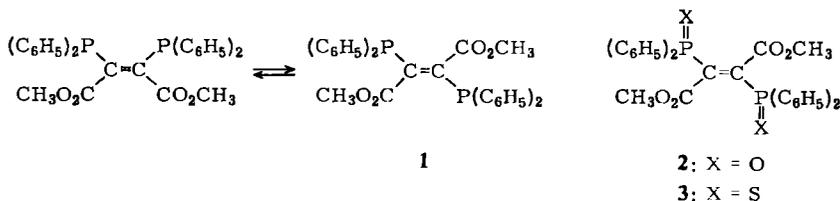


Abb. 2. Anordnung von 1 in der Elementarzelle, Projektion mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse

Die Abstände und Bindungswinkel in den Phenylringen zeigen Abweichungen von den idealen Benzolwerten⁵⁾. Der C=C-Bindungsabstand ist mit 1.349(7) Å im Bereich normaler Doppelbindungsängen. Die Bindungswinkel um C_D ergeben eine Winkelsumme von 360° und entsprechen somit der idealen planaren Anordnung um ein sp²-hybridisiertes C-Atom. Wie Abb. 1 zeigt, ist die Estergruppe aus der Ebene P–C_D–C_{D'}–P' herausgedreht; ihre Kohlenstoffatome C(E) besitzen ebenfalls eine planare Valenzkonfiguration.



Die *cis-trans*-Umlagerung vom Maleinsäure- zum Fumarsäurederivat bei der Bildung von 1 wird in einem Zwischenzustand der Substitutionsreaktion erfolgen. Weniger wahrscheinlich ist die Isomerisierung nach der Substitution durch rasche Einstellung des Gleichgewichts, obwohl zwei Beobachtungen für eine Rotationsisomerisierung von 1 in Lösung sprechen:

1. Das Dipolmoment von 1 wurde von uns in Benzollösung zu 1.60 D bestimmt. Für die im Kristallverband gefundene Molekülstruktur hat das Dipolmoment den Wert Null.
2. Die Lösung von 1 in Benzol oder Dioxan ist im Gegensatz zu den farblosen Kristallen gelb gefärbt.

⁵⁾ W. C. Hamilton, Acta Crystallogr., Abstracts of the 9th International Congress, Supplement A 28, 106 (1972).

Beide Beobachtungen lassen sich aber auch unter Beibehaltung der *trans*-Substitution an der C=C-Bindung in den Lösungen von **1** erklären, wenn man eine Verdrillung der Estergruppen und der Diphenylphosphinogruppen aus der zum Symmetriezentrum in der C=C-Bindung symmetrischen Anordnung annimmt. Während in kristallinem **1** die Valenzebenen der Gruppen >C=O und >C=C< annähernd senkrecht zueinander stehen, könnten sie in Lösung eine angenähert koplanare Anordnung erreichen, wie sie auch in dem intensiv gelb gefärbten 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid vorliegt^{2,3)}.

Die Valenzschwingung der C=C-Bindung in kristallinem **1** ist nur im Ramanspektrum aktiv. Im entsprechenden Frequenzbereich beobachteten wir nur eine Ramanbande bei 1582 cm^{-1} , welche die zu erwartende Intensität zeigt. Da hier in den Ramanspektren von Phenylphosphinoderivaten auch eine Bande auftritt, die einer inneren Schwingung der Phenylgruppe zuzuordnen ist, ist in **1** eine Überlagerung beider Schwingungsformen festzustellen. Gegenüber $\nu\text{C=C}$ in **1** ist $\nu\text{C=C}$ von 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid und seinen Derivaten³⁾ deutlich erniedrigt. Von dieser Verbindung unterscheidet sich **1** auch durch seine Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Schwefel. Man erhält das Dioxid von **1** bereits durch Einleiten von Luft in die auf 60°C erhitzte Lösung in Dioxan. Dabei entfärbt sich die schwach gelbe Lösung. Das IR-Spektrum von **2** ähnelt dem von **1** und zeigt zusätzlich die Schwingungen der PO-Gruppe.

Das analoge Disulfid **3** läßt sich durch Reaktion von **1** mit äquivalenten Mengen Schwefel in Benzol als Lösungsmittel darstellen. Die Eigenschaften von **3** entsprechen denen von **2**.

Für wertvolle Diskussion danken wir den Herren Prof. Dr. H. J. Becher und Prof. Dr. K. Maues. Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Bereitstellung des Diffraktometers.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von **1** setzten wir Dichlormaleinsäure-dimethylester mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ um und kristallisierten aus Dioxan um.

Zur Kristallstrukturbestimmung wurden dreidimensionale Intensitäten mit Hilfe eines Picker-Vierkreisdiffraktometers (Mo-K α -Strahlung, Nb-Filter, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$) gesammelt. Nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe blieben noch 1938 Reflexe mit $I \geq 1.0 \cdot \sigma(I)$ übrig. Gitterkonstanten wurden durch Ausgleichsrechnung über 30 indizierte Reflexe einer Pulveraufnahme (Simon-Guinier-Technik) ermittelt⁶⁾.

Die Rechnungen wurden zum Teil im Rechenzentrum der Universität Münster bzw. mit dem System XTL der Firma Syntex auf einem Rechner des Typs NOVA 1200 im Anorganischen Institut der Universität Münster durchgeführt.

Auf die Wiedergabe der Strukturfaktortabellen haben wir aus Platzgründen verzichtet. Sie werden auf Wunsch zugesandt.

2,3-Bis(diphenylphosphoryl)fumarsäure-dimethylester (**2**): In die siedende Lösung von 5 g **1** in 150 ml Dioxan leitet man Sauerstoff ein. Das Lösungsmittel dampft man bis auf 50 ml ab und isoliert das kristalline Produkt. Schmp. 253°C , Ausb. 80%. – MS: $m/e = 544$ (M^+) und Spaltstücke. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{P}_2$ (544.5) Ber. C 66.20 H 4.78 Gef. C 65.72 H 4.87

2,3-Bis[diphenyl(thiophosphoryl)]fumarsäure-dimethylester (**3**): 5 g **1** löst man in 100 ml Benzol, versetzt mit 0.65 g Schwefel und erhitzt unter Stickstoff 30 min unter Rückfluß. Man dampft das Lösungsmittel auf 30 ml ab und filtriert die farblosen Kristalle ab. Schmp. 207°C , Ausb. 60%.

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (576.6) Ber. C 62.48 H 4.54 S 11.12 Gef. C 62.20 H 4.50 S 11.06

⁶⁾ A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 11 (1970).