

## Acyl- und Alkylidenphosphane. XI [1]

**Synthese, Molekül- und Kristallstruktur des  
1,2-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphans**

Von G. BECKER, O. MUNDT und M. RÖSSLER

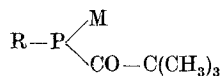
Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

**Inhaltsübersicht.** 2,2-Dimethylpropionyl-phenylphosphan und Bis[bis(trimethylsilyl)amino]quecksilber reagieren unter Quecksilberabscheidung zum 1,2-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan **1a**. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit  $a = 22,13(1)$ ;  $b = 17,59(2)$ ;  $c = 11,14(2)$  Å;  $Z = 8$ . Wie eine Röntgenstrukturanalyse ( $R = 4,0\%$ ) bei  $-145^\circ\text{C}$  zeigt, liegen die Enantiomeren R,R und S,S mit einer transoiden Anordnung der Substituenten an den Phosphoratomen vor. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei Moleküle unterschiedlicher Konformation. Der Abstand zwischen Phosphor- und Carbonylkohlenstoffatom ist mit  $1,89$  Å gegenüber dem Standardwert verlängert. Charakteristische mittlere Bindungsabstände und -winkel sind: P–P 2,21; C–O 1,21; P–C(Phenyl)  $1,84$  Å;  $\angle$  P–P–C(O)  $97^\circ$ ; P–P–C(Phenyl)  $96^\circ$ .

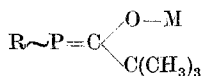
**Acyl- and Alkylidenephosphines. XI. Synthesis, Molecular and Crystal Structure of 1,2-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphine**

**Abstract.** 2,2-Dimethylpropionyl-phenylphosphine and bis[bis(trimethylsilyl)amino]mercury react to form mercury and 1,2-bis(2',2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphine **1a**. The compound crystallizes orthorhombic in the non-centrosymmetric space group  $Pca2_1$  with  $a = 22.13(1)$ ;  $b = 17.59(2)$ ;  $c = 11.14(2)$  Å;  $Z = 8$ . As found by an X-ray structure determination ( $R = 4\%$ ) at  $-145^\circ\text{C}$  the S,S and R,R enantiomeres showing a transoid arrangement of the substituents at the phosphorus atoms are present in the solid state. The asymmetric part of the unit cell contains two molecules with different conformation. Compared with the standard value the bond between the phosphorus and the carbon atom of the carbonyl group is elongated ( $1.89$  Å). Further averaged data are: P–P 2.21; C–O 1.21; P–C(phenyl)  $1.84$  Å;  $\angle$  P–P–C(O)  $97^\circ$ ; P–P–C(phenyl)  $96^\circ$ .

Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)phosphane bilden sich in der Reaktion von [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]phosphanen und Alkoholen; sie sind aber auch aus den entsprechenden Trimethylsilylphosphanen und 2,2-Dimethylpropionylchlorid zugänglich [2]. Ihre Trimethylsilyl-Derivate zeigen eine bemerkenswerte Isomerie: Im Acyltrimethylsilylphosphan (Ketoform) ist die Trimethylsilylgruppe noch an das Phosphor-, im Alkylidenphosphan (Enolform) jedoch an das Sauerstoffatom gebunden [3–5]. Nach NMR-spektroskopie-



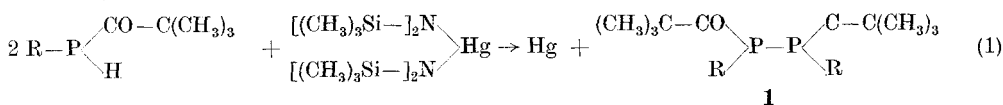
Ketoform  
M = H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$



Enolform  
M = Li,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$

schen Untersuchungen liegen auch die Alkyl- und Aryl-2,2-dimethylpropionyl-lithiumphosphide [2, 5] als Alkylidenphosphane mit einem an Sauerstoff gebundenen Lithiumatom vor. Die Frage, welche Faktoren die Bildung von Keto- oder Enolform begünstigen, kann nur durch Synthese weiterer Acylphosphide geklärt werden.

Zur Darstellung der entsprechenden Quecksilberverbindungen setzten wir Alkyl- und Aryl-2,2-dimethylpropionylphosphane mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]quecksilber um (1). Die Reaktionen verlaufen aber nicht in der erwarteten



1a: R = Phenyl

Weise; unter Quecksilberabscheidung bilden sich Bis(trimethylsilyl)amin und die jeweiligen 1,2-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)diphosphane 1. Über experimentelle Einzelheiten und die anschließende spektroskopische Untersuchung werden wir nach Abschluß der präparativen Arbeiten berichten.

Alkylidenphosphane [4, 6–9] wurden in unserem Arbeitskreis bereits mehrfach röntgenstrukturanalytisch untersucht. Da der Einfachbindungsabstand zwischen Phosphor- und Carbonylkohlenstoffatom in Acylphosphanen zu Beginn dieser Untersuchungen [s. aber 10, 11] noch unbekannt war und Literaturdaten [12, 13] wegen ihrer großen Variationsbreite von 1,83 bis 1,91 Å zum Vergleich nicht herangezogen werden konnten, führten wir am 1,2-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan 1a eine Röntgenstrukturanalyse durch. Sie klärt auch die durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht zu entscheidende Frage, welches Diastereomere in Reaktion (1) entstanden ist.

### Kristalldaten und Meßtechnik

Beim Sublimieren kristallisiert die Verbindung in millimeterlangen, farblosen, sechseckigen Säulen. Weißenberg- und Buerger-Präzessionsaufnahmen bei +20 und –145°C zeigen mmm Symmetrie. Die systematischen Auslöschungen (0kl nur für l = 2n und h0l nur für h = 2n vorhanden) weisen auf die Raumgruppe Pcam (Standardaufstellung: Pbcm) oder auf ihre nichtzentrosymmetrische Variante Pca<sub>2</sub>1 hin. Die bei +20°C aus Filmaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten sowie die am Zweikreisdiffraktometer bei einer Meßtemperatur von –145 ± 5°C verfeinerten Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Mit acht Molekülen in der Elementarzelle beträgt die Raumerfüllung nach KITAĞORODSKI [14] 72%<sup>1)</sup>. Die asymmetrische Einheit enthält in der Raumgruppe Pbcm ein Molekül, in Pca<sub>2</sub>1 jedoch zwei.

Zur Messung der Reflexintensitäten wurde das lochstreifengesteuerte Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe, Darmstadt, (MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) in Verbindung mit der Kühleinrichtung der Firma Erarf-Nonius, Delft, benutzt. Zwei Kristalle mit den ungefähren Abmessungen (0,25 · 0,25 · 0,4 mm; 0,4 · 0,4 · 0,5 mm) wurden nach der Weißenberg-Äquinklinationstechnik auf dem Diffraktometer so justiert, daß [001] mit der Achse des  $\omega$ -Kreises zusammenfiel. Das Gerät wurde sowohl im „ $\omega$ -scan“ mit variabler Breite bei 2 $\theta$ -Werten von 5° bis 55° als auch im „ $\omega$ -2 $\theta$  scan“ zwischen 45° und 65° gesteuert [6]. Die Untergrundmeßzeit betrug

<sup>1)</sup> Der Berechnung liegen die in Abb. 2 eingezeichneten mittleren Bindungsabstände und folgende Werte für die intermolekularen Radien (Å) zugrunde: H 1,17; C 1,80; O 1,36; P 1,85.

Tabelle 1 Kristalldaten des 1,2-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphans 1a. orthorhombisch, Raumgruppe:  $Pca2_1$ ;  $Z = 8$ 

	+20°C	-145°C
a (Å)	22,16 (2)	22,13 (1)
b (Å)	17,61 (2)	17,59 (2)
c (Å)	11,16 (2)	11,14 (2)
V (Å <sup>3</sup> )	4355	4336

20 sec; nach 50 Reflexen wurden zwei Standardreflexe gemessen. Da im Laufe der Meßzeit die Intensität der Röntgenröhre kontinuierlich auf 67% fiel und sich der Kristall bei Ausfall des Kühlsystems schnell zersetzte, mußten die einzelnen Schichten durch Wiederholungsmessungen ausgeglichen werden. Die Reflexintensitäten wurden L-P korrigiert; auf eine Absorptionskorrektur konnten wir wegen der Kristallgestalt und eines linearen Absorptionskoeffizienten von  $2,07 \text{ cm}^{-1}$  verzichten. Nach Mittelung aller mehrfach gemessenen Reflexe ( $hkl$  und  $\bar{h}\bar{k}l$  mit  $l \geq 0$ ) verblieben 6495 symmetrieunabhängige  $F_0$ -Werte. 672 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben ( $F_0 < 8,0$ ), wurden als nicht beobachtet eingestuft und für die folgenden Verfeinerungszyklen auf einen mittleren  $F_0$ -Wert von 3,2 gesetzt. Hiervon blieben 160 Reflexe mit  $F_c < F_0$  bei der Berechnung unberücksichtigt

## Strukturbestimmung

Anhand der statistischen Verteilung der E-Werte konnte zwischen den beiden möglichen Raumgruppen  $Pca2_1$  und  $Pbcm$  nicht unterschieden werden. Da jedoch  $Pca2_1$  wesentlich häufiger als  $Pbcm$  auftritt, entschieden wir uns für diese Raumgruppe. Die Wahl wird durch die später noch zu diskutierende, unterschiedliche Konformation der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit gerechtfertigt. Mit direkten Methoden [15] konnten bei einem Startsatz von 400 Reflexen ( $E > 1,45$ ) und einer Phasenwahl, die den zweithöchsten „combined figure of merits“ zeigte, die Positionen von allen Phosphor- und vierzehn Kohlenstoffatomen sowie die Lage von einem Sauerstoffatom ermittelt werden. Fouriersynthesen und anschließende Verfeinerungszyklen der Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren lieferten alle fehlenden Schweratome. Durch Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren fiel der R-Wert von 9,9% auf 7,2%. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenzfouriersynthese konnten die Ortskoordinaten aller Wasserstoffatome entnommen werden. Ihre Positionen unterscheiden sich nicht wesentlich von den unter Annahme eines Winkels von  $109,5^\circ$ , eines C-H-Abstandes von  $1,04 \text{ \AA}$  und einer gestaffelten Konformation berechneten Werten. Sie lassen sich aber nur zum Teil verfeinern. Für die isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome setzten wir die um 1,7 erhöhten Werte der entsprechenden Kohlenstoffatome ein.

Bei den genannten Verfeinerungen minimalisierten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $\sum(|F_0| - |F_c|/\sigma)^2$  mit dem Gewichtsschema 6 des Programmsystems X-Ray [16] und den dazugehörigen Parametern  $A = 20,0$  und  $B = 24,5$ . Hierbei kommt den Reflexen mit  $F_0 = B$  das größte Gewicht zu. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus betrug der Gütefaktor  $R = \sum(|F_0| - |F_c|) / \sum|F_0|$  4,0% für die beobachteten Reflexe allein, 4,5% für den gesamten Datensatz. Eine abschließende Differenzfouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von  $0,3 \text{ e/\AA}^3$ .

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Die Tabelle mit den Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung wird aus Raumgründen hier nicht wiedergegeben; sie steht auf Wunsch bei den Autoren (G. B.) zur Verfügung. Den berechneten  $F_c$ -Werten liegen diese Daten sowie die Atomformfaktorcurven der neutralen Atome P, O und C in der analytischen Darstellung der Gaußfunktionen mit den Parametern von CROMER und MANN [17] und für die H-Atome die Werte von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [18] zugrunde.

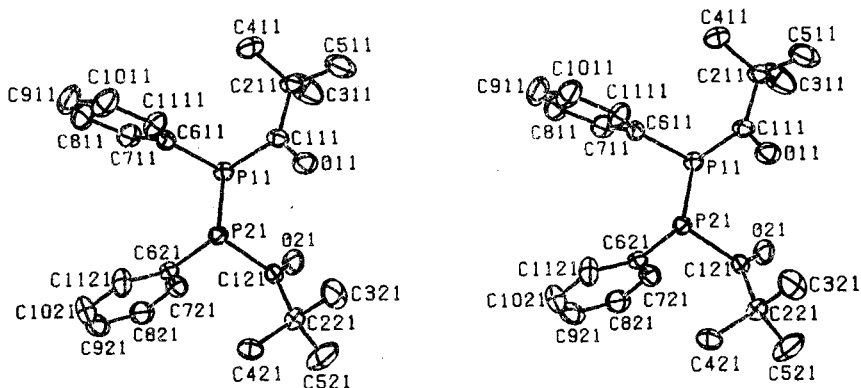
Tabelle 2 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Kennzeichnung der Atome wird im Text erläutert. Die z-Koordinate von P11 wurde nicht verfeinert. Auf die Wieder-gabe der Wasserstoffpositionen wird verzichtet; die Werte können von den Autoren (G. B.) angefordert werden.

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
P11	0,5308(3)	0,5132(9)	0,3744	1,71(2)
C111	0,5326(12)	0,4209(15)	0,4634(26)	1,99(6)
O11	0,5735(10)	0,4124(12)	0,5336(22)	2,63(6)
C211	0,4893(13)	0,3551(17)	0,4322(31)	2,33(6)
C311	0,5038(27)	0,3313(25)	0,3036(42)	4,86(13)
C411	0,4247(16)	0,3779(24)	0,4424(77)	5,02(14)
C511	0,5035(13)	0,2869(21)	0,5147(35)	3,77(9)
C611	0,4604(12)	0,5601(15)	0,4187(26)	1,84(6)
C711	0,4294(14)	0,6017(19)	0,3310(31)	2,78(8)
C811	0,3786(16)	0,6439(20)	0,3620(44)	3,65(9)
C911	0,3578(16)	0,6448(23)	0,4771(44)	3,63(10)
C1011	0,3875(16)	0,6032(23)	0,5657(36)	3,10(9)
C1111	0,4387(13)	0,5612(18)	0,5362(28)	2,56(7)
P21	0,5867(3)	0,5766(4)	0,5051(7)	1,63(2)
C121	0,6637(12)	0,5392(14)	0,4604(27)	1,80(6)
O21	0,6708(9)	0,5027(12)	0,3693(22)	2,70(6)
C221	0,7150(12)	0,5529(16)	0,5494(30)	2,35(7)
C321	0,7093(20)	0,4888(21)	0,6423(40)	3,65(9)
C421	0,7093(15)	0,6300(18)	0,6127(37)	2,91(8)
C521	0,7754(16)	0,5489(28)	0,4833(45)	3,99(11)
C621	0,5918(11)	0,6667(15)	0,4211(28)	1,91(6)
C721	0,6167(14)	0,6730(17)	0,3074(32)	2,51(7)
C821	0,6219(16)	0,7437(20)	0,2514(38)	3,32(9)
C921	0,6008(17)	0,8093(20)	0,3100(45)	3,45(9)
C1021	0,5749(19)	0,8034(19)	0,4207(48)	3,74(10)
C1121	0,5698(17)	0,7328(19)	0,4778(38)	3,10(9)
P12	0,2521(3)	0,9834(3)	0,3683(7)	1,71(2)
C112	0,2583(11)	1,0804(14)	0,2963(26)	1,78(6)
O12	0,2224(10)	1,0994(12)	0,2207(22)	2,80(6)
C212	0,3045(13)	1,1384(15)	0,3463(30)	2,43(7)
C312	0,3483(14)	1,1044(18)	0,4363(30)	2,47(7)
C412	0,3397(20)	1,1700(24)	0,2373(43)	4,12(11)
C512	0,2681(18)	1,2017(22)	0,4067(52)	4,58(13)
C612	0,3211(11)	0,9375(14)	0,3111(26)	1,80(6)
C712	0,3452(13)	0,9521(17)	0,1980(28)	2,16(6)
C812	0,3978(14)	0,9144(21)	0,1612(31)	2,72(7)
C912	0,4252(14)	0,8616(20)	0,2363(37)	2,98(8)
C1012	0,4010(15)	0,8465(18)	0,3484(36)	3,13(9)
C1112	0,2488(13)	0,8844(16)	0,3861(30)	2,54(7)
P22	0,1917(3)	0,9331(4)	0,2321(7)	1,68(2)
C122	0,1178(12)	0,9620(14)	0,3033(27)	1,82(6)
O22	0,1170(10)	1,0058(12)	0,3878(23)	2,73(6)
C222	0,0590(12)	0,9371(18)	0,2408(30)	2,38(6)
C322	0,0507(16)	0,9915(20)	0,1317(34)	3,05(9)
C422	0,0624(16)	0,8548(20)	0,1920(42)	3,51(9)
C522	0,0058(16)	0,9469(29)	0,2274(38)	3,98(11)
C622	0,1972(12)	0,8350(15)	0,2894(29)	2,08(6)
C722	0,2228(16)	0,7808(20)	0,2123(37)	3,15(9)
C822	0,2264(20)	0,7049(22)	0,2496(55)	4,18(11)
C922	0,2049(19)	0,6829(18)	0,3596(61)	4,08(11)
C1022	0,1801(16)	0,7363(22)	0,4277(42)	3,65(10)
C1122	0,1771(14)	0,8135(18)	0,4029(35)	2,75(8)

## Molekülstruktur

Die bei den Verfeinerungen gewählte Raumgruppe  $Pca2_1$  führt zu zwei 1,2-Bis-(2', 2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan-Molekülen **1a** in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle; Abb. 1a und b zeigen sie in stereoskopischer Darstellung. Für die anschließende Diskussion von Bindungsabständen und -winkeln haben wir einander entsprechende Schweratome aus den vier 2', 2'-Dimethylpropionyl-phenylphosphano-Resten in analoger Weise gekennzeichnet. Dabei ist der letzten Ziffer zu entnehmen, welchem Molekül das Atom angehört;

a) Molekül 1



b) Molekül 2

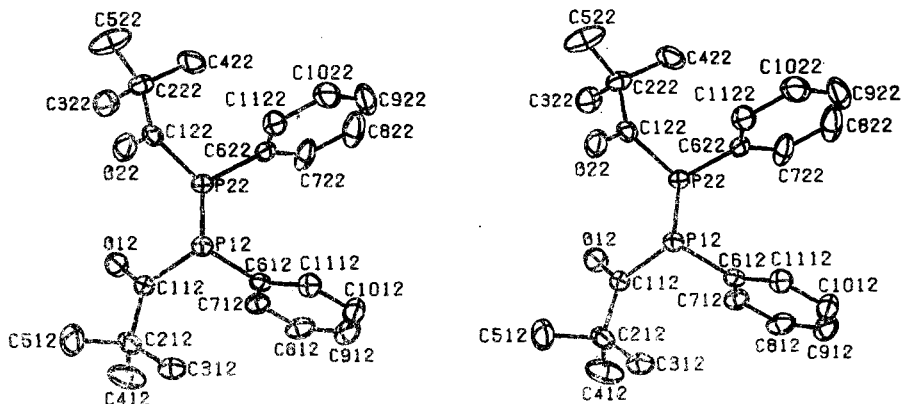


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der 1,2-Bis(2', 2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan-Moleküle **1a**.

Zur besseren Übersicht haben wir die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet. Die Zeichnungen wurden mit dem Zeichenprogramm ORTEP [19] erstellt. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome sind auf 50% verkleinert. Die in Tab. 2 angegebenen Koordinaten liefern für Molekül 1 das S,S-Isomere und für Molekül 2 das R,R-Isomere.

die beiden letzten Ziffern ordnen es den Molekülhälften 11, 21, 12 oder 22 zu. Die Wasserstoffatome der Phenylgruppen sind wie die mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome gekennzeichnet. Bei den tert. Butylresten tritt eine zusätzliche Laufzahl hinzu. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt. Da in allen Molekülhälften die Einzelwerte mit wenigen Ausnahmen nur geringfügig voneinander abweichen, werden für die anschließende Diskussion meist Mittelwerte herangezogen. Sie sind in Abb. 2 eingezeichnet.

Tabelle 3 Intramolekulare Bindungsabstände (Å) und -winkel (°). Die in runden Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatengenauigkeit (Tab. 2) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die Mittelwerte sind in Abb. 2 eingezeichnet; n' kennzeichnet die Atome der zweiten Molekülhälfte.

n	11	21	12	22
Pn—Pn'	2,211(2)		2,206(2)	
Pn—C1n	1,903(3)	1,893(3)	1,891(3)	1,887(3)
Pn—C6n	1,831(3)	1,844(3)	1,843(3)	1,845(3)
C1n—On	1,205(4)	1,211(4)	1,204(4)	1,216(4)
C1n—C2n	1,543(4)	1,528(4)	1,548(4)	1,539(4)
C2n—C3n	1,526(6)	1,536(5)	1,519(5)	1,557(5)
C2n—C4n	1,490(5)	1,534(5)	1,546(6)	1,548(5)
C2n—C5n	1,543(5)	1,528(5)	1,529(5)	1,533(5)
C6n—C7n	1,398(5)	1,386(5)	1,391(5)	1,401(5)
C6n—C11n	1,395(5)	1,409(5)	1,396(4)	1,393(5)
C7n—C8n	1,392(5)	1,395(5)	1,401(4)	1,401(6)
C8n—C9n	1,362(7)	1,407(5)	1,388(5)	1,371(9)
C9n—C10n	1,392(6)	1,364(7)	1,384(6)	1,393(7)
C10n—C11n	1,393(5)	1,401(5)	1,397(5)	1,414(5)
Pn'—Pn—C1n	94,3(1)	98,9(1)	96,6(1)	97,4(1)
Pn'—Pn—C6n	94,1(1)	97,7(1)	95,1(1)	95,6(1)
C1n—Pn—C6n	105,2(1)	96,4(1)	100,9(1)	99,5(1)
Pn—C1n—C2n	120,7(2)	116,4(2)	119,4(2)	117,7(2)
Pn—C1n—On	117,5(2)	121,4(2)	119,9(2)	120,5(2)
Pn—C6n—C7n	117,7(2)	123,8(2)	123,3(2)	116,8(3)
Pn—C6n—C11n	123,5(2)	117,4(3)	116,8(2)	123,1(2)
On—C1n—C2n	121,2(3)	122,1(3)	120,3(3)	121,3(3)
C1n—C2n—C3n	106,7(3)	105,1(3)	113,5(2)	106,1(3)
C1n—C2n—C4n	112,2(3)	112,1(2)	106,7(3)	112,7(2)
C1n—C2n—C5n	108,8(3)	109,3(3)	106,9(3)	109,4(3)
C3n—C2n—C4n	110,3(4)	109,5(3)	109,7(3)	107,9(3)
C3n—C2n—C5n	107,7(3)	111,3(3)	109,4(3)	109,3(3)
C4n—C2n—C5n	111,1(4)	109,5(3)	110,5(3)	111,3(3)
C6n—C7n—C8n	120,1(3)	120,9(3)	119,6(3)	119,3(4)
C7n—C8n—C9n	120,8(4)	119,7(4)	120,2(3)	121,0(4)
C8n—C9n—C10n	120,1(4)	119,8(4)	120,2(3)	120,3(4)
C9n—C10n—C11n	119,7(4)	120,9(4)	120,0(3)	119,7(4)
C6n—C11n—C10n	120,6(3)	120,0(4)	120,1(3)	119,6(3)
C11n—C6n—C7n	118,7(3)	118,8(3)	119,9(3)	120,1(3)

Die Röntgenstrukturanalyse liefert wie die an Lösungen aufgenommenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren das Ergebnis, daß nur eine der beiden möglichen diastereomeren Formen vorliegt; es sind die beiden Enantiomeren R,R und S,S [20]. Unterschiedliche Konformationen bedingen das Auftreten von zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1). In drei 2',2'-Dimethylpropionyl-phenylphosphano-Resten (n = 11, 21, 22) stehen die C1n—On- und C2n—C5n-Bindungen nahezu ekliptisch und unterscheiden sich somit von der in der Enolform des Bis-

(2, 2-dimethylpropionyl)phosphans [6], des Nickel-bis[bis(2, 2-dimethylpropionyl)-phosphid)s · 1, 2-Dimethoxyäthan [8] und des Bis[2, 2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)-propylidenphosphano]methans [4] beobachteten Anordnung. Auch in der Molekülhälfte ( $n = 12$ ) liegt ein Kohlenstoffatom (C312) in der von den Atomen der Carbonylgruppe, dem Phosphor und dem mittleren C-Atom der tert. Butylgruppe definierten Ebene (Tab. 5a); die Bindungen C112—O12 und C212—C312 stehen jedoch trans zueinander. Die unterschiedliche Konformation der beiden Moleküle rechtfertigt also im nachhinein die getroffene Wahl der Raumgruppe  $Pca2_1$ .

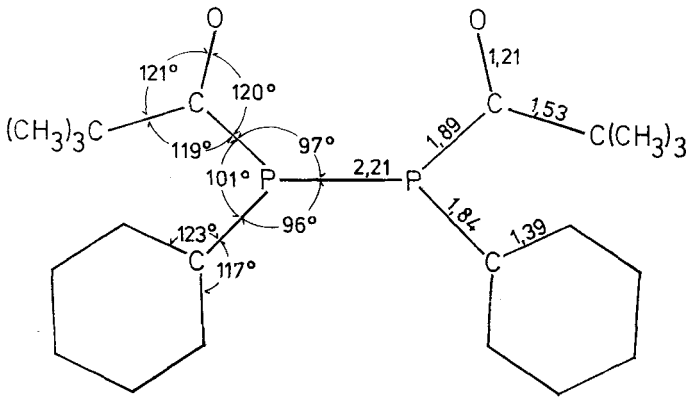


Abb. 2 Mittlere Bindungsabstände (Å) und -winkel in **1a**

Mit Infrarot- und Ramanspektren [21] sowie durch Elektronenbeugungsexperimente [22a, b] wurde gezeigt, daß die bisher untersuchten Diphosphane im flüssigen und gasförmigen Zustand in trans- bzw. gauche-Konformation oder als Gemische vorliegen. Beim schon lange bekannten Tetraioddiphosphan [23] findet

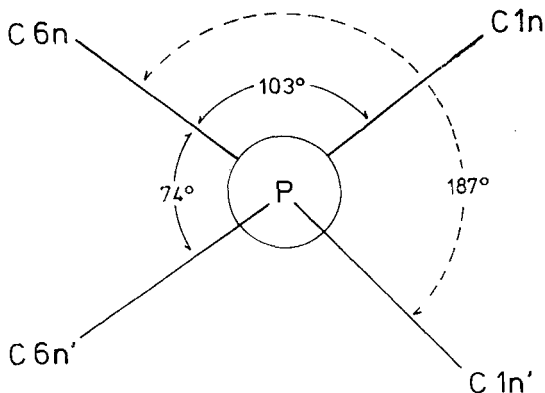


Abb. 3 Newman Projektion der 1,2-Bis(2,2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan-Moleküle **1a** in Richtung der P—P-Bindung. Die in der Abbildung eingezeichneten mittleren Winkel berechnen sich aus den Einzelwerten von Molekül 1 ( $77,9^\circ$ ;  $105,6^\circ$ ;  $184,4^\circ$ ) und Molekül 2 ( $69,1^\circ$ ;  $100,3^\circ$ ;  $189,4^\circ$ ).

man im Kristall ausschließlich die *trans*-Form. Eine Ausnahme bildet das erst kürzlich von RICHTER und Mitarb. untersuchte Tetracyclohexyldiphosphan [22c] mit einer halbkehlptischen Anordnung der Substituenten.

Abb. 3 zeigt eine Newman-Projektion der Verbindung. Die vier sperrigen organischen Reste an beiden Phosphoratomen ordnen sich so, daß sie mit einer Abweichung von  $4^\circ$  in Molekül 1 und  $9^\circ$  in Molekül 2 nur unerheblich von der idealen *trans*-Stellung abweichen. Sieht man von der unterschiedlichen Konformation der *tert.*-Butylgruppe im 2',2'-Dimethylpropionyl-phenylphosphano-Rest 12 ab, besitzen die Moleküle annähernd  $C_2$ -Symmetrie.

In der Monographie von CORBRIDGE [12] findet man für den P—P-Abstand in verschiedenen Phosphorverbindungen mit mindestens einer P—P-Bindung Werte zwischen 2,17 und 2,24 Å. Der hier gemessene mittlere Abstand von 2,21 Å entspricht dem von PAULING [24] als Standardbindungsänge angegebenen Wert von 2,20 Å. Der Pn—C6n-Abstand gleicht mit 1,84 Å den an anderen Phenylphosphanen bestimmten Werten [25]. In Trifluormethylphosphanen [22a, 26] aber ist der P—C-Abstand durch den Einfluß der elektronegativen Heteroatome am Kohlenstoff von 1,85 auf 1,90 bis 1,91 Å verlängert; gleichzeitig wird eine Verkürzung der C—F-Bindung beobachtet. MARSDEN und BARTELL [26] führen zur Beschreibung dieses Phänomens den Begriff der altruistischen kovalenten Wechselwirkung an. Auch in **1a** ist der mittlere Pn—C1n-Abstand auf 1,89 Å vergrößert. Im Gegensatz zu den Trifluormethylphosphanen finden wir jedoch keine Verkürzung der benachbarten C1n—On oder C1n—C2n-Bindungen. Eine Verlängerung der P—C-Abstände auf 1,88 Å wurde auch im schon erwähnten Tetracyclohexyldiphosphan [22c] beobachtet.

Die bisher an Acylphosphanen und verwandten Alkylidenphosphanen ermittelten P—C-Bindungsabstände sind in Tab. 4 zusammengestellt. Röntgenstrukturanalysen liefern für die Acylphosphate **1a** und **7** [10a] einen Mittelwert von 1,89 Å;

Tabelle 4 P—C(O)- und C—O-Bindungsabstände (Å) in Acyl- und Alkylidenphosphanen

<b>1a</b>	1,2-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan								
<b>2</b>	Bis[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propylidenphosphano]methan [4]								
<b>3</b>	Phenyl-bis(trimethylsilylsulfano)methylidenphosphan [9]								
<b>4</b>	Aluminium-tris(dibenzoylphosphid) [7]								
<b>5</b>	Nickel-bis[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid] · 1,2-Dimethoxyäthan [8]								
<b>6</b>	Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan (Enolform) [6]								
<b>7</b>	Oxalyl-bis[P,P-di( <i>tert.</i> -butyl)phosphan] [10a]								
<b>8</b>	Diphensäure-P-phenylphosphid [10b]								
<b>9</b>	Acetyldimethylphosphan [11]								

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>1a</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
P—C(O)	1,69	1,70	1,77	1,79	1,80	1,88	1,89	1,86	1,86
P—C-Bindungs- ordnung	2	2	1,5	1,5	1,5	1	1	1	1
C—O	1,35	—	1,26	1,26	1,29	1,21	1,21	1,22	1,22



die in 8 [10b] beobachtete sowie die im Acetyldimethylphosphan 9 [11] mit den Methoden der Elektronenbeugung bestimmte Bindungslänge von 1,86 Å ist kürzer. Läßt man diesen Wert außer acht, verkürzt sich der P—C-Abstand um etwa 6% beim Wechsel von der Einfach- zur Anderthalbfachbindung und um nochmals 5% beim Übergang zur Doppelbindung. Die langen Einfachbindungsabstände machen verständlich, warum die in 6 [6] auftretende Anderthalbfachbindung mit 1,80 Å gegenüber dem Standardwert von 1,85 Å für eine P—C-Einfachbindung nur geringfügig verkürzt erscheint.

DALY [25] fand bei Röntgenstrukturanalysen an Phenylphosphanen des Typs  $P_m(C_6H_5)_n$  mit  $m \leq n$ , daß stets bei den an den Phosphor gebundenen Phenylkohlenstoffatomen zwei verschiedene P—C—C-Winkel auftreten. Sie verringern sich von 120° auf etwa 115°, wenn das orthoständige Kohlenstoffatom cisoid zum freien Elektronenpaar am Phosphor angeordnet ist und vergrößern sich auf 125° bei transoider Stellung des anderen orthoständigen Kohlenstoffatoms. Offenbar weichen die Substituenten auf Grund gegenseitiger Wechselwirkung in Richtung des freien Elektronenpaares aus. Die gleichen Unterschiede werden auch bei 1a beobachtet. Hier liegen in gleicher Weise zwei Gruppen von Winkeln mit 117° und 123° (Tab. 3) vor.

Die Winkelsummen an den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen C1n weichen um weniger als 1° von 360° ab (Tab. 5); die von diesen Atomen ausgehenden Bindungen liegen allerdings nur in den Molekülhälften 11 und 12 annähernd in einer Ebene. Gründe für die bei den Kohlenstoffatomen C2n beobachteten Abweichungen können wir nicht angeben. Die C—C-Abstände in den tert.-Butylgruppen

Tabelle 5 Abstand (Å) der Atome von den Ausgleichsebenen. Die Ausgleichsebenen werden in a) von den ersten vier Atomen (Pn bis C2n) und in b) von den Atomen der Phenylringe (C6n bis C11n) festgelegt. Unter c) ist die Winkelsumme an den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom C1n angegeben; n' kennzeichnet die Atome der zweiten Molekülhälfte.

n	11	21	12	22
a) Pn	0,018	0,125	-0,025	-0,087
C1n	-0,055	-0,036	0,036	-0,002
On	0,020	-0,058	0,016	0,060
C2n	0,012	-0,231	-0,067	0,177
Pn'	-0,630	-0,202	0,507	-0,398
C3n	1,356	-1,734	0,042	1,680
C4n	1,102	0,562	1,080	-0,666
C5n	0,006	0,200	1,424	0,149
b) C6n	-0,004	-0,012	0,004	0,012
C7n	0,005	0,009	-0,006	-0,001
C8n	-0,002	0,001	0,004	-0,010
C9n	-0,002	-0,007	0,000	0,008
C10n	0,003	0,004	-0,002	0,004
C11n	-0,001	0,005	0,000	-0,014
Pn	-0,152	-0,091	-0,017	0,080
C3n	2,885	-2,963	3,026	3,165
C4n	2,941	-3,155	2,884	3,078
C5n	3,044	-3,676	3,143	3,345
c)	359,4	359,9	359,6	359,5

weichen mit einem Mittelwert von 1,53 Å nur unerheblich von der C—C-Einfachbindungslänge (1,54 Å) ab. Lediglich der mit 1,49 Å äußerst kurze C211—C411-Abstand ist durch hohe anisotrope Temperaturfaktoren des Atoms C411 verfälscht. Die von HAMILTON [27] und später von FENSKE [28, 29] an Phosphanen diskutierte Verkürzung der C—C-Abstände in den Phenylringen zum para-Kohlenstoffatom hin wird hier nicht beobachtet.

Die 2',2'-Dimethylpropionylgruppen sind um die P—C-Bindung so gedreht, daß die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome aufeinander zurücken. Da in beiden Molekülen der Kontaktabstand zwischen den Sauerstoffatomen On und den Phosphoratomen Pn' aus den jeweiligen gegenüberliegenden Molekülhälften um nur 0,3 bis 0,4 Å kürzer (Tab. 6) als die Summe der van-der-Waals-Radien ist, kann eine starke Wechselwirkung zwischen diesen Atomen ausgeschlossen werden.

Tabelle 6 Intra- und intermolekulare Kontaktabstände (Å)

Die Tabelle enthält nur Abstände, die kleiner als (Summe der van-der-Waals-Radien + 0,2) sind; n' kennzeichnet Atome der zweiten Molekülhälfte.

a) intramolekular

n	11	21	12	22
Pn—On	2,62	2,73	2,70	2,72
Pn—C3n	3,35	3,48	3,11	3,47
Pn—C4n	3,43	3,11		3,21
Pn—C5n			3,88	
Pn—On'	3,10	2,92	3,02	3,01
Pn—C7n'	3,47			3,44
Pn—C11n'		3,30	3,44	
C1n—C7n		3,09	3,16	
C1n—C11n	3,33			3,13
On—C3n	3,31	3,17	2,68	3,22
On—C4n	3,50	3,62	2,88	3,64
On—C5n	2,70	2,76	2,93	2,76
C6n—C6n'	3,46		3,29	

b) van-der-Waals-Radien [30]

P: 1,85; O: 1,5; CH<sub>3</sub>: 2,0; C: 1,65—1,70 Å

### Kristallstruktur

Eine eingehendere Betrachtung der Packung zeigt, daß die Moleküle in gewellten Schichten parallel (001) angeordnet sind (Abb. 4). Jede dieser Schichten besteht aus Strängen von Molekülen der Sorte 1 und 2, die entlang [100] laufen. Diese sind in Abb. 5 gut zu erkennen: Der mittlere Strang enthält Moleküle der Sorte 1, während die beiden äußeren Stränge von der Sorte 2 gebildet werden. Bemerkenswert ist nun die in den Strängen unterschiedliche Abfolge der Moleküle entlang [001]. Bedingt durch die Symmetrieeoperation der Raumgruppe und die Lage der Molekülmittelpunkte findet man in c-Richtung nur bei den Molekülen der Sorte 1 eine Abfolge „homotoper“ Gebilde [4], die durch die 2<sub>1</sub>-Achse inein-

ander überführt werden. Bei den Molekülen der Sorte 2 wechseln sich auf Grund der *c*-Gleitung Bild und Spiegelbild ab; die Konformeren sind enantiomer. Da die intermolekularen Kontaktabstände mit Ausnahme einiger Methyl-Methyl-Abstände nur geringfügig kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind, fehlen starke intermolekulare Wechselwirkungen. Auf die Wiedergabe dieser Werte wurde verzichtet.

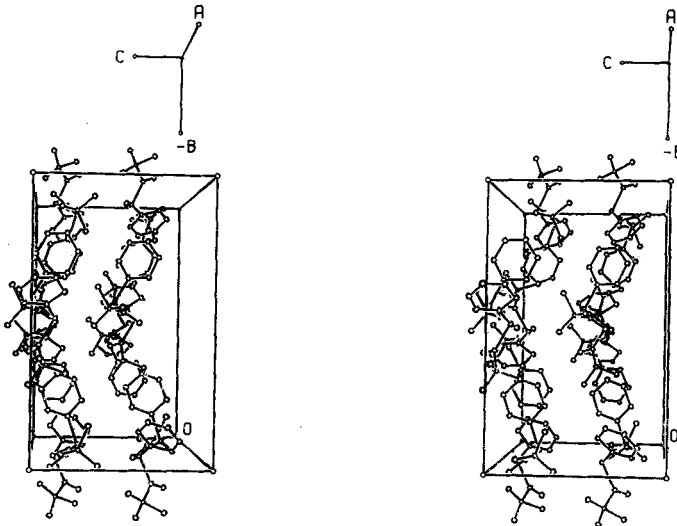


Abb. 4 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle; Blickrichtung [100]

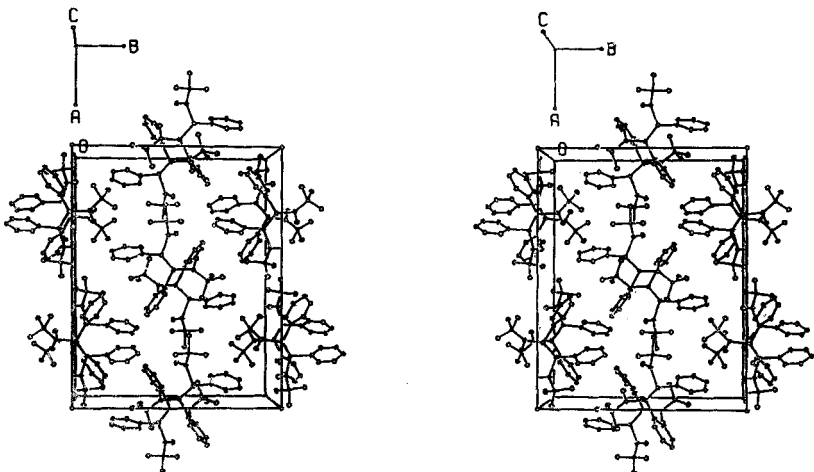


Abb. 5 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle; Blickrichtung [001]. Zur besseren Übersicht wurden nicht nur die zur Elementarzelle gehörenden acht, sondern insgesamt 14 Moleküle gezeichnet.

### Präparativer Teil

Darstellung. 5,82 g (30 mmol) 2,2-Dimethylpropionyl-phenylphosphan in 25 ml 1,2-Dimethoxyäthan werden bei 20°C mit 7,82 g (15 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]quecksilber in 10 ml des gleichen Lösungsmittels umgesetzt. Nach 24 h trennt man das ausgefallene Quecksilber ab, entfernt alle bei +20°C flüchtigen Reaktionspartner im Vakuum und sublimiert den Rückstand bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr. Ausbeute: 5,33 g (13,8 mmol); 92%.

Schmp.: 96–98°C (im abgeschmolzenen Röhrchen). Die farblosen Kristalle sind einige Stunden an der Luft beständig.

Charakterisierung. Elementaranalyse:  $C_{22}H_{28}O_2P_2$ . P ber. 16,0; gef. 15,7%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): ber. 386,4; gef. 385. Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Beschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Hochtemperatureinlaß (150°C).

$C_{22}H_{28}O_2P_2$	M <sup>+</sup>	gem. 386,1561	ber. 386,1564	12%
$C_{17}H_{16}OP_2$		gem. 301,0912	ber. 301,0911	100%
$C_{12}H_{11}P_2$		gem. 217,0329	ber. 217,0336	59%
$C_{12}H_{10}OP$		gem. 201,0472	ber. 201,0469	14%
$C_{12}H_8P$		gem. 183,0368	ber. 183,0364	19%
$C_6H_5P_2$		gem. 138,9872	ber. 138,9867	90%

IR-Spektrum (KBr-Preßling): 3070 w, 3055 w, 2980 (Sch), 2965 vs, 2950 (Sch), 2930 w, 2900 w, 2870 w, 1675 (Sch), 1662 vs, 1652 vs, 1640 (Sch), 1473 s, 1458 m, 1438 s, 1389 m, 1361 s, 1305 w, 1220 m, 1195 m, 1155 m, 1125 m, 1090 w, 1065 w, 1030 w, 990 m, 935 vs, 925 s, 798 m, 740 vs, 710 vw, 691 vs, 675 (Sch), 600 m, 540 s, 510 w, 482 m, 455 w, 426 w, 390 w, 350 w.

NMR-Spektren. <sup>1</sup>H: L. M. 1,2-Dimethoxyäthan.  $(CH_3)_3C-CO$ :  $\delta = 1,13$  ppm, <sup>1</sup>Singulett;  $C_6H_5$ : breites Multiplett bei  $\delta = 7,3$  ppm. <sup>31</sup>P-{H}: L. M.  $CH_2Cl_2$ .  $\delta = +8,0$  ppm (Tiefeld).

Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. SCHEER für die Aufnahme der Massen-, Herrn H. DOMNICK für die Aufnahme der NMR-Spektren. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- (O. M. und M. R.) und Sachmitteln sowie dem Fonds der Chemie. Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und die Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, unterstützten uns durch Chemikalienspenden.

### Literatur

- [1] Vorausgehende Mitteilung: G. BECKER, G. GRESSER u. W. UHL, Z. anorg. allg. Chem. **463**, 144 (1980).
- [2] G. BECKER, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, Z. anorg. allg. Chem. **439**, 121 (1978).
- [3] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **423**, 242 (1976); Z. anorg. allg. Chem. **430**, 66 (1977).
- [4] G. BECKER u. O. MUNDT, Z. anorg. allg. Chem. **443**, 53 (1978).
- [5] G. BECKER, M. RÖSSLER u. W. UHL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [6] G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 77 (1977).
- [7] G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 91 (1977).
- [8] G. BECKER, O. MUNDT u. M. RÖSSLER, unveröffentlicht.
- [9] G. BECKER, G. GRESSER u. O. MUNDT, unveröffentlicht.
- [10] a) D. FENSKE, H.-J. BECHER u. H. PROKSCHA, Monatsh. Chem., im Druck; b) D. FENSKE, Privatmitteilung, Universität Münster.
- [11] L. S. KHAIKIN, L. D. ANDRUTSKAYA, O. E. GRIKINA, L. V. VILKOV, YU. I. EL'NATANOV u. R. G. KOSTYANOVSKII, J. Mol. Struct. **37**, 237 (1977).
- [12] D. E. C. CORBRIDGE, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.
- [13] L. MATER in G. M. KOSOLAPOFF u. L. MATER, Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1, S. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.

- [14] A. J. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [15] Rechenprogramm MULTAN, G. GERMAIN, P. MAIN u. M. M. WOLFSON, *Acta Crystallogr.* **A 27**, 368 (1971).
- [16] J. M. STEWART, F. A. KUNDELL u. J. C. BALDWIN, *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1970.
- [17] D. T. CROMER u. J. B. MANN, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [18] R. F. STEWART, E. R. DAVIDSON u. W. F. SIMPSON, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [19] C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [20] R. S. CAHN, C. INGOLD u. V. PRELOG, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- [21] a) S. G. FRANKISS u. F. A. MILLER, *Spectrochim. Acta* **21**, 1235 (1965); b) J. B. LAMBERT, G. F. JACKSON III u. D. C. MUELLER, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6401 (1968); c) M. BAUDLER, M. VOGEL-RAUDSCHUS u. J. DOBBEERS, *Z. anorg. allg. Chem.* **437**, 78 (1977); d) M. BAUDLER, D. KOCH u. B. CARLSOHN, *Chem. Ber.* **111**, 1217 (1978); e) K. HASSLER u. F. HÖFLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 125 (1978); f) J. R. BARD, A. A. SANDOVAL, C. J. WUREY u. J. R. DURIG, *Inorg. Chem.* **17**, 286 (1978).
- [22] a) H. L. HODGES, L. S. SU u. L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.* **14**, 599 (1975); b) A. McADAM, B. BEAGLEY u. T. G. HEWITT, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2732 (1970); c) R. RICHTER, J. KAISER, J. SIELER, H. HARTUNG u. C. PETER, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 1887 (1977).
- [23] Y. C. LEUNG u. J. WASER, *J. Phys. Chem.* **60**, 539 (1956).
- [24] L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 218, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [25] J. J. DALY, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799; **1964**, 6147; **1965**, 4789; **A 1966**, 428.
- [26] C. J. MARSDEN u. L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.* **15**, 2713 (1976).
- [27] W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.*, Abstracts of the 9th International Congress, Supplement **A 28**, 106 (1972).
- [28] D. FENSKE u. J. LÖNS, *Chem. Ber.* **108**, 3091 (1975).
- [29] D. FENSKE, R. MATTES, J. LÖNS u. K.-F. TEBBE, *Chem. Ber.* **106**, 1139 (1973).
- [30] J. E. HUEBLY, *Inorganic Chemistry*, S. 184, Harper and Row, Publishers, New York 1972.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1979.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. Gerd BECKER, Dr. Otto MUNDT und Dr. Michael RÖSSLER, Fachbereich Chemie d. Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg