

Chem. Ber. 114, 3499–3504 (1981)

Phosphonium-hydrogendichloride, II¹⁾**Drei Kristallstrukturen im Vergleich***Dietrich Mootz*, Wolfgang Poll, Hartmut Wunderlich und Hans-Georg Wussow*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

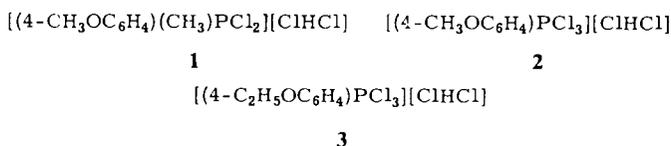
Eingegangen am 2. März 1981

Durch Kristallstrukturanalyse werden die Verbindungen [(4-CH₃OC₆H₄)(CH₃)PCl₂][ClHCl] (**1**), [(4-CH₃OC₆H₄)PCl₃][ClHCl] (**2**) und [(4-C₂H₅OC₆H₄)PCl₃][ClHCl] (**3**) als Phosphonium-hydrogendichloride bestätigt und die vorhandenen geometrischen Daten zur Wasserstoffbrückenbindung zwischen Cl-Atomen in Kristallen deutlich vermehrt. Die symmetrischen Hydrogendichlorid-Anionen zeigen die kürzesten Abstände Cl···Cl (312.1 pm in **2**), und der längste Abstand dieser Art (328.8 pm ebenfalls in **2**) wird beim Anion mit der kürzesten Bindung Cl–H beobachtet.

Phosphonium Hydrogendichlorides, II¹⁾**Three Crystal Structures in Comparison**

By means of crystal structure analysis the compounds [(4-CH₃OC₆H₄)(CH₃)PCl₂][ClHCl] (**1**), [(4-CH₃OC₆H₄)PCl₃][ClHCl] (**2**), and [(4-C₂H₅OC₆H₄)PCl₃][ClHCl] (**3**) are confirmed as phosphonium hydrogendichlorides and the number of existing geometric parameters of hydrogen bonding between Cl atoms in crystals is substantially increased. The symmetric hydrogendichloride anions show the shortest distances Cl···Cl (312.1 pm in **2**) and the largest distance of this kind (328.8 pm also in **2**) is observed in the anion with the shortest Cl–H bond.

An einigen der in der vorstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen Phosphonium-hydrogendichloride sollten zur Überprüfung ihrer Strukturen und als Beitrag zur Kristallchemie des Hydrogendichlorid-Anions Kristallstrukturbestimmungen durchgeführt werden. Hierzu wurden Dichlor(4-methoxyphenyl)methylphosphonium-hydrogendichlorid (**1**), Trichlor(4-methoxyphenyl)phosphonium-hydrogendichlorid (**2**) und Trichlor(4-ethoxyphenyl)phosphonium-hydrogendichlorid (**3**) ausgewählt (neue Nummern) und durch die Strukturbestimmungen²⁾ als Phosphonium-hydrogendichloride bestätigt.



Chem. Ber. 114 (1981)

Ihre kristallographischen Daten und weitere Angaben zu den Kristallstrukturen sind in Tab. 1 – 3 zusammengestellt^{*)}. Die asymmetrische Einheit besteht jeweils aus einem Phosphonium-Kation und für **1** und **3** auch einem Hydrogendichlorid-Anion in allgemeiner Lage, während in **2** zwei unabhängige Anionen dieser Art in speziellen Lagen vorhanden sind: eins auf einem Symmetriezentrum und ein weiteres mit den Cl-Atomen auf der Spiegelebene der Raumgruppe. Die Wasserstoffbrücke in dem zentrosymmetrischen Anion ist nicht zentriert, so daß das H-Atom statistisch mit jeweils halbem Gewicht zwei äquivalente Lagen einnimmt. Auch im Anion auf der Spiegelebene ist das H-Atom in allgemeiner Position und daher fehlgeordnet. In Abb. 1 sind alle Kationen und Anionen mit Angabe von Bindungslängen dargestellt.

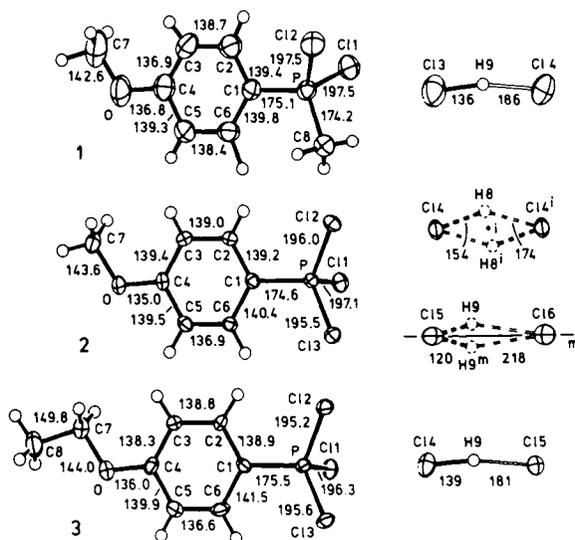


Abb. 1. Phosphonium-Kationen und Hydrogendichlorid-Anionen in den Kristallstrukturen von **1**, **2** und **3**.

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Bindungslängen in pm, Standardabweichungen:

	P–Cl	P–C	C–O	C–C	Cl–H
1	0.2–0.3	0.7–0.9	0.9–1.5	1.0–1.2	9
2	0.1	0.3	0.4–0.5	0.5	6–11
3	0.1–0.2	0.3	0.5–0.8	0.8–1.0	7

Die Ergebnisse zu den Anionen (die zu den Kationen und zur gegenseitigen Anordnung der Kationen und Anionen in den Kristallstrukturen sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden) sind von Bedeutung in Verbindung mit der Tatsache, daß Hydrogendichloride zwar mit einer ganzen Reihe von großen stabilisierenden Kationen bekannt

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leipoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50029, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Kristallographische und einige geometrische Daten zu 3.
Vgl. im übrigen Legende zu Tab. 1

Kristallsystem: monoklin		Atomparameter bei 153 K:				
Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$		Atom	x	y	z	$B_{eq, B}$
Gitterkonstanten bei 153 K:						
a =	520.5(1) pm	C11	0.1799(2)	0.2455(3)	0.01356(3)	2.01
b =	834.5(2)	C12	-0.2720(3)	0.0611(2)	0.05957(5)	2.04
c =	3122.0(6)	C13	-0.2558(3)	0.4435(2)	0.05874(5)	2.11
$\beta =$	90.37(2)°	C14	0.7282(2)	0.7500(3)	0.14207(3)	2.82
Bindungswinkel bei 153 K:						
C11-P-C12	107.8(1)°	C15	0.3724(2)	0.7520(2)	0.05853(3)	2.10
C11-P-C13	106.9(1)	P	-0.0487(2)	0.2486(3)	0.06331(3)	1.50
C12-P-C13	109.5(1)	O	0.6278(5)	0.2491(7)	0.2139(1)	2.6
C11-P-C1	111.3(2)	C1	0.1266(6)	0.2447(10)	0.1115(1)	1.6
C12-P-C1	110.0(2)	C2	0.1923(12)	0.0987(8)	0.1299(2)	1.8
C13-P-C1	111.2(2)	C3	0.3586(12)	0.0961(8)	0.1648(2)	2.0
P-C1-C2	119.8(4)	C4	0.4578(8)	0.2380(10)	0.1808(1)	1.9
P-C1-C6	118.8(4)	C5	0.3904(13)	0.3849(9)	0.1622(2)	2.4
C1-C2-C3	119.3(6)	C6	0.2259(13)	0.3901(8)	0.1280(2)	2.2
C2-C3-C4	119.9(6)	C7	0.7303(10)	0.1030(7)	0.2316(2)	2.7
C3-C4-C5	120.6(6)	C8	0.9276(12)	0.1512(9)	0.2643(2)	3.6
C4-C5-C6	120.4(6)	H2	0.116(11)	0.006(8)	0.118(2)	4(2)
C5-C6-C1	118.9(6)	H3	0.407(10)	0.005(7)	0.179(2)	2(1)
C6-C1-C2	120.9(5)	H5	0.453(10)	0.473(7)	0.171(2)	3(1)
C3-C4-O	124.8(5)	H6	0.186(9)	0.488(6)	0.115(2)	2(1)
C5-C4-O	114.5(5)	H71	0.587(8)	0.045(6)	0.247(2)	3(1)
C4-O-C7	118.2(4)	H72	0.818(8)	0.042(6)	0.209(2)	2(1)
O-C7-C8	106.6(4)	H81	1.080(9)	0.209(6)	0.250(2)	3(1)
		H82	1.019(10)	0.051(7)	0.276(2)	3(1)
		H83	0.871(10)	0.207(7)	0.285(2)	4(1)
		H9	0.556(13)	0.760(11)	0.108(2)	9(2)

Tab. 4. Geometrien von Hydrogendichlorid-Anionen aus Kristallstrukturbestimmungen.
Die Fälle sind nach zunehmenden Abständen $Cl \cdots Cl$ in den Anionen geordnet. Abstände in pm
und Winkel in Grad mit Standardabweichungen in Klammern

$Cl \cdots Cl$	Symmetrie des Anions	$Cl-H$	$H \cdots Cl$	$Cl-H \cdots Cl$	Substanz
312.1 (2)	$\bar{1}$ mit zwei „halben“ H	154 (11)	174 (11)	144 (7)	2, diese Arbeit
314 (2)	$m \perp Cl \cdots Cl$	H-Atom nicht lokalisiert			$CsCl \cdot \frac{1}{3} [H_3OHCl_2]^a$
318.9 (1)	1	139 (7)	181 (7)	170 (6)	3, diese Arbeit
321.0 (3)	1	136 (9)	186 (9)	172 (7)	1, diese Arbeit
322	1 ^{b)}	140	182	180	$[(CH_3)_4N]HCl_2^c$
328.8 (2)	1 ^{b)} mit zwei „halben“ H	120 (6)	218 (6)	151 (4)	2, diese Arbeit

^{a)} L. W. Schroeder und J. A. Ibers, Inorg. Chem. 7, 594 (1968). – ^{b)} Tatsächlich besetzen die Cl-Atome, wie für 2 auch schon erwähnt, im Kristall spezielle Positionen mit der Punktsymmetrie m . Damit sind sie aber kristallographisch voneinander unabhängig wie die Cl-Atome der asymmetrischen Anionen (Symmetrie 1) der Tabelle. – ^{c)} J. S. Swanson und J. M. Williams, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 271 (1970); J. M. Williams und S. W. Peterson, Amer. Cryst. Assoc. Progr. Abs., Ottawa, Canada, S. 31 (1970). Letztere Arbeit ist die einzige Neutronenbeugungsanalyse eines Hydrogendichlorids, aber ohne Angabe von Standardabweichungen.

Vier der insgesamt nur sechs so charakterisierten Anionen stammen aus dieser Arbeit, alle mit – wenn auch im Rahmen der hierfür bekannten nur begrenzten Genauigkeit von Röntgenstrukturanalysen – lokalisierten H-Atomen.

Es fällt auf, daß die symmetrischen Anionen die kürzesten Abstände $Cl \cdots Cl$ besitzen und daß das Anion (bzw. evtl. nur die Konfiguration) mit dem längsten Ab-

stand $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ den kürzesten Abstand $\text{Cl}-\text{H}$ zeigt. Damit zeichnet sich für Hydrogendichlorid-Anionen bzw. allgemeiner für Wasserstoffbrücken zwischen Cl-Atomen erstmals auf Grund einschlägiger Kristallstrukturbestimmungen ab, was entsprechend für andere Wasserstoffbrücken, insbesondere zwischen O-Atomen, an einem viel größeren und noch genaueren Datenmaterial sicherer und in feinerer Abstufung erarbeitet wurde⁴⁾. Eine zentrierte Wasserstoffbrücke $\text{Cl} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ (H-Atom in der Mitte zwischen den Cl-Atomen) ist aber durch Kristallstrukturanalyse noch nicht belegt.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Darstellung und Kristallisation der Substanzen sind in der vorstehenden Arbeit¹⁾ beschrieben. Wegen ihrer extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurden Kristalle für die Röntgenuntersuchungen unter Inertgasatmosphäre in Lindemann-Kapillaren eingeschlossen und diese abgeschmolzen. Tab. 5 enthält Angaben zur Messung der Intensitäten auf einem Diffraktometer P2₁ der Fa. Syntex mit modifizierter Tieftemperatur-Einrichtung LT-1 (zur Erhöhung der Genauigkeit bei 2 und 3), Mo- K_{α} -Strahlung und Graphitmonochromator sowie zur Verfeinerung der Strukturen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Von einer Absorptionskorrektur der Messungen konnte abgesehen werden. Die Phasenprobleme wurden mit Direktmethoden gelöst, die H-Atome in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und mitverfeinert. Als Signifikanzkriterium galt $I \geq 1.96\sigma_I$ und als Bewichtung $1/w = \sigma_F^2 + (0.02 \cdot F)^2$.

Tab. 5. Angaben zur Messung der Intensitäten und Verfeinerung der Strukturen

	1	2	3
Kristallgröße [mm ³]	0.3 × 0.25 × 0.25	0.4 × 0.3 × 0.3	0.3 × 0.3 × 0.05
Meßtemperatur [K]	293	150	153
$\mu_{\text{Mo-}K_{\alpha}}$ [mm ⁻¹]	1.0	1.3	1.2
Scan-Methode	$\Theta: 2\Theta$	ω	ω
$2\Theta_{\text{max}}$ [°]	50	60	60
Anzahl gesammelter Reflexe	1816	3679	3956
davon zur Verfeinerung eingesetzt	1545	2437	1885
Anzahl variiertes Parameter	171	166	176
$R; R_w$	0.052; 0.081	0.044; 0.051	0.041; 0.044

Die Struktur von 3 wird angenähert durch Translation schon um $c/2$ wiederholt. Diese Substruktur mit der Raumgruppe $P2_1/m$ und der Spiegelebene durch die Atome des Anions und durch das Kation senkrecht zur Benzolringebene wird im wesentlichen nur durch die geordnete Lage der Ethylgruppe ungefähr in der Benzolringebene aufgehoben, so daß die Anzahl signifikanter Reflexe mit ungeradem l -Index (268) und damit der Anteil signifikanter Reflexe überhaupt hier relativ klein sind.

Für die Berechnungen diente ein modifiziertes Programmsystem E-XTL der Fa. Syntex und zur Anfertigung der Abb. 1 das Programm ORTEP⁵⁾.

- 1) I. Mitteil.: *W. Kuchen, H. Somberg und U. Tobolla*, Chem. Ber. **114**, 3485 (1981), vorstehend.
- 2) *W. Kuchen, D. Mootz, H. Somberg, H. Wunderlich und H.-G. Wussow*, Angew. Chem. **90**, 903 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 869 (1978); *D. Mootz, W. Poll, H. Wunderlich und H.-G. Wussow*, Fifth European Crystallographic Meeting Abstracts, Copenhagen, Denmark, S. 254 (1979); *H.-G. Wussow*, Diplomarbeit, Univ. Düsseldorf (1978); *W. Poll*, Diplomarbeit, Univ. Düsseldorf (1979).
- 3) *A. J. Downs und C. J. Adams*, in Comprehensive Inorganic Chemistry (*Bailar-Emeléus-Nyholm-Trotman-Dickenson*), Vol. 2, S. 1312, Pergamon, Oxford 1973.
- 4) *I. Olovsson und P.-G. Jönsson*, in The Hydrogen Bond (*Schuster-Zundel-Sandorfy*), Vol. II, S. 393, North-Holland, Amsterdam 1976.
- 5) *C. K. Johnson*, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA (1976).

[78/81]