

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

MOLEKÜLSTRUKTUR VON 2,5,7,10,11,12-HEXAKIS(TRIFLUOR-METHYL)-1,6-DIPHOSPHAHEXACYCLO[4.4.2.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}.0^{7,10}]-DODEKEN-11

Dietmar Schomburg^a; Yoshiro Kobayashi^b

^a Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig ^b Tokyo College of Pharmacy, Tokio, Japan

To cite this Article Schomburg, Dietmar and Kobayashi, Yoshiro(1981) 'MOLEKÜLSTRUKTUR VON 2,5,7,10,11,12-HEXAKIS(TRIFLUOR-METHYL)-1,6-DIPHOSPHAHEXACYCLO[4.4.2.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}.0^{7,10}]-DODEKEN-11', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 1, 17 – 19

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108078266

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078266>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

MOLEKÜLSTRUKTUR VON 2,5,7,10,11,12-HEXAKIS(TRIFLUOR-METHYL)-1,6-DIPHOSPHAHEXACYCLO[4.4.2.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}.0^{7,10}]-DODEKEN-11

MOLECULAR STRUCTURE OF 2,5,7,10,11,12-HEXAKIS(TRIFLUORO METHYL)-1,6-DIPHOSPHAHEXACYCLO[4.4.2.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}.0^{7,10}]-DODECENE-11

DIETMAR SCHOMBURG

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 3300 Braunschweig
und

YOSHIRO KOBAYASHI

Tokyo College of Pharmacy, Horinouchi, Hachioji-shi, Tokio 192-03, Japan

(Received April 18, 1980)

The results of an X-ray structure analysis show the strain which the cage system imposes on the bond parameters. Mean values of bond lengths are $P-C_{sp^3}$ 1.872 Å and $P-C_{sp^2}$ 1.840 Å.

Vor einiger Zeit wurde die Darstellung der Titelverbindung (**1**) in einer photochemischen Reaktion beschrieben.¹ In Ergänzung unserer Untersuchungen an Käfigverbindungen des dreifach und vierfach koordinierten Phosphors, in denen die Bindungen am Phosphoratom durch den Einbau in das Käfigsystem stark verzerrt sind,^{2,3} führten wir eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung durch.

Zur Messung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.1 \times 0.5$ mm verwendet, der mit seiner *c*-Achse parallel zur Goniometerachse in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen war. Kristalldaten: $C2/c$, $Z = 4$, $a = 14.541(3)$, $b = 9.401(2)$, $c = 14.057(3)$ Å, $\beta = 100.12(4)^\circ$, $d_{400} = 2.11$ g/cm³. Die Intensitätsdaten wurden an einem Stoe-Diffraktometer (Typ STADI 4) mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) nach der $\theta-2\theta$ Meßmethode ($0^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$) mit der Meßgeschwindigkeit $3^\circ/\text{min}$ durchgeführt. Bei der Datenreduktion wurden die

Lorentz und Polarisationskorrektur, aber keine Absorptionskorrektur (μ für MoK $\alpha = 0.335$ mm⁻¹) angewandt. Nach der Datenreduktion resultierten 1744 symmetrieunabhängige Reflexe ($F \geq 2.5\sigma(F)$).

Bei der Auswertung der Patterson-Synthese wurde kristallographische C₂-Symmetrie für **1** angenommen. Diese Annahme führte zu vernünftigen Ergebnissen. Die Position des Phosphoratoms konnte aus der Patterson-Synthese, die der anderen Atome sukzessive aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Die Positionsparameter der Wasserstoffatome wurden gemeinsam mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Die restlichen Atome bekamen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Die Verfeinerung führte zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von 0.0048. Das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung war für alle Parameter im letzten Verfeinerungszyklus kleiner als 2%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine Elektronendichtemaxima größer als 0.36 eÅ⁻³.

In Tabelle I werden die Atomkoordinaten, in Tabelle II ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit dem in Abbildung I verwendeten

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. Schomburg, Lehrstuhl B für Anorganische Chemie, Technische Universität, 3300 Braunschweig.

TABELLE I
Lageparameter der Atome

	<i>X/A</i>	<i>Y/B</i>	<i>Z/C</i>
P	0.0399(1)	0.2352(1)	0.3671(1)
C(1)	0.0184(1)	0.4013(2)	0.2974(1)
C(2)	0.1066(1)	0.1277(2)	0.2904(1)
C(3)	0.0684(1)	0.1294(2)	0.1774(1)
C(4)	0.0694(2)	−0.0273(2)	0.2954(2)
C(5)	0.0324(2)	−0.0264(2)	0.1852(2)
C(6)	0.0453(2)	0.5337(2)	0.3580(2)
C(7)	0.2104(2)	0.1433(3)	0.3294(2)
C(8)	0.1344(2)	0.1486(3)	0.1060(2)
F(11)	0.1110(1)	0.5047(2)	0.4334(1)
F(12)	−0.0270(1)	0.5868(2)	0.3916(1)
F(13)	0.0798(1)	0.6363(1)	0.3100(1)
F(21)	0.2426(1)	0.2701(2)	0.3118(2)
F(22)	0.2631(1)	0.0478(2)	0.2954(1)
F(23)	0.2277(1)	0.1256(2)	0.4249(1)
F(31)	0.0890(1)	0.1304(2)	0.0156(1)
F(32)	0.2034(1)	0.0566(2)	0.1158(1)
F(33)	0.1705(1)	0.2769(2)	0.1094(1)

TABELLE II
Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

C(1)—P	1.840(3)	C(2)—P	1.868(3)
C(3)—P	1.875(3)	C(1)—C(1)′	1.346(4)
C(1)—C(6)	1.521(4)	C(2)—C(3)	1.588(4)
C(2)—C(4)	1.560(4)	C(3)—C(5)	1.566(4)
C(4)—C(5)	1.548(4)	C(4)—C(5)′	1.552(4)
C(2)—C(7)	1.519(4)	C(3)—C(8)	1.516(4)
C(1)—P—C(2)	102.1(1)	C(1)—P—C(3)′	102.6(1)
C(2)—P—C(3)′	90.6(1)	C(6)—C(1)—P	113.1(2)
C(1)′—C(1)—P	121.8(2)	C(1)′—C(1)—C(6)	125.0(2)
C(3)—C(2)—P	116.5(2)	C(4)—C(2)—P	105.1(2)
C(7)—C(2)—P	108.9(2)	C(2)—C(3)—P′	117.7(2)
C(8)—C(3)—P′	107.9(2)	C(5)—C(3)—P′	104.4(2)
C(4)—C(2)—C(3)	89.5(2)	C(7)—C(2)—C(3)	120.7(2)
C(7)—C(2)—C(4)	113.8(2)	C(5)—C(3)—C(2)	89.0(2)
C(8)—C(3)—C(2)	120.8(2)	C(8)—C(3)—C(5)	114.6(2)
C(5)—C(4)—C(2)	90.7(2)	C(5)′—C(4)—C(2)	110.6(2)
C(5)′—C(4)—C(5)	90.1(2)	C(4)—C(5)—C(3)	90.8(2)
C(4)′—C(5)—C(3)	111.0(2)	C(4)′—C(5)—C(4)	90.0(2)

Mittelwerte:

C—F 1.324(3), C—H 0.94(1), C—C—F 112.2(5) und F—C—F 106.6(4).

Numerierungsschema dargestellt. Die in der Abbildung nicht benannten Atome werden durch Rotation um die C₂-Achse erhalten. Abbildung II zeigt einen Ausschnitt aus dem Kristallgitter.

Die Strukturanalyse zeigt, daß die Titelverbindung annähernd C_{2v}-Symmetrie besitzt. Die Bindungen am Phosphor sind durch den Einbau

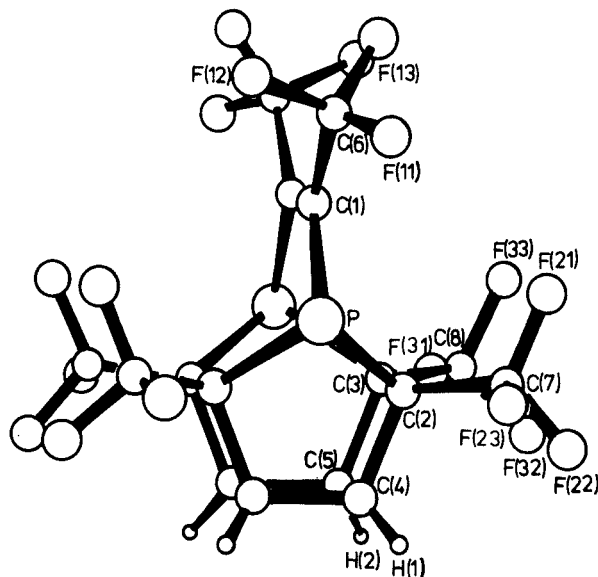


ABB. I Projektion eines Moleküls von 1.

in das Käfigsystem stark verzerrt. Ein Vergleich der Phosphor—(sp³)Kohlenstoff—Bindungslängen mit den in Me₃P gefundenen Werten^{4,5} zeigt eine Verlängerung der Bindung um ca. 0.03 Å; die P—C_{sp²} Bindung ist im Vergleich zu Ph₃P⁶ um 0.012 Å verlängert und ist dem in 1,6-Diphosphatriptycen² ermittelten Wert von 1.845(2) Å relativ gut vergleichbar. Der C_{sp³}—P—C_{sp³}{C(2)—P—C(3)} Bindungswinkel ist um 8° kleiner als der entsprechende Winkel in Trimethylphosphin und weist somit deutlich auf die Spannung hin, die in dem von P, C(2), C(3), C(4) und C(5) gebildeten Teil des Moleküls herrscht. Diese erzwungene Verkleinerung des Bindungswinkels am Phosphor kann zur Erklärung für die verlängerten P—C_{sp³} Bindungen herangezogen werden, da sie zu einem höheren *p*-Charakter der bindenden Elektronenorbitale führen sollte.

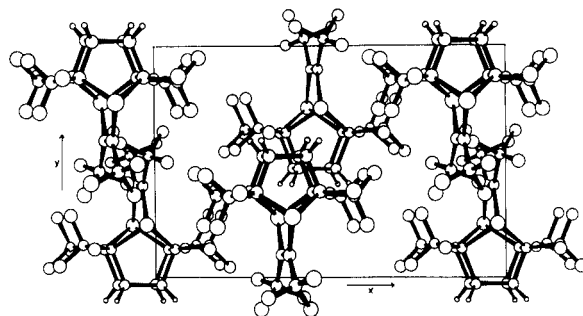


ABB. II Ausschnitt aus dem Kristallgitter von 1.

Die Bindungsverhältnisse an den Kohlenstoffatomen sind ebenfalls im wesentlichen durch die Käfiggeometrie bestimmt. So liegen die endocyclischen Bindungswinkel der Kohlenstoffatome in den planaren viergliedrigen Ringen sehr nahe an 90° . Der fünfgliedrige Ring zeigt "Briefumschlags"-Konformation, in der das Phosphoratom $0.84 \text{ \AA}$ oberhalb der von C(2), C(4), C(5)' und C(3)' gebildeten Ebene liegt. Die Kohlenstoff—Kohlenstoff Bindungen zu den CF_3 -Gruppen sind signifikant (ca. $0.04 \text{ \AA}$) kürzer als entsprechende Bindungen im Gerüst.

Die durch den starren Käfig erzwungene ekliptische Konformation an C(2)–C(3) führt zu teilweise sehr kurzen Abständen nichtgebundener Fluoratome wie $\text{F}(22) \cdots \text{F}(32) 2.52 \text{ \AA}$.

Vollständige Tabellen der Temperaturfaktoren, der Bindungslängen und -winkel sowie der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren können von einem der Autoren (D.S.) erhalten werden.

LITERATUR

1. Y. Kobayashi, I. Kumadaki, Y. Hanzawa, H. Hamana und S. Fujino, *Tetrahedr. Lett.*, **1976**, 4815.
2. D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **B31**, 2427 (1975).
3. D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **B32**, 1021 (1976).
4. L. S. Bartell und L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.*, **32**, 512 (1960) (ED-Untersuchung).
5. D. R. Lide und D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **29**, 914 (1958) (MW-Untersuchung).
6. J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3799.