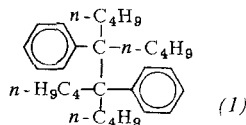


# Entdeckung einer außergewöhnlich langen, nichtüberbrückten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung<sup>[\*\*]</sup>

Von Walter Littke und Ulrich Drück<sup>[\*]</sup>

Substituierte Ethanverbindungen sind in Abhängigkeit von Art und Größe der Substituenten mehr oder weniger thermolabil<sup>[1]</sup>, und man kann bei sperrigen Molekülen anomale Bindungslängen und Bindungswinkel erwarten.

Wir untersuchten 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyl-decan (1). Aus Ethanol ließen sich gut gewachsene Einkristalle züchten (Be-



dingungen siehe <sup>[2]</sup>); Kristalldaten<sup>[3]</sup>:  $a=8.04_3$ ,  $b=10.06_2$ ,  $c=10.42_1$  Å;  $\alpha=75.36$ ,  $\beta=116.95$ ,  $\gamma=120.20^\circ$ ;  $V=649.4$  Å<sup>3</sup>;  $Z=1$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $\rho_{\text{exp.}}=1.05$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.04$  g·cm<sup>-3</sup><sup>[4]</sup>. Die Elementarzelle wurde so gewählt, daß sie möglichst viele Atome desselben Moleküls enthält. Das Inversionszentrum liegt im Mittelpunkt von Molekül und Elementarzelle, und die Phenylgruppen sind somit genau in *anti*-Konformation angeordnet.

Mit zunehmendem Abstand vom Molekülschwerpunkt nehmen die thermischen Vibrationen der Atome zu. Die Maximal-elongation der Schwingungsellipse der zentralen C-Atome 1 und 1' erfolgt bevorzugt in Richtung der labilen Ethanbindung; insgesamt aber sind die thermischen Einflüsse auf das Molekül viel geringer ( $0.0347 < U_{11} < 0.1361$  Å<sup>2</sup>), als man für eine thermolabile Verbindung erwarten sollte. Dies ist, wie

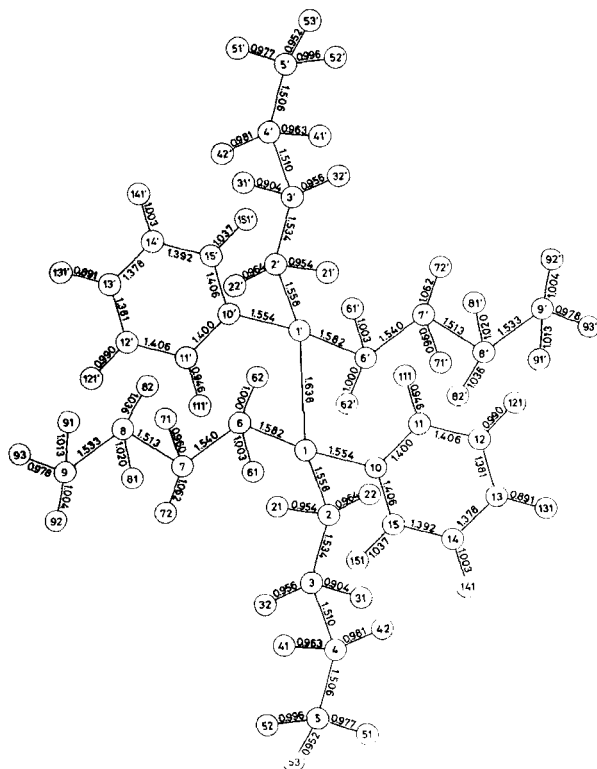


Abb. 1. Molekülgeometrie von (1); Bindungslängen [Å].

[\*] Dr. W. Littke <sup>[\*]</sup>, Dr. U. Drück  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. C. Rüchardt und Dr. H.-D. Beckhaus, Freiburg, für Substanz zur Einkristallzüchtung.

[\*] Korrespondenzautor.

Molekülpackungsstudien zeigen, auf die intensiven intra- und intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen der H-Atome zurückzuführen. Die zehn C-Atome 5 bis 5' der in Abbildung 1 und 2 vertikal verlaufenden Decankette liegen ziemlich genau in einer Ebene; die größte Abweichung von der Ebene der kleinsten Fehlerquadrate zeigen C2 ( $-0.071$  Å) und C2' ( $0.071$  Å). Die Torsionswinkel der Phenylgruppen betragen  $-86.14^\circ$  und  $86.14^\circ$  (bezogen auf die Bindungen 1/10 bzw. 1'/10').

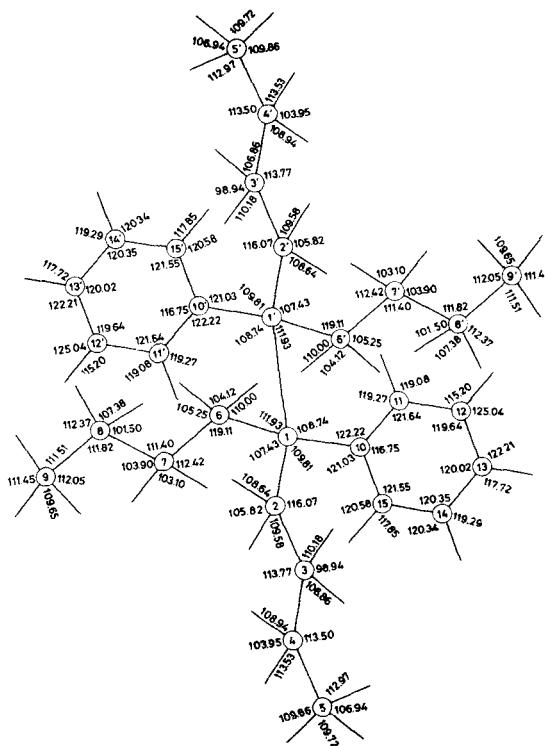


Abb. 2. Molekülgeometrie von (1); Bindungswinkel  $^\circ$ .

Das Molekül enthält zahlreiche intramolekulare H/H-Kontakte; die H/H-Abstände sind bis zu 15 % kürzer als die zu erwartende van-der-Waals-Distanz (2.40 Å). Die zum Teil intensive Durchdringung der H/H-Atompaare (Tabelle 1) bewirkt die enorme Spannung innerhalb des Moleküls und somit die anomalen Bindungslängen und Bindungswinkel sowie die thermische Instabilität. Besonders bemerkenswert ist der enge Doppelkontakt 22/62' = 62/22' (2.057 Å). Er weitet die zentrale C—C-Bindung auf 1.638(6) Å; dies ist die bisher längste nicht-verbrückte C—C-Bindung. Die Spannung überträgt sich, wenn auch in weit geringerem Maß, auf die Bindungen 1/2 und 1'/2'.

Tabelle 1. Intramolekulare H/H-Kontaktabstände, nach zunehmender Durchdringung geordnet. Die Abstände der symmetrieäquivalenten H/H-Kontaktpaare sind nicht aufgeführt.

H/H-Kontaktpaar	Kontakt-abstand [Å]	H/H-Kontaktpaar	Kontakt-abstand [Å]
42/53	2.391	21/32	2.289
21/72	2.387	131/141	2.286
141/151	2.384	62/82	2.272
81/93	2.378	62/111	2.254
71/62	2.357	22/151	2.105
41/52	2.349	32/72	2.100
32/41	2.335	22/62'	2.057
111/121	2.289	62/22'	2.057

In den Abbildungen 1 und 2 sind weitere Anomalien erkennbar, die ausschließlich auf sterische Einflüsse zurückzuführen sind. So dürften die vergrößerten Abstände 1/6 und 1/10 einerseits durch den H/H-Kontakt 62/111 (2.254 Å) bewirkt sein; andererseits wird die Distanz 1/6 durch den engen H/H-Kontakt 32/72 (2.100 Å) zusätzlich vergrößert und der Winkel C7—C6—C1 auf 119.11° aufgeweitet – ein für ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes C-Atom ungewöhnlich hoher Wert. Der enge H/H-Kontakt 22/151 (2.105 Å) bedingt nicht nur die Vergrößerung der Distanz 1/10, sondern auch eine leichte Verschiebung von C2 aus der erwähnten planaren Decankette. Der leicht vergrößerte Tetraederwinkel an C7 (111.40°) ist auf den Kontakt 62/82 zurückzuführen.

Versuche, die genaue Länge der zentralen C—C-Bindung nach der EFF-Methode mit den Kraftfeldern nach Allinger<sup>[6]</sup> und Engler-Schleyer<sup>[7]</sup> zu berechnen, führten nicht zum exakten Resultat; der Wert konvergierte bei 1.60 Å<sup>[8]</sup>. Dies liegt in der Empirie des Verfahrens begründet.

Eingegangen am 9. Januar 1979 [Z 205]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 69961-18-8.

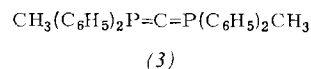
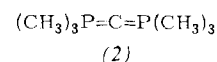
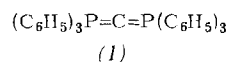
- [1] K. Ziegler, W. Deparade, Justus Liebigs Ann. Chem. 567, 123 (1950); C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner, R. Winiker, Angew. Chem. 89, 913 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 875 (1977); G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, Chem. Ber., im Druck.
- [2] W. Litke, Naturwissenschaften 61, 684 (1974).
- [3] W. Litke, Th. Baumann, K. Berroth, noch unveröffentlicht.
- [4] Automatisches Vierkreisdiffraktometer (MoK<sub>α</sub>-Strahlung), 2646 unabhängige Reflexe, davon 1284 unbeobachtet ( $I < 2\sigma$ ); Lösung mit direkten Methoden [5]. Sämtliche Atomlagen konnten durch Fourier- oder Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden; C-Atome sind anisotrop, H-Atome isotrop behandelt;  $R = 5.7\%$  (Wichtungsschemata: M. Martinez-Ripoll, F. H. Cano: PESOS Computerprogramm 1975, Madrid).
- [5] H. Ammon, C. Dickinson, R. V. Chastain, E. G. Boonstra, J. M. Stewart: XRAY 70 System with SIGMA 2 incorporated. Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland.
- [6] M. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, H. D. Wertz, J. Am. Chem. Soc. 93, 1637 (1971).
- [7] E. M. Engler, J. D. Andose, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973).
- [8] H.-D. Beckhaus, persönliche Mitteilung.

## Neue Aspekte zum Strukturproblem der Carbodiphosphorane R<sub>3</sub>PCPR<sub>3</sub>

Von Hubert Schmidbaur, Georg Haßlberger, Ulrich Deschler, Ulrich Schubert, Charles Kappenstein und Albin Frank<sup>[\*]</sup>

„Carbodiphosphorane“ R<sub>3</sub>PCPR<sub>3</sub>, formal Derivate des Bis-(phosphorandiy)methans, haben seit ihrer Entdeckung zahlreiche Rätsel aufgegeben, und einige interessante Phänomene sind noch ungeklärt. Schon bei dem am längsten bekannten Beispiel mit R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1)<sup>[1]</sup> fiel auf, daß eine Kristallform triboluminesziert und Derivate dieser Verbindung photochrom sind<sup>[2a]</sup>. Eine Röntgen-Strukturanalyse der tribolumineszierenden Modifikation ergab, daß die Elementarzelle zwei verschiedene Moleküle mit unterschiedlichen PCP-Valenzwinkeln enthält, die mit 130.1(6) und 143.8(6)° stark differieren<sup>[3]</sup>. Eine andere Modifikation von (1) weist hingegen nur eine Molekülsorte mit dem PCP-Winkel 131.7(4)° auf<sup>[2b]</sup>. Elektronenbeugungsexperimente an der Hexamethylverbindung (2)<sup>[4]</sup> ließen eine ungewöhnliche Flexibilität des PCP-Winkels im Gaszustand erkennen, aufgrund eines Schrumpfeffekts wird ein scheinbarer Winkel von 148° beobachtet<sup>[5]</sup>. Da die Tribolumineszenz unter anderem mit der Winkeldeformation im

Kristall in Zusammenhang gebracht wurde<sup>[2]</sup>, suchten wir nach weiteren strukturellen Besonderheiten.



Überraschenderweise fanden wir, daß die Kristalle<sup>[6]</sup> der tiefgelben Dimethyl(tetraphenyl)verbindung (3)<sup>[7a]</sup> Moleküle mit dem außerordentlich kleinen PCP-Winkel 121.8(3)° enthalten, der also nur um 1.8° vom Sollwert bei sp<sup>2</sup>-Hybridisierung am zentralen C-Atom abweicht (Abb. 1). Dieser Befund zeigt

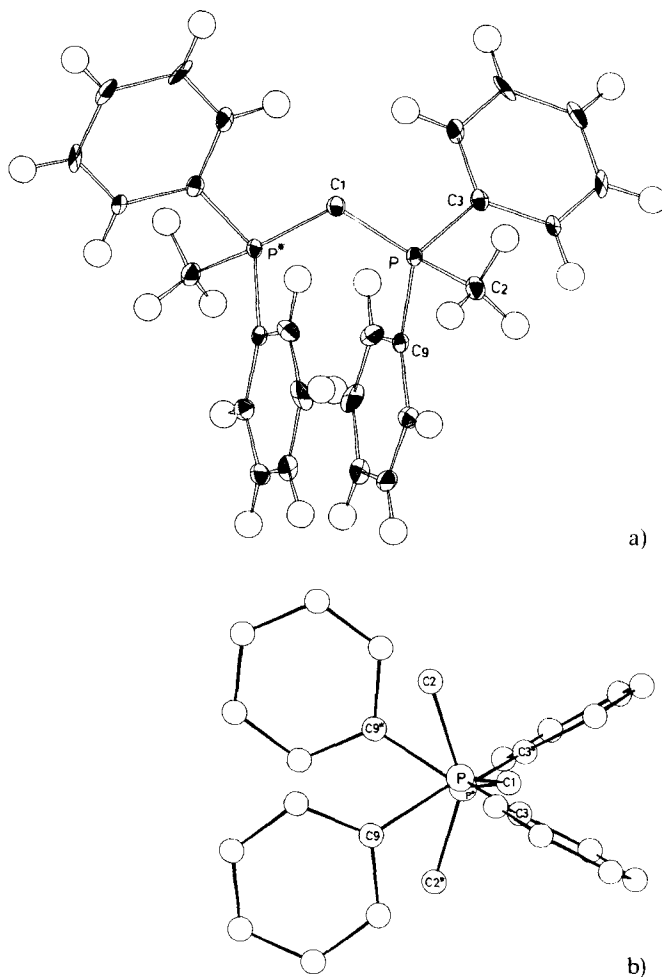


Abb. 1. Molekülstruktur von MePh<sub>2</sub>PCPPh<sub>2</sub>Me (3): a) Frontansicht, b) Seitenansicht.

Wichtige Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°]

C1—P	164.8(4)	P*—C1—P	121.8(3)
C2—P	182.1(6)	C1—P—C2	117.2(3)
C3—P	181.7(6)	C1—P—C3	110.9(3)
C9—P	183.3(6)	C1—P—C9	117.2(3)
		C2—P—C3	103.5(3)
		C2—P—C9	103.9(3)
		C3—P—C9	102.3(3)

erstmal, daß zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Carbodiphosphoranen die Formel (A) voll zutreffen kann. Sie ist auch in Übereinstimmung mit den jüngsten Resultaten von Dipolmomentmessungen an Yliden<sup>[8]</sup>. Die bisher fast ausschließlich verwendete Schreibweise (B) ließ eher ein gestrecktes Molekülgerüst erwarten.

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. G. Haßlberger, cand. chem. U. Deschler, Dr. U. Schubert, Dr. C. Kappenstein [†], Dr. A. Frank  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Neue Adresse: Universität Reims (Frankreich).