

Notizen

Die Kristall- und Molekülstruktur von $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$

Hubert Schmidbauer*, Gerhard Müller, Beatrix Milewski-Mahrla
und Ulrich Schubert

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

Eingegangen am 11. Januar 1980

The Crystal and Molecular Structure of $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$

The zwitterionic molecule $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$ crystallizes orthorhombically, space group $Pna2_1$. While the CH_3 groups in $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ are bent away from the ylidic function, this strain is relieved in the adduct towards tetrahedral angles. The $\text{P}-\text{CH}_2$ bond distance is elongated on BH_3 -addition from a double bond value of 164 to a single bond distance of 175.6 pm.

Strukturbestimmungen an einfachen Phosphor-Yliden $\text{R}_3\text{P}=\text{CHR}'$ durch Röntgen- und Elektronenbeugung haben in jüngster Zeit gezeigt, daß die drei organischen Reste R durch den hohen Elektronendruck von der Carbanionfunktion her stark zusammengedrängt werden¹⁻³. Die dadurch entstehenden $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ -Winkel liegen in $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSiH}_3$ bei 101.6 bzw. 102.2°, während die $\text{C}-\text{P}=\text{C}$ -Winkel entsprechend auf 116.5 bzw. 115.9° geöffnet sind.

Dieses Phänomen führt u. a. auch dazu, daß die freie Drehbarkeit der Alkylreste erheblich eingeschränkt wird. Bei $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{CH}_2$ waren ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch erhebliche Rotationsbarrieren erkenntlich⁴. Beim Studium der Bewegungsvorgänge fiel jedoch auf, daß die Addition von BH_3 an die Ylidfunktion paradoxerweise trotz der Einführung einer zusätzlichen Kettenverzweigung bzw. -verlängerung zu einer deutlichen Entspannung der Beugung führte⁵. Die freie Aktivierungsenergie der *tert*-Butyl-Rotation von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$ liegt um mehrere kcal tiefer als jene in $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{CH}_2$ selbst! Diese Beobachtung war nur erklärbar aus der Vorstellung, daß die $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ -Winkel der Ylide sich bei der Adduktbildung in Richtung auf den Tetraederwinkel hin entspannen⁵. Zur Überprüfung des Konzepts wurde die Kristall- und Molekülstruktur von $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$ untersucht und das Resultat mit den bisherigen Strukturdaten verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

Die durch Sublimation bei 100°C/10⁻² Torr erhaltenen Kristalle von $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{BH}_3$ ⁵ kristallisieren nach Diffraktometerdaten orthorhombisch, $Pna2_1$, mit $a = 1397(4)$, $b = 592.8(5)$ und $c = 879.8(6)$ pm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (0.05); $Z = 4$, $d_{\text{rönt}} = 0.95$ gcm⁻³. Die Raumgruppe $Pna2_1$ wurde gewählt, da bei anisotroper Verfeinerung der Atomparameter in $Pnma$ die Schwingungselipsoide der Atome C2(C4) und B senkrecht zur Spiegelebene wesentlich stärker ausgelenkt waren als in $Pna2_1$.

Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Verfeinerungsrechnungen mit 483 Reflexen ergaben unter Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren die R -Werte $R_1 = 0.054$ bzw. $R_2 = 0.053$. Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

Chem. Ber. **113**, 2575–2578 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009–2940/80/0707–2575 \$ 02.50/0

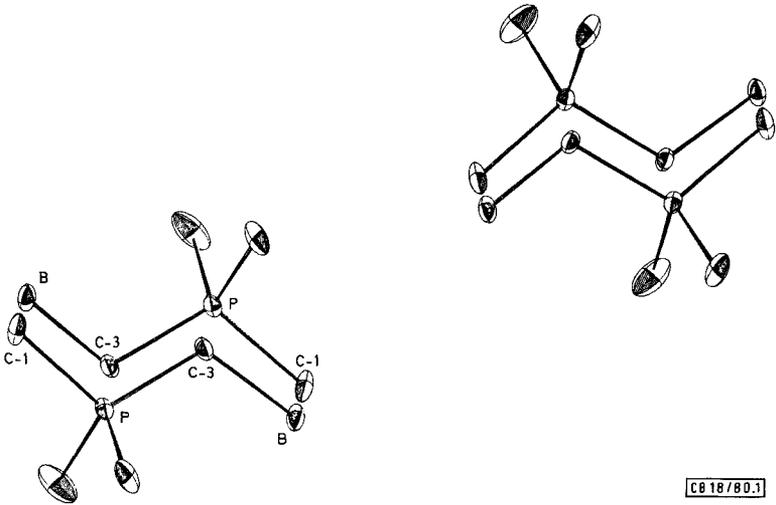


Abb. 1. Projektion der vier Moleküle $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{BH}_3$ einer Elementarzelle entlang der *c*-Achse (mit 20° Neigung zur Erzeugung der Perspektive)

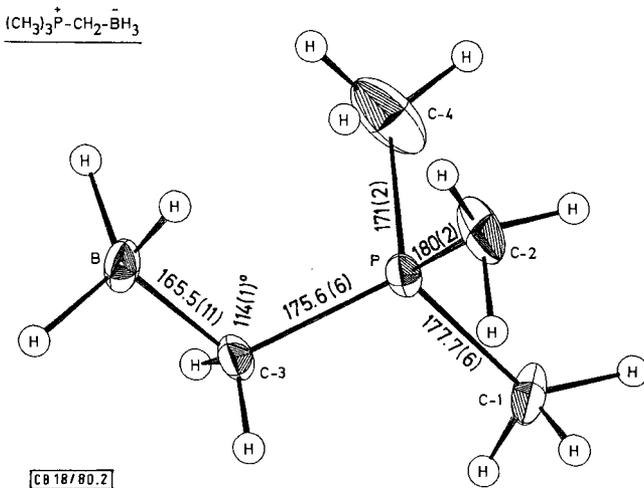


Abb. 2. Molekülmodell von $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{BH}_3$ mit Atomnumerierung. Winkel: C(1)–P–C(2) $109.9(8)^\circ$, C(1)–P–C(3) $111.1(8)^\circ$, C(1)–P–C(4) $103.9(8)^\circ$, C(2)–P–C(3) $110.5(8)^\circ$, C(2)–P–C(4) $107.9(9)^\circ$, C(3)–P–C(4) $113.1(8)^\circ$

Das Ergebnis der Strukturbestimmung wird in den Abbildungen 1 und 2 vorgestellt. Die Moleküle sind in der Zelle paarweise angeordnet, ohne daß es aber zu einer bevorzugten Annäherung positiver und negativer Ladungszentren kommt. Offenbar dominiert der intramolekulare Ladungsausgleich im Zwitterion.

Tab. 1. Atomparameter für $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{BH}_3$. Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch $\exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 . Für die Wasserstoffatome wurde $B = 6,0$ verwendet

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
P	0.1158(1)	0.1237(3)	0.1	2.69(5)	3.88(7)	3.54(7)	-0.25(7)	-0.2(3)	0.9(3)
C(1)	0.2136(4)	-0.068(1)	0.111(4)	2.3(2)	6.0(4)	12.4(9)	0.3(2)	-1.2(7)	-5.1(10)
C(2)	0.129(1)	0.304(4)	-0.062(2)	9.7(13)	7.7(12)	4.2(10)	-4.8(10)	0.3(8)	3.3(8)
C(3)	0.0062(4)	-0.021(1)	0.092(3)	2.7(2)	4.3(3)	5.7(5)	-0.4(2)	-0.5(10)	0.6(9)
C(4)	0.128(1)	0.286(4)	0.259(2)	4.8(8)	9.2(13)	5.1(12)	-1.5(8)	1.7(8)	-1.0(10)
B	-0.0889(4)	0.1424(2)	0.114(5)	2.6(2)	5.9(4)	6.7(9)	0.3(3)	0.0(7)	1.7(10)

Wasserstoffatome:											
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
HB1	-0.099	0.261	0.007	H11	0.292	-0.042	0.083	H23	0.179	0.407	-0.059
HB2	-0.154	0.038	0.155	H12	0.221	-0.095	0.235	H41	0.125	0.164	0.344
HB3	-0.077	0.287	0.197	H13	0.195	-0.213	0.084	H42	0.090	0.390	0.280
H31	0.007	-0.135	0.163	H21	0.120	0.250	-0.150	H43	0.189	0.330	0.270
H32	0.003	-0.088	-0.009	H22	0.068	0.419	-0.062				

Wichtigstes Ergebnis ist die eindeutige Verlängerung des P-CH₂-Abstands vom typischen Doppelbindungswert im Ylid¹⁾ (164 pm) auf den Einfachbindungswert im BH₃-Addukt (175.6 pm). In der Tat sind in (CH₃)₃PCH₂BH₃ alle P-C-Abstände innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang, während sie in (CH₃)₃P=CH₂ um 17.5 pm differieren¹⁾. Der C-B-Abstand (165.5 pm) und der P-C-B-Winkel (114.2°) entsprechen den Standardwerten⁶⁾. Als Konsequenz der P-CH₂-Verlängerung kommt es bei der BH₃-Addition auch tatsächlich zur erwarteten Aufweitung der C-P-C-Winkel, so daß die sechs C-P-C-Einzelwerte sich gut um den Tetraederwinkel von 109° gruppieren (Abb. 2). Das P-Atom besitzt demnach den Charakter eines echten Phosphoniumzentrums mit vier annähernd äquidistanten C-Atomen. (Die hohen Standardabweichungen bei C-2 und C-4, die sich aus der mathematischen Behandlung der ungünstigen Raumgruppe ergeben, sind hierbei besonders zu berücksichtigen. Sie erklären die zunächst irreführenden Abweichungen der Mittelwerte.)

Die Struktur von (CH₃)₃⁺PCH₂⁻BH₃ lieferte auch wichtige Bezugsdaten für die zahlreichen Ylidkomplexe von Metallen^{7,8)}. Der ausgeprägte Nichtmetallcharakter des Akzeptoratoms Bor gewährleistet extreme Verhältnisse mit unzweifelhafter Kovalenz. Bei den Metallkomplexen werden dagegen alle Übergangsstufen in Richtung auf das ionische Bindungsprinzip gefunden. Dementsprechend findet man dort fast immer noch P-CH₂-Abstände, die zwischen Einfach- und Doppelbindung liegen, und verengte C-P-C-Winkel⁹⁾.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie*. G. M. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* auch für ein Promotionsstipendium.

Literatur

- 1) E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser und D. W. H. Rankin, *Chem. Ber.* **110**, 3495 (1977); E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser und H. Schmidbaur, ebenda **110**, 3508 (1977).
- 2) E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, B. Zimmer-Gasser und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **113**, 1637 (1980).
- 3) J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350.
- 4) H. Schmidbaur, G. Blaschke und F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 757 (1977).
- 5) H. Schmidbaur, G. Müller und G. Blaschke, *Chem. Ber.* **113**, 1480 (1980).
- 6) H. Schmidbaur, H.-J. Füller, G. Müller und A. Frank, *Chem. Ber.* **112**, 1448 (1979).
- 7) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- 8) Z. B. Al, Ga, In, Tl: H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968). H. Schmidbaur, H.-J. Füller und F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **99**, 353 (1975).
- 9) ^{9a)} C. Krüger, J. C. Sekutowski, R. Goddard, H.-J. Füller, O. Gasser und H. Schmidbaur, *Isr. J. Chem.* **15**, 149 (1976/77). – ^{9b)} H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **110**, 3517 (1977). – ^{9c)} H. Schmidbaur, H.-J. Füller, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 3536 (1977), und frühere Literatur.