Z. anorg. allg. Chem. **430**, 91—109 (1977) J. A. Barth, Leipzig

Bildung und Eigenschaften von Acylphosphinen. IV [1]

Molekül- und Kristallstruktur des Aluminium-tris(dibenzoylphosphid)s [2]

Von G. Becker und H. P. Beck

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Benzoylchlorid reagiert mit $NaAl(PH_2)_4$ nicht zu Benzoylphosphinen $(C_6H_5-CO-)_xPH_{3-x}$, sondern zum Aluminium-tris(dibenzoylphosphid). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Nach einer Röntgenstrukturanalyse ist das Aluminiumatom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen aus drei Dibenzoylphosphid-Anionen $(C_6H_5-CO-)_2P^-$ umgeben. Die Winkel im Chelatring werden mit denen des Dipivaloylphosphins und anderer β-Diketonate verglichen. Der interatomare P—C-Abstand ist verkürzt (1,77 Å); Al—O (1,87 Å), C—O (1,26 Å) und intramolekulare O—O-Abstände („Biß"; 2,66 Å) sind den Werten aus anderen β-Diketonaten ähnlich. Die vom Carbonylkohlenstoffatom ausgehenden Bindungen liegen auch hier in einer Ebene. Im Gegensatz zur Konformation der Chelatringe in den Kohlenstoff-β-Diketonaten ist hier auch das Phosphoratom aus der von den Atomen der beiden Carbonylgruppen definierten Ebene herausgerückt.

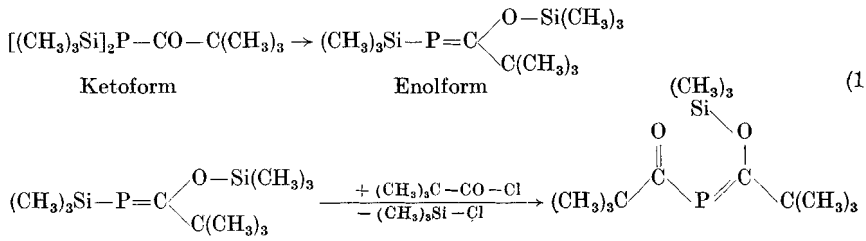
Syntheses and Properties of Acylphosphines. IV. Molecular and Crystal Structure of Aluminium-tris(dibenzoylphosphide)

Abstract. The reaction of $NaAl(PH_2)_4$ with benzoyl chloride does not yield benzoyl phosphines $(C_6H_5-CO-)_xPH_{3-x}$, but aluminium-tris(dibenzoylphosphide). The compound crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with two molecules in the unit cell. As shown by X-ray structure determination the aluminium atom is octahedrally surrounded by six oxygen atoms of three dibenzoyl phosphide anions $(C_6H_5-CO-)_2P^-$. The angles in the chelate ring are compared with the corresponding values of dipivaloyl phosphine and other β-diketonates. The interatomic P—C distance is shortened (1.77 Å); Al—O (1.87 Å), C—O (1,26 Å) and intramolecular O—O distances ("bite"; 2.66 Å) are similar to those of other β-diketonates. The bonds from the carbonyl-C atoms are also found to lie in a plane. Unlike the conformation of the chelate rings in the carbon-β-diketonates the corresponding phosphorus atom leaves the plane defined by the atoms of the carbonyl group.

Einleitung und Darstellung der Verbindung

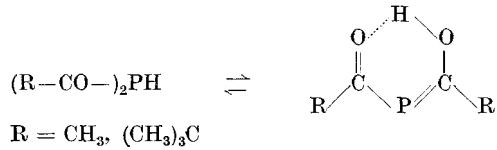
Ähnlich den P-alkyl/aryl-bis(trimethylsilyl)phosphinen [4] reagiert auch Tris-(trimethylsilyl)phosphin [3] mit Pivaloylchlorid zu Trimethylchlorsilan und Pivaloylphosphinen (1). Die in Monoglyme nur unterhalb 0 °C nachweisbare Zwischenverbindung, in der sowohl die Trimethylsilyl- als auch die Acylgruppe an das Phosphoratom gebunden sind (Ketoform), lagert sich bei Zimmertemperatur unter 1,3-Verschiebung des Trimethylsilylrestes zum Sauerstoffatom der Carbonyl-

gruppe um (Enolform). Substitution einer weiteren Trimethylsilylgruppe führt zur Enolform des Dipivaloyltrimethylsilylphosphins.



Mit Acetylchlorid lassen sich die entsprechenden Mono- und Disubstitutionsprodukte nicht isolieren; die Reaktion läuft bis zum Triacetylphosphin [5].

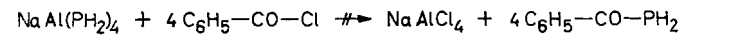
Die genannten Verbindungen reagieren mit Alkoholen zu Mono- und Diacylphosphinen. Dabei werden in den Pivaloyltrimethylsilylphosphinen die Trimethylsilyl- [1], im Triacetylphosphin Acetylgruppen durch Wasserstoffatome substituiert [5]. NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zeigen, daß Diacylphosphine in einem Tautomerengleichgewicht zwischen Keto- und Enolform vorliegen (2). Sie gleichen damit organischen β-Diketonen. Aus einer Röntgenstrukturanalyse folgt, daß Dipivaloylphosphin [1] in der Enolform kristallisiert.



Direkte Synthesen von Mono- und Diacylphosphinen aus Phosphorwasserstoff oder Metallphosphiden sind bisher nicht gelungen. Diese Reaktionen scheitern in den meisten Fällen an der mangelnden Nucleophilie des Phosphins; eine scheinbare Ausnahme macht dabei die über das PH_2-Anion laufende Darstellung von Tribenzoylphosphin aus PH_3 und Benzoylchlorid in Pyridin [6]. Aber auch die Alkalimetallphosphide sind nur wenig geeignet, da sie entweder in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind ($NaPH_2$, KPH_2) oder nicht rein dargestellt werden können ($LiPH_2$) [7]. Aus verschiedenen Reaktionen mit Acetylhalogeniden konnten keine identifizierbaren Produkte isoliert werden.

Ähnliche Schwierigkeiten traten bei der Synthese unsubstituierter Mono- und Disilylphosphine auf [8]. Erst mit $LiAl(PH_2)_4$ (aus $LiAlH_4$ und PH_3) [9] oder $NaAl(PH_2)_4$ (aus $AlCl_3$ und $NaPH_2$ in Diglyme) [10] war eine einfache, präparative Darstellung dieser Verbindungen möglich.

Da Benzoylchlorid mit Tris(trimethylsilyl)phosphin nur polymere Produkte unbekannter Zusammensetzung bildet [3] und Tribenzoylphosphin mit Alkoholen unter milden Bedingungen nicht reagiert [6], sollte die Darstellung von Monobenzoylphosphin aus Benzoylchlorid und $NaAl(PH_2)_4$ versucht werden (3).



Die im Exp. Teil beschriebene Reaktion liefert rote, durchsichtige Kristalle mit Fp: 243 °C. Die Verbindung ist in festem Zustand stabil gegen Oxydation und Hydrolyse. Die Charakterisierung durch Elementaranalyse und Massenspektrum zeigte sehr schnell, daß nicht Monobenzoylphosphin oder durch Disproportionierung daraus entstandenes Tribenzoylphosphin, sondern Aluminium-tris(dibenzoylphosphid) vorliegt. Für dessen Molekülstruktur müssen zwei Möglichkeiten in Erwägung gezogen werden:

1. Das Aluminiumatom ist an den Phosphor gebunden; die Verbindung gehört zu den von anderer Seite intensiv untersuchten P-substituierten Aluminiumphosphiden [11].

2. Es hat sich ein enolisches System mit P–C-Mehrfachbindungen ausgebildet; das Aluminiumatom ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben.

Anhand des IR-Spektrums kann zwischen den beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden. Zwar treten im charakteristischen Carbonylbereich zwischen 1600 und 1900 cm^{-1} keine Absorptionen auf; doch ist dies noch kein Hinweis auf das Vorliegen der Enolform, da die Lage der CO-Banden in Acylphosphiden noch unbekannt ist. Die große strukturelle Ähnlichkeit zwischen Diacylphosphinen und organischen β-Diketonen [1] macht jedoch Möglichkeit 2 sehr wahrscheinlich. Da sich viele β-Diketonate unzersetzt destillieren lassen [12, 13], werteten wir auch die Flüchtigkeit der Substanz im Massenspektrometer und das Auftreten der Molekelmasse (M^+: 750, 106) als Hinweis für 2. Die endgültige Klärung brachte eine Röntgenstrukturanalyse.

Meßtechnik und Kristalldaten

Aus Weißenberg- und Bürger-Präzessionsaufnahmen ergaben sich die triklinen Raumgruppen P1 bzw. $P\bar{1}$ sowie ungefähre Zellkonstanten. Mit den genauen Positionen von 12 zentrierten Reflexen möglichst hoher Intensität bei hohen 2 θ-Werten konnten die Zellkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis auf einen Gütefaktor von 0,015 verfeinert werden (Tab. 1).

Tabelle 1 Kristalldaten bei 18 °C
triklin, Raumgruppe: $P\bar{1}$; Z = 2; Raumerfüllung nach Kitajgorodskij [14]: 69%[1])

a = 17,243 (5) Å	α = 111,33 (1)°	V = 1865,1 Å³
b = 11,755 (3) Å	β = 94,89 (2)°	Fp.: 243 °C (unter Argon)
c = 9,919 (3) Å	γ = 89,85 (1)°	

Der verwendete Kristall hatte eine annähernd quaderförmige Gestalt mit den Abmessungen 0,42/0,28/0,19 mm. Einzelheiten zur Messung sind Tab. 2 zu entnehmen.

[1]) Der Berechnung liegen folgende Werte für die intermolekularen Radien und Bindungslängen (Å) zugrunde:

H: 1,2	P 1,85	d_{CH}: 1,04	d_{CO}: 1,26
C: 1,8	Al 2,15	d_{CC}: 1,48	d_{CP}: 1,80
O: 1,36		d_{CC}: 1,40	d_{AlO}: 1,87

Tabelle 2 Daten zur Messung

Gerät: automatisches Vierkreisdiffraktometer Picker-FACS—1.
Strahlung: MoKα; Graphitmonochromator mit Reflex 002
gem. Bereich des reziproken Raums: alle Oktanten zwischen $5{,}5° < 2\,\theta < 50°$
Meßtechnik: ω-2θ Scan; Scan-Breite 2,5° variabel mit der Dispersion 0,692 zur Berücksichtigung der α_1/α_2-Aufspaltung; Scan-Geschwindigkeit 1°/min; Untergrundmeßzeit 40 sec; Schwächungsfilter im gebeugten Strahl ab 10^4 Impulse/sec; 3 Standardreflexe bei einer Periode von 40 Reflexen.

Die Standardreflexe zeigten keine systematische Änderung ihrer Intensität während der gesamten Meßzeit; eine Zersetzung des Kristalls wurde nicht beobachtet. Die gemessenen Intensitäten wurden L—P korrigiert; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Nach Mittelung aller mehrfach gemessenen Reflexe verblieben 6493 symmetrieunabhängige. 1023 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben ($F_0 < 3\,\delta$), wurden als nicht beobachtet eingestuft und für die Verfeinerungszyklen auf einen mittleren F_0-Wert von 3,0 gesetzt.

Strukturbestimmung

Wegen der hohen Pseudosymmetrie des Moleküls waren Patterson-Methoden nicht erfolgreich. Direkte Methoden mit dem Programmsystem MULTAN [15] erbrachten die Lösung des Phasenproblems. Die statistischen Tests zur Verteilung der E-Werte machten die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ sehr wahrscheinlich. Ein Startsatz von 410 Reflexen mit einer Phasenwahl, die den höchsten „combined figure of merits" zeigte, lieferte die Positionen aller Atome der Chelatringe und einer Phenylgruppe sowie Bruchstücke von weiteren Phenylgruppen. Durch Verfeinerung der Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren von 32 Atomen mit einem verkleinerten Datensatz von 2500 Reflexen sank der R-Wert in mehreren Zyklen von 40,6 auf 34,7%. Durch Fouriersynthesen und anschließende Verfeinerungszyklen konnten alle fehlenden Kohlenstoffatome lokalisiert werden (12,9%). Mit dem gesamten Datensatz stieg der R-Wert wieder auf 14,8%, sank jedoch nach Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren auf 6,3%. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten zwar die Lagen aller Wasserstoffatome entnommen werden. Wegen der hohen thermischen Bewegung der mit ihnen verknüpften Kohlenstoffatome heben sie sich zum Teil nur schwach vom Untergrund ab; ihre Ortskoordinaten sind ungenau und lassen sich nicht verfeinern. Sofern der C—H-Abstand um mehr als $\pm 0{,}05$ Å von 1,04 Å, der C—C—H-Winkel um mehr als $\pm 3°$ von 120° abwich und das Atom um mehr als 0,04 Å von der besten Ebene der Ringkohlenstoffatome entfernt war, wurden für die Diskussion der intra- und intermolekularen Atomabstände die Wasserstoffpositionen neu berechnet und in eckigen Klammern in Tab. 3 eingefügt. Sofern die Verfeinerung der isotropen Temperaturfaktoren divergierte, wurde den Wasserstoffatomen ein Wert von 11,0 Å^2 zugeordnet.

Bei den genannten Verfeinerungen minimalisierten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate $\Sigma\,(|F_0| - |F_c|/\sigma)^2$ mit dem Gewichtsschema 3 des Programmsystems X-RAY [15] und den dazugehörigen Parametern A = 0,1; B = 0,5; C = 250,0. Danach kommen den meisten Reflexen Einheitsgewichte zu, solche mit großem F_0-Wert und/oder kleinem sin θ-Wert gehen mit kleinerem Gewicht ein. Zusätzlich werden die Gewichte unbeobachteter Reflexe mit dem Faktor 0,5 multipliziert. Die anschließende Blockverfeinerung kam bei einem Gütefaktor $R = \Sigma\,[|F_0| - |F_c|]/\Sigma\,|F_0|$ von 0,045 zur Ruhe — nicht beobachtete Reflexe wurden bei der Summation ausgeschlossen.

In Tab. 3 und 4 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten F_c-Werten[2]) liegen diese Daten sowie die Atomformfaktorkurven der neutralen Atome Al, P, O und C in der analytischen Darstellung

[2]) Eine F_0/F_c-Tabelle kann auf Wunsch zugesandt werden.

der Gaußfunktionen mit den Parametern von CROMER und MANN [16] und für H die Werte von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [17] zugrunde. Die Korrektur der Wasserstoffpositionen wurde in den Verfeinerungen nicht berücksichtigt.

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Bezifferung der Atome ist Abb. 2 zu entnehmen. Die korrigierten Koordinaten der Wasserstoffatome sind in eckige Klammern gesetzt.

	x	y	z	B (Å²)		x	y	z	B (Å²)
Al	,2777 (1)	,0237 (1)	,3377 (1)	3,72 (4)	C24	,0742 (4)	,4494 (5)	,1606 (7)	10,11 (39)
					C25	,0421 (3)	,3410 (5)	,0679 (6)	8,33 (29)
O1	,1826 (1)	−,0155 (2)	,3915 (2)	3,98 (9)	C26	,0752 (2)	,2338 (3)	,0648 (4)	6,51 (21)
O1′	,2954 (1)	,1516 (2)	,5164 (2)	4,37 (9)					
C1	,1626 (1)	−,0106 (2)	,5123 (3)	3,68 (12)	C21′	,1870 (2)	−,2526 (3)	−,0413 (3)	5,26 (16)
C1′	,2769 (1)	,1648 (2)	,6415 (3)	3,85 (12)	C22′	,1539 (3)	−,2813 (4)	−,1830 (4)	7,91 (27)
P1	,2069 (1)	,0790 (1)	,6879 (1)	4,95 (4)	C23′	,1396 (3)	−,4040 (6)	−,2705 (6)	9,56 (36)
					C24′	,1588 (3)	−,4935 (5)	−,2190 (8)	9,16 (33)
C11	,0928 (1)	−,0865 (2)	,5067 (3)	3,91 (12)	C25′	,1906 (3)	−,4660 (4)	−,0817 (8)	9,08 (33)
C12	,0578 (2)	−,1627 (3)	,3746 (4)	6,08 (19)	C26′	,2061 (2)	−,3450 (3)	,0090 (5)	7,12 (24)
C13	−,0079 (2)	−,2326 (4)	,3678 (4)	7,20 (24)					
C14	−,0370 (2)	−,2286 (4)	,4946 (4)	6,69 (22)	O3	,3725 (1)	,0617 (2)	,2873 (2)	4,27 (9)
C15	−,0047 (2)	−,1517 (4)	,6233 (4)	6,92 (23)	O3′	,3233 (1)	−,0893 (2)	,4085 (2)	4,60 (10)
C16	,0595 (2)	−,0798 (4)	,6305 (3)	6,00 (19)	C3	,4377 (1)	,0122 (2)	,2722 (3)	4,08 (13)
					C3′	,3823 (1)	−,1541 (2)	,3770 (3)	4,31 (13)
C11′	,3167 (1)	,2684 (2)	,7632 (3)	4,17 (13)	P3	,4649 (1)	−,1236 (1)	,3009 (1)	5,89 (5)
C12′	,3165 (2)	,2796 (3)	,9072 (3)	5,90 (19)					
C13′	,3533 (2)	,3800 (4)	1,0155 (4)	6,98 (23)	C31	,4967 (1)	,0724 (2)	,2176 (3)	4,00 (12)
C14′	,3884 (2)	,4697 (4)	,9826 (4)	7,14 (24)	C32	,4736 (2)	,1619 (3)	,1645 (4)	5,14 (16)
C15′	,3885 (2)	,4586 (4)	,8407 (4)	7,25 (24)	C33	,5264 (2)	,2170 (3)	,1083 (4)	6,00 (19)
C16′	,3542 (2)	,3581 (3)	,7320 (4)	5,86 (19)	C34	,6027 (2)	,1825 (3)	,1058 (4)	5,88 (19)
					C35	,6267 (2)	,0956 (4)	,1584 (5)	6,42 (21)
O2	,2298 (1)	,1334 (2)	,2607 (2)	4,06 (9)	C36	,5740 (2)	,0395 (3)	,2152 (4)	5,64 (18)
O2′	,2555 (1)	−,1055 (2)	,1585 (2)	4,24 (9)					
C2	,1754 (1)	,1210 (2)	,1617 (3)	3,88 (12)	C31′	,3816 (2)	−,2680 (3)	,4090 (3)	4,62 (14)
C2′	,2003 (1)	−,1240 (2)	,0598 (3)	4,13 (13)	C32′	,4390 (2)	−,3538 (3)	,3665 (3)	5,60 (18)
P2	,1354 (1)	−,0175 (1)	,0296 (1)	5,52 (5)	C33′	,4340 (2)	−,4632 (3)	,3871 (4)	6,77 (22)
					C34′	,3736 (3)	−,4871 (4)	,4529 (5)	7,61 (26)
C21	,1410 (2)	,2354 (3)	,1581 (3)	4,65 (14)	C35′	,3177 (3)	−,4034 (5)	,4982 (5)	8,49 (30)
C22	,1718 (3)	,3459 (3)	,2534 (5)	7,87 (27)	C36′	,3207 (2)	−,2928 (4)	,4764 (5)	6,77 (22)
C23	,1390 (4)	,4538 (4)	,2543 (8)	10,78 (42)					

	x	y	z	B (Å²)		x	y	z	B (Å²)
H12	,083	−,170	,278	9,9	H22′	,146[,140]	−,209[−,212]	−,216[−,221]	11,0
H13	−,035	−,291	,267	11,0	H23′	,113[,114]	−,423[−,426]	−,374[−,376]	11,0
H14	−,085[−,086]	−,288[−,282]	,493[,490]	9,8	H24′	,146[,148]	−,581[−,584]	−,289[−,286]	11,0
H15	−,026	−,146	,725	11,0	H25′	,204	−,541	−,045	11,0
H16	,078[,085]	−,009[−,022]	,730[,731]	11,0	H26′	,229[,231]	−,319[−,323]	,115[,115]	10,6
H12′	,288	,205	,929	7,4	H32	,413[,416]	,181[,187]	,161[,167]	8,0
H13′	,352	,392	1,128	9,6	H33	,502[,508]	,278[,284]	,052[,068]	10,3
H14′	,411[,415]	,546[,545]	1,061[1,065]	11,0	H34	,640[,643]	,224[,224]	,059[,064]	8,0
H15′	,417	,528	,816	10,3	H35	,683[,685]	,064[,071]	,151[,156]	9,7
H16′	,356[,354]	,347[,350]	,623[,624]	9,0	H36	,593[,592]	−,023[−,027]	,259[,255]	10,5
H22	,222[,221]	,347[,348]	,317[,323]	11,0	H32′	,485[,485]	−,332[−,335]	,323[,316]	9,5
H23	,166[,163]	,538[,537]	,326[,326]	11,0	H33′	,475[,477]	−,531[−,528]	,349[,353]	9,9
H24	,048	,528	,159	11,0	H34′	,370[,371]	−,575[−,569]	,457[,469]	11,0
H25	−,012[−,007]	,336[,339]	,003[−,002]	11,0	H35′	,272[,271]	−,409[−,422]	,556[,548]	11,0
H26	,050[,051]	,152[,151]	,000[−,007]	11,0	H36′	,276[,278]	−,231[−,228]	,507[,510]	9,4

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der H-Atome. Von den Parametern β_{ij} des Temperaturfaktors $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ sind die 10^4-fachen Werte aufgeführt.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Al	27,1(0,2)	103,4(0,7)	109,1(0,9)	−1,5(0,3)	10,6(0,4)	42,4(0,6)
O1	29,0(0,3)	114,3(1,8)	108,0(2,0)	−4,9(0,8)	10,9(0,8)	42,6(1,5)
O1′	34,7(0,6)	112,0(1,8)	114,7(2,2)	−10,7(0,8)	7,6(0,9)	36,8(1,6)
C1	27,8(0,8)	99,8(2,3)	116,4(2,9)	3,8(1,0)	11,0(1,2)	49,8(2,1)
C1′	27,8(0,8)	101,4(2,4)	111,8(3,0)	3,6(1,1)	1,5(1,2)	40,9(2,1)
P1	42,5(0,6)	154,1(0,9)	106,0(0,8)	−23,2(0,4)	2,5(0,4)	54,7(0,7)
O2	32,5(0,6)	100,7(1,6)	123,5(2,2)	1,3(0,8)	7,7(0,9)	45,3(1,5)
O2′	32,6(0,6)	101,3(1,7)	119,5(2,2)	3,1(0,8)	14,5(1,0)	31,7(1,5)
C2	32,1(0,8)	112,6(2,5)	111,9(2,9)	1,0(1,1)	18,2(1,3)	56,1(2,2)
C2′	34,0(0,9)	109,8(2,6)	110,3(3,0)	−2,8(1,2)	21,6(1,4)	30,3(2,2)
P2	49,1(0,3)	125,5(0,8)	133,0(1,0)	6,2(0,4)	−13,7(0,4)	30,7(0,7)
O3	29,1(0,6)	117,9(1,9)	140,3(2,4)	0,2(0,8)	15,4(0,9)	59,0(1,7)
O3′	34,4(0,7)	128,4(2,0)	147,5(2,5)	8,5(0,9)	18,5(1,0)	74,1(1,9)
C3	29,2(0,8)	106,6(2,5)	109,1(2,9)	−5,4(1,1)	7,4(1,2)	28,9(2,2)
C3′	33,1(0,9)	110,1(2,6)	109,3(3,0)	−2,3(1,2)	−1,0(1,3)	43,3(2,3)
P3	37,4(0,3)	140,2(0,9)	272,7(1,7)	15,7(0,4)	39,6(0,6)	109,2(1,0)
Phenylgruppen:						
C11	28,6(0,8)	95,6(2,3)	130,7(3,1)	0,3(1,0)	9,3(1,2)	48,5(2,2)
C12	52,4(1,4)	158,3(3,9)	155,5(4,3)	−31,0(1,9)	25,7(2,0)	21,4(3,3)
C13	60,9(1,7)	170,6(4,6)	208,1(5,8)	−46,0(2,3)	22,2(2,5)	15,2(4,1)
C14	50,5(1,4)	148,7(3,9)	250,5(6,5)	−29,8(1,9)	24,8(2,4)	72,4(4,1)
C15	58,8(1,6)	214,9(5,3)	184,9(5,0)	−43,3(2,3)	19,7(2,2)	88,5(4,3)
C16	49,3(1,3)	188,4(4,4)	145,7(4,0)	−30,6(1,9)	14,8(1,8)	68,6(3,4)
C11′	28,6(0,8)	109,4(2,5)	123,7(3,1)	1,6(1,1)	1,5(1,2)	37,7(2,3)
C12′	57,8(1,4)	138,8(3,5)	127,9(3,8)	−4,8(1,8)	−8,6(1,8)	42,9(3,6)
C13′	68,2(1,8)	180,6(4,7)	130,5(4,1)	−6,3(2,3)	−12,4(2,1)	15,7(3,5)
C14′	51,9(1,5)	162,2(4,6)	207,8(6,2)	−22,9(2,1)	−2,1(2,4)	−9,6(4,2)
C15′	61,4(1,7)	147,2(4,1)	214,7(6,1)	−37,2(2,1)	17,1(2,5)	12,2(3,9)
C16′	45,8(1,2)	139,6(3,5)	162,4(4,3)	−20,7(1,7)	10,3(1,8)	34,5(3,1)
C21	40,3(1,0)	116,5(2,8)	149,2(3,7)	9,3(1,3)	22,4(1,6)	73,0(2,7)
C22	75,4(2,1)	116,2(3,6)	287,1(7,6)	0,4(2,1)	−22,0(3,1)	82,1(4,4)
C23	119,8(3,7)	114,2(4,3)	444,1(13,3)	8,5(3,1)	−41,3(5,8)	96,2(6,3)
C24	100,8(3,2)	175,4(6,2)	406,2(12,6)	44,0(3,6)	2,0(5,1)	152,5(7,7)
C25	68,3(2,0)	201,4(6,1)	300,7(8,5)	36,0(2,9)	12,2(3,3)	145,3(6,3)
C26	53,3(1,4)	162,3(4,2)	212,1(5,5)	20,7(1,9)	7,0(2,2)	99,3(4,0)
C21′	33,5(1,0)	109,0(2,9)	175,1(4,3)	−3,6(1,3)	21,4(1,6)	6,4(2,8)
C22′	63,7(1,8)	181,0(5,0)	174,2(5,3)	−10,8(2,4)	7,6(2,4)	−24,1(4,1)
C23′	69,9(2,4)	222,3(7,6)	261,6(8,7)	−12,5(3,5)	3,8(3,5)	−79,2(6,9)
C24′	49,3(1,9)	160,2(5,9)	463,6(15,6)	−12,5(2,7)	25,1(4,2)	−88,2(8,1)
C25′	60,4(2,0)	109,1(4,0)	493,2(14,7)	1,5(2,2)	21,7(4,4)	16,0(6,2)
C26′	48,2(1,4)	105,3(3,3)	303,1(7,6)	4,4(1,7)	13,5(2,6)	27,4(4,0)
C31	29,3(0,8)	96,9(2,4)	118,3(3,0)	−8,8(1,1)	7,9(1,2)	23,1(2,2)
C32	36,1(1,0)	112,0(2,8)	196,7(4,6)	−4,2(1,3)	22,1(1,7)	56,0(3,0)
C33	45,3(1,3)	129,5(3,4)	239,9(5,8)	−9,3(1,6)	29,2(2,1)	77,9(3,7)
C34	41,7(1,2)	131,5(3,4)	207,7(5,1)	−20,1(1,6)	28,7(2,0)	48,5(3,4)
C35	30,1(1,0)	169,2(4,3)	277,6(6,7)	−6,7(1,6)	24,0(2,1)	90,7(4,5)
C36	29,7(1,0)	152,2(3,7)	233,3(5,5)	−2,8(1,5)	16,3(1,8)	82,4(3,7)
C31′	42,2(1,0)	119,4(2,8)	110,4(3,1)	−5,4(1,4)	−5,8(1,4)	55,2(2,4)
C32′	54,2(1,3)	126,8(3,2)	149,0(4,0)	10,5(1,6)	−2,5(1,8)	64,1(3,0)
C33′	74,4(1,9)	140,2(3,8)	181,1(5,0)	13,0(2,1)	−7,7(2,5)	85,7(3,7)
C34′	87,5(2,4)	157,6(4,5)	225,0(6,3)	−0,6(2,7)	−1,7(3,1)	117,2(4,6)
C35′	76,9(2,2)	198,8(5,7)	296,5(8,3)	−8,4(2,9)	32,2(3,4)	152,7(5,9)
C36′	56,4(1,5)	163,8(4,3)	248,0(6,3)	−1,3(2,0)	25,2(2,5)	118,7(4,4)

Ergebnisse

Molekülstruktur

Abb. 1 zeigt die stereoskopische Darstellung eines Aluminium-tris(dibenzoylphosphid)-Moleküls.

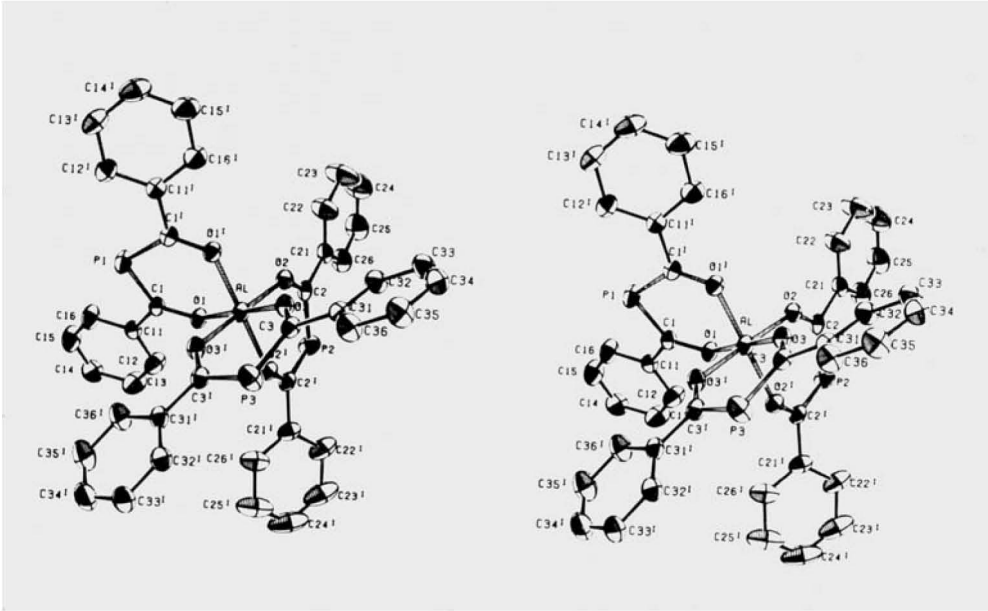


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines Aluminium-tris(dibenzoylphosphid)-Moleküls ohne Wasserstoffatome

Wie anfangs vermutet, liegt die Verbindung als Enolat vor. Das Aluminiumatom ist nicht an den Phosphor gebunden, sondern nahezu unverzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen aus drei Chelatringen umgeben. Die dritte Valenz des Phosphors wird durch Ausbildung von P—C-Mehrfachbindungen im enolischen System abgesättigt; der Phosphor wird dadurch zweibindig. Die schon

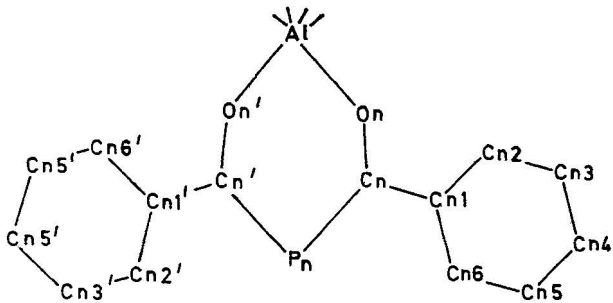


Abb. 2 Bezifferung der Atome. Mit n = 1, 2, 3 wird der Chelatring gekennzeichnet Man beachte, daß alle Phenylgruppen im Uhrzeigersinn durchnummeriert werden. Deshalb sind die Kohlenstoffatome Cn6 und Cn2′ sowie die mit ihnen verknüpften Wasserstoffatome Hn6 und Hn2′ dem Phosphoratom Pn benachbart.

Tabelle 5 Intramolekulare Bindungsabstände (Å) und -winkel (°). Die in Klammern ( ) angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatenungenauigkeit (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten. Die Bezifferung der Atome ist Abb. 2 zu entnehmen. Mittelwerte stehen in Tab. 6.

Chelatring:

n	1	2	3	n	1	2	3
Al—On	1,876(2)	1,879(2)	1,852(2)	On—Al—On′	90,3(1)	90,3(1)	91,4(1)
Al—On′	1,863(2)	1,880(2)	1,859(2)	Al—On—Cn	131,2(2)	133,1(2)	134,6(2)
On—Cn	1,256(3)	1,267(3)	1,260(3)	Al—On′—Cn′	131,9(2)	131,7(2)	132,8(2)
On′—Cn′	1,262(3)	1,264(3)	1,260(3)	On—Cn—Pn	127,5(2)	127,3(2)	127,5(2)
Cn—Pn	1,780(2)	1,774(2)	1,775(3)	On′—Cn′—Pn	127,9(2)	128,5(2)	127,2(3)
Cn′—Pn	1,767(3)	1,766(3)	1,765(3)	Cn—Pn—Cn′	100,6(1)	100,9(1)	101,1(1)
Cn—Cn1	1,485(4)	1,480(4)	1,485(4)	On—Cn—Cn1	115,7(2)	115,9(2)	115,4(3)
Cn′—Cn1′	1,485(3)	1,484(4)	1,485(5)	On′—Cn′—Cn1	115,5(2)	115,7(3)	115,8(3)
				Pn—Cn—Cn1	116,8(2)	116,8(2)	117,1(2)
				Pn—Cn′—Cn1′	116,5(2)	115,8(2)	117,0(2)

O1—Al—O2	91,6(1)	O1′—Al—O2	89,0(1)	O2—Al—O3	89,3(1)
O1—Al—O2′	87,5(1)	O1′—Al—O2′	177,7(1)	O2—Al—O3′	178,0(1)
O1—Al—O3	179,0(1)	O1′—Al—O3	89,3(1)	O2′—Al—O3	93,0(1)
O1—Al—O3′	87,8(1)	O1′—Al—O3′	92,9(1)	O2′—Al—O3′	87,8(1)

Phenylgruppen:

n	1	1′(1...′)	2	2′(2...′)	3	3′(3...′)
Cn1—Cn2	1,378(4)	1,387(4)	1,373(4)	1,391(5)	1,381(5)	1,389(4)
Cn2—Cn3	1,382(6)	1,384(5)	1,384(7)	1,396(7)	1,383(5)	1,378(6)
Cn3—Cn4	1,379(7)	1,368(7)	1,380(9)	1,355(10)	1,375(5)	1,357(7)
Cn4—Cn5	1,341(5)	1,367(6)	1,356(7)	1,347(10)	1,356(6)	1,359(7)
Cn5—Cn6	1,376(6)	1,370(5)	1,373(7)	1,391(5)	1,393(6)	1,396(8)
Cn6—Cn1	1,376(5)	1,377(5)	1,397(5)	1,379(6)	1,387(4)	1,378(5)
Cn—Cn1—Cn2	120,0(3)	122,5(3)	119,5(3)	121,6(4)	119,1(2)	121,8(3)
Cn—Cn1—Cn6	121,8(2)	118,8(3)	121,5(3)	118,7(3)	121,9(3)	119,4(3)
Cn6—Cn1—Cn2	118,2(3)	118,7(3)	118,9(3)	119,4(3)	119,0(3)	118,7(3)
Cn1—Cn2—Cn3	120,6(3)	119,5(4)	120,4(4)	118,7(5)	120,6(3)	120,8(3)
Cn2—Cn3—Cn4	119,6(3)	120,9(4)	119,4(4)	120,6(5)	119,6(4)	120,1(4)
Cn3—Cn4—Cn5	120,1(4)	119,5(3)	121,0(6)	120,8(5)	120,7(4)	120,2(5)
Cn4—Cn5—Cn6	120,5(4)	120,2(4)	119,8(5)	120,5(6)	120,2(3)	120,9(5)
Cn5—Cn6—Cn1	121,0(3)	121,1(4)	120,5(3)	119,6(5)	119,9(4)	119,3(4)
Cn2—Hn2	1,06	1,09	1,02[1,04]	1,02[1,04]	1,07[1,04]	1,01[1,04]
Cn3—Hn3	1,06	1,07	1,07[1,04]	1,03[1,04]	1,11[1,04]	1,05[1,04]
Cn4—Hn4	1,09[1,04]	1,01[1,04]	1,03	1,02[1,04]	1,04[1,04]	1,05[1,04]
Cn5—Hn5	1,08	1,06	1,08[1,04]	1,09	1,04[1,04]	1,03[1,04]
Cn6—Hn6	1,06[1,04]	1,04[1,04]	1,02[1,04]	1,03[1,04]	1,02[1,04]	1,05[1,04]
Cn1—Cn2—Hn2	120	118	119[119]	116[120]	117[119]	118[119]
Cn3—Cn2—Hn2	120	123	121[120]	126[122]	122[120]	122[120]
Cn2—Cn3—Hn3	121	121	118[120]	117[119]	117[120]	121[120]
Cn4—Cn3—Hn3	120	118	112[121]	122[120]	123[120]	119[120]
Cn3—Cn4—Hn4	121[120]	121[120]	122	117[120]	117[120]	117[120]
Cn5—Cn4—Hn4	119[120]	119[120]	117	123[120]	122[120]	123[120]
Cn4—Cn5—Hn5	122	119	122[120]	118	121[120]	126[120]
Cn6—Cn5—Hn5	117	121	118[120]	121	118[120]	113[119]
Cn5—Cn6—Hn6	119[120]	119[120]	119[120]	117[121]	119[121]	120[121]
Cn1—Cn6—Hn6	119[119]	121[119]	121[120]	124[119]	119[119]	120[119]

früher gefundene Ähnlichkeit zwischen β-Diketonen und Diacylphosphinen [1, 5] bleibt auch bei der Salzbildung erhalten. Deshalb werden im folgenden die Diacylphosphide auch als Phospha-β-Diketonate (P-β-Diketonate) bezeichnet und die reinen Kohlenstoffverbindungen durch ein vorangestelltes C (C-β-Diketonate) davon unterschieden.

Die Bezifferung der Atome ist Abb. 2 zu entnehmen.

Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 5 zusammengestellt. In den Chelatringen weichen die Einzelwerte um weniger als 0,02 Å bzw. 2° vom Mittelwert ab. Dabei treten die größten Differenzen in den Bindungen um das Aluminium- und in den Winkeln am Sauerstoffatom auf. Die zum Teil sehr hohen β_{ij}-Werte (Tab. 4) sind bei einem Schmelzpunkt von 243 °C wohl nur teilweise auf thermische Bewegung zurückzuführen. Kristallfehler oder geringe Abweichungen von der Zentrosymmetrie sind eher wahrscheinlich. Deshalb weichen die C—C-Abstände der Phenylgruppen zum Teil erheblich vom Standardwert 1,40 Å ab. Mögliche, reale Bindungsverkürzungen besonders zum p-Kohlenstoffatom hin, wie sie von HAMILTON [18] in einigen Substanzklassen gefunden wurden, werden von diesen Effekten zusätzlich überlagert.

Da bereits die Molekülstrukturen von Dipivaloylphosphin [1], von einigen C-β-Diketonen (Zusammenstellung in [1]) und vielen C-β-Diketonaten [13g] bekannt sind, sollen die hier gefundenen mittleren Abstände und Winkel aus den verschiedenen Chelatringen mit bekannten Daten verglichen werden.

Tabelle 6 Vergleich mittlerer Abstände (Å) und Winkel. Das Atom zwischen den Carbonylkohlenstoffatomen im Chelatring wird mit X_M, das erste Kohlenstoffatom im Rest R mit Cn1 (Abb. 3) bezeichnet. Durch Rundungsfehler kann die Winkelsumme am Atom Cn von 360° abweichen. Statt n ist teilweise n zu setzen.

$X_M = C_M$ **1** (C-on): C-β-Diketon [1] $X_M =$ P **2** (P-on): Dipivaloylphosphin [1]
3 (C-at): C-β-Diketonat [13a, b] **5** (P-at): Aluminium-tris-(dibenzoylphosphid)
4 $Al(acac)_3$ [21]

	1 (C-on)	**2** (P-on)	**3** (C-at)	**4** $Al(acac)_3$	**5** (P-at)
Cn—On	1,30	1,29	1,28	1,28	1,26
X_M—Cn	1,40	1,80	1,39	1,38	1,77
On—On′	2,46	2,41	2,77	2,73	2,66
Cn—Cn′	2,61	2,73	2,64	2,60	2,76
Me—On—Cn	—	—	127°	127°	133°
H—On—Cn	~100°	~106°	—	—	—
On—Cn—X_M	120°	125°	125°	125°	128°
Cn—X_M—Cn′	121°	98°	124°	123°	101°
On—Cn—Cn1	116°	115°	115°	114°	116°
X_M—Cn—Cn1	124°	120°	120°	120°	117°
Al—On	—	—	—	1,89	1,87
On—Al—On′	—	—	—	92°	91°

Me: Metallatom

Bindungsabstände. Sowohl die C—O als auch die P—C-Bindungslängen sind gegenüber denen des Dipivaloylphosphins verkürzt (Tab. 6); letztere nähern sich mit 1,77 Å den in Phosphamethincyaninen und λ^3-Phosphorinen [19] gemessenen P—C-Längen (~1,74 Å) mit Bindungsordnung 1,5. Die C—O-Abstände unterscheiden sich kaum von den für viele Acetylacetonate gesammelten und gemittelten Werten von LINGAFELTER und BRAUN [13a] oder von FACKLER jr. und AVDEEF [13b]. Der Einfluß der Phenylgruppe auf die Bindungslängen im Chelatring kann noch nicht abgeschätzt werden, da zu wenige Strukturuntersuchungen von Dibenzoylmethan- oder Benzoylacetonchelaten vorliegen [20]. Der Al—O-Abstand unterscheidet sich nur wenig von dem im Aluminiumtriacetylacetonat [21].

Tabelle 7 Wichtige Ebenen im Aluminium-tris(dibenzoylphosphid). Unter a) sind die Abweichungen der Atomlagen von den besten Ebenen angegeben, unter b) die Winkel zwischen den Flächennormalen. Die Bezifferung der Atome kann Abb. 2 entnommen werden. Abweichungen in Å.

1. Konformation der Chelatringe

a) Abweichung: Die beste Ebene wird von vier Atomen aus dem oberen Teil der Tabelle definiert.

	D 1	D 2	D 3	E 1	E 2	E 3
Al				—,0283	—,0184	—,0023
On	—,0125	—,0098	—,0506	,0821	,0525	,0066
On′	,0124	,0098	,0506			
Cn	,0121	,0096	,0491	—,0821	—,0520	—,0064
Cn′	—,0120	—,0096	—,0492			
Pn				,0283	,0178	,0022
Al	,5495	—,4837	—,3467			
On						
On′				,6739	,6276	,4576
Cn						
Cn′				,5748	,4989	,2580
Pn	,1063	—,1078	—,0286			

b) Winkel: Mit Fn und Gn werden die Flächen On—Al—On′ und Cn—P—Cn′ im Chelatring n bezeichnet.

	1	2	3
Dn/Fn	24,6°	21,4°	15,7°
Dn/Gn	5,4°	5,5°	2,5°
Fn/Gn	30,0°	26,9°	17,5°

2. CnOnPnCn1- und Cn′On′PnCn1′-Gruppierungen

a) Abweichung:

	H 1	H 1′	H 2	H 2′	H 3	H 3′
On	—,0035		—,0023		—,0065	
On′		—,0060		—,0042		,0010
Cn	,0086		,0058		,0162	
Cn′		,0147		,0103		—,0024
Pn	—,0025	—,0043	—,0017	—,0030	—,0047	,0007
Cn1	—,0026		—,0018		—,0049	
Cn1′		—,0045		—,0031		,0007
W.S.	360,0°	359,9°	360,0°	360,0°	359,9°	360,0°

W.S. ist die Winkelsumme an den Atomen Cn bzw. Cn′.

Tabelle 7 (Fortsetzung)

b) Winkel:

	1	2	3
Hn/Hn′	11,4°	7,4°	7,6°

3. Phenylgruppen

a) Abweichung: Die besten Ebenen werden nur von den Kohlenstoffatomen gebildet. Statt n ist teilweise n...′ zu setzen. Die in eckigen Klammern angegebenen Abweichungen für die Wasserstoffatome berechnen sich aus den korrigierten Positionen von Tab. 3.

	B 1	B 1′	B2	B 2′	B 3	B 3′
Cn1	,0183	−,0073	,0058	−,0038	−,0042	−,0080
Cn2	−,0005	−,0047	−,0089	,0026	,0027	,0108
Cn3	−,0193	,0108	,0035	−,0032	,0009	−,0048
Cn4	,0216	−,0050	,0050	,0049	−,0029	−,0041
Cn5	−,0035	−,0072	−,0080	−,0060	,0013	,0067
Cn6	−,0166	,0133	,0026	,0054	,0023	−,0006
Hn2	,032	,019	[−,009]	[,006]	[,003]	[,012]
Hn3	−,034	−,020	[,004]	[−,007]	[,000]	[−,006]
Hn4	[,023]	[−,004]	,005	[,008]	[−,002]	[−,003]
Hn5	,031	,007	[−,008]	−,012	[,001]	[,005]
Hn6	[−,016]	[,014]	[,002]	[,009]	[,003]	[,001]

b) Winkel:

	1	2	3
Hn/Bn	4,7°	5,7°	12,1°
Hn′/Bn′	17,4°	29,3°	6,5°

Bindungswinkel. Bevor die Winkel in den Chelatringen des Aluminium-tris(dibenzoylphosphid)s mit denen des Dipivaloylphosphins [1] verglichen werden können, ist an den Kohlenstoffverbindungen zu klären, welche strukturellen Unterschiede zwischen β-Diketonen und β-Diketonaten auf den Einbau des großen Metallatoms zurückzuführen sind.

C-β-Diketon/C-β-Diketonat. In den hier diskutierten oktaedrischen β-Diketonat-Komplexen können die Winkel am Metallatom wegen der nach allen Seiten etwa gleichen Abstoßungskräfte zwischen den Sauerstoffatomen und die Metall—Sauerstoff-Abstände nur innerhalb enger Grenzen variiert werden. Damit ist der Sauerstoff—Sauerstoff-Abstand im Chelatring (sog. „Biß") vorgegeben. Er hat sich gegenüber dem Wert im C-β-Diketon um durchschnittlich 0,3 Å vergrößert (Tab. 6). Dies wird durch eine Aufweitung der Winkel im Chelatring um 3° am mittleren Kohlenstoffatom C_M und um 5° an den beiden Carbonylkohlenstoffatomen Cn erreicht. In allen bisher untersuchten C-β-Diketonen und C-β-Diketonaten beträgt die Winkelsumme am Kohlenstoffatom Cn innerhalb der Standardabweichung 360°. Da die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen On und den Atomen der Reste R durch den Einbau des Metalls in den Chelatring kaum beeinflußt wird, bleiben außerdem die Winkel On—Cn—Cn1

Tabelle 8 Für die Struktur wichtige Abstände (Å) zwischen nichtgebundenen Atomen. Nur solche Abstände sind gelistet, deren Wert unter der Summe der van der Waals-Radien + 0,2 Å bleibt.

a) intramolekular

n	1	2	3	n	1	2	3
Pn—Al	3,61	3,64	3,64	On—On′	2,65	2,67	2,66
Pn—On	2,73	2,73	2,73	On—Cn′	2,97	2,97	2,98
Pn—On′	2,73	2,74	2,72	On′—Cn	2,97	2,99	2,96
Pn—Cn1	2,79	2,78	2,79	On—Cn1	2,32	2,33	2,32
Pn—Cn1′	2,77	2,76	2,78	On′—Cn1′	2,33	2,33	2,33
Pn—Cn6	3,05	3,04	3,07	On—Cn2	2,72	2,71	2,71
Pn—Cn2′	3,07	3,09	3,05	On′—Cn6′	2,71	2,76	2,71
Pn—Hn6	2,55	2,56	2,61	On—Hn2	2,39	2,38	2,36
Pn—Hn2′	2,60	2,70	2,57	On′—Hn6′	2,37	2,46	2,38
Cn—Cn′	2,73	2,73	2,73	Cn—Hn6	2,68	2,71	2,71
Cn—Al	2,86	2,90	2,88	Cn—Hn2	2,67	2,64	2,64
Cn′—Al	2,87	2,88	2,87	Cn′—Hn2′	2,71	2,71	2,70
Cn—Cn6	2,50	2,51	2,51	Cn′—Hn6′	2,62	2,63	2,65
Cn—Cn2	2,48	2,47	2,47				
Cn′—Cn2′	2,52	2,51	2,51				
Cn′—Cn6′	2,46	2,46	2,47				

O1—O2	2,69	O1—C2	3,23	P1—O3′	3,54
O1—O2′	2,60	O1—C2′	3,11	P2—O1	3,60
O1—O3′	2,59	O2′—C3	3,37	P3—O2′	3,80
O1′—O2	2,62	O2′—C3′	3,15		
O1′—O3	2,61	O3′—C1	3,06		
O1′—O3′	2,70	O3′—C1′	3,19		

b) intermolekular

x 1+y 1+z		1—x —y 1—z		—x 1—y —z		x y—1 z—1	
C11′—H25′	3,14	P1—H35	3,23	H24—H25	2,63	C25′—C13′	3,59
C12′—H25′	2,79	C1′—H36	3,09			C25′—C14′	3,55
C13′—H25′	2,82	C11′—H36	3,19	x y—1 z		C25′—C15′	3,60
C14′—H25′	3,16	C15′—H32′	2,86	C13—H24	3,04	C32′—H14′	2,78
H14′—H32′	2,57	C16′—H32′	2,85	C34′—H16′	3,02	C33′—H13′	2,78
		C35—C36′	3,56	C34′—H22	3,16	C34′—H13′	3,00
1—x 1—y 1—z		H15′—H33′	2,59	C35′—H22	3,19		
C33—H15′	2,96	H16′—H32′	2,80	C35′—H23	2,98	—x (—1—y) —z	
H15′—H33	2,40			H13—H24	2,51	C13—H24′	3,09
		x y z+1				C14—H24′	2,97
1—x —y —z		C15—H22′	3,04	—x —y 1—z		C24′—H14	3,17
O2′—H34	2,88	C16—H22′	2,79	C1—C14	3,56	C24′—H13	3,19
C2′—H34	3,12	C13′—H33	2,98	C12—C16	3,50	H13—H24′	2,51
C21′—H34	3,00	H16—P2	3,00	C2—H15	2,88	H14—H24′	2,25
		H35′—C23′	2,98	C2′—H15	2,78		
x 1+y z		H16—H26	2,77	C26—H15	2,83		
C16′—H34′	3,06	H16—H22′	2,61				
C24—H25′	3,19	H13′—H32	2,78	—x —y —z			
H16′—H34′	2,11			C25—H13	3,14		
H23—H35′	2,67	1—x (—1—y) 1—z		H13—H25	2,64		
		C33′—C33′	3,39				
		C34′—H33′	3,05				
		C33′—H33′	2,92				

c) Zur Berechnung verwendete van der Waals-Radien (Å) [25]

P 1,85 C 1,7 O 1,5 H 1,3

[25] gibt für den Radius des Wasserstoffatoms einen Wert zwischen 1,2 und 1,45 Å an.

nahezu konstant. Die Winkelaufweitung führt deshalb zu einer Verkleinerung der $C_M-Cn-Cn1$-Winkel um durchschnittlich 4° und zu einer geringfügigen Verkürzung der $Cn1\cdots C_M$-Abstände (Abb. 3).

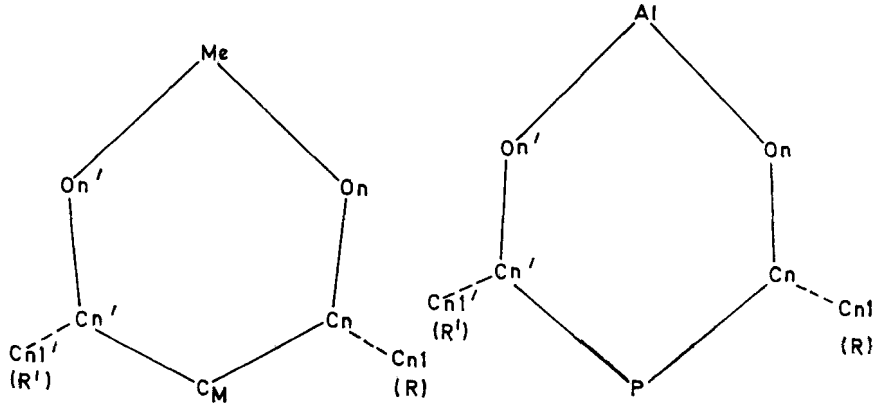


Abb. 3 Projizierte Chelatringe. a) C-β-Diketonat; b) Aluminium-tris(dibenzoylphosphid)

Durch den Austausch des kleinen Wasserstoffatoms im C-β-Diketon durch ein großes Metallatom ändern sich die Innenwinkel an den Carbonylsauerstoffatomen On am stärksten. Wie sich aus der Konformation vieler Chelatringe ableiten läßt, nähert man sich bei einem Mittelwert von 127° hier einer oberen Grenze (Tab. 6). COTTON und WOOD [22] haben zuerst darauf hingewiesen, daß durch ein Herausrücken des Metallatoms aus der Ebene der übrigen Atome des Chelatrings ein allzu großer Winkel an den Sauerstoffatomen On wieder verkleinert werden kann. Deshalb sind die meisten Chelatringe nicht planar [13] (Ausnahmen: Li(acac) [23a]; $Sc(acac)_3$ [23b]; α-$V(acac)_3$ [23c] u. a. [23d]); die Bindungen Cn—On bzw. Cn'—On' schneiden die Normale der von den drei Atomen On, Me und On' gebildeten Fläche F unter einem Winkel <90°.

P-β-Diketon/P-β-Diketonat. In der Diskussion der Dipivaloylphosphin-Struktur [1] konnte gezeigt werden, welchen Einfluß die Substitution des mittleren Kohlenstoffatoms in einem C-β-Diketon durch Phosphor auf die Winkel des Chelatrings hat. Eine durch den kleineren C—P—C-Winkel (Differenz: 23°) bedingte allzu starke Annäherung der beiden Sauerstoffatome wird durch die längere P—C-Bindung (Differenz: 0,4 Å) verhindert. Gleichzeitig versucht das Molekül den stärkeren interatomaren Wechselwirkungen zwischen nichtgebundenen Atomen im Chelatring durch Winkelaufweitungen im Ring auszuweichen (Tab. 6). Diese Änderungen finden sich auch im Aluminium-tris(dibenzoylphosphid); es addieren sich außerdem die beim Übergang vom C-β-Diketon zum C-β-Diketonat auftretenden Unterschiede hinzu:

Durch Aufweitung der Winkel am Phosphor und an den beiden Carbonylkohlenstoffatomen Cn und Cn' um jeweils 3° wird der Sauerstoff—Sauerstoff-Abstand um 0,25 Å auf 2,66 Å vergrößert (Tab. 6), einen Wert, wie er ähnlich auch für den

„Biß" im $Al(acac)_3$ gefunden wird [21]. In allen drei Ringen weichen die an Cn und Cn′ gebundenen Atome nur minimal von der besten Ebene H ab (Tab. 7/2a). Da die Wechselwirkung zwischen On (On′) und den Atomen der Phenylgruppen Cn1 und Hn2 (Cn1′, Hn6′) ebenso groß wie in den anderen Verbindungen ist (Tab. 8a) und die On–Cn–Cn1-Winkel beim nahezu konstanten Wert von 116° bleiben (Tab. 6), führen die Winkelaufweitungen im Ring zu einer Verkleinerung der Pn–Cn–Cn1-Winkel und zu einer starken Annäherung der Wasserstoffatome Hn6 und Hn2′ an das jeweilige Phosphoratom Pn (Abb. 2).

Bevor die Winkeländerungen an den Sauerstoffatomen On und On′ diskutiert werden können, muß die Konformation der Chelatringe näher untersucht werden.

Konformation der Chelatringe. Im Gegensatz zu den C-β-Diketonaten sind hier in allen Chelatringen nicht nur das Aluminium-, sondern auch das Phosphoratom, wenn auch weit weniger, aus der besten Ebene Dn der vier Atome On, On′, Cn und Cn′ herausgerückt (Tab. 7/1a). Die Ringe 1 und 2 liegen in einer „Wannenform"[3]) vor; die mit den Atomen On, Al, On′ und Cn, Pn, Cn′ definierten Flächen Fn und Gn sind um unterschiedliche Winkel gegen die Ebene Dn geneigt (Tab. 7/1b). Die Richtung der Abweichungen von der besten Ebene deutet an, daß sich hier der Übergang zur „Twist-Wannenform" schon abzuzeichnen beginnt:

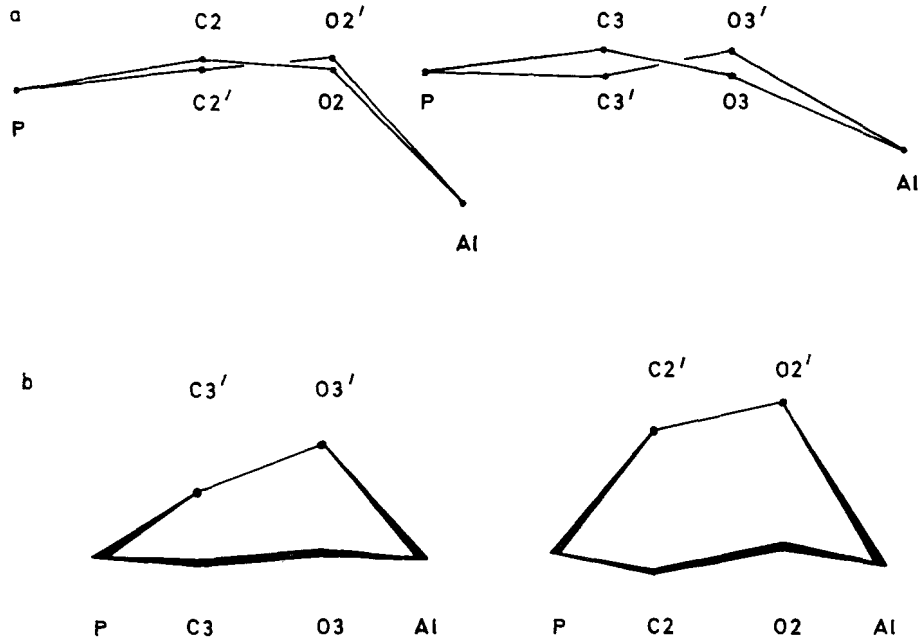


Abb. 4 Konformation der Chelatringe. Um die Abweichungen der Atome von den besten Ebenen Dn (a) und En (b) zu verdeutlichen, sind sie gegenüber den Bindungslängen mit dem Faktor 2,5 multipliziert. Dadurch stimmen die Winkel in der Zeichnung nicht mehr mit denen von Tab. 7/1b überein.

[3]) Durch unterschiedliche Winkel und Bindungsabstände im Ring sehen diese „Wannen- und Twist-Wannenform" etwas anders aus als beim Cyclohexan.

Dreht man die kreuzweise gegenüberliegenden Atome Cn und On′ bzw. Cn′ und On in entgegengesetzter Richtung noch weiter aus der Ebene heraus, so ergibt sich die Geometrie des Chelatrings 3 (Abb. 4a).

Da in 3 die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome schon zu sehr aus der mit diesen Atomen definierten besten Ebene D3 herausgerückt sind, werden auch die Winkel zwischen den Flächennormalen von D3 und F3 bzw. G3 bedeutungslos. In der Diskussion der Winkeländerungen an den Sauerstoffatomen wird gezeigt, daß sich die Winkel zwischen den Carbonylbindungen Cn—On und Cn′—On′ und den Flächennormalen von Fn und Gn oder aber die Torsionswinkel φ für einen Vergleich besser eignen (s. unten).

Eine sorgfältige Analyse der Konformation von Chelatring 3 zeigt weiterhin, daß auch hier 4 Atome (Al, P3, O3 und C3) nur minimal von einer anderen besten Ebene E3 abweichen (Abb. 4b, Tab. 7). Rücken die Atome O3 und C3 in entgegengesetzter Richtung aus dieser Ebene heraus, so gelangt man wieder zur „Wannenform" der Ringe 1 und 2.

Die Winkel an den Sauerstoffatomen und folglich die Konformation der Chelatringe werden durch die lange P—C-Bindung mitbestimmt. Anders als in den C-β-Diketonaten sind hier die beiden gegenüberliegenden Kohlenstoffatome Cn

Tabelle 9

a) Daten zur Diskussion der Al—On—Cn und On—Cn—Pn-Winkel. Mit Fn und Gn werden die Flächen On—Al—On′ und Cn—Pn—Cn′ bezeichnet. Der Winkel zwischen einer Geraden und einer Flächennormalen wird wie folgt angegeben: z. B. Cn—On/Fn. Mit φ (Al—On) wird der Torsionswinkel [24] zwischen den Flächen On′—Al—On und Al—On—Cn bezeichnet.

n	1	2	3	n	1	2	3
Al—On—Cn	131,2°	133,1°	134,6°	On—Cn—Pn	127,5°	127,3°	127,5°
Cn—On/Fn	64,3°	69,5°	79,1°	On—Cn/Gn	85,7°	83,7°	84,1°
φ (Al—On)	35,2°	28,6°	15,4°	φ (Cn—Pn)	5,4°	8,0°	7,5°
Al—On′—Cn′	131,9°	131,7°	132,8°	On′—Cn′—Pn	127,9°	128,5°	127,2°
Cn′—On′/Fn	66,5°	67,7°	69,9°	Cn′—On′/Gn	83,5°	85,4°	87,0°
φ (Al—On′)	32,4°	30,5°	28,0°	φ (Cn′—Pn)	8,2°	5,9°	3,8°
On′—Cn′/On—Cn	4,2°	3,4°	9,8°				

b) Torsionswinkel φ in den Chelatringen

n	1	2	3
φ (Al—On)	+35,2°	+28,6°	+15,4°
φ (On—Cn)	−21,6°	−13,9°	− 1,8°
φ (Cn—Pn)	− 5,4°	− 8,0°	− 7,5°
φ (Pn—Cn′)	+ 8,2°	+ 5,9°	+ 3,8°
φ (Cn—On′)	+16,0°	+18,0°	+25,8°
φ (On′—Al)	−32,4°	−30,5°	−28,0°

und Cn′ soweit voneinander entfernt, daß die beiden Carbonylbindungen Cn – On und Cn′ – On′ nahezu parallel laufen (Abb. 3, Tab. 6). Folglich werden die Cn – On – Al-Winkel größer. Läge das Aluminium mit allen anderen Atomen eines Chelatrings in einer Ebene, so betrüge er im Mittel 137° (beim $Al(acac)_3$ [21]: 129°). Da die Winkel zwischen den Carbonylbindungen und der Flächennormalen von Fn (On, Al, On′) auf bis zu 64° zurückgehen, verringern sich auch die Winkel am Sauerstoff um durchschnittlich 4° (Tab. 9). Synchron dazu werden die ebenfalls in Tab. 9 angegebenen Torsionswinkel φ [24] zwischen den Flächen On′ – Al – On und Al – On – Cn bzw. Cn′ – On′ – Al größer. Ein zunehmender Kontakt zwischen den Kohlenstoffatomen Cn bzw. Cn′ und dem Sauerstoffatom eines anderen Chelatrings über der Ebene Dn wirkt einer weiteren Verkleinerung der Innenwinkel am Sauerstoff auf Werte wie in C-β-Diketonaten entgegen. So haben sich folgende Atome bereits auf mehr als van der Waals-Abstand genähert: C1, C1′ und O3′; C2, C2′ und O1; C3′ und O2′ (Tab. 8a).

Wegen zu geringer Änderungen werden entsprechende Beziehungen für die Winkel an den Kohlenstoffatomen Cn und Cn′ nicht gefunden (Tab. 9).

Die unterschiedliche Konformation der Ringe zerstört die 32-Symmetrie der Chelatgruppierung, wie sie in vielen Acetylacetonaten gefunden wird. Eine lokale Spiegelebene bleibt nur in den Ringen 1 und 2 erhalten. Die Gründe für das Vorliegen mehrerer Konformerer können nur vermutet werden. Der Abstand eines Phosphoratoms Pn von seiner jeweiligen Ebene Dn ist zu gering, als daß eine nennenswerte Wechselwirkung mit dem über dieser Ebene liegenden Sauerstoffatom eines anderen Chelatrings eintreten (P1 – O3′; P2 – O1; P3 – O2′; Tab. 8a) und so die „Wannenform" erklären könnte. Da außerdem in allen Chelatringen die interatomaren Abstände nur wenig vom Mittelwert abweichen, muß man annehmen, daß die Konformation der Ringe vor allem durch die dichte Packung der Phenylgruppen (Raumerfüllung 69%) bestimmt wird. Weil die von den Atomen On, Cn, Cn1 und Pn bzw. On′, Cn′, Cn1′ und Pn gebildeten Ebenen Hn und Hn′ nur maximal 11,4° gegeneinander geneigt sind (Tab. 7/2b), kann auch der Verlust an Mesomerieenergie im enolischen System nur gering sein.

Ähnliche Argumente gelten für die Winkel zwischen den Ebenen Hn bzw. Hn′ und den Phenylgruppen. Einige in Tab. 10 zusammengestellte Literaturbeispiele [20] zeigen, daß die im Aluminium-tris(dibenzoylphosphid) gefundenen Werte

Tabelle 10 Winkel zwischen Phenylgruppe und Chelatring. Die Phenylgruppen in 1- und 3-Stellung sind um folgende Werte aus der Ebene der Chelatringe herausgedreht:

Dibenzoylmethan [20a]:	3,8°; 16,9°
Benzoylaceton: [20b]:	6,3°
$(C_6H_6-CO-CH-CO-CH_3)_2VO$ [20c]:	6,7°; 19,2°
$(C_6H_5-CO-CH-CO-CH_3)_3Y \cdot H_2O$ [20d]:	15,6°; 16,0°; 21,7°
$(C_6H_5-CO-CH-CO-C_6H_5)_2Pd$ [20e]:	5,5°; 8,5°
$(C_6H_5-CO-CH-CO-C_6H_5)_2Cu$ [20f]:	6,5°; 11,0°
$(C_6H_5-CO-CH-CO-CH_3)_4Eu^- \cdot R_4N^+$ [20g]:	Werte zwischen 9,6° und 41,6°

(Tab. 7/3b) auch für andere Strukturen typisch sind. Bei Annahme einer cos τ-Beziehung zwischen Drehwinkel τ und Mesomerieenergie wäre selbst bei einem Wert von 29,3° die Energie erst auf 87% abgefallen.

Kristallstruktur

Abb. 5 zeigt zusammen mit den in b und c translatorisch Identischen das Molekül des Enantiomerenpaares, das durch die Koordinaten von Tab. 3 definiert und in Abb. 1 dargestellt ist. Die Inversionszentren erzeugen parallel dazu die Schicht der enantiomeren Moleküle. Der Abb. 6 kann die Packung der durch Inversion verknüpften Moleküle aus verschiedenen Schichten in einer Projektion parallel [010] entnommen werden. Die dichte Packung im Kristall ist vor allem auf die Parallelstellung mehrerer der nach außen weisenden sperrigen Phenylgruppen zurückzuführen. Diese schirmen auch die Chelatgruppierung weitgehend ab. Wenn man den minimalen van der Waals-Radius für das Wasserstoffatom mit 1,1 Å zugrunde legt (Tab. 8c), nähern sich nur wenige Wasserstoffatome auf van der Waals-Abstand (H16—P2; C2—H15; C2′—H15). Ähnlich kurze Abstände werden auch für Atome zwischen verschiedenen Phenylgruppen gefunden; der Minimalwert für einen intermolekularen Wasserstoff—Wasserstoff-Kontakt liegt bei 2,1—2,3Å (H16′—H34′; H14—H24′), für einen Wasserstoff—Kohlenstoff-Kontakt bei 2,8 Å (z. B. C33′—H13′; C32′—H14′) (Tab. 8b).

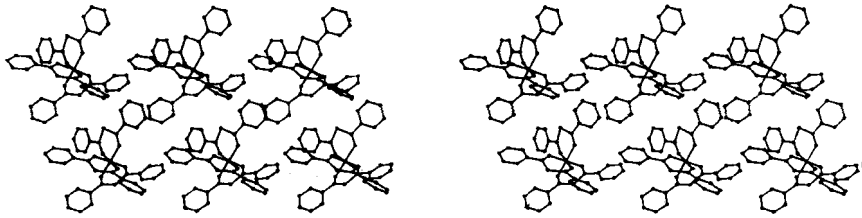


Abb. 5 Packung der Moleküle in einer Ebene senkrecht a*. Die b-Achse zeigt nach rechts, die c-Achse schräg nach oben.

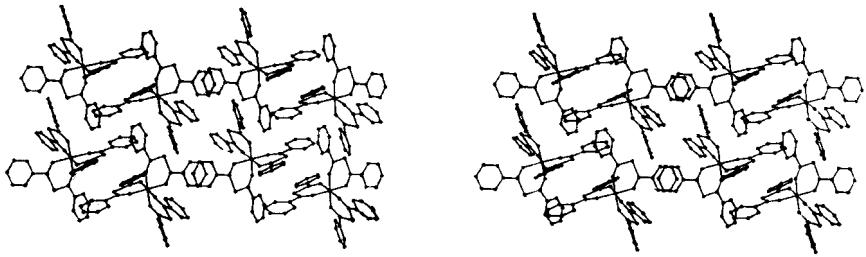


Abb. 6 Packung enantiomerer Moleküle in einer Ebene senkrecht b*. Die a-Achse zeigt nach links, die c-Achse nach oben.

Zusammenstellung der verwendeten Rechenprogramme [15]. Sämtliche Berechnungen wurden an der Anlage UNIVAC 1108 des Rechenzentrums der Universität (TH) Karlsruhe durchgeführt unter Verwendung der folgenden Programmsysteme: MULTAN, X-RAY, ORTEP.

Experimenteller Teil

Darstellung. Zu einer mit fl. N_2 eingefrorenen Suspension von 9,63 g (0,172 Mol) $NaPH_2$ und 8,28 g (0,062 Mol) $AlCl_3$ (Molverhältnis 2,77:1) in Monoglyme läßt man 24,4 g (0,174 Mol) Benzoylchlorid langsam zutropfen. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur setzt die Reaktion unter heftiger Phosphin-Entwicklung ein. Die ursprünglich gelbliche Suspension wird rot; Natriumchlorid fällt aus. Durch Abkondensieren wird PH_3 möglichst weitgehend aus der Suspension entfernt und durch fraktionierte Kondensation gereinigt (Auswaage: 2,21 g; 0,065 Mol). Da der Niederschlag sich nicht abtrennen läßt, wird etwas eingeengt. Im Laufe von Tagen fallen rote, durchsichtige Kristalle aus, von denen die größten ausgelesen und von anhaftendem Natriumchlorid gesäubert werden.

Charakterisierung

Elementaranalyse: $C_{42}H_{30}O_6AlP_3$, Al: ber. 3,6 (gef. 3,5); P: 12,4 (11,7)%; Molverhältnis Al: P 1:2,91.

Massenspektrum:

M^+	gem. 750,106	ber. 750,107	Diff. 1,3 ppm
$M^+-(C_6H_5-CO-)_2P$:	gem. 509,064	ber. 509,065	Diff. 2,4 ppm

IR-Spektrum (KBr-Preßling): 3085 (vw), 3060 (w), 3035 (vw), 3025 (vw), 1594 (m), 1582 (m), 1573 (w), 1511 (sh), 1504 (s), 1495 (s), 1486 (s), 1453 (s), 1443 (s), 1415 (m), 1379 (s), 1337 (vw), 1309 (m), 1280 (vw), 1237 (m), 1207 (ss), 1175 (ss), 1160 (sh), 1125 (sh), 1096 (m), 1074 (m), 1031 (w), 1001 (m), 937 (ss), 931 (ss), 924 (ss), 847 (w), 842 (w), 769 (s), 734 (s), 716 (m), 685(s) 637 (s), 619 (m), 607(s), 555 (m), 515 (m), 455 (w), 450 (w), 405 (s), 397 (s).

PMR-Spektrum: $\delta\,^{31}P$: $-67{,}5 \pm 1{,}0$ ppm in Monoglyme; externer Standard 85%ige H_3PO_4; negativ zu tiefem Feld.

Literatur

[1] III. Mitteilung: G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 77 (1977).

[2] G. BECKER, Teil der Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, 1975.

[3] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 66 (1977).

[4] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **423**, 242 (1976).

[5] G. BECKER, Vortrag auf der gemeinsamen Tagung des Vereins Österr. Chemiker und der Ges. Deutscher Chemiker, Wien, 17.—20. Mai 1972; Allg. Prakt. Chem. **23**, 73 (1972).

[6] E. PLAZEK u. R. TYKA, Rocz. Chem. **33**, 549 (1959); C. A. **53**, 21750c (1959); R. TYKA u. E. PLAZEK, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **9**, 577 (1961); C. A. **60**, 4182a (1964).

[7] K. ISSLEIB u. A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 1118 (1959).

[8] G. FRITZ, Angew. Chem. **78**, 80 (1966); E. AMBERGER u. K. BOETERS, Angew. Chem. **74**, 32 (1962); C. GLIDEWELL u. G. M. SHELDRICK, J. Chem. Soc. **A 1969**, 350.

[9] A. E. FINHOLT, C. HELLING, V. IMHOF, L. NIELSEN u. E. JACOBSON, Inorg. Chem. **2**, 504 (1963); A. D. NORMAN, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6556 (1968); Inorg. Chem. **9**, 870 (1970).

[10] G. FRITZ u. H. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Chem. **385**, 243 (1971).

[11] G. FRITZ u. R. EMÜL, Z. anorg. allg. Chem. **416**, 19 (1975).

[12] K. BEYER, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. 278, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1973.

[13] Zusammenfassende Artikel über β-Diketonate: a) E. C. LINGAFELTER u. R. L. BRAUN, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2951 (1966); b) J. P. FACKLER jr. u. A. AVDEEF, Inorg. Chem. **13**, 1864 (1974); c) F. A. COTTON u. R. EISS, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 38 (1968); d) J. P. FACKLER jr., Progr. Inorg. Chem. **7**, 361 (1966); e) D. W. THOMPSON, Structure and Bonding **9**, 27 (1971); f) B. BOCK, K. FLATAU, H. JUNGE, M. KUHR u. H. MUSSO, Angew. Chem. **83**, 239 (1971); g) O. KENNARD u. D. G. WATSON, Molecular Structures a. Dimensions, Vol. A1, Vol. 2-Vol. 6 in den entsprechenden Kapiteln, N.V.A. Oosthoek's Uitgevers Mij, Utrecht 1970—1976.

[14] A. J. KITAJGORODSKIJ, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961.

[15] a) Rechenprogramm MULTAN, G. GERMAIN, P. MAIN u. M. M. WOOLFSON, Acta Crystallogr. **A27**, 368 (1971); b) 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; c) C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.

[16] D. T. CROMER u. J. B. MANN, Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).

[17] R. F. STEWART, E. R. DAVIDSON u. W. T. SIMPSON, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).

[18] W. C. HAMILTON, Acta Crystallogr., Abstracts of the 9th International Congress, Supplement **A 28**, 106 (1972).

[19] R. ALLMANN, Chem. Ber. **99**, 1332 (1966); J. C. J. BART u. J. J. DALY, Angew. Chem. **80**, 843 (1968).

[20] a) D. E. WILLIAMS, Acta Crystallogr. **21**, 340 (1966); b) D. SEMMINGSEN, Acta Chem. Scand. **26**, 143 (1972); c) P.-K. HON, R. L. BELFORD u. C. E. PFLUGER, J. Chem. Phys. **43**, 1323 (1965); d) F. A. COTTON u. P. LEGZDINS, Inorg. Chem. **7**, 1777 (1968); e) E. A. SHUGAM, L. M. SHKOL'NIKOVA u. A. N. KNYAZEVA, Russ. J. Struct. Chem. **9**, 166 (1968); f) A. N. KNYAZEVA, E. A. SHUGAM u. L. M. SHKOL'NIKOVA, Russ. J. Struct. Chem. **10**, 76 (1969); g) A. L. IL'INSKII, M. A. PORAI-KOSHITS, L. A. ASLANOV u. P. I. LAZAREV, Russ. J. Struct. Chem. **13**, 277 (1972).

[21] P. K. HON u. C. E. PFLUGER, J. Coord. Chem. **3**, 67 (1973).

[22] F. A. COTTON u. J. S. WOOD, Inorg. Chem. **3**, 245 (1964).

[23] a) F. A. SCHRÖDER u. H. P. WEBER., Acta Crystallogr. **B 31**, 1745 (1975); b) T. J. ANDERSON, M. A. NEUMAN u. G. A. MELSON, Inorg. Chem. **12**, 927 (1973); c) B. MOROSIN u. H. MONTGOMERY, Acta Crystallogr. **B 25**, 1354 (1969); d) B. MOROSIN, Acta Crystallogr. **22**, 315 (1967).

[24] J. B. HENDRICKSON, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4537 (1961); J. B. LAMBERT, R. E. CARHART u. P. W. R. CORFIELD, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3567 (1969); H. J. GEISE, C. ALTONA u. C. ROMERS Tetrahedron **23**, 439 (1967).

[25] J. E. HUHEEY, Inorganic Chemistry, Harper u. Row, New York 1972.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1976.

Anschr. d. Verf.: Dr. GERD BECKER u. Dr. HORST P. BECK, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., D-7500 Karlsruhe, Englerstr. 11