

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^3 -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^[6] und Engler-Schleyer^[7] zu berechnen, führten nicht zum exakten Resultat; der Wert konvergierte bei 1.60 Å^[8]. 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. Littke, *Naturwissenschaften* 61, 684 (1974).
- [3] W. Littke, Th. Baumann, K. Berroth, noch unveröffentlicht.
- [4] Automatisches Vierkreisdiffraktometer (MoK α -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. F. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8005 (1973).
- [8] H.-D. Beckhaus, persönliche Mitteilung.

Neue Aspekte zum Strukturproblem der Carbodiphosphorane R_3PCPR_3

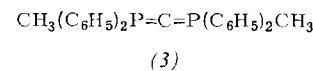
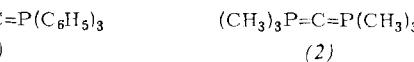
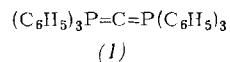
Von Hubert Schmidbaur, Georg Haßberger, Ulrich Deschler, Ulrich Schubert, Charles Kappensteiner und Albin Frank^[*]

„Carbodiphosphorane“ R_3PCPR_3 , formal Derivate des Bis(phosphorandiyl)methans, haben seit ihrer Entdeckung zahlreiche Rätsel aufgegeben, und einige interessante Phänomene sind noch ungeklärt. Schon bei dem am längsten bekannten Beispiel mit $R = C_6H_5$ (1)^[1] fiel auf, daß eine Kristallform triboluminesziert und Derivate dieser Verbindung photochrom sind^[2a]. 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^[3]. Eine andere Modifikation von (1) weist hingegen nur eine Molekülsorte mit dem PCP-Winkel 131.7(4)° auf^[2b]. Elektronenbeugungsversuche an der Hexamethylverbindung (2)^[4] ließen eine ungewöhnliche Flexibilität des PCP-Winkels im Gaszustand erkennen, aufgrund eines Schrumpfeffekts wird ein scheinbarer Winkel von 148° beobachtet^[5]. Da die Tribolumineszenz unter anderem mit der Winkeldeformation im

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

[*] Neue Adresse: Université Reims (Frankreich).

Kristall in Zusammenhang gebracht wurde^[2], suchten wir nach weiteren strukturellen Besonderheiten.



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

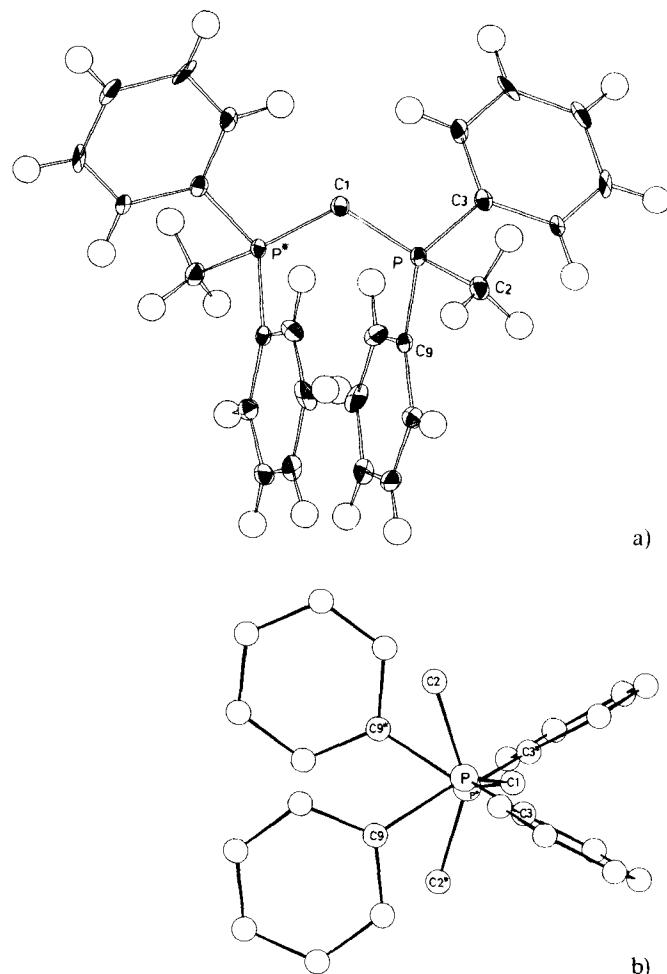


Abb. 1. Molekülstruktur von $MePh_2PCPPh_2Me$ (3): a) Frontansicht, b) Seitenansicht.

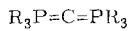
Wichtige Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°]

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 Carbodiphosphoraten die Formel (4) voll zutreffen kann. Sie ist auch in Übereinstimmung mit den jüngsten Resultaten von Dipolmomentmessungen an Yliden^[8]. Die bisher fast ausschließlich verwendete Schreibweise (B) ließ eher ein gestrecktes Molekülgerüst erwarten.



(A)



(B)

Die Struktur von (3) weist aber noch ein weiteres wichtiges Detail auf: Zwei der C_6H_5 -Ringe sind in parallelen Ebenen so angeordnet, daß sich die π -Systeme gerade noch nicht durchdringen (Abb. 1); ihr Abstand ist mit 328 pm erheblich kürzer als der van-der-Waals-Abstand von Aromaten (340 pm, vgl. ^[7b]). Jede weitere Stauchung des PCP-Winkels in (3) oder eine Verdrehung der PC_4 -Tetraeder gegeneinander muß daher zu einer starken Störung der Elektronenzustände führen, und wir vermuten, daß die mechanisch induzierten Photoeffekte hierin ihre Ursache haben. Die wenigen anderen Fälle von Tribolumineszenz metallorganischer und organischer Verbindungen sind ähnlich durch parallel angeordnete größere π -Systeme gekennzeichnet^[2c, 9]. Es ist anzumerken, daß bei solchen „molekularen“ Beispielen – abgesehen von einem Hinweis auf starke piezoelektrische Aufladung^[2c, 9] – die Tribolumineszenz noch nicht widerspruchsfrei gedeutet werden konnte.

Bei Kristallisationsversuchen mit (1) in Benzol haben wir schließlich eine neue Modifikation gefunden, deren Beugungsreflexe sich *kubisch* indizieren ließen^[10]. Dieser Befund zeigt erneut, daß die Packung von (1) im Kristallgitter offenbar in mannigfaltiger Weise möglich ist und daß sich die Molekülgeometrie bei Carbobiphosphoranen ohne große Energieverluste den Gegebenheiten anpaßt. Die sich aus den anscheinend geringen Energieunterschieden von (A) und (B) ergebende Winkelflexibilität hat ihre Parallelle bei den isoelektronischen Kationen $\text{R}_3\text{PNP}^{\oplus} \text{R}_3$, für die ebenfalls sehr stark differierende Valenzwinkel von 134.6 bis 180° gefunden wurden^[11]. Bezuglich der relativen Lage der Energiezustände in den beiden Isosteren sei auf eine kürzlich publizierte theoretische Arbeit^[12] verwiesen, deren Voraussagen über den Einfluß von Elektronendonorsubstituenten jedoch im Widerspruch zu unseren Strukturbefunden [(1)/(3)] sind. Bei Zugrundelegung der polaren Form (A) werden sowohl die komplexbildenden Eigenschaften von Carbobiphosphoranen^[13a] als auch ihre mannigfaltigen organischen Reaktionen unmittelbar plausibel^[13b].

Eingegangen am 31. Januar 1979 [Z 210]

- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961).
- [2] a) C. N. Matthews, J. S. Driscoll, J. E. Harris, R. J. Wineman, J. Am. Chem. Soc. 84, 4349 (1962); J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris, C. N. Matthews, J. Org. Chem. 29, 2427 (1964); J. I. Zink, W. C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. 95, 7510 (1973); G. E. Hardy, J. C. Baldwin, J. I. Zink, W. C. Kaska, P. H. Lin, L. Dubois, ibid. 99, 3552 (1977); b) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, ibid. 100, 8001 (1978); c) J. I. Zink, Acc. Chem. Res. 11, 289 (1978).
- [3] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 617.
- [4] H. Schmidbaur, O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. 97, 6281 (1975); H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, Chem. Ber. 110, 3501 (1977).
- [5] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 110, 3508 (1977).
- [6] Aus Diethylether, nicht tribolumineszierend; monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$, $a=2203(3)$, $b=1020(1)$, $c=1029(1)$ pm, $\beta=109.97(9)^\circ$, $V=2172 \cdot 10^6$ pm³, $Z=4$; 983 Strukturfaktoren [$F_0=3.0 \sigma(F_0)$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$]. Syntex P2₁/XTL, MoK α ($\lambda=71.069$ pm, Graphit-Monochromator), $R=0.069$.
- [7] a) M. S. Hussain, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B 31, 721 (1976); b) H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes, U. Schubert, ibid. B 33, 498 (1978).
- [8] H. Lumbroso, J. Curé, H.-J. Bestmann, J. Organomet. Chem. 161, 347 (1978).
- [9] Y. Dusausoy, J. Protas, P. Renaut, B. Gautheron, G. Tainturier, J. Organomet. Chem. 157, 167 (1978).
- [10] Nicht tribolumineszierend; $a=b=c=1576(2)$ pm, Laue-Klasse m3.

[11] R. D. Wilson, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 7601 (1974); zit. Lit.

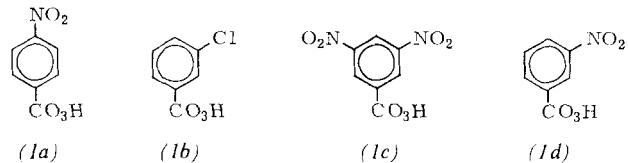
[12] C. Glidewell, J. Organomet. Chem. 159, 23 (1978).

[13] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974) und zit. Lit.; b) H. J. Bestmann, Angew. Chem. 89, 361 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 349 (1977).

Regio- und stereospezifische Hydroxylierungen alicyclischer Kohlenwasserstoffe mit substituierten Perbenzoësäuren

Von Walter Müller und Hans-Jörg Schneider^[*]

Selektive Alkanoxidationen $\text{RH} \rightarrow \text{ROH}$ durch Peroxycarbonsäuren besitzen neben synthetischem Interesse^[11] bisher vor allem Bedeutung als Modelle für Reaktionen von Monoxygenasen^[2]. Die Einwirkung von Trifluorperessigsäure auf Moleküle, die sekundäre und tertiäre C—H-Bindungen enthalten,

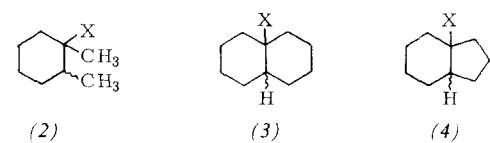


führt zu Produktgemischen^[3], deren Entstehung auch unter schonenden Bedingungen nicht verhindert werden kann^[4]. Substituierte Perbenzoësäuren (1a)–(1d) mittlerer Acidität wandeln dagegen Kohlenwasserstoffe, z.B. (2)–(4), $X=H$, mit hoher Regioselektivität und unter Konfigurationserhaltung direkt in die Monohydroxyverbindungen (2)–(4), $X=OH$, um^[5] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Hydroxylierungen der alicyclischen Kohlenwasserstoffe *cis*- und *trans*-(2) bis -(4), $X=H$, mit *p*-Nitroperbenzoësäure (1a) zu den Alkoholen *cis*- und *trans*-(2) bis -(4), $X=OH$.

	(2)	(3)	(4)
<i>trans</i> -Verbindungen, $X=H \rightarrow X=OH$			
Regiospezifität [a]	97	95	95
Stereospezifität [b]	97	100	95
<i>cis</i> -Verbindungen, $X=H \rightarrow X=OH$			
Regiospezifität [a]	98	96	96
Stereospezifität [b]	98.5	99	100

[a] Σ sek. + tert. Alkohole = 100 %. [b] Konfigurationserhaltung in %.



Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst mit zunehmender Acidität der Persäure; dies und die desaktivierende Wirkung einer bereits in das Alkan eingeführten Hydroxygruppe indiziert den elektrophilen Charakter der Substitution. Eine mögliche Radikalnebenreaktion gibt sich z.B. durch Bildung von Chlorbenzol aus (1b) und eine dazu proportionale Herabsetzung der Regio- und Stereoselektivität zu erkennen; diese Nebenreaktion kann durch Zusatz von Jod (ca. 1 mg/ml) weitgehend inhibiert werden.

Sekundäre Hydroxygruppen werden unter den Reaktionsbedingungen über die intermedial entstehenden Ketone nach

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. W. Müller
Fachrichtung Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11