

Ylid-Komplexe von Alkali- und Erdalkalimetallen, V¹⁾

Pyridin-substituierte Phosphonium-bis-methylid-Anionen als Chelatliganden für Natrium, Kalium und Barium. Kristallstruktur eines zweikernigen Kaliumkomplexes

Hubert Schmidbauer *, Ulrich Deschler und Beatrix Milewski-Mahrle

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 9. Februar 1982

Aus einem Ylid-Isomerengemisch **3a, b** werden durch Umsetzung mit Natriumamid oder Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran oder mit Barium in flüssigem Ammoniak die Natrium-, Kalium- bzw. Barium-Komplexe **4–6** erhalten. Sie enthalten das Diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylid)(2-pyridinylmethylid)-Anion als neuartigen Liganden. **4** kristallisiert zusätzlich mit einem, **5** mit zwei Molekülen Tetrahydrofuran. Die Komplexe zeigen ähnliche ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren, aus denen eine starke Delokalisierung der negativen Ladung auf den Pyridinring hervorgeht. Das ²³Na-NMR-Spektrum zeigt für **4** nur eine Linie großer Halbwertsbreite. – Die Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen des zweikernigen Kaliumkomplexes **5** ergab kristallographische Zentrosymmetrie mit den Pyridinringen in einer ungewöhnlichen Brückenposition zwischen den Kaliumatomen. Jedes Metall ist (unsymmetrisch) an zwei Pyridin-Stickstoffatome, an zwei THF-Moleküle und an das Phosphan-Phosphoratom gebunden. Die Beziehungen zum Ylid-C-Atom am Pyridinring und zu den Ring-C-Atomen des Pyridins sind nur von zweitrangiger Bedeutung.

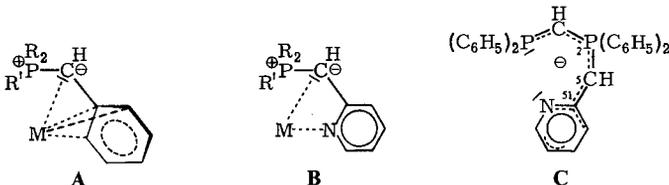
Ylide Complexes of Alkali and Alkaline Earth Metals, V¹⁾

Pyridine-substituted Phosphonium-bis-methylide Anions as Chelating Ligands for Sodium, Potassium, and Barium. Crystal Structure of a Binuclear Potassium Complex

The reaction of a mixture of ylide isomers **3a, b** with sodium amide or potassium hydride in tetrahydrofuran or with barium in liquid ammonia leads to the ylide complexes of sodium, potassium, and barium, respectively (**4–6**). These compounds contain the diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylide)(2-pyridinylmethylide) anion as a novel ligand. **4** crystallizes with one, **5** with two molecules of tetrahydrofuran. The complexes show similar ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectra, which indicate a strong delocalization of negative charge into the pyridine ring. The ²³Na NMR spectrum of **4** shows only one line of large half-height width. – Single crystal X-ray diffraction analysis of the binuclear potassium complex **5** revealed a centrosymmetrical structure with pyridine rings in an unusual bridge position between potassium atoms. Each metal is unsymmetrically coordinated to two pyridine nitrogens, two tetrahydrofuran molecules, and the phosphane phosphorus atom. Contacts to the ylide carbon atom at the pyridine ring and to the ring carbon atoms of the pyridine are less important.

In zahlreichen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß Ylide des Phosphors und Schwefels ausgezeichnete Ligandeneigenschaften für Komplexe mit fast allen Metallen des Periodensystems mitbringen²⁾. Sogar relativ schwache Komplexbildner, wie die Alkalimetalle, werden von Yliden auffallend stark fixiert, was zu einer drastischen Veränderung des Reaktionsverhaltens von Yliden bei chemischen Umsetzungen führt. Bekanntestes Beispiel ist der unterschiedliche Reaktionsverlauf bei der Wittig-Olefinierung mit „salzfreien“ oder alkalihalogenidhaltigen Yliden³⁻⁵⁾.

Nur wenige der Alkali-Komplexe von Yliden sind bisher strukturell aufgeklärt worden, doch werden die Einzelbeispiele sowohl bei den Derivaten des Phosphors^{1b-d)} als auch des Schwefels^{6,7)} allmählich zahlreicher. In Fortsetzung der eigenen Studien über die Wechselwirkung von Phosphor-Yliden mit Alkali- und Erdalkalimetallen¹⁾ berichten wir nun über Komplexe *pyridin-substituierter Phosphonium-bis-methylide*. Damit wird das bei Phosphonium-benzyliden gefundene Koordinationsprinzip variiert, das in einer bevorzugten Wechselwirkung des ylidischen C-Atoms und der beiden *ortho*-Positionen des konjugierten Phenylrings mit dem Metall zum Ausdruck kommt (**A**). Die Einführung eines Stickstoffatoms in eine dieser *ortho*-Positionen könnte die koordinative Beziehung so sehr auf dieses Atom umlenken, daß eine völlig veränderte Stereochemie resultiert. Gleichzeitig würde damit der reine Carbanion-Donorcharakter in ein C,N-Donorsystem verwandelt. Von diesen neuen Liganden (**B**) werden ein Natrium- und ein Kalium-Komplex sowie eine Verbindung des Bariums vorgestellt.

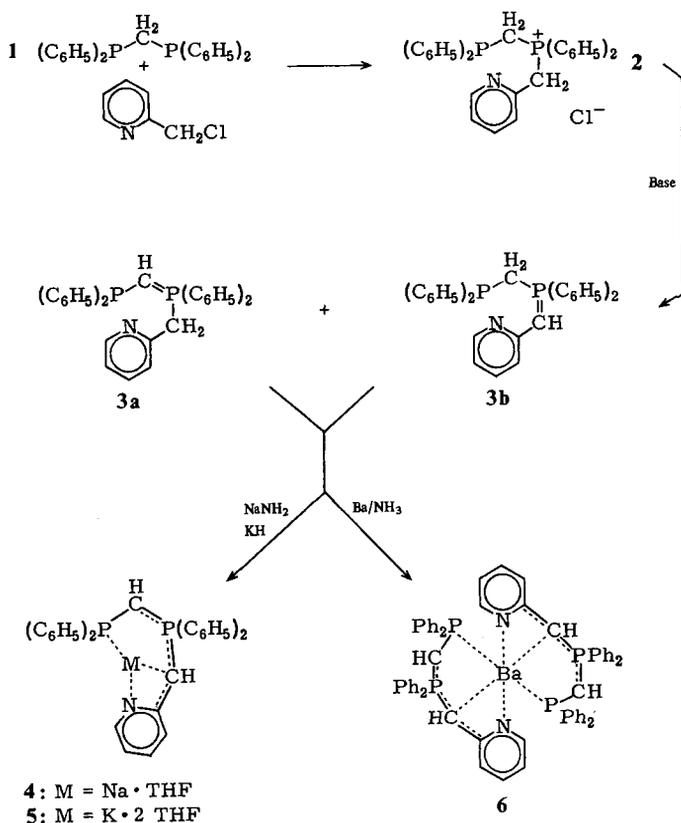


Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Zur Ergänzung der Ligandensphäre um das Metall-Zentrum war die Präsenz eines zusätzlichen Donors in der Seitenkette R' der Grundtypen **A** und **B** wünschenswert. Wie bei anderen Beispielen⁸⁾ wurde dafür die Diphenylphosphinomethyl-Gruppe gewählt.

Wie bereits beschrieben, erhält man ausgehend von Bis(diphenylphosphino)methan (**I**) durch Umsetzung mit 2-Pyridinylmethylchlorid unter schonenden Bedingungen (Vermeidung der Dimerisierung des 2-Pyridinylmethylchlorids) in guten Ausbeuten das Phosphoniumsalz **2**, dessen Charakterisierung keine Schwierigkeiten bereitet⁹⁾.

Aus dieser Vorstufe kann durch Dehydrohalogenierung (Um-ylidierung)³⁾ mit Trimethylphosphonium-methylid ein Ylid-Gemisch **3a,b** dargestellt werden, dessen Komponenten vor allem NMR-spektroskopisch leicht festlegbar sind⁹⁾. Eine Trennung der Isomeren ist für die Darstellung der Komplexe nicht erforderlich, da das Gemisch bei der Behandlung mit der Metallkomponente (NaNH₂, KH oder Ba/NH₃) wieder ein einheitliches Produkt ergibt (s. u.).



Das als gelber, kristalliner Feststoff anfallende Ylid-Gemisch **3a,b** reagiert in Tetrahydrofuran mit einem geringen Überschuß an Natriumamid unter Ammoniakentwicklung zum Natrium-Komplex **4**, der mit einem mol THF als orangebraunes Material anfällt. Mit Kaliumhydrid entsteht analog unter Wasserstoffentwicklung die Kaliumverbindung **5**, die mit zwei mol THF in Form schöner tiefgelber Kristalle erhältlich ist. Mit einer Lösung von Bariummetall in flüssigem Ammoniak entsteht, wiederum unter H_2 -Entwicklung, der solvatfreie Barium-Komplex **6**, der orangefarben ist.

Die Komplexe **4–6** sind zwar luft- und feuchtigkeitsempfindlich, unter Inertgas aber bis $230^\circ C$ (**4**) bzw. über $130^\circ C$ (**5, 6**) beständig. Die Löslichkeit in Benzol/THF (**4, 5**) bzw. Dioxan (**6**) ist ausreichend, um 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren guter Qualität zu erhalten (s. u.). Die IR-Spektren zeigen weitgehende Übereinstimmung, so daß eine vergleichbare Struktur und Konfiguration der ylidischen Anionen wahrscheinlich ist.

NMR-Spektren der Komplexe

Vom Natrium-Komplex **4** konnte in THF ein ^{23}Na -NMR-Signal registriert werden, dessen große Halbwertsbreite von $\Delta = 3500$ Hz eine sehr unsymmetrische Koordinationssphäre des Metalls andeutet. Zumindest ist evident, daß die Verhältnisse deutlich

von denen im Benzylid-Komplex verschieden sind ($\Delta = 2200$ Hz), bei dem das Metall nach Modell **A** (s. o.) symmetrisch über dem Phenylring angeordnet ist^{1b}). Daraus kann auf eine Drehung des Rings in **4** im Sinne von Formel **B** geschlossen werden. Dafür ergeben sich auch Hinweise aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **4**, bei dem die Kopplungskonstante $^3J(\text{PC}-3) = 5.8$ Hz – im Gegensatz zu den Verhältnissen beim analogen Benzylid – gegenüber dem Wert des korrespondierenden Ylids ($^3J(\text{PC}-3) = 17.6$ Hz) deutlich verringert ist. Unter Zugrundelegung der *Karplus*-Beziehung^{10,11}) bedeutet dies, daß der Pyridinring aus der (PCH)-Ebene des ylidischen C-Atoms herausgedreht sein muß, um die Koordination $\text{N} \rightarrow \text{Na}$ zu verbessern.

Die besondere Ladungsverteilung im Pyridinylmethylid-Teil des Anions führt sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren zu stärker auseinandergezogenen Liniengruppen im Aromatenbereich, so daß Zuordnungen auch für diesen Strukturteil vorgenommen werden können. (Abb. 1 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** mit solchen Zuordnungen.) Beide Spektren weisen aus, daß die negative Ladungsdichte besonders stark auf das *ortho*- und *para*-C-Atom des Pyridins (C-3, C-5) delokalisiert ist.

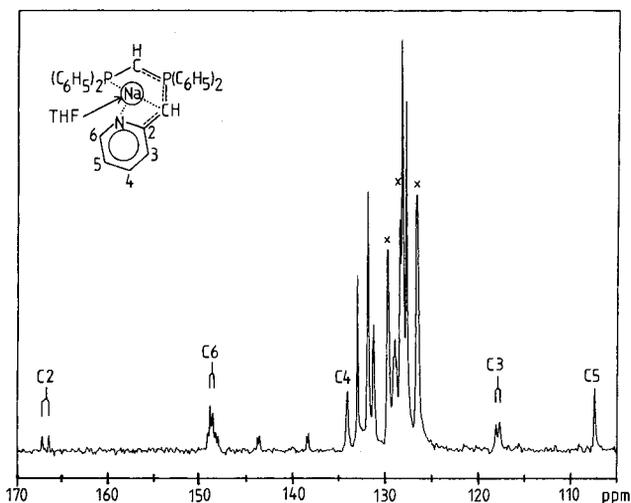


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum des Natrium-Komplexes **4** (in C_6D_6 mit Zusatz von etwas Tetrahydrofuran, 25°C , protonenentkoppelt; Aromatenbereich, x = C_6D_6)

Für **5** beträgt $^3J(\text{PC}-3)$ sogar nur 2.9 Hz, in **6** ist nur noch Signalverbreiterung erkennbar. Die $\text{PCH}(\text{NC}_5\text{H}_4)$ -Konformation sollte daher mit der in **4** vergleichbar sein.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der drei Komplexe stellen die erwarteten AB-Systeme dar, deren Kopplungskonstanten $^2J(\text{PP})$ und chemische Verschiebungen sich nur wenig unterscheiden.

Röntgenbeugungsanalyse von **5**

Zur genauen Festlegung der Struktur eines der drei Komplexe im festen Zustand wurde von der Kaliumverbindung **5** eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt.

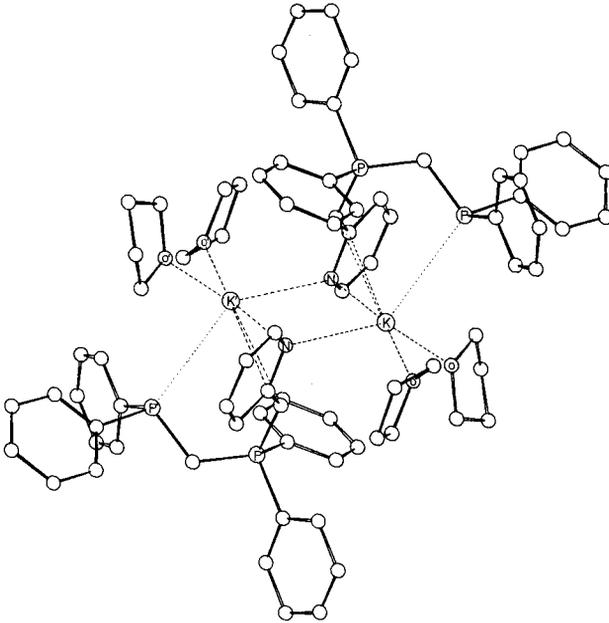


Abb. 2. Gesamtansicht der Molekülstruktur des dimeren Kalium-Komplexes **5**. Der zweikernige Komplex ist zentrosymmetrisch. Die Bezeichnungen K – K', N – N', etc. beziehen sich auf diese Symmetriebeziehung

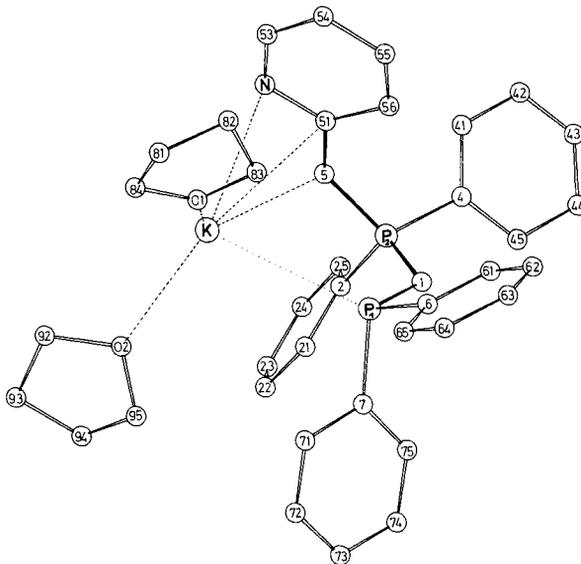
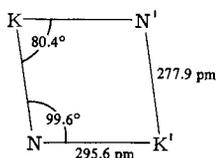


Abb. 3. Detailansicht einer Molekülhälfte des Kalium-Komplexes **5** mit Atomnumerierung. Die Figur läßt die Ligand-Konformation erkennen (vgl. den Ausschnitt K – N/C5/C51 mit Formel **B**)

5 kristallisiert beim Überschichten gesättigter THF/Toluollösungen mit Pentan in Form tiefgelber Würfel oder Quader. Ausgewählte Einkristalle sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$.

Die Auswertung von 3356 Reflexen ($R = 0.106$, $R_w = 0.092$, vgl. Exp. Teil) ergab unerwartet die in Abb. 2 dargestellte dimere Struktur. Der zweikernige Komplex ist zentrosymmetrisch. Das Symmetriezentrum liegt in der Mitte eines Parallelogramms, das aus den beiden Kaliumatomen und den beiden Pyridin-Stickstoffatomen gebildet wird:



Jedes Kaliumatom ist an die Sauerstoffatome zweier THF-Moleküle koordiniert und darüber hinaus locker an ein Phosphoratom eines Liganden gebunden: $d(K-P) = 345.4(3)$ pm. Die stärksten Wechselwirkungen bestehen aber zweifellos zu den Pyridinringen, die zwischen den Metallen eine merkwürdig unsymmetrische Brückenfunktion übernehmen. Kürzeste Kontakte bestehen vom Kalium zu Stickstoff ($277.9(7)$ und $295.6(8)$ pm), zum Pyridinmethylen-C-Atom C5 ($302.4(9)$ und $364.6(8)$ pm) sowie zu den Pyridinring-C-Atomen C51 und C53 ($311.9(9)$ bzw. $352.4(9)$ pm), die aber bereits wegen ihrer Länge vernachlässigbar sind (Abb. 3). Wie von den NMR-Daten her vermutet, übernimmt also in der Tat das Stickstoffatom allein die Donorfunktion des Pyridinylmethylen-Teils (**B**), während beim analogen Benzylid das Metall im Sinne von **A** gebunden ist^{1b)}.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) im Kalium-Komplex **5**

K-N	295.6(8)	P1-C1	175.2(8)	K-N-K*	99.6(2)	C1-P1-C6	105.0(4)
K-N*	277.9(7)	P1-C7	180.2(II)	O1-K-N*	133.9(2)	C1-P1-C7	107.1(4)
K-O1	262.0(7)	P1-C6	184.6(8)	O1-K-N	88.5(2)	C6-P1-C7	97.7(4)
K-O2	274.5(9)	P2-C1	168.9(8)	O2-K-N	163.8(2)		
K-C5	302.4(9)	P2-C2	182.7(8)	O2-K-N*	85.2(2)	C1-P2-C2	116.8(4)
K-C5*	364.6(8)	P2-C4	184.0(8)	O1-K-O2	96.2(2)	C1-P2-C4	105.2(4)
K-C51	311.9(9)	P2-C5	169.1(9)			C1-P2-C5	116.8(4)
K-C51*	355.9(8)	C5-C51	143.6(12)	P2-C5-C51	128.6(6)	C2-P2-C4	103.4(4)
K-P1	345.4(3)			P1-C1-P2	120.4(5)	C2-P2-C5	101.1(4)
K-P2	403.1(3)					C4-P2-C5	113.1(4)
K-K*	438.2(3)						

Die Geometrie des Ylid-Liganden ist in Abb. 3 dargestellt. Die Bindungen P2-C1 und P2-C5 haben mit $168.9(8)$ bzw. $169.1(9)$ pm noch eindeutig (ylidischen) Mehrfachbindungscharakter, während der Abstand P1-C1 = $175.2(8)$ pm eine weniger verstärkte P-C-Einfachbindung erkennen läßt. Der Valenzwinkel am C1 beträgt $\angle P1C1P2 = 120.4(5)^\circ$ und entspricht einem sp^2 -C-Atom. Entsprechend findet man $\angle P2C5C51 = 128.6(6)^\circ$. Damit ist für den Liganden die Kurzschreibweise **C** (s. S. 3291) sinnvoll.

Der Torsionswinkel P2C5C51N wird zu 10.8° gefunden. Das Ergebnis entspricht nicht den Erwartungen aus den NMR-Daten der Lösung, doch kann davon ausgegangen werden, daß der dimere Verband in Lösung aufgegeben wird, wobei es zu einer weiteren Verdrehung des Gerüsts kommt.

Für die bei **5** gefundenen Daten gibt es zahlreiche Vergleichswerte von Arylkalium-Verbindungen^{1,12,13} und Kalium-Komplexen mit Stickstoffliganden^{14,15}. Es zeigt sich, daß der Abstand K'–N = 277.9 (7) pm bemerkenswert kurz ist und nicht einmal von einem Cryptand-Komplex des Kaliums unterboten wird. Entsprechend liegt auch die Verzerrung des Pyridinrings weit außerhalb der Fehlergrenze (Tab. 1). Für den K–P-Kontakt gibt es keine geeigneten Referenz-Daten.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, sowie von der Firma *Hoechst AG*, Frankfurt. Wir danken Herrn *J. Riede* für sorgfältige kristallographische Arbeiten und die Sammlung des Datensatzes.

Experimenteller Teil

Methoden und Geräte: Alle Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 577. – NMR-Spektren: Jeol C-60 HL, Jeol FX 60, Bruker XL 90, Bruker CXP 200, letzteres insbesondere für ¹³C- und ²³Na-Messungen. – Röntgenbeugung: Syntex P2₁/XTL.

Das Ausgangsmaterial (**3a, b**) wurde nach bereits beschriebenem Verfahren hergestellt und NMR-spektroskopisch auf seine Zusammensetzung überprüft⁹).

Natrium(1)-[diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylid)(2-pyridinylmethylid)]-Tetrahydrofuran (4): 0.95 g des Isomerengemisches **3a, b** (2.0 mmol) werden bei Raumtemp. in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und langsam aus einer Feststoffbirne mit 0.3 g Natriumamid (7.7 mmol, Überschuß) versetzt. Unter Farbvertiefung wird Ammoniakentwicklung beobachtet. Abschließend wird 4 h auf 60°C erwärmt, vom ungelösten NaNH₂ filtriert und das Filtrat i. Vak. vorsichtig eingeeengt. Auf Zusatz von Toluol und Übersichten mit Pentan fällt das Produkt als orange-gelber Feststoff aus. Ausb. 1.07 g (94%), Schmp. 230°C (Zers.). Luftempfindlich; löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Tetrahydrofuran oder Dioxan. – IR (Nujol): 1592, 1424, 1296, 1152, 1097, 1046, 982, 963, 922, 733, 694, 532, 494 cm⁻¹. – ¹H-NMR* ([D₈]Dioxan): δ = 1.4, t, ²J(PH) = 9.0 Hz, PCHP; 2.7, d, ²J(PH) = 16.0 Hz, PCHC; 1.8 und 3.7, m, THF; 5.9, t, ³J(HH) = 6.0 Hz, 5-H in Pyridin; 6.8–8.2, m, arom. H. – ¹³C-NMR (C₆D₆, THF): δ = 10.7, dd, ¹J(PC) = 117.2 und 6.9 Hz, PCP; 44.2, dd, ¹J(PC) = 126.0, ³J(PC) = 6.9 Hz, PCC; 25.9 und 67.8, s, THF; 166.8, d, ²J(PC) = 11.8 Hz, C-2; 117.9, d, ³J(PC) = 5.8 Hz, C-3; 134.1, s, C-4; 107.3, s, C-5; 148.8, d, ⁴J(PC) = 3.9 Hz, C-6 (alle Pyridin); 141.1, dd, ¹J(PC) = 80.1, ³J(PC) = 2.9 Hz, C-1; 131.5, d, ²J(PC) = 8.8 Hz, C-2/-6; 127.7, s, C-3/-5; 129.0, s, C-4 (Phenyl an P^V); 148.7, dd, ¹J(PC) = 12.7, ³J(PC) = 3.9 Hz, C-1; 131.9, d, ²J(PC) = 17.6 Hz, C-2/-6; 128.1, s, C-3/-5; 128.4, s, C-4 (Phenyl an P^{III}), ¹H}. – ³¹P-NMR (C₆D₆, THF): δ = 16.8 und –14.3, je d, ²J(PP) = 137.2 Hz, ¹H}. ²³Na-NMR (C₆D₆): δ = 2.9, Δ = 3500, (rel. NaCl). C₃₁H₂₆NNaP₂ · C₄H₈O (569.6) Ber. C 73.80 H 6.02 P 10.87 Gef. C 71.76 H 6.10 P 10.67

Kalium(1)-[diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylid)(2-pyridinylmethylid)]-Bis(tetrahydrofuran) (5): 0.95 g des Isomerengemisches **3a, b** (2.0 mmol) werden wie oben in THF

* Die Numerierung der Atome erfolgt hier und im folgenden gemäß den IUPAC-Regeln und stimmt nicht überein mit der bei der Kristallstrukturbestimmung verwendeten Notation.

mit 0.3 g Kaliumhydrid (7.5 mmol, Überschuß) versetzt. Unter Farbvertiefung entwickelt sich Wasserstoff. Abschließend wird 4 h unter Rühren auf 60 °C erwärmt und vom unverbrauchten KH filtriert. Zur Isolierung des Produkts wird entweder das Filtrat vorsichtig i. Vak. zur Trockne eingedampft und mit Pentan gewaschen, oder man kristallisiert aus THF/Toluol/Pentan um. Ausb. 1.18 g (90%), tiefgelber Feststoff, Schmp. 130 °C (Differentialkalorimetrie); löslich in Benzol, Toluol, THF oder Dioxan. – IR (Nujol): 1587, 1418, 1352, 1294, 1146, 1096, 1052, 976, 924, 740, 734, 694, 530, 492 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₈]Dioxan): δ = 1.4, t, ²J(PH) = 9.5 Hz, PCHP; 2.7, d, ²J(PH) = 18.0 Hz, PCHC; 1.8 und 3.8, m, THF; 5.9, t, ³J(HH) = 6.4 Hz, 5-H in Pyridin; 6.6–8.2, m, arom. H. – ¹³C-NMR (C₆D₆, THF): δ = 10.6, dd, ¹J(PC) = 123.1 und 8.8 Hz, PCP; 46.2, dd, ¹J(PC) = 127.9, ³J(PC) = 5.9 Hz; PCC; 25.9 und 67.9, s, THF; 166.5, d, ²J(PC) = 12.7 Hz, C-2; 117.6, d, ³J(PC) = 2.9 Hz, C-3; 133.7, s, C-4; 107.1, s, C-5; 148.5, d, ⁴J(PC) = 4.9 Hz, C-6 (alle Pyridin); 142.0, dd, ¹J(PC) = 80.1, ³J(PC) = 3.9 Hz, C-1; 131.5, d, ²J(PC) = 10.7 Hz, C-2/-6; 127.8, d, ³J(PC) = 2.9 Hz, C-3/-5; 128.8, s, C-4 (Phenyl an P^V); 149.8, dd, ¹J(PC) = 8.8, ³J(PC) = 6.9 Hz, C-1; 132.5, d, ²J(PC) = 17.6 Hz, C-2/-6; 128.0, s, C-3/-5; 128.4, s, C-4 (Phenyl an P^{III}), {¹H}. – ³¹P-NMR (C₆D₆, THF): δ = 14.5 und –14.7, je d, ²J(PP) = 146.5 Hz, {¹H}.

C₃₁H₂₆KNP₂ · 2 C₄H₈O (657.8) Ber. C 71.21 H 6.43 P 9.42 Gef. C 70.17 H 6.31 P 9.78

Barium(II)-bis[diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylid)(2-pyridinylmethylid)] (6): 0.34 g fein geschnittenes Bariummetall (2.5 mmol) werden bei –70 °C in ca. 50 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Zu der erhaltenen dunkelblauen Lösung werden sodann bei –40 °C aus einer Feststoffbirne 2.38 g des Isomerengemisches **3a, b** (5.0 mmol) gegeben. Die Lösung wird entfärbt und es bildet sich ein gelber Niederschlag, der in einer kühlbaren Fritte abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 2.31 g (85%) orangefarbener Feststoff, Schmp. 127 °C. Nur löslich in Dioxan, am besten bei Zusatz von 1,2-Diaminoethan. – IR (Nujol): 1580, 1424, 1346, 1260, 1146, 1094, 1023, 974, 939, 802, 735, 693, 492 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₈]Dioxan): δ = 1.6, t, ²J(PH) = 9.6 Hz, PCHP; 2.7, d, ²J(PH) = 15.0 Hz, PCHC; 6.1, m, 5-H in Pyridin; 6.9–8.4, m, arom. H. – ³¹P-NMR ([D₈]Dioxan): δ = 10.4 und –12.5, je d, ²J(PP) = 143.5 Hz, {¹H}.

C₆₂H₅₂BaN₂P₄ (1086.4) Ber. P 11.40 Gef. P 11.62

Röntgenstrukturanalyse des Kaliumkomplexes 5*)

Kristalldaten: K · (C₆H₅)₂PCHP(C₆H₅)₂CHNC₅H₄ · 2 C₄H₈O. – Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14). Kristallgröße 0.3 × 0.25 × 0.27 mm. Die Aufstellung der Zelle erfolgte in P2₁/n mit a = 1423.1 (7), b = 1941.3 (8), c = 1421.7 (8) pm, β = 114.17 (4)°; V = 3595.02 · 10⁶ pm³, d_{ber.} = 1.22 g · cm⁻³, Z = 4.

Strukturlösung: Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntax P2₁) wurden bei ca. –20 °C 4822 unabhängige Reflexe (2° ≤ 2θ ≤ 48°) vermessen (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 71.069 pm). Davon wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 3356 Strukturaktoren mit F_o ≥ 3.9 σ(F_o) zur Lösung der Struktur mit direkten Methoden (MULTAN) herangezogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen.

Wasserstoffatome wurden teils nach idealer Geometrie berechnet, teils Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte für 303 Variable gegen R = 0.106, R_w = 0.092. Dabei wurden die Parameter der Wasserstoffatome konstant gehalten. Bei einem der beiden THF-Moleküle wurde Fehlordnung beobachtet. Atom- und Schwingungsparameter sind den Tab. 2 bzw. 3 zu entnehmen.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50176, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von 5

Atom	G	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	Atom	G	x/a	y/b	z/c	B_{iso}
K	1.0	0.4461(1)	0.0220(1)	0.1205(1)		C61	1.0	0.5256(7)	-0.2012(5)	0.4101(7)	3.9(2)
P1	1.0	0.3974(2)	-0.1123(1)	0.2532(2)		C62	1.0	0.5856(7)	-0.2204(5)	0.5122(7)	4.4(2)
P2	1.0	0.3812(2)	-0.1792(1)	0.0584(2)		C63	1.0	0.5953(7)	-0.1750(5)	0.5909(7)	4.4(2)
C1	1.0	0.3839(6)	-0.1859(4)	0.1777(5)		C64	1.0	0.5456(6)	-0.1130(5)	0.5681(7)	3.7(2)
C2	1.0	0.2583(6)	-0.1553(4)	-0.0451(6)	2.5(2)	C65	1.0	0.4863(6)	-0.0956(4)	0.4659(6)	3.4(2)
C21	1.0	0.1943(6)	-0.1114(4)	-0.0222(6)	3.1(2)	C7	1.0	0.2771(7)	-0.0998(5)	0.2644(6)	
C22	1.0	0.0999(7)	-0.0878(4)	-0.1003(7)	3.8(2)	C71	1.0	0.2485(8)	-0.0334(6)	0.2864(8)	
C23	1.0	0.0712(7)	-0.1139(5)	-0.1970(7)	4.4(2)	C72	1.0	0.1552(11)	-0.0208(8)	0.2874(9)	
C24	1.0	0.1330(7)	-0.1576(5)	-0.2210(7)	4.2(2)	C73	1.0	0.1062(8)	-0.1357(9)	0.2466(9)	
C25	1.0	0.2272(6)	-0.1800(4)	-0.1453(6)	3.3(2)	C74	1.0	0.0822(10)	-0.0707(12)	0.2691(11)	
C4	1.0	0.4031(6)	-0.2672(4)	0.0238(6)	2.4(2)	C75	1.0	0.1998(8)	-0.1494(6)	0.2450(7)	
C41	1.0	0.4771(7)	-0.2784(5)	-0.0124(7)	3.9(2)	C81	1.0	0.7205(9)	0.1393(6)	0.436(1)	
C42	1.0	0.4993(8)	-0.3455(5)	-0.0365(7)	4.9(2)	C82	1.0	0.7566(9)	0.0674(7)	0.4107(9)	
C43	1.0	0.4471(8)	-0.3963(6)	-0.0201(8)	5.5(2)	C83	1.0	0.6591(9)	0.0287(6)	0.3659(8)	
C44	1.0	0.3715(8)	-0.3901(6)	0.0134(8)	5.5(2)	O1	1.0	0.5857(5)	0.0728(4)	0.2909(5)	
C45	1.0	0.3477(6)	-0.3208(5)	0.0368(7)	4.1(2)	C84	1.0	0.6207(9)	0.1419(7)	0.3099(9)	
C5	1.0	0.4607(6)	-0.1205(4)	0.0420(6)		C92 ^{*1}	0.5	0.2909(9)	0.1806(7)	0.0640(9)	7.9(3)
C51	1.0	0.5675(6)	-0.1081(4)	0.1054(6)		C93	0.5	0.169(2)	0.194(1)	-0.009(2)	5.6(6)
N	1.0	0.6122(5)	-0.0504(4)	0.0871(5)		C93A	0.5	0.185(2)	0.206(2)	0.047(2)	8.6(8)
C53	1.0	0.7118(7)	-0.0403(5)	0.1439(7)		C94	0.5	0.119(2)	0.131(1)	0.006(2)	6.1(6)
C54	1.0	0.7744(6)	-0.0802(5)	0.2225(7)		C94A	0.5	0.123(3)	0.151(2)	0.070(3)	10. (1)
C55	1.0	0.7298(6)	-0.1377(5)	0.2444(7)		C95	0.5	0.199(2)	0.099(1)	0.109(2)	5.5(5)
C56	1.0	0.6278(6)	-0.1540(4)	0.1886(6)		C95A	0.5	0.182(2)	0.083(1)	0.248(2)	5.9(6)
O6	1.0	0.4745(6)	-0.1405(4)	0.3868(6)	2.5	O2	1.0	0.2921(6)	0.1117(4)	0.1068(6)	7.8(2)

*1 Die Atomlagen C92-C95A beschreiben die Fehlordnung des zweiten THF-Moleküls.

Tab. 3. Anisotrope Temperaturfaktoren von 5

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23	Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
K	3.6(1)	3.3(1)	2.8	0.2(1)	0.9(1)	0.3(8)	C71	4.4(5)	6.5(7)	5.7	1.5(6)	1.7(5)	-0.4(6)
P1	3.1(1)	2.8(1)	2.2	0.1(1)	1.1(1)	-0.2(9)	C72	5.2(7)	13 (1)	5.7	4.6(8)	2.3(6)	0.2(7)
P2	2.5(1)	2.5(1)	2.1	0.1(1)	0.9(1)	-0.1(1)	C73	2.5(5)	15 (1)	6.4	0.4(7)	2.8(5)	1.1(7)
C1	3.9(4)	3.2(5)	1.8	0.1(4)	1.3(3)	0.2(3)	C74	4.3(7)	20 (2)	5.6	5.8(9)	4.0(6)	2.5(9)
C5	4.4(5)	4.9(6)	0.9	0.1(4)	0.8(3)	-0.2(3)	C75	4.2(5)	7.5(8)	3.9	-0.5(5)	1.9(4)	0.7(5)
C7	2.4(4)	3.8(5)	1.9	0.3(5)	0.2(3)	-0.2(4)	C81	6.2(7)	4.8(7)	10.5	-0.4(6)	0.8(7)	-2.5(6)
C51	2.6(4)	2.4(4)	2.8	0.6(4)	1.2(3)	0.4(3)	C82	6.0(7)	5.4(7)	7.0	-1.4(6)	0.0(6)	0.2(6)
N	1.6(3)	2.9(4)	3.8	0.6(3)	0.8(3)	0.8(3)	C83	6.3(6)	5.1(6)	4.1	0.7(6)	1.2(5)	-0.8(5)
C53	2.9(4)	4.4(6)	4.2	0.7(4)	1.0(4)	1.7(4)	O1	5.7(4)	5.2(4)	3.7	-0.1(4)	0.6(3)	-1.0(3)
C54	2.4(4)	4.5(6)	3.8	0.2(4)	1.1(3)	1.2(4)	C84	5.9(6)	5.7(7)	8.0	-0.2(6)	2.1(6)	1.0(6)
C55	2.5(4)	3.7(5)	3.9	0.4(4)	0.7(4)	0.9(4)							
C56	2.9(4)	3.2(5)	2.1	0.0(4)	0.7(3)	-0.2(3)							

Die Temperaturfaktoren entsprechen der Form: $\exp(-1/4(B_{11}h^2a^*2 + B_{22}k^2b^*2 + B_{33}l^2c^*2 + 2 B_{12}hka^*b^* + 2 B_{13}hla^*c^* + 2 B_{23}klb^*c^*))$.

- 1) Als vorausgehende Mitteilungen gelten: ^{1a)} *H. Schmidbaur und W. Tronich*, Chem. Ber. **101**, 3556 (1968). – ^{1b)} *H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert*, Chem. Ber. **113**, 902 (1980). – ^{1c)} *H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser und B. Milewski-Mahrla*, Chem. Ber. **114**, 608 (1981). – ^{1d)} *H. Schmidbaur, T. Costa und B. Milewski-Mahrla*, Chem. Ber. **114**, 1428 (1981).
- 2) *H. Schmidbaur*, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975); Pure Appl. Chem. **50**, 19 (1978) und **52**, 1057 (1980); dort weitere Literatur.
- 3) *H. J. Bestmann und R. Zimmermann*, in *G. M. Kosolapoff und L. Maier*, Hrsg., Organic Phosphorus Compounds, Bd. 3, S. 1 ff., Wiley-Interscience, New York 1972.
- 4) *M. Schlosser und K.-F. Christmann*, Liebigs Ann. Chem. **708**, 1 (1967).
- 5) *E. Vedejs, G. P. Meier und K. A. J. Snoble*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2823 (1981).
- 6) *R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer und J. D. Dunitz*, Angew. Chem. **92**, 59 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 53 (1980).
- 7) *R. Amstutz, J. D. Dunitz und D. Seebach*, Angew. Chem. **93**, 487 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 465 (1981).
- 8) *H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla*, Angew. Chem. **93**, 598 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 586 (1981).
- 9) *H. Schmidbaur und U. Deschler*, Chem. Ber. **114**, 2491 (1981).
- 10) *M. Barfield und D. M. Grant*, Adv. Magn. Reson. **1**, 149 (1965).
- 11) *F. W. Wehrli und T. Wirthin*, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, S. 56ff., Heyden, London 1976.
- 12) *R. Zerger, W. Rhine und G. D. Stucky*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5441 (1974).
- 13) *S. Z. Goldberg, K. N. Raymond, C. A. Harmon und D. H. Templeton*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1348 (1974).
- 14) *N. S. Poonia und A. V. Bajaj*, Chem. Rev. **79**, 389 (1979).
- 15) *J. M. Lehn*, Acc. Chem. Res. **11**, 49 (1978); Struct. and Bonding (Berlin) **16**, 1 (1973).

[38/82]