

Kumulierte Ylide, V<sup>1)</sup>

## Die Kristall- und Molekülstruktur des Triphenyl(phenylimino-vinyliden)phosphorans

Hans Burzlaff\*, Eberhard Wilhelm und Hans-Jürgen Bestmann

Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg, Loewenichstr. 22, D-8520 Erlangen, und  
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 9. Dezember 1976

Die Titelverbindung **2a** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur wurde mit direkten Methoden aufgeklärt und bis zu einem  $R$ -Wert von 0.059 verfeinert. Die Bindungslängen und -winkel in der Kumulenkette stehen in Einklang mit den theoretischen Erwartungen.

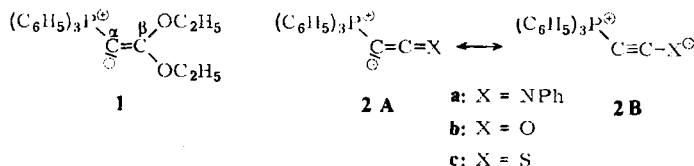
Cumulated Ylides, V<sup>1)</sup>

## The Crystal and Molecular Structure of Triphenyl(phenyliminovinylidene)phosphorane

The title compound **2a** crystallizes in the space group  $P\bar{1}$  with two molecules in the unit cell. The structure was solved by direct methods and refined to an  $R$  of 0.059. The bond distances and angles in the cumulene chain are in agreement with theoretically expected values.

In (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**1**) ist das  $C\alpha$ -Atom  $sp^2$ -hybridisiert. Der Winkel  $P-C\alpha-C\beta$  beträgt  $125,6^\circ$  und die  $C\alpha-C\beta$ -Bindung hat mit  $1,314 \text{ \AA}$  die Länge einer Doppelbindung im Allen<sup>2)</sup>.

Ylide vom Typ **2** lassen sich durch die Mesomerie **2A**  $\leftrightarrow$  **2B** beschreiben.



Mit zunehmendem Elektronenakzeptorcharakter von X sollte die Form **2B** verstärkt realisiert werden. Es ist daher zu erwarten, daß in der Reihenfolge **2a** ( $X = NC_6H_5$ ), **2b** ( $X = O$ ) und **2c** ( $X = S$ ) der Winkel  $P-C\alpha-C\beta$  zunimmt und der  $C\alpha-C\beta$ -Abstand abnimmt. Die Ergebnisse bisheriger Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **2b**<sup>3)</sup> und **2c**<sup>4)</sup> entsprechen diesen Annahmen. Im folgenden geben wir die Röntgenstruktur-

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: H. J. Bestmann und M. Ettliger, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> H. Burzlaff, U. Voll und H.-J. Bestmann, Chem. Ber. **107**, 1949 (1974).

<sup>3)</sup> J. J. Daly und P. Wheatley, J. Chem. Soc. A **1966**, 1703.

<sup>4)</sup> J. J. Daly, J. Chem. Soc. A **1967**, 1913.

analyse von Triphenyl(phenyliminovinyliden)phosphoran [*N*-Phenyl(triphenylphosphoranyliden)ketenimin] (**2a**) wieder, deren Ergebnisse unsere Vorstellungen über die Struktur und Reaktivität<sup>5)</sup> der kumulierten Ylide weiter stützen.

### Strukturbestimmung und -verfeinerung

Aus Weißenberg-Aufnahmen wurde die Raumgruppe zu  $P\bar{1}$  bestimmt, die berechnete Dichte beträgt bei dem Zellvolumen von  $1032 \text{ \AA}^3$  und zwei Molekülen in der Elementarzelle  $1.17 \text{ g/cm}^3$ . Die Struktur wurde nach der symbolischen Additionsmethode gelöst (Programmsystem CRYSTAN<sup>6)</sup>).

Der *R*-Wert für die Startparameter betrug 0.246. In 7 Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren wurde  $R = 0.186$  erreicht. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren konvergierte das Verfahren bei  $R = 0.130$ . In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten 11 der 20 Wasserstoffatome lokalisiert werden. Zum Auffinden der restlichen Wasserstoffe waren zwei weitere Differenz-Fourier-Synthesen (jeweils nach Verfeinerung aller gefundenen Atome) notwendig. Die Verfeinerung mit allen Atomen führte zu einem *R* von 0.059 mit isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 12.185 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 9.760 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9.521 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.26^\circ$ ,  $\beta = 111.29^\circ$ ,  $\gamma = 100.12^\circ$ .

Tab. 1 zeigt die Atomparameter, Abb. 1 einen ORTEP-Plot<sup>7)</sup> des Moleküls und Abb. 2 eine Skizze des Moleküls mit eingetragenen Bindungslängen und -winkeln.

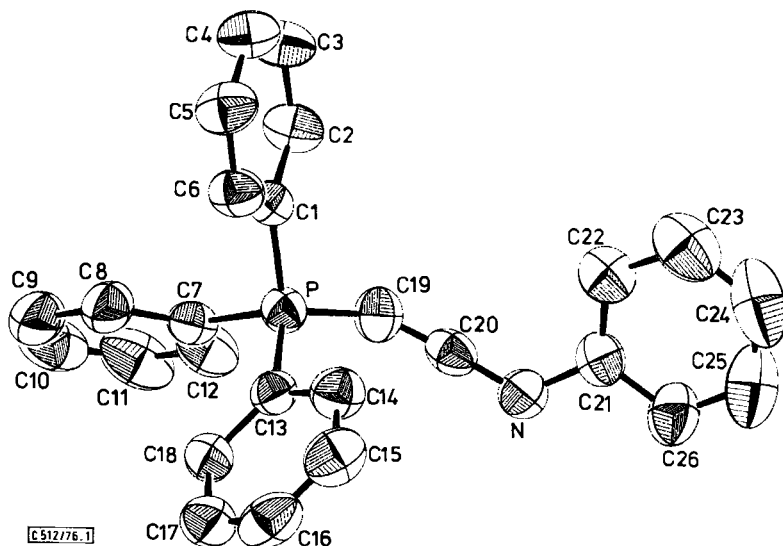


Abb. 1. ORTEP-Plot des Moleküls **2a**

<sup>5)</sup> H. J. Bestmann, G. Schmidt und D. Sandmeier, unveröffentlicht.

<sup>6)</sup> H. Burzlaff, R. Böhme und M. Gomm, CRYSTAN, Amsterdam Abstracts, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 1, 277 (1975).

<sup>7)</sup> C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.

Tab. 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren von 2a

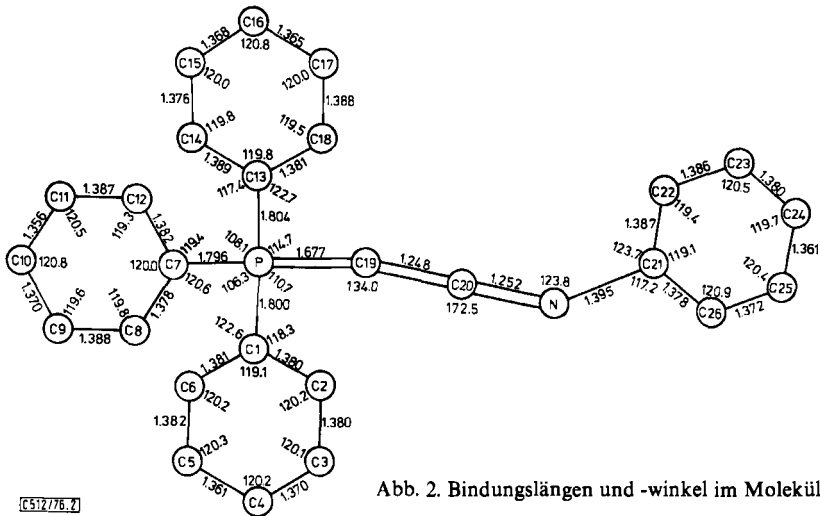
Atom	xyz (Å)	$B_{jk}$ (Å <sup>2</sup> )	Atom	xyz (Å)	$B_{jk}$ (Å <sup>2</sup> )		
P	0.36777(15)	0.00833(5)	C13	0.3864(1)	0.0080(2)		
	0.21551(5)			0.00241(4)		0.00420(5)	0.0021(2)
	0.64978(6)			0.01125(6)		0.00142(5)	0.0117(2)
N	0.2851(1)	0.0093(2)	C14	0.4637(2)	0.0118(2)		
	0.7469(2)			0.0043(2)		0.0034(2)	0.0007(2)
	0.1731(2)			0.0178(3)		0.0171(2)	0.0135(3)
C1	0.2984(1)	0.0086(2)	C15	0.4848(2)	0.0138(3)		
	0.2128(2)			0.0019(2)		0.0046(2)	-0.0000(2)
	0.4472(2)			0.0106(2)		0.0013(2)	0.0133(3)
C2	0.2974(2)	0.0145(2)	C16	0.4308(2)	0.0132(3)		
	0.0982(2)			0.0041(2)		0.0060(2)	0.0029(2)
	0.3567(2)			0.0109(2)		0.0020(2)	0.0121(3)
C3	0.2419(2)	0.0178(3)	C17	0.3559(2)	0.0122(2)		
	0.0898(2)			0.0040(2)		0.0064(2)	0.0041(2)
	0.2010(2)			0.0131(3)		-0.0001(2)	0.0172(3)
C4	0.1895(2)	0.0141(2)	C18	0.3325(2)	0.0096(2)		
	0.1964(2)			0.0026(2)		0.0033(2)	0.0024(2)
	0.1354(2)			0.0158(3)		0.0014(2)	0.0136(3)
C5	0.1913(2)	0.0134(2)	C19	0.4952(2)	0.0093(2)		
	0.3109(2)			0.0053(2)		0.0024(2)	0.0045(2)
	0.2235(2)			0.0147(3)		0.0027(2)	0.0157(3)
C6	0.2445(2)	0.0116(2)	C20	0.3957(2)	0.0114(2)		
	0.3191(2)			0.0049(2)		0.0037(2)	0.0062(2)
	0.3797(2)			0.0129(3)		0.0003(2)	0.0140(3)
C7	0.2613(2)	0.0102(2)	C21	0.2039(2)	0.0101(2)		
	0.1030(2)			0.0013(2)		0.0005(2)	0.0047(2)
	0.7061(2)			0.0114(2)		0.0015(3)	0.0121(3)
C8	0.1433(2)	0.0100(2)	C22	0.2363(2)	0.0134(2)		
	0.1178(2)			-0.0002(2)		0.0044(2)	0.0042(2)
	0.6589(2)			0.0182(3)		0.0019(3)	0.0151(3)
C9	0.0625(2)	0.0115(2)	C23	0.1491(2)	0.0211(3)		
	0.0311(2)			-0.0032(3)		0.0058(3)	0.0091(3)
	0.7041(2)			0.0255(4)		-0.0016(3)	0.0225(4)
C10	0.1006(2)	0.0212(3)	C24	0.0312(2)	0.0172(3)		
	0.9303(2)			-0.0045(3)		0.0136(3)	0.0119(3)
	0.7955(2)			0.0185(4)		-0.0020(3)	0.0279(5)
C11	0.2165(2)	0.0249(4)	C25	1.0000(2)	0.0111(3)		
	0.9149(2)			0.0041(3)		0.0153(3)	0.0053(3)
	0.8426(2)			0.0154(3)		0.0052(3)	0.0238(4)
C12	0.2989(2)	0.0167(3)	C26	0.0852(2)	0.0099(2)		
	0.0015(2)			0.0041(2)		0.0092(3)	0.0048(2)
	0.7992(2)			0.0145(3)		0.0041(3)	0.0200(3)
Wasserstoffatome							
Atom	xyz (Å)	B (Å <sup>2</sup> )	Atom	xyz (Å)	B (Å <sup>2</sup> )		
H2	0.3419(14)	3.63(42)	H8	0.1163(14)	3.85(43)		
	0.0279(16)			0.1898(16)			
	0.4045(17)			0.5877(18)			
H3	0.2390(15)	5.03(48)	H9	0.0156(16)	5.73(51)		
	1.0031(18)			0.9586(18)			
	0.1409(19)			0.3310(20)			
H4	0.1509(14)	3.53(41)	H10	0.0414(16)	6.45(55)		
	0.1893(16)			0.8692(19)			
	0.0263(17)			0.8271(20)			
H5	0.1525(14)	3.78(42)	H11	0.2391(17)	7.08(58)		
	0.3865(16)			0.8417(20)			
	0.1786(17)			0.9060(21)			
H6	0.2440(13)	2.57(37)	H12	0.3856(16)	5.92(52)		
	0.3971(15)			0.9971(19)			
	0.4414(16)			0.8307(20)			
H14	0.4954(15)	4.75(47)	H14	0.4954(15)	4.75(47)		
	0.5306(18)			0.3719(18)			
	0.3719(18)			0.5306(18)			
H15	0.4588(15)	4.55(46)	H15	0.4588(15)	4.55(46)		
	0.2960(17)			0.2603(19)			
	0.2603(19)			0.2960(17)			
H16	0.4479(15)	4.73(47)	H16	0.4479(15)	4.73(47)		
	0.7533(17)			0.9072(18)			
	0.9072(18)			0.7533(17)			
H17	0.3146(15)	4.71(47)	H17	0.3146(15)	4.71(47)		
	0.5733(17)			0.9655(18)			
	0.9655(18)			0.5733(17)			
H22	0.3225(14)	3.74(42)	H22	0.3225(14)	3.74(42)		
	0.7484(16)			0.4632(17)			
	0.4632(17)			0.7484(16)			
H23	0.1797(15)	5.20(49)	H23	0.1797(15)	5.20(49)		
	0.6748(18)			0.5663(19)			
	0.5663(19)			0.6748(18)			
H24	0.0256(17)	6.76(56)	H24	0.0256(17)	6.76(56)		
	0.4156(19)			0.5927(21)			
	0.5927(21)			0.4156(19)			
H25	0.0878(18)	7.69(61)	H25	0.0878(18)	7.69(61)		
	0.4305(20)			0.6517(18)			
	0.6517(18)			0.4305(20)			
H26	0.0617(15)	4.87(47)	H26	0.0617(15)	4.87(47)		
	0.6517(18)			0.0399(19)			
	0.0399(19)			0.6517(18)			

C 517/76, tab 1

## Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Anordnung der Moleküle folgt dem Prinzip der besten Raumerfüllung. Die Bindungslänge P—C $\alpha$  beträgt 1.677 Å, der Winkel P—C $\alpha$ —C $\beta$  134.0°.

Der abgeknickte Teil des Kumulensystems steht auf Lücke zu den wie üblich propellerartig angeordneten Phenylgruppen. Die P—C-Abstände (im Mittel 1.800 Å) liegen im bisher für Verbindungen dieses Typs gefundenen Bereich<sup>2,3,4</sup>. Die ebenfalls schon be-

Abb. 2. Bindungslängen und -winkel im Molekül **2a**

obachtete Aufweitung der C=P-C-Winkel auf Kosten der C-P-C-Winkel tritt auch bei der vorliegenden Struktur auf (Mittelwert: C=P-C 111.7°, C-P-C 107.2°).

In Tab. 2 sind aus den Röntgenstrukturanalysen die Daten für den Winkel P-C $\alpha$ -C $\beta$  sowie für den Abstand C $\alpha$ -C $\beta$  in **1** und **2a-c** zusammengestellt. In Übereinstimmung mit der eingangs diskutierten Mesomeriemöglichkeit nimmt die Größe des Winkels von **1** über **2a**, **2b** nach **2c** zu und die Länge der C $\alpha$ -C $\beta$ -Bindung in gleicher Richtung ab.

Tab. 2. Vergleich der wichtigen Bindungslängen und -winkel in bisher untersuchten kumulierten Yliden. Standardabweichungen stehen in Klammern

Substanz	R	Winkel P=C=C [°]	C $\alpha$ -C $\beta$ [Å]
Ph <sub>3</sub> P=C=C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) <i>Burzlauff, Voll und Bestmann</i> <sup>2)</sup>	0.079	125.6(8)	1.314(10)
Ph <sub>3</sub> P=C=C=C=N-Ph ( <b>2a</b> )	0.059	134.0(1)	1.248(2)
Ph <sub>3</sub> P=C=C=C=O ( <b>2b</b> ) <i>Daly und Wheatley</i> <sup>3)</sup>	0.092	145.5(7)	1.210(10)
Ph <sub>3</sub> P=C=C=C=S ( <b>2c</b> ) <i>Daly</i> <sup>4)</sup>	0.072	168.0(7)	1.209(11)

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. G. Liehr für die Durchführung der Diffraktometermessungen.

## Experimenteller Teil

Die Intensitäten wurden auf einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Fa. Philips im 2 $\theta$ / $\omega$ -scan bis  $2\theta = 24.5^\circ$  unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung gemessen. Es wurden insgesamt 6883 Integralintensitäten bestimmt. Nach Mittelung über die symmetrisch äquivalenten Meßwerte stand ein Datensatz von 3441 Reflexen zur Verfügung. Die Daten wurden bezüglich der Lorenz- und Polarisationsfaktoren, nicht aber bezüglich der Absorption korrigiert. Die Rechnungen wurden an der Rechenanlage PDP 11/45 des Lehrstuhls für Kristallographie durchgeführt. Eine Liste der gemessenen und berechneten Strukturdaten steht auf Anfrage zur Verfügung.

[512/76]