

Strukturvergleich von $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$: Ein Beitrag zur Problematik der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung in Yliden

Hubert Schmidbaur*, Rudolf Herr und Jürgen Riede

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

Eingegangen am 14. September 1983

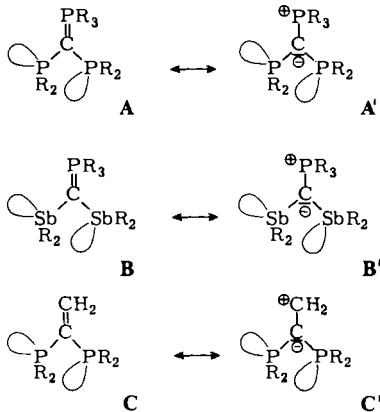
Durch die Strukturanalyse von $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (**1**) konnte der konformationsbestimmende Effekt der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mit dem der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung im Ylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (**A**) verglichen werden. Die Kristallstrukturanalyse von **1** ergab, daß im festen Zustand wirklich ähnliche Konformationen der Ph_2P -Gruppen relativ zur Grundebene des Moleküls vorliegen. Die dirigierende Wirkung ist jedoch nicht so stark wie im Ylid, so daß in Lösungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch auch bei -75°C noch keine Nichtäquivalenz der P-Atome feststellbar ist. Die Rotationsbehinderung in **A** wird auf den *gauche*-Effekt der freien Elektronenpaare an P^{III} und Ylid-C-Atom zurückgeführt. Nach Abstandskriterien entfallen bei **1** auch π -Wechselwirkungen $\text{C}=\text{P}$, während sie bei **A** offenbar erhebliche Beiträge leisten.

Structure Comparison of $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ and $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$. A Contribution to the $\text{P}=\text{C}$ Double Bond Problem in Ylides

Through a structure analysis of $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (**1**) the conformation-determining effect of the $\text{C}=\text{C}$ double bond could be compared with that of the $\text{P}=\text{C}$ double bond in the ylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (**A**). Single crystal X-ray diffraction of **1** showed that indeed analogous conformations of the Ph_2P groups relative to the basic plane of the molecule are present in the solid. However, the directing influence is much weaker in **1** than in **A**, and in solution even at -75°C no non-equivalence of the P-atoms is detectable by ^{31}P NMR spectroscopy. The restricted rotation previously found for **A** is therefore attributed to the *gauche* effect of the lone pairs of electrons at P^{III} and the ylidic C atom. According to bond distances, no π -interactions $\text{C}=\text{P}$ can be diagnosed in **1**, while significant contributions of this type seem to be valid for **A**.

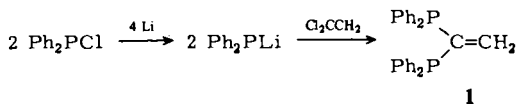
Bei Strukturuntersuchungen durch NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur in Lösung und durch Röntgenbeugung an Einkristallen wurde gezeigt, daß phosphino- und stibinosubstituierte Phosphor-Ylide des Typs **A**¹⁾ bzw. **B**²⁾ in den gezeichneten unsymmetrischen Konformationen vorliegen und erstaunlich hohe Rotationsbarrieren um die $\text{P}-\text{C}$ -Einfachbindungen (**A**) aufweisen. Neben sterischen Effekten schienen hier vor allem elektronische Einflüsse von Bedeutung, die aus den Beiträgen der ylidischen Grenzformen **A'** bzw. **B'** verständlich werden. Die hohe Elektronendichte am planar konfigurierten zentralen Kohlenstoffatom führt zu einer verstärkten Abstoßung der freien Elektronenpaare der dreiwertigen Phosphoratome, der durch die Konformationen mit senkrecht zueinander angeordneten C_{p_2} - und P_{sp_3} -Orbitalen Rechnung getragen wird.

Zur Überprüfung dieser Vorstellungen schien es von Interesse, die Grundzustands-Konformation von phosphinosubstituierten Olefinen **C** aufzuklären, bei denen die R_2P -Substituenten an ein sp^2 -C-Atom einer klassischen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung geknüpft sind. Obwohl auch hierfür eine polare Grenzform nicht völlig auszuschließen ist³⁾, sollte sie doch von untergeordneter Bedeutung sein. Ein Vergleich von **A** und **C** ($\text{R} = \text{Phenyl}$) konnte deshalb zumindest Hinweise darauf geben, ob bei Yliden und Olefinen ein übereinstimmendes konformatives Verhalten vorliegt. Letzteres ließe dann auf analoge Bindungsbeziehungen des zentralen C-Atoms im Sinne der Ylen-Form⁴⁾ schließen. In einer parallel laufenden Arbeit wurde gleichzeitig der Beitrag der dipolaren Ylid-Form ausgelotet⁵⁾. Für beide wurden unabwiesbare Indizien erbracht.



I. Synthese und NMR-Spektren von 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen (**1**)

Die Titelverbindung **1** ist nach einer kürzlich publizierten Vorschrift leicht aus 1,1-Dichlorethen⁶⁾ und Lithium-diphenylphosphid zugänglich. Zur Verfahrensvereinfachung wurde aber von Chlordiphenylphosphan anstatt von Triphenylphosphan ausgegangen. Es entfällt dann die Zerstörung des Phenyllithiums. Eigenschaften und spektroskopische Daten des so erhaltenen Produkts **1** stimmen gut mit den bereits angegebenen Werten überein⁶⁾. Bei Raumtemperatur zeigen ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren übereinstimmend eine Äquivalenz der beiden Ph_2P -Gruppen an, so daß sich für Lösungen keine Anzeichen für eine unsymmetrische Konformation mit hohen Rotationsbarrieren (wie in **A**) ergeben.



Diese Äquivalenz bleibt aber auch, was bisher nicht nachgeprüft worden war, bis -80°C (in Toluol) erhalten. Sollte also überhaupt eine unsymmetrische Konformation bevorzugt sein, so müßten die Aktivierungsenergien der Äquilibrierungsprozesse deutlich unter 8 kcal/mol liegen⁷⁾ und damit wesentlich niedriger sein als bei **A** ($\text{R} = \text{Ph}$).

II. Kristall- und Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (**1**)

1 wird aus Ethanol in prächtigen farblosen Kristallen erhalten. Die Strukturbestimmung (vgl. Exp. Teil) ergab, daß isolierte Moleküle vorliegen, deren Grundgerüst $\text{C}_2=\text{C}_1$ (P_1 , P_2) eben aufgebaut ist (Abb. 1 und 2). Das die P-Atome verknüpfende olefinische C-Atom C_1 ist damit trigonal-planar konfiguriert mit Valenzwinkeln $\text{P}_1\text{C}_1\text{P}_2 = 119.0(3)^\circ$, $\text{C}_2\text{C}_1\text{P}_1 = 124.7(3)^\circ$ und $\text{C}_2\text{C}_1\text{P}_2 = 116.1(4)^\circ$ (Winkelsumme 359.7°). Der Abstand C_1-C_2 entspricht dem Richtwert für isolierte olefinische Doppelbindungen: $1.327(6)$ Å.

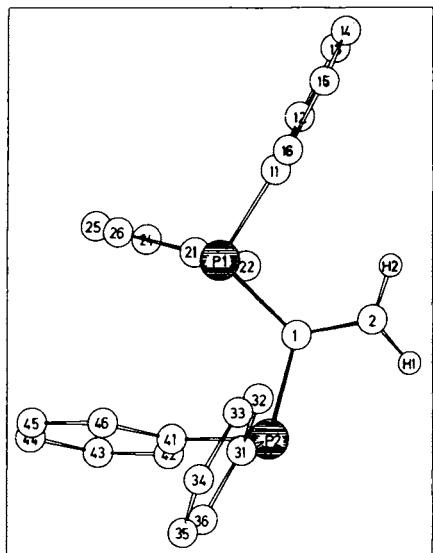


Abb. 1. Projektion der Molekülstruktur von **1** auf die Ebene $\text{C}_2\text{C}_1\text{P}_2$ mit Atomnumerierung. Die H-Atome der Phenylreste sind weggelassen

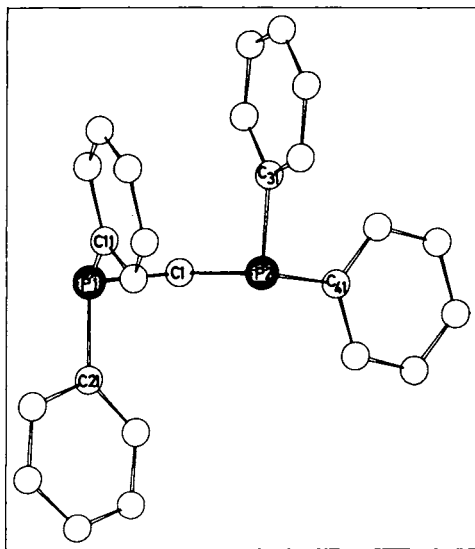


Abb. 2. Projektion der Molekülstruktur von **1** parallel zur Achse C_1-C_2 . H-Atome sind weggelassen, C_2 ist von C_1 verdeckt

Von zentraler Bedeutung für die hier gewählte Problematik ist die Konformation des Molekülteils $\text{Ph}_2\text{P}_1-\text{C}_1-\text{P}_2\text{Ph}_2$. Man erkennt in Abb. 1 sofort, daß die unsymmetrische Form **C** ($\text{R} = \text{Ph}$) vorliegt, die der des Ylid-Analogen **A** ($\text{R} = \text{Ph}$) entspricht. In der Tat unterscheiden sich die relative Anordnung der Ph_2P -Gruppen und deren innere Dimensionen bei **1** und **A** kaum. Dies gilt für die $\text{Ph}-\text{P}$ -Abstände ebenso wie für die $\text{Ph}-\text{P}-\text{Ph}$ -Winkel (Tab. 1). Die Torsionswinkel sind zwar verschieden, doch ist die Abweichung prinzipiell gleichsinnig. Hier mögen auch Repulsionen zwischen dem freien Elektronenpaar an P_2 und dem H-Atom H_1 an C_2 eine Rolle spielen.

Wichtige Unterschiede ergeben sich jedoch bei den Abständen P_1-C_1 und P_2-C_1 , also zwischen den P^{III} -Atomen einerseits und dem olefinischen (**1**) bzw. ylidischen C-Atom (**A**) andererseits. Die Abweichungen sind so gravierend ($1.829(4)$ und $1.838(4)$ versus $1.795(4)$ und $1.794(4)$ Å), daß für **A** eine besondere Bindungssituation anzunehmen ist. Während nämlich die Abstände P_1-C_1 und P_2-C_1 in **1** sich kaum von den zugehörigen $\text{P}-\text{Ph}$ -Abständen unterscheiden, also „molekülintern konsistent

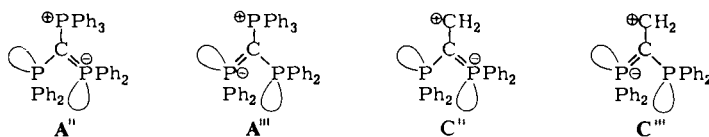
sind“ (Tab. 1), sind sie in **A** ($\text{R} = \text{Ph}$) auch gegenüber diesen internen Bezugsgrößen ($\text{P} - \text{Phenyl}$) stark verkürzt.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (Grad) in den Molekülstrukturen des Olefins **1** und (zum Vergleich) des Ylids **A** ($\text{R} = \text{Phenyl}$)¹⁾. Zur Atomnummerierung siehe auch Abb. 1



	1	A		1	A
$\text{C}1 = \text{C}2$	1.327(6)	—	$\text{P}1 - \text{C}1 - \text{P}2$	119.0(3)	119.4(3)
$\text{C}1 = \text{P}3$	—	1.720(4)	$\text{P}1 - \text{C}1 - \text{C}2$ (P 3)	124.7(3)	128.8(3)
$\text{C}1 - \text{P}1$	1.829(4)	1.795(4)	$\text{P}2 - \text{C}1 - \text{C}2$ (P 3)	116.1(4)	107.4(2)
$\text{C}1 - \text{P}2$	1.838(4)	1.794(4)	$\text{C}11 - \text{P}1 - \text{C}21$	103.1(2)	102.6(2)
$\text{P}1 - \text{C}11$ (Ph)	1.837(4)	1.830(5)	$\text{C}31 - \text{P}2 - \text{C}41$	100.5(2)	101.6(2)
$\text{P}1 - \text{C}21$ (Ph)	1.827(6)	1.841(4)			
$\text{P}2 - \text{C}31$ (Ph)	1.819(6)	1.835(4)			
$\text{P}2 - \text{C}41$ (Ph)	1.838(5)	1.831(5)			

Der Grund für diese Verkürzung von $\text{P}1 - \text{C}1$ in **A** ist zweifellos in einer Weitergabe der vergleichsweise hohen Elektronendichte von $\text{C}1$ (Formel **A'**!) an die Atome $\text{P}1$ und $\text{P}2$ zu suchen. Dazu stehen sowohl d-Orbitale als auch symmetrieäquivalente Linearkombinationen von Orbitalkomponenten des σ -Gerüsts zur Verfügung. Jedes dieser Modelle führt zu π -Bindungsanteilen im Sinne der Formeln **A''** und **A'''**. Hier wird klar, daß analoge Formeln **C''** und **C'''** (mit Sextetzustand an $\text{C}2$) demgegenüber nur geringe Bedeutung haben können.



Es liegt nahe, die bei **A** (nicht aber bei **C**) gefundenen hohen Aktivierungsbarrieren der $\text{Ph}_2\text{P} - \text{C}$ -Rotation mit diesen verkürzten Abständen in Beziehung zu bringen. Die konformativ bedeutsame Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren an P^{III} und $\text{C}1$ muß sich bei stärkerer Annäherung der Atome in einer Einschränkung der Beweglichkeit bemerkbar machen. Es sei betont, daß ($p \rightarrow d$) π -Mehrfachbindungsanteile allein noch keine Rotationsbehinderung bedingen müssen, da für alle Rotameren geeignete Linearkombinationen von d-Orbitalen zur Verfügung stehen.

In der Tat erweist sich selbst die sehr kurze ylidische „Doppelbindung“ $\text{R}_3\text{P} = \text{CH}_2$ im Experiment *nicht* als rotationsbehindert. Die theoretisch errechneten Barrieren gehen vorwiegend auf konformative Spannungen der ekliptischen Konformerer zurück⁸⁾.

Der hier angestellte Strukturvergleich von Verbindungen, in denen ein olefinisches (**C**) oder ein ylidisches (**A**) sp^2 -C-Atom an zwei dreiwertige P-Atome gebunden ist, zeigt analoge Grundzustands-Konformationen auf. Die Resultate unterstreichen somit insgesamt die gemeinsame Gültigkeit von *Ylen*- und *Ylid*-Formel **A** bzw. **A'** zur Erfassung der Bindungssituation in einschlägigen Systemen.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, sowie von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Experimenteller Teil

1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen (1): Eine Suspension aus 300 ml THF und 12 g feingeschnittenem Lithiummetall (1.720 mol) wird zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man 83 ml (102.0 g) Chlor-diphenylphosphan (0.462 mol) so zu, daß die Mischung weitersiedet. Ist alles zugegeben, so wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht und die rote Lösung über Glaswolle in einen Tropftrichter übergeführt. Man legt dann in einem Kolben 19 ml (23.0 g) 1,1-Dichlorethen (0.237 mol), gelöst in 100 ml Benzol, vor und läßt die Phosphidlösung langsam zutropfen, wobei mit einem Wasserbad gekühlt wird. Nach vollständiger Zugabe wird mit 100 ml O₂-freiem Wasser und 15 ml konz. Salzsäure hydrolysiert, die THF-Phase abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl kristallisiert bei Zugabe von Ethanol aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Kristallstruktur des Olefins 1

ATOM	X/A	Y/B	Z/C
P1	0.30999 (14)	0.42555 (11)	0.25491 (9)
P2	0.03346 (14)	0.10200 (12)	0.17902 (10)
C1	0.1257 (9)	0.2756 (4)	0.1359 (4)
C2	0.0615 (6)	0.2799 (3)	0.0182 (4)
C11	0.3865 (9)	0.5618 (4)	0.1693 (3)
C12	0.3361 (6)	0.6617 (3)	0.1304 (4)
C13	0.4149 (7)	0.7978 (4)	0.0757 (4)
C14	0.5447 (8)	0.7754 (6)	0.0615 (5)
C15	0.5932 (7)	0.6764 (7)	0.0968 (5)
C16	0.5173 (7)	0.5713 (5)	0.1523 (5)
C21	0.1875 (5)	0.4741 (4)	0.2910 (4)
C22	0.0171 (6)	0.4524 (5)	0.2102 (4)
C23	0.0682 (7)	0.4899 (5)	0.2439 (5)
C24	0.0177 (9)	0.3913 (6)	0.3616 (6)
C25	0.1846 (8)	0.3728 (5)	0.4260 (5)
C26	0.2071 (8)	0.534 (4)	0.4960 (5)
C31	0.0021 (6)	0.032 (4)	0.2338 (4)
C32	0.3458 (7)	0.1322 (5)	0.1992 (4)
C33	0.4705 (7)	0.0936 (6)	0.0327 (4)
C34	0.4638 (8)	-0.0169 (6)	0.2936 (5)
C35	0.3285 (8)	-0.0909 (5)	0.3173 (5)
C36	0.2032 (7)	-0.0531 (5)	0.2843 (5)
C41	0.0732 (5)	0.1419 (4)	0.3280 (4)
C42	0.0453 (6)	0.1382 (5)	0.3306 (4)
C43	0.1427 (7)	0.2710 (5)	0.4391 (5)
C44	0.2512 (7)	0.2035 (5)	0.4441 (5)
C45	0.2512 (7)	0.2035 (5)	0.4441 (5)
C46	0.2512 (7)	0.1787 (4)	0.4357 (4)

ATOM	B11	B22	B33	B12	B13	B23
P1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
P2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C12	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C13	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C14	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C15	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C16	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C21	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C22	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C23	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C24	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C25	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C26	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C31	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C32	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C33	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C34	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C36	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C41	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C42	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C43	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C44	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C45	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C46	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Ethanol erhält man ein farbloses, kristallines Material, Ausb. 20.7 g (22%), Schmp. 112 – 115 °C (Lit.⁶ 114 °C).

*Strukturlösung von 1**

Ein Kristall der ungefähren Größe $0.2 \times 0.25 \times 0.35 \text{ mm}^3$ wurde in einem Markröhrchen unter Stickstoff auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) im ω -Scan bei Raumtemp. vermessen ($\omega = 1^\circ$, intensitätsabhängige scan rate 1.1 bis 29.3 Grad pro min, $2\Theta_{\text{max}} = 48.0^\circ$).

Die Berechnung der Zellparameter erfolgte mit 15 zentrierten Reflexen ($16^\circ < 2\Theta < 19.5^\circ$):

$a = 10.011(3)$, $b = 11.209(3)$, $c = 12.979(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.99(3)$, $\beta = 120.50(2)$, $\gamma = 119.98(2)^\circ$, $V = 1074 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_r = 1.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Raumgruppe $P\bar{1}$.

5447 gemessene Reflexe (I) ergaben 3363 gemittelte symmetrieunabhängige Intensitäten, davon 62.4% (= 2098) beobachtete ($I > 1.96\sigma I$). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur verblieben 2098 Strukturaktoren ($F_{\text{obs.}} > 3.92\sigma F_{\text{obs.}}$).

Die Lage der P-Atome konnte aus der Patterson-Synthese bestimmt werden. Die anschließende Differenz-Fourier-Synthese erbrachte die Lage der C-Atome. Die Koordinaten der H-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und konstant gehalten.

253 Variable (50 Atome, P und C anisotrop) wurden mit 2084 Strukturaktoren ($F_{\text{obs.}} > 3.98\sigma F_{\text{obs.}}$) bei voller Matrix verfeinert: $R = 0.056$, $R_w = 0.049$.

*1) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50585, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹) H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla, Chem. Ber. **116**, 1393 (1983).

²) H. Schmidbaur, B. Milewski-Mahrla, G. Müller und C. Krüger, Organometallics **3**, 38 (1984).

³) H. Schmidbaur, R. Herr und J. Riede, Angew. Chem. **96**, 237 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 247 (1984).

⁴) G. Wittig, Angew. Chem. **68**, 505 (1956); **92**, 671 (1980).

⁵) A. Schier und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **117**, 2314 (1984), vorstehend.

⁶) I. J. Colquhoun und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 1915.

⁷) Der Schätzwert geht von $\Delta\delta$ -Werten der ³¹P-NMR-Spektren von **A** (R = Ph) aus¹).

⁸) M. A. Vincent, H. F. Schaefer III., A. Schier und H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3806 (1983).