

Notiz zur Problematik der Phosphindol-Aromatizität. – Verfeinerung der 1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindol-Struktur

Werner Winter* und Thomas Butters

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

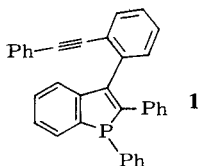
Eingegangen am 3. Februar 1983

Notice Concerning the Problem of Phosphindole Aromaticity. –

Refinement of the 1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindole Structure

The crystal structure determination of the title compound, published in 1977, was improved by refinement with a high resolution data set (3529 reflexions, $R = 0.044$). Chemical and spectroscopic evidences for a "slight aromaticity" of the phosphindole ring system are not reflected in shorter endocyclic P–C bond lengths, because only one of the two endocyclic P–C bonds is significantly shorter than the exocyclic P–C bond.

1977 haben wir über die Darstellung und Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindols (**1**) berichtet^{1,2)}.



Unser Interesse galt damals vor allem der Frage, ob und inwieweit das freie Elektronenpaar am Phosphor an einer Delokalisation im Phosphindol-Gerüst teilnimmt. Aus folgenden Beobachtungen schlossen wir, daß in **1** eine solche Elektronenpaareteiligung des Phosphors vorliegt: 1) Die Reaktivität des Phosphors in **1** ist gegenüber Oxidation und Quartärsalzbildung deutlich vermindert, wenn man als Vergleich „normale“ Triarylphosphane heranzieht. 2) Das ³¹P-Signal erscheint bei tiefem Feld ($\delta = 2.4$, H₃PO₄; Verschiebung um 14.3 ppm nach tieferem Feld gegenüber dem Ausgangs-Triarylphosphan²⁾). 3) Laut Röntgenstrukturanalyse sind die endocyclischen P–C-Bindungslängen in **1** kürzer als der exocyclische P–C(Phenyl)-Bindungsabstand (s. a. Tab. 1).

Im Zusammenhang mit der Darstellung analoger Phosphindole³⁾ haben wir die Röntgenstrukturanalyse von **1** nochmals aufgegriffen, da unsere damalige Strukturbestimmung trotz des respektablem R -Faktors von 0.038 mit einem entscheidenden Nachteil behaftet war: Die Reflexdaten wurden nur bis zu einem max. Beugungswinkel von $\Theta = 14^\circ$ (Mo- K_α) gemessen; der Verzicht auf die Messung der höheren Beugungsordnungen und die damit verbundene geringe Auflösung und Bestimmungsgenauigkeit ließen es zweckmäßig erscheinen, mit Cu- K_α -Strahlung erneut

Daten maximaler Auflösung zu sammeln. Mit einem erheblich verbesserten Verhältnis von Beobachtungen/Parametern sollte die Signifikanz des damaligen P–C-Bindungslängen-Arguments überprüft werden.

Das Ergebnis der neuen Datensammlung und Strukturverfeinerung (s. exp. Teil) ist in Tab. 1 kurz zusammengefaßt.

Tab. 1. Vergleich der Phosphindol-Geometrie in **1** bei Verfeinerung mit Datensätzen geringer und hoher Auflösung; geschätzte Standardabweichungen in Klammern (Atombezeichnung s. Abb. 1)

Bindungs-	diese		Bindungs-	diese	
längen (Å)	Lit. ²⁾	Arbeit	winkel (°)	Lit. ²⁾	Arbeit
P1–C1	1.824 (6)	1.826 (2)	C1–P1–C4	88.1 (4)	90.1 (1)
P1–C4	1.794 (10)	1.805 (2)	C1–P1–C9	102.9 (4)	102.7 (1)
P1–C9	1.845 (10)	1.832 (2)	C4–P1–C9	102.6 (4)	102.2 (1)
C1–C2	1.358 (9)	1.352 (3)	P1–C1–C2	112.3 (4)	111.4 (2)
C2–C3	1.487 (12)	1.466 (3)	C1–C2–C3	114.0 (7)	114.2 (2)
C3–C4	1.375 (18)	1.402 (3)	C3–C4–P1	114.8 (7)	110.6 (2)
C4–C5	1.379 (16)	1.384 (3)	C3–C4–C5	120.0 (9)	120.2 (2)
C5–C6	1.379 (16)	1.382 (3)	C4–C5–C6	120.3 (10)	119.5 (2)
C6–C7	1.354 (21)	1.383 (3)	C5–C6–C7	119.3 (9)	120.4 (3)
C7–C8	1.402 (15)	1.384 (3)	C6–C7–C8	121.9 (10)	120.6 (2)
C8–C3	1.388 (15)	1.387 (3)	C7–C8–C3	117.6 (10)	119.4 (2)
			C8–C3–C4	120.6 (8)	119.8 (2)

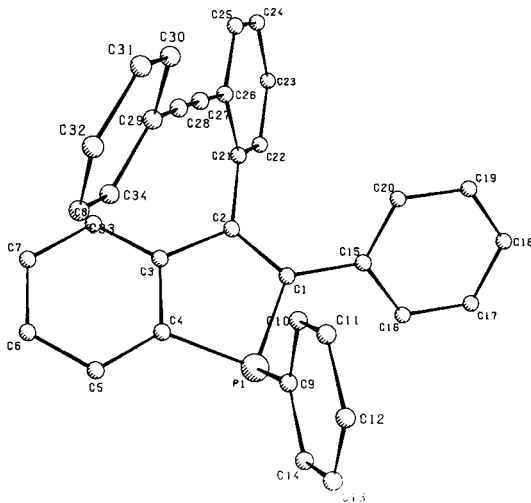


Abb. 1. Perspektivische Darstellung und Atombezeichnung des Phosphindols **1**

Wie Tab. 1 zeigt, war die frühere Schlußfolgerung von kürzeren P1–C1 und P1–C4-Bindungslängen voreilig, wenn man die neuen P–C-Bindungslängen und deren um den Faktor 3–7 geringeren geschätzten Standardabweichungen berücksichtigt. Obwohl die Differenzen zwischen den beiden Geometrien am Phosphor nur max. 0.013 Å betragen und die frühere Molekülgeometrie laut Tab. 1 innerhalb der damals angegebenen Standardabweichungen ($\pm 2\sigma$) übereinstimmt mit der jetzigen, wesentlich genaueren Geometrie, muß eine angebliche endocyclische P–C-Bindungsverkürzung in **1** als Aromatizitätskriterium in Frage gestellt werden. Die mit den P–C-Bindungslängenangaben verbundenen geschätzten Standardabweichungen der früheren Arbeit erlauben auch tatsächlich keine statistisch signifikante Unterscheidung⁴⁾ zwischen endocyclischer P1–C1- und exocyclischer P1–C9-Bindungslänge.

Die kürzeste P–C-Bindungslänge P1–C4 konnte allerdings bestätigt werden und die Bindungsverkürzung gegenüber den übrigen beiden P–C-Bindungen muß nach *Cruickshank* und *Robertson*⁴⁾ als hoch signifikant bezeichnet werden.

Selbstverständlich bleiben die eingangs erwähnten ³¹P- und Reaktivitäts-Argumente für eine Elektronenpaareteiligung im Phosphindolgerüst von **1** nach wie vor gültig; es sollte aber abschließend betont werden, daß eine solche Resonanz nicht in einer verkürzten P1–C1-Bindung zum Ausdruck kommt. Zur Klärung einer eventuellen endocyclischen P–C-Bindungsverkürzung bei Phosphindolen werden wir weitere Röntgenstrukturanalysen von Phosphindolen, die zu **1** analog sind, in Angriff nehmen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Der in eine Quarzkapillare eingeschmolzene Einkristall von **1**, den wir bei der früheren Datensammlung²⁾ verwendeten, hatte sich unverändert erhalten. Mit einem automatisierten Einkristalldiffraktometer (NONIUS CAD 4, Cu-K_α, Graphitmonochromator, Raumtemp.) bestimmten wir mit 25 starken Hochwinkelreflexen und einer Ausgleichsrechnung verbesserte Gitterkonstanten; $a = 13.667(1)$, $b = 7.725(1)$, $c = 24.186(2)$ Å, $\beta = 95.09(1)^\circ$; ($P2_1/c$, $Z = 4$). Innerhalb eines Beugungswinkel-Bereichs von $\Theta = 3 - 70^\circ$ wurden 3911 Reflexe gemessen (ω/Θ -scan), von denen nach Datenreduktion 3529 Reflexe mit $|F_o| > 0.0$ für die weiteren Rechnungen verwendet wurden.

Die Verfeinerung der publizierten Atomparameter (P, C anisotrop, H gemeinsamer isotroper Temp.-Faktor) mit voller Matrix (SHELX, 317 Parameter) konvergierte bei $R = 0.044$ und $R_G = 0.040$ (Einheitsgewichte) nach mehreren Cyclen (Erhöhung des Verhältnisses von Reflexen: Parametern auf 11:1 gegenüber $\approx 2.7:1$ in der früheren Bestimmung).

Weitere Einzelheiten wie anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atom-Lagen und F_o/F_c -Liste sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe des Autors und des Zeitschriftenzitats unter der Hinterlegungsnummer CSD 50439 erhältlich.

1) *W. Winter* und *J. Strähle*, Chem. Ber. **110**, 1477 (1977).

2) *W. Winter*, Chem. Ber. **110**, 2168 (1977).

3) *W. Winter* und *T. Butters*, noch unveröffentlicht.

4) *D. W. J. Cruickshank* und *A. P. Robertson*, Acta Crystallogr. **6**, 698 (1953).