

5. Schluß

Mullikens erste theoretische Behandlung der Donor-Acceptor-Komplexe sowie das wachsende Interesse an Elektronenübergangsprozessen im biologischen wie auch technologischen Bereich haben Strukturforscher veranlaßt, Informationen beträchtlichen Umfangs über eine allerdings ziemlich zufällige Auswahl von Donor-Acceptor-Komplexen zusammengetragen.

Wahrscheinlich ist diese Auswahl mehr von der Gewinnung guter Einkristalle als von einer gezielten Suche bestimmt worden. Gewisse allgemeine strukturelle Grundzüge sind erkennbar, so die lineare Anordnung in den Donor-Halogen-Komplexen vom σ - σ -Typ,

die Axialstellung in den σ - π -Komplexen Benzol-Halogen, die Chinon-Orientierung und andere immer wiederkehrende Prinzipien in π - π -Komplexen. Nicht alle Charakteristika waren in den früheren theoretischen Untersuchungen vorausgesagt worden, und auch heute ist ihre theoretische Deutung noch weitgehend unbefriedigend. Die vielen seit Mullikens theoretischen Arbeiten an Molekülkomplexen durchgeführten physikalischen Messungen lassen jedoch weitere bedeutende Fortschritte zum Verständnis der Charge-transfer-Prozesse und der strukturellen Prinzipien in Donor-Acceptor-Systemen für die nahe Zukunft erwarten.

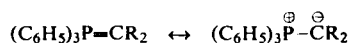
Eingegangen am 28. September 1967 [A 652]
Übersetzt von Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Münster

ZUSCHRIFTEN

Röntgenstrukturuntersuchung nichtstabilisierter Ylide

Von J. C. J. Bart[*]

Über röntgenographische Untersuchungen an luftempfindlichen, nichtstabilisierten Phosphoniumyliden (Wittig-Reagens) wurde bisher noch nicht berichtet. Für Alkylidentriphenylphosphorane, die durch die Grenzformen



beschrieben werden können, fanden wir folgende kristallographische Daten^[1]:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$ (1) (gelb): $a = 18,455$, $b = 9,614$, $c = 18,103$ Å; $\beta = 106^\circ 56'$; Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}(\text{CH}_3)_2$ (2) (rot): $a = 19,201$, $b = 11,289$, $c = 16,950$ Å; $\alpha = 89^\circ 36'$, $\beta = 70^\circ 55'$, $\gamma = 88^\circ 44'$; Raumgruppe $A 1$ oder $A \bar{1}$; $Z = 8$; $V = 3471,3$ Å³; d (berechnet) = $1,165$ g/cm³.

Eine dreidimensionale Strukturanalyse (2586 Diffraktometerdaten) von (1) nach den üblichen Methoden (Patterson- und Fouriersynthesen, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Lokalisierung der Wasserstoffatome mit ΔF -Synthesen) wurde mit einem R-Faktor von 0,064 abgeschlossen. Für die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit wurden keine signifikanten Unterschiede beobachtet. Die mittlere P-C(Methylen)-Bindungslänge beträgt $1,661$ Å (geschätzte Standardabweichung $0,008$ Å); sie ist somit beträchtlich kürzer als der Abstand der PC-Einfachbindung in tertiären Phosphinen ($\approx 1,85$ Å) und auch deutlich kleiner als in den stabilisierten Yliden vom Typ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CXY}$ (2). Ähnliche PC-Bindungsabstände wurden nur bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) gemessen^[3], wobei über die Natur der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung in diesen Verbindungen noch Unklarheit besteht. Der Wert $1,661$ Å entspricht ziemlich gut der Summe der Doppelbindungsradien von Phosphor und Kohlenstoff nach Pauling^[4] ($1,665$ Å) und deutet auf π -Bindungscharakter^[5].

Andere Befunde sprechen für die polare Schreibweise $(\text{P}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus})$ von (1). Von Lüttke und Wilhelm^[6] wurde aus IR-Daten ein Phosphor-Methylen-Bindungsgrad von 1,3 abgeschätzt. Die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren^[7] von (1) und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}_3]\text{Br}^{\ominus}$ ist ein Hinweis auf eine nur geringe

Delokalisierung der Elektronendichte am Carbanion. Der beobachtete kurze PC-Abstand unterstützt die Annahme einer Überlappung eines leeren d-Orbitals am Phosphor mit dem CH_2 -p-Orbital und einer daraus folgenden Stabilisierung des Carbanions; entsprechend der Größe und Energie der Phosphor-d-Orbitale^[5,8] sollte dann der Überlappungsanteil nahe am C-Atom lokalisiert sein und so eine Polarität der Bindung bewirken. Das Methylen-Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert. Die Überlappung eines Phosphor-d-Orbitals mit einem sp^3 -Hybridorbital wäre wesentlich kleiner als mit einem p-Orbital. Die P-C(Phenyl)-Bindungslängen schwanken geringfügig um den Mittelwert $1,823$ Å, der nur wenig größer ist als der durchschnittliche Bindungsabstand in den meisten anderen Verbindungen mit vierfach gebundenem Phosphor^[2,3].

Phosphor hat in (1) verzerrt tetraedrische Koordination mit Bindungswinkeln für C(Phenyl)-P-C(Methylen) zwischen $111,4$ und $115,0^\circ$ (Mittel: $113,5^\circ$) sowie für C(Phenyl)-P-C(Phenyl) zwischen $102,8$ und $107,4^\circ$ (Mittel: $105,0^\circ$; zum Vergleich: $103,0^\circ$ in $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^[9]). Die Phenylgruppen bevorzugen eine „schaufelfradförmige“ Anordnung, obgleich die Rotationen um die PC-Bindungen nicht gleich sind.

Die für die zwei Moleküle in allgemeinen Punktlagen aus der Polarität der $\text{P}=\text{CH}_2$ -Gruppe zu erwartende Dimerisation (oder zumindest sehr starke Wechselwirkung) wurde nicht beobachtet; die Moleküle erhalten in der Kristallstruktur durch normale van-der-Waals-Kräfte Pseudo- P_2/a -Anordnung.

Eingegangen am 29. März 1968 [Z 825]

[*] Dr. J. C. J. Bart
Monsanto Research S.A.
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[1] Die Substanzen (1) und (2) wurden von Doz. Dr. M. Schlosser und Dr. K. F. Christmann, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, salzfrei dargestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

[2] P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) 1965, 5785; F. S. Stephens, ibid. 1965, 5640, 5658; T. C. W. Mak u. J. Trotter, Acta crystallogr. 18, 81 (1965); G. Chioccola u. J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) A 1966, 568.

[3] J. J. Daly u. P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1703; J. J. Daly, ibid. A 1967, 1913.

[4] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, S. 224.

[5] D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1954, 332.

[6] W. Lüttke u. K. Wilhelm, Angew. Chem. 77, 867 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 875 (1965).

[7] S. O. Grim, W. McFarlane u. T. J. Marks, Chem. Commun. 1967, 1191.

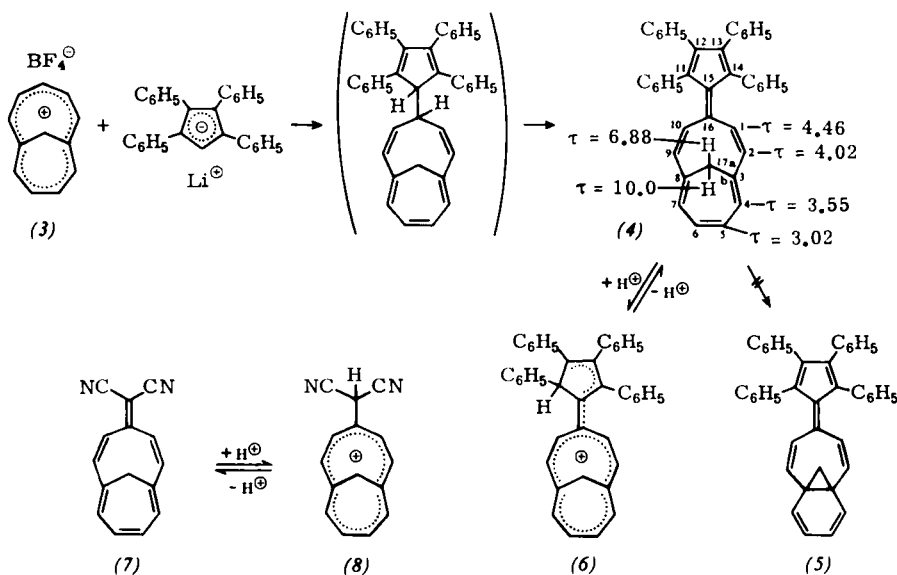
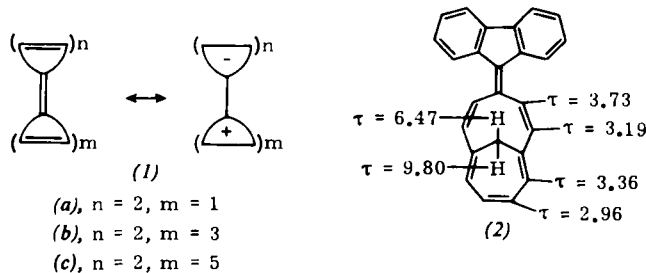
[8] H. H. Jaffé, J. phys. Chem. 58, 185 (1954); D. W. J. Cruickshank, J. chem. Soc. (London) 1961, 5486; D. W. J. Cruickshank, B. C. Webster u. D. F. Mayers, J. chem. Physics 40, 3733 (1964).

[9] J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) 1964, 3799.

11,12,13,14-Tetraphenyl-3,8-methanopentahendecafulvalen^[1]

Von H. Prinzbach und L. Knothe^[*]

Die cyclischen gekreuzt-konjugierten Bindungssysteme (1) mit potentiell zwei „aromatischen“ Teilsystemen ($m = 1, 3, 5, \dots$; $n = 2, 4, \dots$) sind sehr leicht polarisierbar, gegenüber elektrophilen und nucleophilen (wie auch radikalischen) Partnern gleichermaßen reaktionsbereit und dementsprechend instabil^[2].



Bisher konnte keiner der Grundkörper (1) isoliert werden; lediglich (1b) ließ sich in hochverdünnter Lösung darstellen^[3].

Auf einem ähnlichen Weg wie (2), das erste stabile Derivat des $6\pi-10\pi$ -Systems (1c)^[4], erhielten wir jetzt die nicht-anellierte, phenyl-substituierte Verbindung (4). Bei der Umsetzung von 9,6 mmol Lithium-tetraphenylcyclopentadienid mit 8,3 mmol (3)^[5] in 100 ml Tetrahydrofuran bei -30°C entsteht ein sehr komplexes Gemisch, das nicht getrennt wurde. Es wird mit 20 mmol Chloranil in siedendem Tetrachlorkohlenstoff oxidiert und anschließend an einer Kieselsäule aufgetrennt. Eine der braunroten Zonen liefert den aus Tetrachlorkohlenstoff in feinen, rotbraunen Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff (4) ($F_p = 229-232^\circ\text{C}$, Ausbeute 3–4%). Elementaranalyse, Massenspektrum^[6], die IR- und vor allem die UV- und NMR-Daten bestätigen die Struktur (4).

m/e : 522 (M^+ , 100%), 523 (46%), 524 (9%), 315 (5%), 261 (M^{2+} , 3%), 121 (6%), 119 (20%), 117 (20%), 82 (5%), 38 (6%), 36 (19%), 28 (10%).

IR (KBr): $\nu = 1595, 1515, 1492, 1437, 1246, 1214\text{ cm}^{-1}$.

UV: λ_{max} (Cyclohexan) = 439 ($\epsilon = 22200$), 349 (24400), 256 nm (42200). λ_{max} (Nitromethan) = 445 ($\epsilon = 18900$), 371 nm (12100).

Die Symmetrieebene in (4) beweisend setzt sich das NMR-Spektrum (Abb. 1) zusammen aus dem Multipllett der zwanzig Phenylprotonen, dem A_2B_2 -System für H(4), H(5), H(6), H(7), dem AB-Quartett für H(1), H(2) und H(9), H(10) sowie dem AX-Quartett für H(17a), H(17b); die Kopplungskonstanten stimmen gut mit denen von (2) überein, die chemischen Verschiebungen aber lassen deutlich den anisotropen Einfluß der Phenylreste erkennen.

Wie erwartet werden konnte, sind vor allem die Signale von H(1), H(2), H(9), H(10) und H(17a) diamagnetisch verschoben. Andererseits weisen die von den Phenylsubstituenten entfernt angeordneten Protonen H(4), H(5), H(6), H(7) und H(17b) etwa die gleiche Resonanzanlage auf wie bei (2) und sind offensichtlich nur geringfügig stärker entschirmt als die

entsprechenden Protonen im Tropiliden ($\tau\text{ H}(2,5) = 3,88$; $\tau\text{ H}(3,4) = 3,45$, CDCl_3). Die daraus folgende Alternierung der π -Elektronendichteverteilung in (4) wird auch in der Kopplungskonstante J^{12} sichtbar, die mit 12 Hz die hohe Bindungsordnung einer weitgehend lokalisierten, olefini-

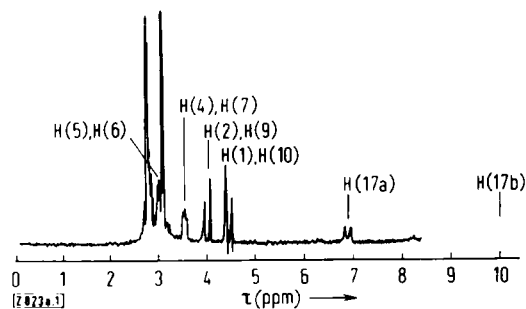


Abb. 1. NMR-Spektrum (100 MHz) von (4) in CDCl_3 . Ein Dublett mit $J = 11,0\text{ Hz}$ befindet sich bei $\tau = 10,0$.