

Die Struktur des Anions $[\text{CBr}_5]^\ominus$ im kristallinen Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonat

Hans Jörg Lindner* und Brigitte Kitschke-von Gross

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Petersenstr. 15

Eingegangen am 17. April 1975

Die Struktur des Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonats $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^\oplus [\text{CBr}_5]^\ominus$ wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert in monoklinen Nadeln mit den Gitterkonstanten $a = 20.19, b = 15.36, c = 8.63 \text{ \AA}, \beta = 93.20^\circ, Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/a$. Die Strukturauflösung erfolgte durch direkte Methoden und Fourier-Synthesen. Der Kristall ist aus polymeren Anionenbändern und Tetraphenylphosphonium-Kationen aufgebaut. Die Anionenbänder sind aus CBr_4 -Tetraedern und über Tetraederspitzen koordinierten Bromid-Ionen zusammengesetzt.

The Structure of the Anion $[\text{CBr}_5]^\ominus$ in Crystalline Tetraphenylphosphonium Pentabromocarbonate

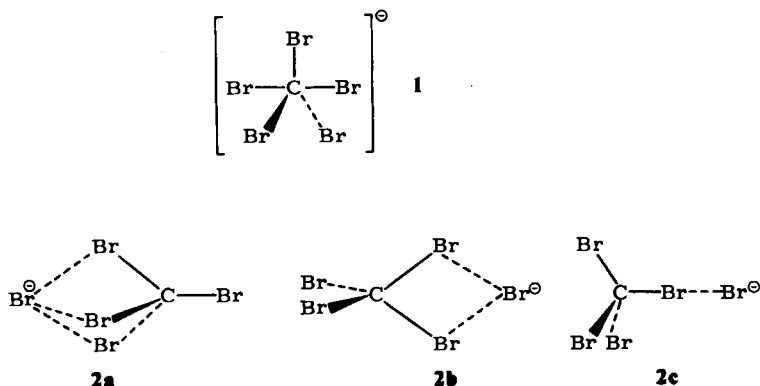
The structure of tetraphenylphosphonium pentabromocarbonate $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^\oplus [\text{CBr}_5]^\ominus$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in monoclinic needles with lattice constants $a = 20.19, b = 15.36, c = 8.63 \text{ \AA}, \beta = 93.20^\circ, Z = 4$, space group $P2_1/a$. The structure determination was carried out by direct methods and Fourier syntheses. The crystal contains anion bands and tetraphenylphosphonium cations. The anion bands consist of CBr_4 -tetrahedrons and bromide ions co-ordinated to the apices of the tetrahedrons.

Bei den Arbeiten über die oxidative Dimerisierung von Aminobenzolen beobachteten *Effenberger* und Mitarbb.¹⁾ die Bildung eines stabilen Anions $[\text{CBr}_5]^\ominus$, das als trigonale Doppelpyramide mit pentakoordiniertem Kohlenstoff (1) entsprechend den Annahmen von *Gillespie* und *J. Ugi*²⁾ oder als Koordinationsverbindung zwischen Bromid-Ionen und Tetrabromokohlenstoffmolekülen vorliegen kann. Im zweiten Fall ist die Lage des Bromid-Ions über einer Tetraederfläche (2a), einer Tetraederkante (2b) oder einer Tetraederspitze (2c) möglich, wobei durch Brückenbildungen auch polymere Anionen aufgebaut werden können. *Creighton* und *Thomas*³⁾ zeigten, daß in festen Tetraalkylammonium-pentabromocarbonaten eine Koordination über alle vier Tetraederspitzen erfolgt, die zur Bildung eines dreidimensionalen Anionengitters führt, während in Flüssigkeiten eine Koordination vom Typ 2a vorliegt.

¹⁾ *F. Effenberger, W. D. Stohrer und A. Steinbach, Angew. Chem. 81, 261 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 280 (1969). F. Effenberger und O. Gerlach, Tetrahedron Lett. 1970, 1669.*

²⁾ *P. Gillespie und J. Ugi, Angew. Chem. 83, 493 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 503 (1971), und T. ElGomati, D. Lenoir und J. Ugi, Angew. Chem. 87, 66 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 59 (1975).*

³⁾ *J. A. Creighton und K. M. Thomas, J. Mol. Struct. 7, 173 (1971).*



Zur Klärung der Struktur des von *Effenberger* und Mitarbb.¹⁾ gefundenen Anions bestimmten wir parallel zu den Untersuchungen von *Effenberger* et al.⁴⁾ die Kristall- und Molekülstruktur von Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonat $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^\oplus [\text{CBr}_5]^\ominus$ durch Röntgenbeugung am Einkristall.

Die Röntgenstrukturuntersuchung der farblosen monoklinen Kristalle lieferte den in Abb. 1 stereoskopisch dargestellten Aufbau der Elementarzellen⁵⁾. Die einzelnen Tetra-

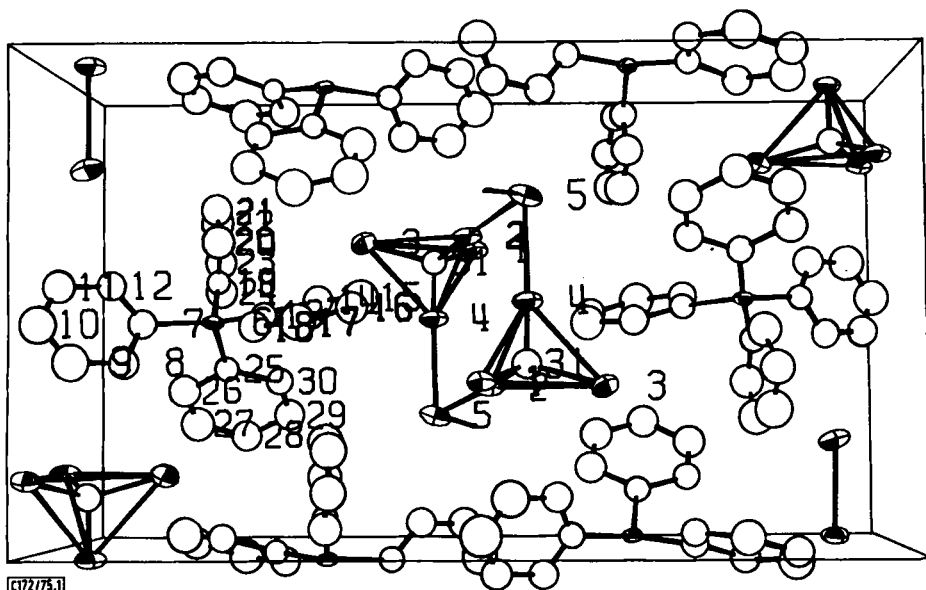


Abb. 1. Inhalt der Elementarzelle, von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^\oplus [\text{CBr}_5]^\ominus$ in Richtung der Nadelachse (z-Achse) betrachtet. Die Numerierung stimmt mit der in Tab. 3 überein. Der Ursprung der Elementarzelle liegt in der Mitte des abgebildeten Volumens

¹⁾ *F. Effenberger, W. Podszun, W. W. Schoeller und W. D. Stohrer, Chem. Ber. 109, 306 (1976), vorstehend.*

⁵⁾ *C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794 (Revised), Oak Ridge 1965.*

phenylphosphoniumionen sind deutlich zu erkennen und liegen zwischen Anionenbändern, die in Richtung der Nadelachse laufen. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus einem Anionenband.

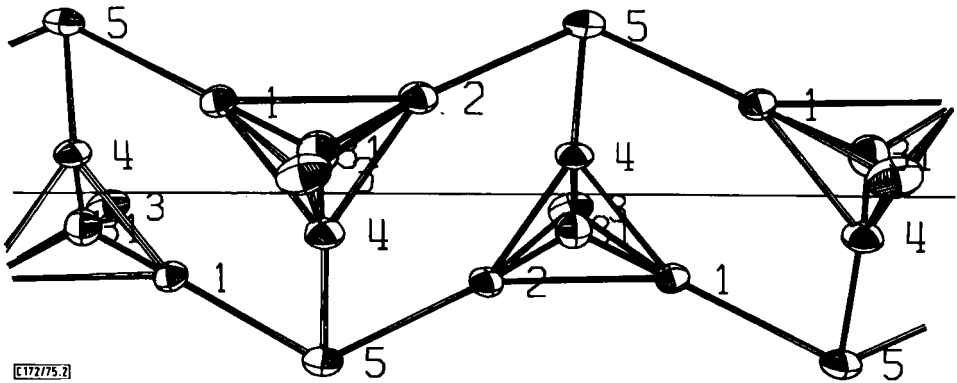


Abb. 2. Der Aufbau des Anionenbandes von $[(C_6H_5)_4P]^+[CBr_5]^-$. Die Mittellinie gibt den Verlauf der z-Achse an

Je drei CBr_4 -Tetraeder sind an je einer Spitze mit einem Bromid-Ion nach dem Koordinationsprinzip 2c verknüpft. Entsprechend sind drei Spitzen eines CBr_4 -Tetraeders mit drei Bromid-Ionen koordiniert. Dieser Aufbau stimmt im Koordinationsprinzip mit dem von Creighton und Thomas³⁾ gefundenen überein. Allerdings verhindert das größere Kation in der von uns untersuchten Verbindung eine Koordination von Bromid-Ionen an allen vier Ecken des CBr_4 -Tetraeders und bewirkt damit die Ausbildung von Anionenbändern anstelle eines dreidimensionalen Netzes.

Die CBr_4 -Tetraeder des Anionenbandes werden nur wenig durch die Koordination mit den Bromid-Ionen beeinflusst. Die gefundenen Br–C- und die Br–Br-Abstände weichen nur wenig von den durch Elektronenbeugung am Tetrabromkohlenstoff gefundenen Werten von 1.942 und 3.172 Å ab⁶⁾. Die Bindungswinkel am zentralen Kohlenstoff stimmen im Rahmen des Fehlers mit denen im regulären Tetraeder überein. Die Abstände zu den drei koordinierten Bromid-Ionen sind unterschiedlich (3.247, 3.255, 3.279 Å) und weisen auf unterschiedliche Stärken der Bindungen hin. Eine Verringerung des Koordinationsabstandes bewirkt eine Vergrößerung der C–Br-Bindungslänge im Tetraeder und damit eine Vergrößerung der Tetraederkanten. Die Kante zwischen den Atomen Br(1) und Br(2), die die stärkste Koordination mit Br(5) aufweisen, ist auf 3.211 Å verlängert. Die Bindung zu den Anionen erfolgt recht genau über eine Tetraederspitze in Verlängerung der C–Br-Bindung. Die kleinen Abweichungen sind an den Winkeln C(31)–Br(1)–Br(5) (178.4°), C(31)–Br(2)–Br(5) (174.9°) und C(31)–Br(4)–Br(5) (176.6°) zu erkennen. Hinweise auf die Verteilung der negativen Ladung im Anionenband konnten nicht gefunden werden.

⁶⁾ L. E. Sutton (Herausgeber), Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chemical Society, Publ. Nr. 18, London 1965; O. Hassel und H. Viervoll, Acta Chem. Scand. 1, 149 (1947).

Tab. 1. Bindungslängen und -winkel (in Å bzw. Grad) von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{CBr}_5]$. Die Standardabweichungen der letzten Stelle sind in Klammern angegeben.

links: Das Anionenband
rechts: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^\oplus$

Br(1) - Br(2)	3.211(5)	P(6) - C(7)	1.83(2)
Br(1) - Br(3)	3.180(3)	P(6) - C(13)	1.82(2)
Br(1) - Br(4)	3.190(3)	P(6) - C(19)	1.80(2)
Br(1) - Br(5)	3.247(4)	P(6) - C(25)	1.79(2)
Br(1) - C(31)	1.99 (2)		
Br(2) - Br(3)	3.189(3)	C(7) - P(6) - C(13)	104.4(8)
Br(2) - Br(4)	3.189(3)	C(7) - P(6) - C(19)	112.7(8)
Br(2) - Br(5)	3.255(4)	C(7) - P(6) - C(25)	110.6(8)
Br(2) - C(31)	1.95 (2)	C(13) - P(6) - C(19)	111.1(8)
Br(3) - Br(4)	3.167(3)	C(13) - P(6) - C(25)	110.5(8)
Br(3) - C(31)	1.94 (2)	C(19) - P(6) - C(25)	107.6(8)
Br(4) - Br(5)	3.279(3)		
Br(4) - C(31)	1.93 (2)	C - C:	1.27 bis 1.50(4)
Br(1) - C(31) - Br(2)	109.2(9)	C - C(H) ^{a)}	1.394
Br(1) - C(31) - Br(3)	108.1(9)		
Br(1) - C(31) - Br(4)	108.7(9)	C - C - C:	111 bis 126(2.5)
Br(2) - C(31) - Br(3)	110.4(9)		
Br(2) - C(31) - Br(4)	110.6(9)	a) Mittelwert	
Br(3) - C(31) - Br(4)	109.9(9)		
C(31) - Br(1) - Br(5)	178.4(5)		
C(31) - Br(2) - Br(5)	174.9(5)		
C(31) - Br(4) - Br(5)	176.6(5)		
Br(1) - Br(5) - Br(2)	113.1(1)		
Br(1) - Br(5) - Br(4)	73.3(1)		
Br(2) - Br(5) - Br(4)	72.4(1)		

[C172/75.Tab.1]

Die Bindungslängen und -winkel im Kation liegen im Bereich der üblichen Werte. Das Phosphonium-Ion hat nur wenig verzerrte Tetraedergestalt, die gegeneinander verdrehten Phenylringe sind eben.

Tab. 2. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{CBr}_5]$: Ebenengleichungen der Phenylringe und Abweichungen der Atomlagen von den Ebenen in Å

P =	12.026	0.266	20.058	1.185	C(7)	0.04	C(13)	0.02	C(19)	0.02	C(15)	-0.0.
Q =	-2.215	0.924	-0.343	9.139	C(8)	-0.04	C(14)	-0.01	C(20)	0.01	C(26)	0.00
R =	6.653	-0.275	-1.455	6.882	C(9)	0.03	C(15)	-0.01	C(21)	-0.03	C(27)	-0.01
S =	0.947	8.832	3.631	5.047	C(10)	-0.01	C(16)	0.00	C(22)	0.03	C(28)	0.01
					C(11)	0.00	C(17)	0.02	C(23)	0.00	C(29)	-0.01
					C(12)	-0.02	C(18)	-0.03	C(24)	-0.02	C(30)	0.01
					P(6) ^{a)}	-0.07		-0.09		0.15		0.10

[C172/75.Tab.2]

a) Bei der Berechnung der Ebenen nicht berücksichtigt.

Die Abstände zwischen den Anionenbändern sowie der Kationen untereinander entsprechen den van der Waals-Abständen der Atome. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt also, daß im kristallinen Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonat und wahrscheinlich auch in kristallinen Salzen des Anions $[\text{CBr}_5]^\ominus$ kein Anion mit penta-

koordiniertem Kohlenstoff, sondern ein durch Koordination von CBr_4 -Tetraedern und Bromid-Ionen zusammengesetztes polymeres Anion vorliegt.

Experimentelles und Strukturanalyse

Die farblosen monoklinen Nadeln des Tetraphenylphosphonium-pentabromocarbonats wurden aus Methylchlorid/Äther (3 : 1) kristallisiert⁷⁾. Die bei der Kristallisation entstandenen größeren Kristalle erwiesen sich als Einkristalle, die kleineren dagegen als Zwillinge, die für die Strukturanalyse nicht verwendbar waren. Einkristallnadeln von ca. 0.2 mm Durchmesser, die zur Röntgenbeugung gebraucht wurden, erhielten wir durch Eintauchen der großen Einkristalle in Methylchlorid.

Kristalldaten: $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Br}_5\text{P}$, $M = 750.9$, Schmp. 235.5°C , Gitterkonstanten: $a = 20.19 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 15.36 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 8.63 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\beta = 93.20 \pm 0.05^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 2674.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.865 \text{ g/cm}^3$, $D_{\text{exp}} = 1.87 \text{ g/cm}^3$, linearer Absorptionskoeffizient, aus den atomaren Absorptionsfaktoren⁸⁾ berechnet: $\mu = 107.8 \text{ cm}^{-1}$.

Raumgruppe: $P2_1/a$ (C_{2h}).

Intensitätsmessung: Die Intensitäten von 3567 symmetrieunabhängigen Reflexen $hk0$ bis $hk6$ wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer mit monochromatisierter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen. 3265 Reflexe hatten statistisch signifikante Intensitäten ($I > 2\sigma$). Bei der Berechnung der Strukturfaktorbeiträge wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Tab. 3. Atomparameter von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{CBr}_5]$ und anisotrope Temperaturfaktoren in der Form $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

Atom	x	y	z	B	Atom	x	y	z	B
Br(1)	0.0132(1)	0.8448(1)	0.4380(2)		C(17)	0.307(1)	0.337(1)	0.386(2)	5.2(5)
Br(2)	0.0141(1)	0.8373(1)	0.0664(2)		C(18)	0.250(1)	0.543(1)	0.275(2)	3.5(4)
Br(3)	0.1500(1)	0.8378(1)	0.2729(3)		C(19)	0.322(1)	0.931(1)	0.138(2)	2.6(3)
Br(4)	0.0623(1)	0.9086(1)	0.2484(2)		C(20)	0.119(1)	0.844(1)	0.076(2)	4.7(5)
Br(5)	0.0611(1)	0.2220(1)	0.2599(2)		C(21)	0.326(1)	0.774(1)	0.178(2)	4.9(5)
P(6)	0.1821(2)	0.5226(3)	-0.0067(5)		C(22)	0.340(1)	0.790(2)	0.334(2)	5.4(5)
C(7)	0.110(1)	0.530(1)	0.112(2)	2.9(3)	C(23)	0.342(1)	0.871(1)	0.403(2)	4.6(4)
C(8)	0.094(1)	0.611(1)	0.179(2)	4.1(4)	C(24)	0.332(1)	0.946(1)	0.294(2)	4.3(4)
C(9)	0.041(1)	0.611(2)	0.261(2)	5.8(5)	C(25)	0.310(1)	0.119(1)	0.120(2)	2.7(3)
C(10)	0.009(1)	0.536(2)	0.307(3)	6.1(5)	C(26)	0.367(1)	0.165(1)	0.173(2)	4.6(5)
C(11)	0.026(1)	0.460(1)	0.249(2)	4.1(4)	C(27)	0.360(1)	0.237(2)	0.269(2)	5.3(5)
C(12)	0.077(1)	0.453(1)	0.155(2)	3.5(4)	C(28)	0.300(1)	0.264(1)	0.316(2)	4.6(4)
C(13)	0.252(1)	0.512(1)	0.133(2)	2.8(3)	C(29)	0.244(1)	0.218(1)	0.263(2)	4.8(5)
C(14)	0.313(1)	0.480(1)	0.066(2)	3.6(4)	C(30)	0.299(1)	0.145(1)	0.167(2)	3.3(4)
C(15)	0.368(1)	0.479(1)	0.182(3)	5.4(5)	C(31)	0.060(1)	0.883(1)	0.253(2)	3.2(4)
C(16)	0.365(1)	0.507(1)	0.331(2)	4.1(4)					

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br(1)	0.0021(1)	0.0032(1)	0.0091(3)	0.0002(1)	0.0002(1)	0.0007(1)
Br(2)	0.0023(1)	0.0029(1)	0.0096(3)	0.0001(1)	-0.0004(1)	-0.0001(1)
Br(3)	0.0019(1)	0.0045(1)	0.0187(4)	0.0007(1)	0.0002(1)	0.0023(2)
Br(4)	0.0024(1)	0.0026(1)	0.0114(4)	0.0001(1)	-0.0005(1)	0.0005(1)
Br(5)	0.0030(1)	0.0038(1)	0.0126(4)	-0.0010(1)	0.0002(1)	-0.0006(1)
P(6)	0.0012(1)	0.0017(2)	0.0076(8)	0.0001(1)	-0.0003(2)	-0.0004(3)

[172/75,Tab.3]

⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Effenberger für die Überlassung der Kristalle.

⁸⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 166, Kynoch Press, Birmingham 1962.

Strukturaufklärung und Verfeinerung: Die Lage der fünf Bromatome wurde nach der Methode der symbolischen Addition von Karle und Karle⁹⁾ ermittelt. Die Punktlagen der restlichen Atome konnten durch Fourier-Synthesen gefunden werden. Die Verfeinerung mit LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-Synthesen wurde bis zu einem *R*-Faktor von 0.102 vorgenommen. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden dabei nur für die Brom- und Phosphoratome eingeführt. Für alle Atome wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome verwendet¹⁰⁾. Die Atomparameter sind aus Tab. 3 zu entnehmen.

Die experimentellen Arbeiten wurden an den Anlagen des *Eduard-Zintl-Instituts, Lehrstuhl für Strukturforschung, der Techn. Hochschule Darmstadt*, die Rechnungen an den Rechenanlagen des *Rechenzentrums der Techn. Hochschule Darmstadt* und des *Deutschen Rechenzentrums Darmstadt* durchgeführt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Herrn Prof. Dr. K. Hafner und Herrn Prof. Dr. E. Wölfel danken wir für ihre Unterstützung.

⁹⁾ J. Karle und I. L. Karle, *Acta Crystallogr.* **21**, 849 (1966).

¹⁰⁾ l. c.⁸⁾, S. 202.