

Extreme sterische Hinderung: Synthese und Struktur des Tetra(*tert*-butyl)phosphonium- Kations – ein Fall von *T*-Symmetrie

Hubert Schmidbaur*, Günter Blaschke, Beate Zimmer-Gasser und
Ulrich Schubert

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 1. August 1979

Ausgehend von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ konnte über eine Abfolge von Quartärisierungs- und Ylidierungsstufen erstmals das $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{P}^{\oplus}$ -Kation synthetisiert werden: $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PCH}_3^{\oplus} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{CH}_2 \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PCH}_2\text{CH}_3^{\oplus} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{CHCH}_3 \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PCH}(\text{CH}_3)_2^{\oplus} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{P}^{\oplus}$. Alle Zwischenprodukte wurden isoliert. Das Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-Kation wurde als Iodid und Tetrafluorborat spektroskopisch vollständig charakterisiert. Eine Röntgenbeugungsanalyse des BF_4 -Salzes zeigte, daß eine kubisch-flächen-zentrierte Packung mit Überstruktur vorliegt (Raumgruppe $F\bar{4}3c - T_d^2$). Das Kation besitzt die theoretisch vorhergesagte *T*-Symmetrie mit einem *tert*-Butyl-Twist von 14° . Wegen der extremen sterischen Hinderung sind überdies die P–C-Abstände verlängert und die C–C–C-Winkel verengt.

Extreme Steric Hindrance:

Synthesis and Structure of the Tetra(*tert*-butyl)phosphonium Cation – a Case of *T*-Symmetry

Starting from $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ and following a series of quaternisation and ylidation steps under carefully controlled conditions, the $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{P}^{\oplus}$ cation could be synthesized for the first time: $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PCH}_3^{\oplus} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{CH}_2 \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PCH}_2\text{CH}_3^{\oplus} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{CHCH}_3 \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PCH}(\text{CH}_3)_2^{\oplus} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{P}^{\oplus}$. All intermediates were isolated. The tetra(*tert*-butyl)phosphonium cation was further characterized in the form of the iodide and tetrafluoroborate by means of all spectroscopic methods available. An X-ray diffraction analysis of the BF_4 salt showed a face-centered cubic lattice with a superstructure (space group $F\bar{4}3c - T_d^2$). The cation has *T*-symmetry as predicted by theoretical force field calculations with a *tert*-butyl twist of 14° . Due to the extreme steric hindrance, the P–C bond distances are elongated and the C–C–C angles compressed.

Einführung

Die Ergebnisse einer theoretischen Behandlung innermolekularer Bewegungsvorgänge einschließlich ihrer Grundzustände können häufig nur an Modellen experimentell getestet werden, in denen extreme sterische Hinderung genügend hohe Energiebarrieren zwischen den einzelnen Bewegungszuständen schafft. Ein derartiger besonders bedeutsamer Extremfall wäre in einem Molekül oder Ion verwirklicht, in dem ein möglichst kleines Zentralatom vier *tert*-Butylgruppen trägt. Diese Situation konnte bisher

experimentell nicht realisiert werden, doch existieren bereits detaillierte Vorhersagen über den Grundzustand und davon ausgehende, zwangsläufig konzertierte Bewegungsvorgänge¹⁻⁴). Unter anderem wird für eine solche Species die sehr seltene und bei Molekülstrukturen kaum vertretene *T-Symmetrie* erwartet⁴), und wegen der räumlichen Enge zahnradartige Rotationsbewegungen der Alkylreste.

Mit Kohlenstoff und Silicium als Zentralatom sind die Synthesebemühungen bei den Tri-*tert*-butylverbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{CH}^{5)}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{SiX}^{6)}$ steckengeblieben, beim Stickstoff ist selbst das tertiäre Amin instabil⁷). Die erstmalige Darstellung von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ gelang 1967⁸), und es konnte gezeigt werden, daß dieses Phosphan wenigstens mit CH_3I und $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ noch quartärisierbar ist⁹). Der Einbau der vierten *tert*-Butylgruppe aber mißlang. Es ist jedoch erwähnenswert, daß in der Literatur immerhin ein $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{Cr}$ beschrieben ist¹⁰), dessen Zerfallskinetik eine ungewöhnliche Entropiecharakteristik zeigt¹¹). Seine Struktur ist unbekannt.

Moleküle mit vier *Trimethylsilyl*-Gruppen an einem Zentralatom (C, Si, Ge, Sn)¹²) oder mit vier *Trimethylphosphan*-Liganden an einem Übergangsmetall mit tetraedrischer oder planarer Geometrie (Ni¹³), Rh¹⁴) sind demgegenüber durchaus gängig. Es fällt jedoch auf, daß auch von diesen Homologen kaum Strukturbestimmungen existieren. Lediglich von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$ existiert eine Elektronenbeugungsanalyse¹⁵), die mit den üblichen Unsicherheiten dieser Methode behaftet ist. Die wesentlich größeren Atomabstände lassen zudem für solche Beispiele ohnehin nicht den Extremfallcharakter erwarten, der in den *tert*-Butyl-Analogen gegeben sein muß.

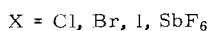
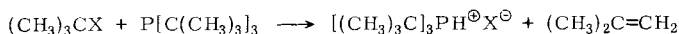
Schließlich muß an dieser Stelle das kürzlich erstmals synthetisierte *Tetra(tert-butyl)tetrahedran* erwähnt werden, bei dem das Zentralatom formal durch den Tetrahedran-Cluster ersetzt ist. Auch für dieses Molekül ist ein *T*-Grundzustand vorhergesagt, die Struktur konnte jedoch noch nicht experimentell nachgeprüft werden¹⁶).

Im Anschluß an Arbeiten über sterisch gehinderte Phosphor-Ylide^{17,18}) haben wir deshalb versucht, mit der Synthese und strukturellen Festlegung von Salzen mit dem $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{P}^{\oplus}$ -Kation einen Beitrag zu dieser aktuellen Problematik zu leisten.

I. Synthese des Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-Kations

1. Vergebliche Versuche

Experimente mit dem Ziel der Quartärisierung von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ mit funktionellen *tert*-Butylverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$ sind ausnahmslos fehlgeschlagen. Auch bei Einsatz des besonders reaktionsfähigen Agens¹⁹) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ in flüssigem SO_2 wurde lediglich die reduktive Eliminierung von Isobuten beobachtet. Die entstehenden Salze sind bekannt²⁰).



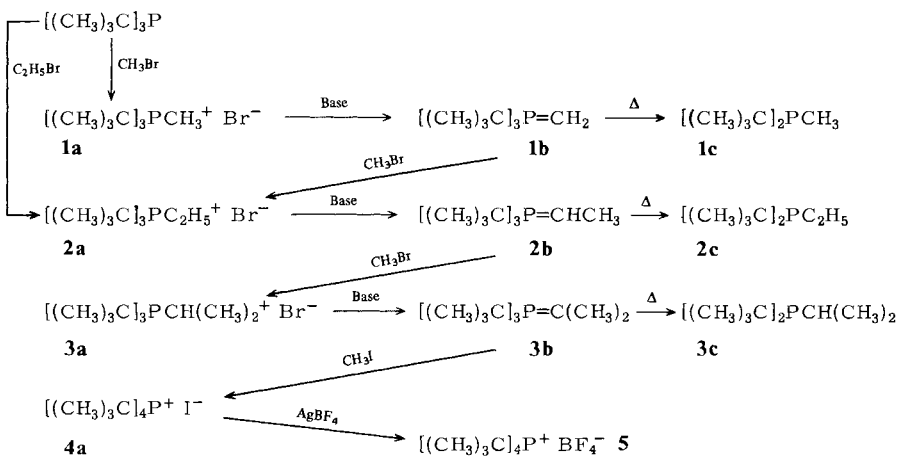
Diese Olefinabspaltung ist typisch für Poly(*tert*-butyl)phosphor-Verbindungen und gilt auch entsprechend bei den Silanen⁶). Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{C}\text{Li}$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PBr}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$ ²⁰) führte gleichfalls nicht zum Erfolg.

Diese Resultate zeigten, daß es praktisch nicht oder nur außerordentlich schwer möglich ist, eine *komplette tert*-Butylgruppe in den nur kleinen noch freien Sektor in der Koordinationssphäre des Phosphors einzupassen. Erfolgversprechend war daher nur eine *Strategie des stufenweisen Aufbaus der vierten tert*-Butylgruppe am Phosphoratom.

2. Aufbau der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe am Phosphoratom über Ylide

Aus Vorarbeiten war bekannt, daß aus $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ über ein Oniumsalz **1a** das Ylid **1b** erhalten werden kann, das jedoch thermolabil ist und leicht unter Eliminierung von Isobuten in $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PCH}_3$ (**1c**) übergeht (Schema 1)¹⁷. Das Ethylphosphoniumsalz **2a** kann, wie jetzt gefunden wurde, ebenfalls noch in ein Ylid **2b** übergeführt werden, doch muß die Reaktionstemperatur hierzu bereits auf -30°C abgesenkt werden, um den Zerfall zum Phosphan **2c** zu verhindern. **2a** ist überdies aus **1b** und CH_3Br zugänglich (Schema 1). Erneute Quartärsalzbildung von **2b** mit CH_3Br oder CH_3I ergibt die Isopropylphosphoniumsalze **3a**, die bei der Einwirkung von Base bei -50°C in das zugehörige Ylid **3b** übergehen. Das erneute Absenken der Temperatur ist entscheidend, da bereits wenig über -50°C die Bildung des Phosphans **3c** einsetzt. Am besten wird in flüssigem Ammoniak gearbeitet. Die abschließende Quartärisierung mit CH_3I führt dann zum gesuchten Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-iodid (**4a**), das als stabiles farbloses Salz anfällt.

Schema 1. Stufenweiser Aufbau des Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-Kations durch Quartärisierungs- und Ylidierungsreaktionen. (Δ = Thermischer Abbau durch Isobuten-Eliminierung.)



Die experimentellen Bedingungen für die geschilderte Abfolge von Quartärisierungs- und Ylidierungsschritten entsprechen den Standardmethoden der Ylidsynthese und werden im Experimentalteil angegeben (Schema 1). Alle als Zwischenprodukte dargestellten Phosphoniumsalze und Ylide wurden in reiner Form isoliert und wie folgt durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten identifiziert. **4a** kann mit AgBF_4 in Ethanol in das Tetrafluoroborat **5** übergeführt werden.

3. Charakterisierung der Zwischenprodukte

Die Phosphoniumsalze **1a**–**3a** sind farblose, wasserlösliche Pulver, die sich erst ab ca. 200 °C zersetzen. Sie lösen sich auch etwas in CH₂Cl₂ und CHCl₃, besonders gut in CF₃CO₂H. Sowohl **1a** als auch **2a** waren vorher beschrieben^{8,17}. Zur Identifizierung dienen der IR-Vergleich und die teilweise erstmals aufgenommenen NMR-Spektren (Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Spektren der Phosphoniumsalze **2a**–**4a** und Ylide **2b**, **3b**

2a:	¹ H (CF ₃ CO ₂ H): δ CH ₃ (C) = 1.83, d, 27H, ³ J(PH) = 14.6; δ C ₂ H ₅ = 1.78–2.25, m, A ₃ B ₂ X, 5H; { ³¹ P}: s, A ₃ B ₂ . – ¹³ C (D ₂ O): δ CH ₃ (C) = 28.6, s; δ CP = 37.9, d, ¹ J(PC) = 31.7; δ CH ₂ = 11.1, d, ¹ J(PC) = 39.1; δ CH ₃ (CH ₂) = 8.7, d, ² J(PC) = 7.3. – ³¹ P(CF ₃ CO ₂ H): δ = 49.1, s.
3a:	¹ H (CF ₃ CO ₂ H): δ CH ₃ (C) = 1.97, d, 27H, ³ J(PH) = 14.3; δ CH ₃ (CH) = 2.0, dd, 6H, ³ J(PH) = 13.9, ³ J(HH) = 10.5; δ CH = 3.60, dsept, 1H, ² J(PH) = ca. 5; { ³¹ P}: s, d, sept. – ¹³ C (D ₂ O): δ CH ₃ (C) = 29.8, s; δ CP = 39.8, d, ¹ J(PC) = 26.4; δ CH ₃ (CH) = 21.0, d, ² J(PC) = 3.9; δ CH = 24.4, d, ¹ J(PC) = 31.2. – ³¹ P(CF ₃ CO ₂ H): δ P = 51.9, s.
4a:	¹ H (D ₂ O): δ CH ₃ = 2.50, d, ³ J(PH) = 14.0; { ³¹ P}: s. – ¹³ C (D ₂ O): δ CH ₃ = 30.6, s, ² J(PC) ≤ 2.4; δ C = 42.7, d, ¹ J(PC) = 21.5. – ³¹ P (D ₂ O): δ P = 56.1, s.
2b:	¹ H ([D ₈]Toluol, –80 °C): δ CH ₃ (C) = 1.40, d, 27H, ³ J(PH) = 12.4; δ CH ₃ (CH) = 2.50, dd, 3H, ³ J(PH) = 15.1, ³ J(HH) = 7.5; δ CH = 0.30, dq, 1H, ² J(PH) = 12.7; { ³¹ P}: s, d, q. – ¹³ C (wie ¹ H): δ CH ₃ (C) = 30.6, br. s; δ CP = 40.8, d, ¹ J(PC) = 39.1; δ CH ₃ (CH) = 15.0, br. s; δ CH = –4.53, d, ¹ J(PC) = 100.6. – ³¹ P (wie ¹ H): δ P = 40.5, s.
3b:	¹ H ([D ₈]Toluol, –80 °C): δ CH ₃ (C) = 1.60, d, 27H, ³ J(PH) = 12.0; δ CH ₃ (C) = 2.40, d, 6H, ³ J(PH) = 13.6; { ³¹ P}: s, s. – ¹³ C ([D ₈]Toluol, –70 °C): δ CH ₃ (C) = 31.6, br. s; δ (C–P) = 43.0, d, ¹ J(PC) = 37.1; δ C=P = 3.4, d, ¹ J(PC) = 87; δ CH ₃ (C=P) = 27.3, d, ² J(PC) = 5.9. – ³¹ P (wie ¹³ C): δ P = 32.6, s.

Die Ylide **2b** und **3b** verbleiben als farblose, bei tiefen Temperaturen kristallisierbare Flüssigkeiten beim Abdampfen des flüssigen Ammoniaks vom Filtrat der Reaktionsmischungen in fast reiner Form (Ausbeuten 80%). Schon bei tiefen Temperaturen erfolgt langsame Zersetzung. Beim Schmelzpunkt von 27 °C (**2b**) bzw. bei 0–10 °C (**3b**) ist die Isobutenentwicklung rasch. Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren bestätigen die Konstitution (Tab. 1). Die Ylide **1b**–**3b** sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und müssen unter besonders sorgfältig gereinigtem Schutzgas gehalten werden.

II. Eigenschaften und Spektren der Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-Salze **4a** und **5**

Das Iodid **4a** ist ein farbloses Pulver, das aus Wasser oder Ethanol gut kristallisiert. Es schmilzt nach differentialkalorimetrischen Messungen erst bei 258 °C unter Zersetzung und Gasentwicklung. Als Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen eignen sich auch CH₂Cl₂, CH₃OH, CF₃CO₂H, u. a.

Die Lösungen in D₂O zeigen im ¹H-NMR-Spektrum nur ein scharfes Dublettsignal, das im {³¹P}-Experiment zum Singulett vereinfacht wird. Das ¹³C-Spektrum liefert dementsprechend nur ein Signal der Methyl-C-Atome, das nicht mehr merklich aufgespal-

ten ist ($^2J(\text{PC}) \leq 2.4 \text{ Hz}$). Die tertiären C-Atome erscheinen als Dublett mit $^1J(\text{PC}) = 21.5 \text{ Hz}$ bei $\delta = 42.7$. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum enthält nur ein Singulett bei $\delta = 56.1$. Die Daten (Tab. 1) bestätigen die Anwesenheit von vier äquivalenten tert-Butylgruppen an einem Phosphoniumzentrum.

Im Felddesorptions-Massenspektrum wird für **4a** die Masse des Kations $m/e = 259$ gefunden, begleitet von Ionen $m/e = 203$ und $m/e = 147$, die der Abspaltung von einem bzw. zwei Isobuteneinheiten entsprechen.

Tab. 2. Schwingungsspektren von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{P}^{\oplus}\text{I}^{\ominus}$ (**4a**)

IR (KBr)	Kristallpulver	Raman Wäßrige Lösung	Polarisation ^{a)}	Zuordnung
3028 (sst)				$\nu(\text{CH}_3)$
2992 (sst)				
2918 (st)				
2880 (m)				
2848				
1496	1484			
1478	1476	1478		$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
1456	1459	1461		
1421	1417	1425	p	
1406 (st)	1403	1408		
1376	1376	1380		$\delta(\text{CH}_3)_s$
1367	1367			
1186	1186	1189		
	1173	1179	p	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{as}}$
1162	1164	1165		
1030	1028	1027		
1012	1010	1013		$\rho(\text{CH}_3)$
963				
953				
946				
929	926	931		
800	799 (st)	802 (st)	tp	$\nu(\text{C}-\text{C})_s$
736				
724				
608	607	606		
	559 (st)	558 (st)	p	$\nu_3(\text{C}-\text{P})$
504	504	503		
440	449			
	384			
—	311 (sst)	308 (sst)	p	$\nu_1(\text{C}-\text{P})$
		291		
		258		
		221		
		174		$\nu_4(\text{C}-\text{P})$

^{a)} p = vollständig polarisiert, tp = teilpolarisiert.

Das IR-Spektrum von **4a** wurde an KBr-Preßlingen aufgenommen, das Raman-Spektrum an feinem Kristallpulver und von wäßrigen Lösungen. Polarisationsmessun-

gen ergaben für letztere eine Reihe ausgeprägter Auslöschungen, die in der Aufstellung der Banden und Linien in Tab. 2 mit aufgeführt sind. Von besonderer Bedeutung sind die vollständig polarisierten Raman-Linien bei 558 und 308 cm^{-1} , die den $\nu(\text{PC}_4)$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Entsprechende Banden fehlen im IR-Spektrum. Darin kommt die hohe Symmetrie des Kations direkt zum Ausdruck. Eine Normalkoordinatenanalyse wurde noch nicht durchgeführt. Die Zuordnungen der Tab. 2 sind daher als vorläufig zu betrachten.

Die NMR- und IR-Spektren des *Fluoroborats* **5** sind, soweit sie das Kation betreffen, praktisch identisch mit denen des Iodids **4a**. Die Daten werden nicht separat aufgeführt.

III. Die Kristallstruktur des Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-tetrafluoroborats (**5**)

Sowohl vom Iodid **4a** als auch vom Fluoroborat **5** wurden aus Wasser und Ethanol Einkristalle gezüchtet und der Röntgenbeugungsanalyse unterworfen, doch konnte nur die Struktur des letzteren vollständig gelöst werden.

5 kristallisiert kubisch. Betrachtet man Kation und Anion als Kugeln mit Radius von ca. 530 bzw. 265 pm, dann läßt sich ihre gegenseitige Anordnung mit der in CsCl vergleichen. Bei Berücksichtigung der Feinstruktur von Kation und Anion reicht jedoch eine einzige kubisch-primitive Zelle ($Z = 1$) zur Beschreibung des Gitters nicht aus und erst eine achtmal größere Zelle mit $a = b = c = 1552$ (2) pm der Raumgruppe $F\bar{4}3c$ (T_d^2), $Z = 8$, kann der relativen Anordnung der *tert*-Butylgruppen der Kationen und der Fluoratome der Anionen Rechnung tragen. Aufbauend auf nur 124 unabhängige Reflexe $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ war eine Strukturlösung bis zum Faktor $R_1 = R_2 = 0.065$ möglich.

Die Phosphoratome dieser Zelle besetzen demnach die Lagen (x, y, z) von 0, 0, 0–0, 1/2, 1/2–1/2, 0, 1/2–1/2, 1/2, 0–1/2, 1/2, 1/2–1/2, 0, 0–0, 1/2, 0–0, 0, 1/2, während die Boratome ausgehend von dieser Position jeweils um 1/4, 1/4, 1/4 verschoben sind. (Diese Anordnung entspricht den Positionen von Cs und Cl in einer achtfachen CsCl-Zelle.)

Während die F-Atome durch eine erhebliche thermische Beweglichkeit nicht übermäßig genau lokalisierbar waren, konnten die Kohlenstoff- und sogar die Wasserstofflagen des Kations mit sehr zufriedenstellender Genauigkeit festgelegt werden (Tab. 3).

Tab. 3. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in **5**

P–C1	192.4(4)	C1–P–C1*	109.47
C1–C2	153.1(7)	P–C1–C2	112.3(3)
C2–H	84(1) bis 112(1)	C2–C1–C2*	106.5(4)
B–F	130.5(4)	C1–C2–H	107.4(5) bis 115.6(5)
		H–C2–H	97.8(5) bis 113.3(6)

Die Auswertung ergibt, daß das P-Atom von vier C-Atomen exakt tetraedrisch im Abstand von P–C1 = 192.4 (4) pm umgeben ist. Dieser Abstand ist deutlich länger als Standard-P–C-Einfachbindungen (ca. 188 pm) und bringt mit Sicherheit die steri-

sche Behinderung einer engen Annäherung von vier $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Einheiten an das Zentralatom zum Ausdruck. Die Methyl-C-Atome sind in Abständen von $\text{C1} - \text{C2} = 153.1$ (7) pm und Valenzwinkeln $\text{P} - \text{C1} - \text{C2} = 112.3$ (3)° und $\text{C2} - \text{C1} - \text{C2}^* = 106.5$ (4)° an die tertiären C-Atome angefügt. Die Methylgruppen sind damit wegen der räumlichen Enge deutlich nach außen zurückgebogen. Wichtigstes Ergebnis der Strukturuntersuchung ist es jedoch, daß dem sterischen Druck auch durch eine *gleichsinnige Verdrehung der PCC_3 -Tetraeder um die $\text{P} - \text{C1}$ -Achse um 14°* ausgewichen wird. *Dadurch erniedrigt sich die Symmetrie des Kations von der Punktgruppe T_d nach T .* Die eingangs zitierten theoretischen Voraussagen konnten somit experimentell widerspruchsfrei bestätigt werden (Abb. 1 und 2).

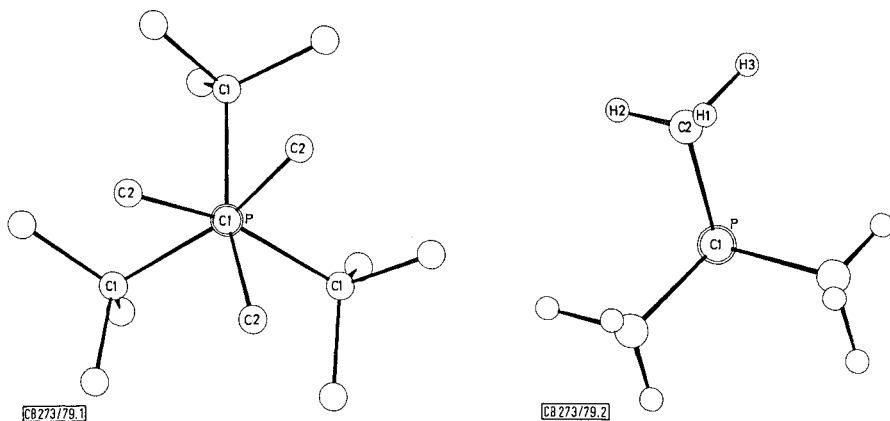
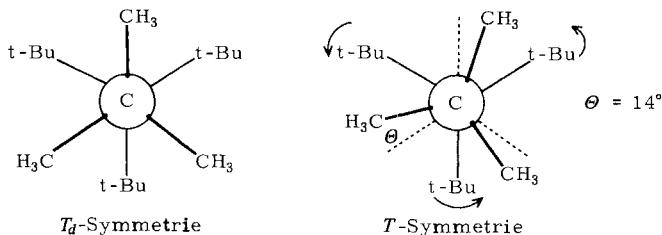


Abb. 1. Projektion des Kations von **5** entlang einer (dreizähligen) $\text{P} - \text{C1}$ -Achse. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet. Ihre Lage ist aus Abb. 2 zu entnehmen

Abb. 2. Projektion einer *tert*-Butylgruppe entlang der (dreizähligen) $\text{P} - \text{C1}$ -Achse

Die beiden folgenden Projektionen zeigen die Konsequenzen des „*tert*-Butyl-Twists“, der an einem Modell mit allen Atomen nur schwer zu überblicken ist. Eine gleichsinnige Verdrehung um *jede* $\text{P} - \text{C1}$ -Achse sichert allen Methylgruppen des Kations einen größeren Spielraum ohne ihre Äquivalenz aufzuheben.



Die Lagen der H-Atome ergeben sich in ähnlicher Weise durch mittlere $\text{C2} - \text{H}$ -Abstände von 102 pm und Valenzwinkel $\text{C1} - \text{C2} - \text{H}$ von 111° . Hier lassen die Ge-

naugigkeiten der Bestimmung jedoch zu wünschen übrig, und es erscheint angezeigt, durch Neutronenbeugungsanalyse eine weitere Verfeinerung anzustreben. Der Datensatz der Röntgenbeugung ist aber zweifelsfrei mit der *T*-Symmetrie des Kations einschließlich seiner H-Atome vereinbar.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeiten beweisen, daß vier sperrige *tert*-Butylreste auch um ein sehr kleines Zentralatom gruppiert werden können, wenn ein Syntheseverfahren gefunden wird, das ohne die direkte Einführung einer *intakten* letzten $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe auskommt. Das so erhaltene Gebilde besitzt dann in Übereinstimmung mit der Theorie⁴⁾ als Grundzustand eine Struktur der Punktgruppe *T*. Besonders überzeugend ist die Übereinstimmung der Strukturdetails, die für $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{Si}$ berechnet⁴⁾ und für $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{P}^+$ gefunden worden sind. Die Tab. 4 stellt die Werte einander gegenüber.

Tab. 4. Strukturdetails für $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{M}$ (M = Si, P⁺)

$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{M}$	M = Si (ber.)	M = P ⁺ (gef.)
$d(\text{M} - \text{C}1)$ [pm]	192.9	192.4
$d(\text{C}1 - \text{C}2)$ [pm]	154.3	153.1
$\angle (\text{C}1 - \text{M} - \text{C}1^*)$	109.5°	109.5°
$\angle (\text{M} - \text{C}1 - \text{C}2)$	114.2°	112.3°
$\angle (\text{C}2 - \text{C}1 - \text{C}2^*)$	104.3°	106.5°
<i>tert</i> -Butyl-Twist Θ	14.7°	14°

Danach wurde die Deformation des CC_3 -Gerüsts um lediglich 2° überschätzt, der *tert*-Butyl-Twist aber absolut genau vorhergesagt. Die Simulation der Elektronenbeugungsdaten von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$ mit verschiedenen Twistwerten¹⁵⁾ führte dagegen zu einer optimalen Übereinstimmung bei $\Theta = 11^\circ$, d. h. wenn die SiSiC_3 -Tetraeder um diesen Betrag von der *T_h*-Symmetrie weggedreht werden.

Ein derartiges Gebilde muß *Chiralität* besitzen, und es erhebt sich die Frage, ob auch dieses Phänomen experimentell nachprüfbar ist. Die Kristalle des Fluoroborats **5** enthalten aus Symmetriegründen beide der möglichen Formen (*d* und *l*), sind also racemisch. Gleiches gilt für seine wäßrigen Lösungen. Es muß zunächst offen bleiben, ob es gelingen kann, durch Einsatz eines chiralen Anions diastereomere Salze zu bilden und damit *d*- und *l*-Form des Kations zu trennen. Voraussetzung dafür wäre es u. a., daß auch die Energiebarriere der Umlagerung der einen Form in die andere durch Umkehrung des „*tert*-Butyl-Twist“ hoch genug ist um eine rasche Racemisierung zu verhindern. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Probleme sind daher im Gange.

Unsere Untersuchungen wurden dankenswerterweise gefördert vom *Verband der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Herrn Dr. *Lippert* verdanken wir das Raman-Spektrum, Herrn Priv.-Doz. Dr. *D. Lenoir* wertvolle aktuelle Hinweise.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden die Experimente unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Geräte: Jeol C 60 HL und FX 60, Bruker XL 90 und WP 200 (NMR). Varian MAT 311 A (MS); Perkin-Elmer 577 (IR), Perkin-Elmer DSC 2 (DSC).

Tri(tert-butyl)methylphosphonium-bromid (1a): s. Lit.^{17).}

Tri(tert-butyl)ethylphosphonium-bromid (2a): 5 ml (4.32 g, 21.3 mmol) Tri-tert-butylphosphan werden mit 5 ml (7.2 g, 66 mmol) Ethylbromid 4 d im abgeschmolzenen Bombenrohr auf 50 °C erhitzt. Man erhält **2a** als feines farbloses Pulver, Ausb. 5.7 g (87%), Schmp. 514 K (241 °C).

$C_{14}H_{32}BrP$ (311.3) Ber. C 54.02 H 10.36 Gef. C 54.00 H 10.39

Tri(tert-butyl)ethylidenphosphoran (2b): 1.57 g (5.0 mmol) **2a** und 0.55 g (14 mmol) $NaNH_2$ werden bei -50 °C in 30 ml kondensiertem NH_3 12 h gerührt. Nach Abdampfen des Ammoniaks bei -30 °C wird der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen und in der Kälte gefrittet. Beim Abziehen des Pentans kristallisiert **2b** aus und kann ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden. Ausb. 0.92 g (80%), Schmp. ab 300 K (27 °C) unter Zersetzung und Olefinabspaltung.

$C_{14}H_{31}P$ (230.4) Ber. C 72.99 H 13.56 Gef. C 72.14 H 13.40

Tri(tert-butyl)isopropylphosphonium-bromid (3a): Die Lösung von **2b** in Pentan (s. o.) wird sofort nach der Isolierung bei -50 °C mit überschüssigem CH_3Br (oder CH_3I) in Pentan versetzt. Das Phosphoniumsalz fällt augenblicklich aus. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, frittet das Salz ab, wäscht mit Pentan und kristallisiert aus Ethanol; Ausb. meist quantitativ, Schmp. 470 K (197 °C) (Bromid); 466 K (193 °C) (Iodid).

$C_{15}H_{34}BrP$ (325.3) Ber. C 55.38 H 10.54 Gef. C 55.48 H 10.12

$C_{15}H_{34}IP$ (372.2) Ber. C 48.39 H 10.12 Gef. C 48.44 H 9.22

Tri(tert-butyl)isopropylidenphosphoran (3b): 2.82 g (8.7 mmol) **3a** (Br) und 0.82 g (21 mmol) $NaNH_2$ werden in 50 ml flüssigem NH_3 bei -50 °C 12 h gerührt, bei -30 °C das Ammoniak vertrieben, der Rückstand bei -50 °C in Pentan aufgenommen und vom Salz in der Kälte filtriert. Nach dem Entfernen des Pentans i. Hochvak. bei -50 °C verbleibt **3b** als farblose, äußerst thermolabile Substanz in ca. 80proz. Ausbeute. Spontane Zersetzung ab ca. 273–283 K (0–10 °C) unter Olefinabspaltung.

$C_{15}H_{33}P$ (244.4) Ber. C 73.72 H 13.61 Gef. C 73.07 H 14.02

Tetra(tert-butyl)phosphonium-iodid (4a): Zu einer Pentanlösung von frisch hergestelltem **3b** wird bei -60 °C langsam überschüssiges Methyljodid getropft und dann unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt, gefrittet und aus Ethanol umkristallisiert. Farblose, unempfindliche Kristalle, Schmp. 531 K (258 °C) unter Zersetzung und Gasentwicklung. (Da **3b** nicht gewogen werden konnte, kann die Ausbeute nur auf ca. 75% geschätzt werden.)

$C_{16}H_{36}IP$ (386.3) Ber. C 49.74 H 9.39 I 32.82 Gef. C 48.84 H 9.36 I 32.96

Tetra(tert-butyl)phosphonium-tetrafluorborat (5): Mehrstündiges Rühren von **4a** mit $AgBF_4$ in Methanol, Filtration vom Unlöslichen und vorsichtige Kristallisation liefert **5**. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Zur Bestimmung der Zellkonstanten wurden an einem Einkristall Precessions-Aufnahmen durchgeführt. Dabei wurde ein kubisches Kristallsystem mit Achsenlängen von $a = b = c = 1552(2)$ pm ($V = 3837 \times 10^6$ pm³) gefunden (die Standardabweichung wurde später auf einem automatischen Diffraktometer bestimmt). Die vorhandenen systematischen Auslöschungen *hkl*:

$h + k, k + l, h + l = 2n$ und $hkl: l = 2n$ schränken die Wahl der Raumgruppe auf $F\bar{4}3c$ (T_d^2 , No. 219) und $Fm\bar{3}c$ (O_h^2 , No. 226) ein. Letztere Raumgruppe konnte wegen der zu erwartenden Tetraeder-Symmetrie von **5** unberücksichtigt bleiben, was durch die erfolgreiche Lösung der Struktur in $F\bar{4}3c$ auch bestätigt wurde. Aufgrund der durch Flotation in einem Gemisch organischer Flüssigkeiten experimentell bestimmten Dichte von 1.25 g/cm^3 für **5** ergaben sich 8 Moleküle in der Elementarzelle ($\rho(\text{ber.}) = 1.230 \text{ g/cm}^3$). Damit waren die Lagen des Phosphoratoms in 0,0,0 und $1/2, 1/2, 1/2$ (8a), des Boratoms in $1/4, 1/4, 1/4$ und $3/4, 3/4, 3/4$ (8b) sowie der Fluor- und der quartären Kohlenstoffatome auf dreizähligen Drehachsen ($x, x, x; 32e$) aufgrund der Raumgruppensymmetrie vorgegeben. Bedingt durch die Lagen dieser Atome sind Reflexe $hkl: h, k, l = 2n$ stark geschwächt, so daß bei ersten Orientierungsaufnahmen der Verdacht auf Vorliegen etwa der Raumgruppe $P\bar{4}3m, a = b = c = 776 \text{ pm}$, entstand.

Die Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntax P2₁ mit Hilfe von Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator) gemessen. Aus der etwa vierfachen Anzahl wurden durch Mittelung 145 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) erhalten, die einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen wurden. Die Lösung der Struktur erfolgte konventionell, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix. Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome ($R = 0.095$) konnten die Lagen der drei Wasserstoffatome in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Unter Konstanthaltung der Parameter der übrigen Atome wurden die Orts- und der isotrope Temperaturparameter der Wasserstoffe verfeinert. Anschließend wurden letztere konstant gehalten und die Parameter der Nicht-Wasserstoffatome erneut verfeinert. Für 124 Reflexe mit $F_o = 3.06\sigma(F_o)$ konvergierte $R_1 = R_2$ gegen 0.065. In Tab. 5 sind die Atomparameter wiedergegeben.

Tab. 5. Atomparameter von **5**: Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert $T = \exp[-1/4 (h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 . Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}
P	0	0	0	1.9(1)
C1	0.0716(4)	0.0716(4)	0.0716(4)	3.3(2)
C2	0.1129(4)	0.1455(4)	0.0211(4)	3.8(3)
B	0.25	0.25	0.25	4.8(6)
F	0.2986(5)	0.2986(5)	0.2986(5)	15.2(5)
H1	0.167(5)	0.180(5)	0.055(4)	7(2)
H2	0.180(3)	0.004(5)	0.075(3)	3(1)
H3	0.150(7)	0.117(7)	-0.031(5)	12(3)

Atom	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
P	1.9(1)	1.9(1)	0	0	0
C1	3.3(2)	3.3(2)	0.0(2)	0.0(2)	0.0(2)
C2	2.6(3)	4.4(4)	0.2(2)	-0.5(3)	0.6(3)
B	4.8(6)	4.8(6)	0	0	0
F	15.2(5)	15.2(5)	-3.9(4)	-3.9(4)	-3.9(4)

Literatur

- 1) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, S. 9, Van Nostrand, Princeton N. J. 1945.
- 2) H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6**, 445 (1963).
- 3) R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).
- 4) L. D. Iroff und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2121 (1978).
- 5) H. B. Bürgi und L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5236 (1972).
- 6) M. Weidenbruch, W. Peter und C. Pierrard, *Angew. Chem.* **88**, 26 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 43 (1976); M. Weidenbruch und W. Peter, *Angew. Chem.* **87**, 670 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 670 (1975).
- 7) Berichte über positiv verlaufene Syntheseveruche sind unseres Wissens nicht publiziert.
- 8) H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **100**, 692 (1967).
- 9) P. Beck, in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. II, Kap. 4, S. 189, John Wiley, New York 1972.
- 10) W. Kruse, *J. Organomet. Chem.* **42**, C 39 und C 43 (1972).
- 11) H. G. Tennent, persönliche Mitteil. 1979.
- 12) Vgl. Zitate in Lit.⁴⁾
- 13) H. F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **82**, 885 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 903 (1970).
- 14) R. A. Jones, F. M. Real und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 489.
- 15) L. S. Bartell und F. B. Clippard, *Inorg. Chem.* **9**, 2436 (1970).
- 16) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer und R. Matusch, *Angew. Chem.* **90**, 552 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 520 (1978).
- 17) H. Schmidbaur, G. Blaschke und F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 757 (1977).
- 18) H. Schmidbaur, G. Müller und G. Blaschke, *Chem. Ber.* **113**, 1480 (1980).
- 19) G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. C. McIntyre und I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1360 (1964).
- 20) W. W. du Mont, H.-J. Kroth und H. Schumann, *Chem. Ber.* **109**, 3017 (1976).

[273/79]