Die Umylidierungsreaktion von Zirkoniumtetrachlorid mit Phosphonium-yliden: Struktur von Methyl-tris(diethylamino)phosphonium-Hexachlorozirkonat

The Transylidation Reaction of Zirconiumtetrachloride with Phosphonium Ylides: Structure of Methyl-tris(diethylamino)phosphonium Hexachlorozirconate

Hubert Schmidbaur*, Reinhard Pichl und Gerhard Müller⁺

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **41b**, 395–397 (1986); eingegangen am 4. Dezember 1985

Phosphorus Ylides, Zirconium Ylide Complex, Hexachlorozirconate, X-Ray

The reaction between $ZrCl_4$ and $(Et_2N)_3P=CH_2$ affords the zirconium-substituted ylide $[(Et_2N)_3PCZrCl_2]_2$ (1). The transplidation by-product $[(Et_2N)_3PCH_3]Cl$ is trapped by excess $ZrCl_4$ to give the complex salt $[(Et_2N)_3PCH_3]_2ZrCl_6$ (2) the structure of which was determined by single crystal X-ray diffraction.

Die Elemente der Titangruppe bilden mit zahlreichen Phosphor-yliden eine Vielfalt von Ylid-Komplexen und metallierten Yliden, die wegen der Natur ihrer P⁺-modifizierten Metall-Kohlenstoff-Bindung von großem Interesse sind [1–8]. Erste Untersuchungen gerade mit den einfachen Metallhalogeniden MX₄ waren allerdings wenig vielversprechend verlaufen, da sehr unübersichtliche Reaktionsgemische zu erheblichen Aufarbeitungsschwierigkeiten Anlaß gaben [1]. Aus diesem Grunde wurden in der Folge Ylide getestet, in denen neue Substituenten sowohl über sterische als auch über elektronische Einflüsse einen einheitlicheren Reaktionsverlauf erwarten ließen. Insbesondere *amino*-substituierte Ylide sollten sich dazu bewähren [6, 9].

Wir berichten nun über die Isolierung eines Phosphonium-hexachlorozirkonats, dessen Bildung wenigstens einen Teil der früher beobachteten Komplikationen erklärt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/86/0300-0395/\$ 01.00/0

Die Umsetzung von $(Et_2N)_3P=CH_2$ (Et = Ethyl, [6]) mit ZrCl₄ im Molverhältnis > 3:2 (in Toluol/Tetrahydrofuran) ergibt eine tief gelb gefärbte Lösung und (nach Kühlen auf -78 °C) einen voluminösen Niederschlag. Nach Filtration kann aus dem Filtrat in unbefriedigender Ausbeute das Zirkon-ylid **1** isoliert werden, das schlecht kristallisiert und nur über analytische und spektroskopische Daten charakterisierbar ist. Die vorgeschlagene Konstitution entspricht den früher beschriebenen Titan- und Zirkon-Verbindungen [1-6].

6 (Et₂N)₃P=CH₂ + 4 ZrCl₄
$$\rightarrow$$

[(Et₂N)₃P=CZrCl₂]₂ + 2 [(Et₂N)₃PCH₃]₂ZrCl₆
1 2

Der Niederschlag kann aus Toluol kristallisiert werden und besteht dann aus reinem Salz **2.** Die ¹Hund ³¹P-NMR-Spektren ergeben Werte, die denen anderer $[(Et_2N)_3PCH_3]^+$ -Salze vergleichbar sind [6].

Die Röntgenstrukturanalyse (siehe Experimentalteil) weist nach, daß die Kristalle aus diskreten $[(Et_2N)_3PCH_3]^+$ - und $ZrCl_6^{2-}$ -Ionen bestehen. Letztere besitzen bei kristallographischer Inversionssymmetrie nahezu perfekte Oktaedersymmetrie, da sich die Abstände des Zirkoniumatoms zu drei facial angeordneten Chloratomen praktisch nicht unterscheiden (Abb. 1 und Tab. I), und die Winkel Cl-Zr-Cl weniger als 1° von den geforderten 90° abweichen.



Abb. 1. Struktur des Anions ZrCl_6^{2-} in Verbindung **2** (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%), mit Atomnumerierung.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung "Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen. This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

⁺ Röntgenstrukturanalyse.

396

Tab. I. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in Anion und Kation der Verbindung **2** (vgl. Abb. 1, 2).

Zr-Cl1 Zr-Cl2 Zr-Cl3	2,464(1) 2,467(1) 2,473(1)	Cl1-Zr-Cl2 Cl1-Zr-Cl3 Cl2-Zr-Cl3	90,6(1) 90,8(1) 89,9(1)
P-N1 P-N2 P-N3 P-C1 N1-C11 N1-C13 N2-C21 N2-C23 N3-C31 N3-C33 C11-C12 C13-C14 C21-C22 C23-C24 C31-C32	$\begin{array}{c} 1,633(3)\\ 1,626(3)\\ 1,625(3)\\ 1,783(3)\\ 1,452(4)\\ 1,481(4)\\ 1,477(4)\\ 1,478(4)\\ 1,478(4)\\ 1,484(5)\\ 1,471(6)\\ 1,411(9)\\ 1,494(5)\\ 1,513(6)\\ 1,517(5)\\ 1,505(6) \end{array}$	$\begin{array}{c} N1-P-N2 \\ N1-P-N3 \\ N2-P-N3 \\ N1-P-C1 \\ N3-P-C1 \\ P-N1-C11 \\ P-N1-C13 \\ C11-N1-C13 \\ P-N2-C21 \\ P-N2-C23 \\ C21-N2-C23 \\ C21-N2-C23 \\ P-N3-C31 \\ P-N3-C33 \\ C31-N3-C33 \end{array}$	106.1(1) 112.7(2) 110.9(1) 107.7(1) 111.8(2) 107.6(2) 123.2(2) 117.0(2) 116.6(3) 122.1(2) 118.8(2) 115.9(3) 118.3(3) 125.9(3) 115.7(3)
C33-C34	1,42(1)		

Die nach der Stöchiometrie vorhandenen zwei Kationen befinden sich in kristallographisch äquivalenten Positionen. Das Phosphoratom hat die erwartete tetraedrische Umgebung aus drei Stickstoffatomen und einem Kohlenstoffatom (Abb. 2). Die Abstände bewegen sich ebenso wie die Valenzwinkel jeweils im Erwartungsbereich. Von Interesse ist jedoch die weitgehende Einebnung der PNC₂-Gerüste an den Stickstoffatomen, die sich gut an den jeweiligen Winkelsummen P-N-C + C-N-C + P-N-Cablesen läßt: an N(1) 356,8°, an N(2) 356,8° und an N(3) 359,9°. Die N-Atome ragen damit nur max. 0,12 Å aus der jeweiligen Ebene CPC heraus. (Auch



Abb. 2. Struktur des Kations $[(C_2H_5)_2N]_3PCH_3^+$ in Verbindung **2** (ORTEP, Schwingungsellipsoide 30%), mit Atomnumerierung.

analoge Isopropylide besitzen eine erstaunlich flache Geometrie am ylidischen C-Atom [10].) Die Planarisierung ist ein bei phosphorständigen Aminogruppen gängiges Phänomen, das auch eine Parallele bei den analogen Aminosilanen findet. Die verringerte stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaars an den N-Zentren ist verknüpft mit einem nur flachen Energieprofil der Inversion, das geometrische Veränderungen auch dann zuläßt, wenn nur schwache sterische Kräfte wirksam werden, wie es in den Kationen von **2** der Fall sein sollte (Tab. I).

Die Konformation der drei Diethylaminogruppen (Abb. 2) ist unterschiedlich. Während an N(1) angenähert Spiegelsymmetrie unterlegt werden kann, sind die an N(2) und N(3) gebundenen Substituenten annähernd über eine zweizählige Drehachse (P–N) miteinander verknüpft. Andere Regelmäßigkeiten lassen sich nicht erkennen. Die Konformation von $Et_2N(1)$ hebt insbesondere eine für die Achse P–C(1) denkbare dreizählige Drehachse auf.

Die hiermit nachgewiesene Bildung komplexer Phosphoniumsalze unter Bindung eines Teils des Metallhalogenids macht es jetzt verständlich, daß bei zahlreichen Reaktionen von Yliden mit Metallhalogeniden insbesondere der Elemente der Titan-Gruppe verwickelte Stöchiometrien beobachtet werden. Bei zukünftigen Ansätzen wird dieser Aspekt sicher mit Vorteil Berücksichtigung finden können.

Experimenteller Teil

Darstellung von 1 und 2: Zu einer Suspension von 2,88 g ZrCl₄ (12,36 mmol) in 50 ml Toluol werden bei R.T. langsam 10,19 ml des Ylids (9,69 g, 37,08 mmol) in 25 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Die Lösung färbt sich intensiv gelb. Anschließend wird 2 d gerührt und schließlich auf -78 °C abgekühlt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert (2). Beim Abziehen der Lösungsmittel aus dem Filtrat hinterbleibt eine grüngelbe Substanz, die sich nicht befriedigend kristallisieren läßt (1).

2: (828,74)

Ber.	C 37,68	H 8,02	N 10,14	Cl 25,67,
Gef.	C 38,41	H 8.36	N 10,11	Cl 25,08.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 0.99$, t, ³*J*(HCCH) = 7,4 Hz, CH₃C; 1,33, d, ²*J*(PCH) = 11.6, CH₃P; 3,12, dq, ³*J*(PCH) = 10,0, CH₂. ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 56,7$, s. **1:** ¹H-NMR (Benzol): 0,95, t, ³*J*(HCCH) = 7,0, CH₃C; 3,05, dq, ³*J*(PCH) = 9,6, CH₂. ³¹P-NMR (Benzol): $\delta = 70.9$, s.

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 2

 $C_{26}H_{66}Cl_6N_6P_2Zr$, $M_r = 828,74$, monoklin, Raumgruppe P_{21}/n , a = 10,135(2), b = 13,740(2), c = 15,278(3) Å, $\beta = 92,65(2)^\circ$, V = 2125,26 Å³, $d_{ber} = 1,295$ g cm⁻³ für Z = 2, F(000) = 862,

Tab. II. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter für Verbindung **2.** $(U(eq) = (U1U2U3)^{1/3}$. U1, U2, U3 sind die Eigenwerte der U(ij)-Matrix. Standardabweichungen in Klammern.)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Zr	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,034
Cl1	0,0345(1)	-0,1724(1)	0.4630(1)	0,052
Cl2	-0.0905(1)	0,0324(1)	0.3502(1)	0,055
C13	0,2236(1)	0.0415(1)	0.4535(1)	0,056
P	-0.0129(1)	0,3387(1)	0,2063(1)	0,037
N1	0,0229(2)	0,2629(2)	0,1286(2)	0,041
N2	-0,1460(2)	0,2968(2)	0.2483(2)	0,041
N3	0,1057(3)	0,3495(2)	0,2809(2)	0,055
C1	-0.0394(4)	0,4554(2)	0,1576(2)	0,049
C11	-0,0023(5)	0,1591(3)	0,1331(3)	0,066
C12	-0.0581(9)	0,1153(5)	0,0565(6)	0,122
C13	0,1233(3)	0,2947(3)	0.0672(2)	0,049
C14	0,0691(4)	0,3253(3)	-0.0211(3)	0,068
C21	-0,1678(4)	0,3028(3)	0,3430(2)	0,054
C22	-0,2527(5)	0,3880(4)	0,3680(3)	0,079
C23	-0,2656(3)	0,2832(3)	0.1905(2)	0,051
C24	-0,3382(4)	0,1894(3)	0,2090(3)	0,067
C31	0,1652(4)	0,2595(3)	0.3191(3)	0,066
C32	0,3000(5)	0.2373(4)	0.2869(4)	0,091
C33	0,1663(6)	0,4414(4)	0.3116(4)	0,093
C34	0,1245(10)	0,4780(6)	0,3924(6)	0,154

 μ (Mo-K_a) = 7,3 cm⁻¹, Mo-K_a, λ = 0,71069 Å, T = 22 °C. 5180 gemessene Reflexe, von denen 4802 unabhängig (R_{int} = 0,02) und 3363 beobachtet mit I>2,0 σ (I). (θ -2 θ scan, $\Delta \omega$ = 0,5+0,35 tan θ , hkl-Bereich: ±13, +17, +19, (sin θ/λ)_{max} = 0,648, Enraf-Nonius CAD 4.) Lp, aber keine Absorptionskorrektur.

Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und mit Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt. Verfeinerung von 187 Parametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix konvergierte bei R = 0.037, $R_w = 0.049$, $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.0003 F^2]$. Dabei wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, während die H-Atome (21 gefunden, 12 berechnet) konstant gehalten wurden. Eine abschließende Differenz-Synthese ergab Maxima und Minima bei $+0.45/-0.50 \text{ e/Å}^3$ (SHELX 76). Eine genaue Beschreibung der bei der Datensammlung und Verfeinerung verwendeten Methodik findet sich in [10].

Tab. I enthält die wichtigsten Abstände und Winkel, Tab. II die Atomkoordinaten der Nicht-H-Atome mit äquivalenten isotropen thermischen Parametern. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse sowie vollständige Parameter- und Strukturfaktorenlisten wurden hinterlegt [11].

Für die großzügig gewährte Unterstützung der hier beschriebenen Arbeiten durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Nato Scientific Affairs Division sei auch an dieser Stelle gedankt.

- H. Schmidbaur, W. Scharf und H.-J. Füller, Z. Naturforsch. 32b, 858 (1977).
- [2] W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **90**, 628 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 601 (1978).
- [3] J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse und W. C. Kaska, Z. Naturforsch. 35b, 1289 (1980).
- [4] K. I. Gell und J. Schwartz, Inorg. Chem. 19, 3207 (1981).
- [5] G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick und S. Zentz, Organometallics 2, 154 (1983).
- [6] H. Schmidbaur und R. Pichl, Z. Naturforsch. 40b, 352 (1985).

- [7] G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, Organometallics 4, 1310 (1985).
- [8] G. Erker, P. Czisch, C. Krüger und J. M. Wallis, Organometallics 4, 2059 (1985).
- [9] K. Issleib und M. Lischewski, J. Prakt. Chem. **312**, 135 (1970); K. Issleib, M. Lischewski und A. Zschunke, Org. Magn. Reson. **5**, 401 (1973).
- [10] H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão und G. Müller, J. Am. Chem. Soc., im Druck (1986).
- [11] Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51705, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.