

Notizen

Kumulierte Ylide, XV¹⁾

Kristallstruktur des 2-(9-Fluorenyliden)-1-(triphenylphosphoranylidene)ethens

Hans Burzlaff^{*a}, Rainer Haag^a, Eberhard Wilhelm^b und
Hans Jürgen Bestmann^{*b}

Institut für Angewandte Physik,
Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Loewenichstr. 22, D-8520 Erlangen, und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

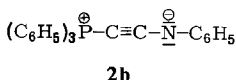
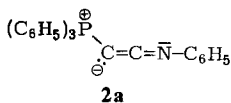
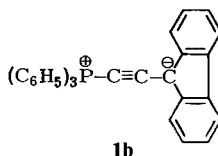
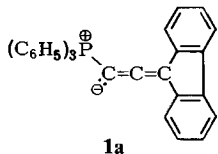
Eingegangen am 1. Oktober 1984

Cumulated Ylides, XV¹⁾

The Crystal Structure of 2-(Fluorenylidene)-1-(triphenylphosphoranylidene)ethene

The title compound **1** crystallizes in the space group $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell. The structure was solved by direct methods and refined to an R -factor of 0.051. The bond distances and angles show the similarity of the molecules **1** and **2**, expected on the base of the reactivities.

Bisher sind Kristallstrukturen von Phosphacumulenyliiden und Phosphaallenyliiden²⁾ nur von solchen Molekülen bekannt, in denen das β -C-Atom relativ zum Phosphor mit Heteroatomen verbunden ist³⁾. Im folgenden berichten wir über die Röntgenstrukturanalyse des 2-(9-Fluorenyliden)-1-(triphenylphosphoranylidene)ethens (**1**)^{1,4)}, dessen β -C-Atom mit dem mittleren C-Atom 9 des Fluorengerüsts verbunden ist. **1** ist durch die beiden Grenzformeln **1a** und **1b** beschreibbar. In seiner Reaktivität gleicht **1** dem (*N*-Phenyliminoketenyliden)triphenylphosphoran **2**.



Aufgrund unserer Annahme über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität von kumulierten Yliiden²⁾ war daher eine Ähnlichkeit in der Struktur zwischen **1** und **2**, insbesondere bezüglich des Winkels $P-C_\alpha-C_\beta$ und des $C_\alpha-C_\beta$ -Abstandes zu erwarten.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (Programmsystem CRYSTAN)⁵. Die Verfei-

Tab. 1. Koordinaten und Temperaturparameter von 1. Die Gleichung für den Temperaturfaktor lautet: $\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
P	.25410(2)	.64323(4)	.72451(2)	.00422(2)	.01019(4)	.00360(2)	-.00060(2)	.00018(1)	-.00024(3)
C1	.35129(8)	.64277(12)	.78501(8)	.00365(7)	.01049(16)	.00392(6)	-.00050(9)	.00021(5)	.00023(9)
C2	.36680(9)	.76443(13)	.81636(10)	.00488(9)	.01104(19)	.00707(9)	-.00136(10)	-.00098(7)	.00057(10)
C3	.45868(9)	.76090(15)	.86946(10)	.00514(10)	.01444(23)	.00822(10)	-.00275(12)	-.00183(6)	.00003(11)
C4	.49634(9)	.63821(15)	.88946(9)	.00438(9)	.01721(23)	.00604(9)	-.00102(12)	-.00093(7)	.00080(11)
C5	.46182(9)	.51799(15)	.85843(9)	.00520(9)	.01380(21)	.00675(9)	.00060(11)	-.00043(7)	.00204(11)
C6	.38967(9)	.51937(13)	.86642(8)	.00463(9)	.01103(18)	.00571(8)	-.00067(10)	-.00024(6)	-.00004(10)
C7	.17951(8)	.65112(12)	.80328(8)	.00393(8)	.00972(15)	.00362(6)	-.00010(8)	.00028(5)	-.00008(9)
C8	.12901(9)	.53935(13)	.81130(8)	.00511(9)	.01118(18)	.00442(7)	-.00090(9)	.00062(6)	-.00057(10)
C9	.07340(9)	.53688(14)	.87464(9)	.00582(9)	.01335(20)	.00546(8)	-.00034(10)	.00144(7)	-.00197(11)
C10	.06791(9)	.65015(14)	.92959(9)	.00575(9)	.01473(21)	.00499(8)	.00022(11)	.00178(7)	.00029(11)
C11	.11745(9)	.76168(14)	.92337(9)	.00682(10)	.01189(19)	.00544(8)	-.00135(10)	.00199(7)	-.00045(10)
C12	.17376(9)	.76321(13)	.86003(9)	.00584(9)	.01056(18)	.00505(9)	-.00077(9)	.00137(6)	-.00120(10)
C13	.25018(8)	.79477(13)	.65553(8)	.00410(8)	.01163(17)	.00364(6)	-.00003(9)	.00008(6)	-.00021(9)
C14	.18898(9)	.89245(14)	.65453(8)	.00582(10)	.01401(20)	.00436(7)	.00044(10)	.00037(6)	.00099(10)
C15	.18993(10)	.00251(15)	.59538(9)	.00825(11)	.01411(22)	.00512(8)	.00027(11)	-.00041(7)	.00237(12)
C16	.24900(10)	.01466(15)	.53804(9)	.00879(12)	.01481(22)	.00466(8)	.00142(11)	-.00038(7)	-.00216(12)
C17	.30750(10)	.91720(17)	.53741(9)	.00640(11)	.02118(26)	.00600(9)	.00736(13)	.00145(8)	-.00159(12)
C18	.30909(9)	.80708(16)	.59599(10)	.00519(10)	.01766(24)	.00610(9)	.00225(12)	.00129(7)	.00087(11)
C19	.24333(8)	.49114(13)	.66820(8)	.00435(8)	.01234(18)	.00417(7)	-.00138(9)	.00037(6)	-.00050(9)
C20	.23439(8)	.45476(12)	.58911(8)	.00367(8)	.00923(16)	.00487(7)	-.00028(9)	.00035(6)	-.00012(9)
C21	.22955(8)	.40861(12)	.50390(8)	.00374(8)	.00954(15)	.00388(6)	-.00086(8)	.00026(5)	.00012(8)
C22	.15833(8)	.37815(11)	.44578(8)	.00358(7)	.00830(15)	.00413(6)	-.00032(8)	.00030(8)	.00027(8)
C23	.07689(8)	.37714(13)	.46031(8)	.00431(8)	.01134(18)	.00509(7)	-.00067(9)	.00070(6)	.00006(9)
C24	.02047(8)	.34657(14)	.39119(9)	.00360(8)	.01374(21)	.00718(9)	.00029(11)	-.00004(7)	-.00006(10)
C25	.04493(9)	.31545(15)	.30736(9)	.00505(9)	.01494(21)	.00559(8)	.00060(11)	-.00149(7)	-.00066(11)
C26	.12492(9)	.31567(13)	.29175(8)	.00542(9)	.01156(18)	.00401(7)	.00031(9)	.00005(6)	-.00013(9)
C27	.18288(8)	.34712(12)	.36048(7)	.00403(7)	.00915(15)	.00373(6)	.00008(8)	.00014(5)	.00009(8)
C28	.26974(8)	.35601(12)	.36379(8)	.00405(8)	.00845(15)	.00421(7)	.00003(8)	.00081(5)	.00033(9)
C29	.32432(9)	.33705(13)	.30005(9)	.00570(9)	.01157(18)	.00495(8)	-.00026(10)	.00135(6)	.00036(10)
C30	.40590(9)	.34972(14)	.32432(10)	.00549(9)	.01315(20)	.00795(10)	.00026(12)	.00320(7)	.00074(11)
C31	.43335(9)	.38100(14)	.41139(10)	.00395(9)	.01265(20)	.00903(10)	.00027(12)	.00075(7)	-.00009(10)
C32	.38004(8)	.40332(14)	.47479(9)	.00406(9)	.01185(18)	.00524(8)	-.00025(10)	.00025(7)	.00032(9)
C33	.29791(8)	.39105(12)	.45199(8)	.00364(8)	.00819(15)	.00471(7)	-.00015(8)	.00019(6)	.00024(8)

Wasserstoffatome:

Atom	x	y	z	B
H2	.3604(5)	.6490(11)	.30008(7)	3.5(3)
H3	.5158(7)	.1528(13)	.1116(8)	5.2(4)
H4	.4491(6)	.3614(11)	.0759(7)	3.0(3)
H5	.4899(7)	.0656(12)	.3700(7)	3.7(3)
H6	.3643(6)	.0640(11)	.2852(7)	2.6(3)
H8	.1351(6)	.0370(11)	.2727(7)	2.8(3)
H9	.0392(7)	.0425(12)	.3795(7)	3.5(3)
H10	.0268(6)	.8489(11)	.4724(7)	3.1(3)
H11	.1176(7)	.6580(12)	.4622(8)	4.4(3)
H12	.2103(6)	.6584(11)	.3554(7)	2.7(3)
H14	.1471(6)	.6170(11)	.1951(7)	2.7(3)
H15	.1453(7)	.4312(13)	.0964(8)	4.2(3)
H16	.2497(7)	.0932(12)	.4961(8)	4.6(3)
H17	.3515(7)	.5778(13)	-.0008(8)	5.0(4)
H18	.3509(7)	.7654(11)	.0952(7)	3.4(3)
H23	.0604(6)	.0995(11)	.0163(7)	2.1(3)
H24	.0393(7)	.8509(11)	.1005(7)	2.8(3)
H25	1.0046(7)	.2920(12)	.2626(7)	3.2(3)
H26	.1438(6)	.2922(10)	.2353(7)	1.7(3)
H29	.3025(5)	.3177(11)	.2413(7)	2.3(3)
H30	.4415(7)	.3357(12)	-.2979(8)	3.7(3)
H31	.4913(7)	.3898(12)	.4274(8)	3.6(3)
H32	.3982(7)	.0713(12)	.0361(7)	3.2(3)

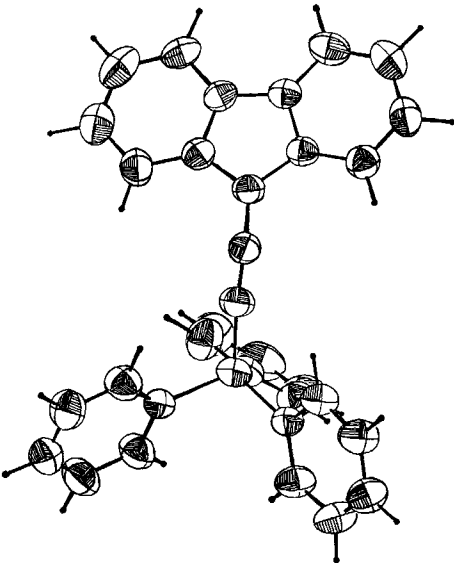


Abb. 1. ORTEP-Plot des Moleküls 1. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

nerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu einem R -Faktor von 0.051 ($R_w = 0.029$) (isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome, anisotrope für Phosphor- und Kohlenstoffatome).

Gitterkonstanten: $a_0 = 1661.5$ pm, $b_0 = 968.8$ pm, $c_0 = 1509.6$ pm, $\beta = 94.51^\circ$.

Tab. 1 zeigt die Atomparameter, Abb. 1 einen ORTEP-Plot des Moleküls und Abb. 2 eine Skizze des Moleküls mit eingetragenen Bindungslängen und -winkeln.

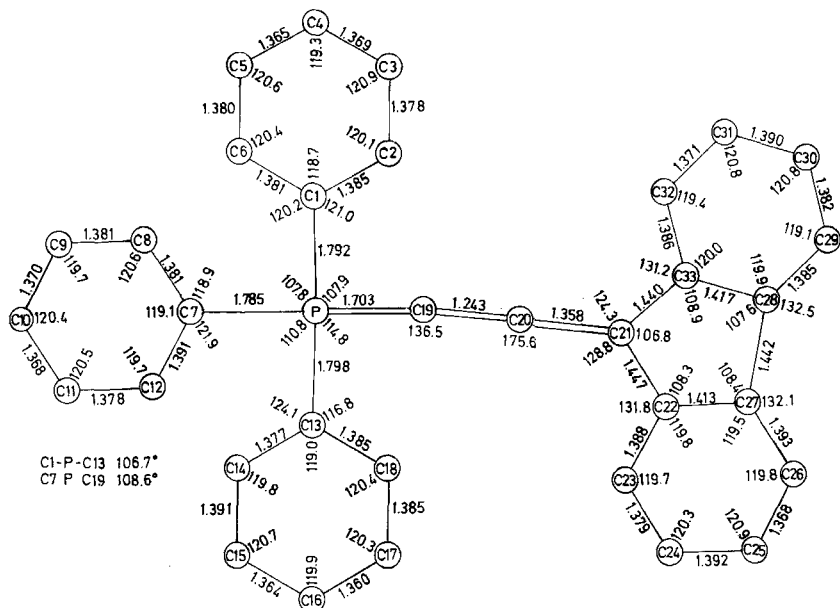


Abb. 2. Bindungslängen und -winkel im Molekül 1 (Bindungslängen sind in Å statt in pm angegeben, um Verwechslungen mit Winkeln zu vermeiden). Standardabweichungen: P–C 0.001 Å, C–C 0.002 Å, Winkel 0.2°

Strukturbeschreibung und Diskussion

In Tab. 2 sind die P–C $_{\alpha}$ –C $_{\beta}$ -Winkel sowie die C $_{\alpha}$ –C $_{\beta}$ -Abstände der bisher durch Röntgenstrukturanalyse untersuchten kumulierten Ylide zusammengefaßt. Die erwartete Ähnlichkeit zwischen 1 und 2 ist evident.

Ein weiterer Vergleich der beiden Strukturen zeigt, daß die P–C(Aromaten)-Abstände bei 1 im Mittel kürzer sind als bei 2 (179.1 gegenüber 180.0 pm) und daß die Aufweitung der C–P–C-(Aromaten)-Winkel gegenüber den C(Aromaten)–P–C(Aromaten)-Winkeln weniger ausgeprägt ist (die entsprechenden Mittelwerte betragen hier 110.4 bzw. 108.4° für 1 und 111.7 bzw. 107.2° für 2). Die elektronischen Einflüsse der beiden Substituenten an C $_{\beta}$ sind also ganz offenbar vergleichbar.

Durch die quasi spezielle Lage des Phosphoratoms (x 1/4, z 3/4) ist eine besonders günstige Packung der Moleküle in der Elementarzelle möglich, was sich auch durch die höhere Dichte gegenüber 2 ausdrückt (1.23 g/cm 3 für 1 gegenüber 1.17 g/cm 3 für 2).

Die Konformation des Moleküls wird durch die Wechselwirkung der Fluorengruppe mit den drei Phenylringen bestimmt. Eine P–C(Aromaten)-Bindung steht quasi senkrecht auf der Ebene der Fluorengruppe, die Abknickung des Kumulensystems zeigt zu dieser Bindung hin, die beiden anderen Phenylringe sind interessanterweise nicht gleichsinnig verdreht (was zu der üblichen

„propellerartigen“-Anordnung führen würde), sondern gegensinnig, was wieder eine minimale Wechselwirkung mit dem Fluorensystem zur Folge hat.

Tab. 2. Vergleich der $P-C_\alpha-C_\beta$ -Winkel und $C_\alpha-C_\beta$ -Abstände in bisher röntgenographisch untersuchten kumulierten Yliden

	$P-C_\alpha-C_\beta$ [°]	$C_\alpha-C_\beta$ [pm]	Lit.
$Ph_3P=C=C(OC_2H_5)_2$	125.6(8)	131.4(10)	6)
$Ph_3P=C=C=N-Ph$ (2)	134.0(1)	124.8(2)	3)
$Ph_3P=C=C=$ Fluorenyliden (1)	136.5(2)	124.3(2)	
$Ph_3P=C=C=O$	145.5(7)	121.0(11)	7)
$Ph_3P=C=C=S$	168.0(7)	120.9(11)	8)

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Auf einem Hilger-&-Watts-Y 290-Einkristalldiffraktometer wurden 15384 Reflexprofile gemessen (volle Ewald-Kugel). Auswertung der Reflexprofile und Mittelung über symmetrisch äquivalente Meßwerte ergab einen Datensatz von 4292 Reflexen. Da sich bei der Verfeinerung ein starker Einfluß von Extinktionseffekten bemerkbar machte, wurde eine Extinktionskorrektur nach *Zachariasen*⁹⁾ angebracht. Der Reflex 100, für den offensichtlich ein Teil des Untergrundes durch den Primärstrahlfänger abgeschattet war ($\Theta < 2^\circ$), wurde von der Verfeinerung ausgeschlossen. Alle Rechnungen wurden an Rechenanlagen PDP 11/45 bzw. 11/23 des Lehrstuhls für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

¹⁾ XIV. Mitteil.: *H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, G. Schade und H. Oechsner*, Chem. Ber. **118**, 1709 (1985), vorstehend.

²⁾ Nomenklatur vgl. *H. J. Bestmann*, Angew. Chem. **89**, 361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 349 (1977).

³⁾ Zusammenfassende Daten s. Lit.²⁾ sowie *H. Burzlaff, E. Wilhelm und H. J. Bestmann*, Chem. Ber. **110**, 3168 (1977).

⁴⁾ *H. J. Bestmann und G. Schmid*, Tetrahedron Lett. **1975**, 4025.

⁵⁾ *H. Burzlaff, R. Böhme und M. Gomm*, „CRYSTAN“ Amsterdam abstracts, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 1, 277 (1975).

⁶⁾ *H. Burzlaff, U. Voll und H. J. Bestmann*, Chem. Ber. **107**, 1949 (1974).

⁷⁾ *J. J. Daly und P. J. Wheatley*, J. Chem. Soc. A **1966**, 1703.

⁸⁾ *J. J. Daly*, J. Chem. Soc. A **1967**, 1913.

⁹⁾ *W. H. Zachariasen*, Acta Crystallogr. **23**, 558 (1967).