

Pentafluorphenylverbindungen des Zinks und Cadmiums: Bildung und Strukturen von $(C_6F_5)_2Zn(thf)_2$ und von tetramerem C_6F_5CdOH

Manfred Weidenbruch *, **Marlies Herrndorf**, **Annemarie Schäfer**, **Siegfried Pohl ***
und Wolfgang Saak

*Fachbereich Chemie der Universität, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9-11, D-2900 Oldenburg
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Juni 1988)

Abstract

Although single crystals of bis(pentafluorophenyl)zinc (**1**) and -cadmium (**2**) suitable for X-ray structure analyses could not be isolated, crystallization of **1** in the presence of tetrahydrofuran (THF) gives the adduct $(C_6F_5)_2Zn(thf)_2$, which has tetrahedrally coordinated molecules in the solid state. Toluene, containing small amounts of water, reacts with **2** to give tetrameric pentafluorophenyl cadmium hydroxide, which has a cubane-type structure with the cadmium and the oxygen atoms occupying the corner positions.

Zusammenfassung

Während es bisher nicht gelang, die Bis(pentafluorphenyl)verbindungen des Zinks (**1**) und Cadmiums (**2**) in einkristalliner Form zu isolieren, führt die Kristallisation von **1** in Gegenwart von Tetrahydrofuran (THF) zum Addukt $(C_6F_5)_2Zn(thf)_2$, dessen Röntgenstrukturanalyse Moleküle mit tetraedrischer Koordination des Zinks zeigt. Mit wasserhaltigem Toluol reagiert **2** zu tetramerem Pentafluorphenylcadmiumhydroxid, das eine Cuban-artige Struktur mit den Cadmium- und Sauerstoffatomen auf den Würfecken besitzt.

Einführung

Obleich Diethylzink eine der ersten isolierten Organometallverbindungen war [1], fehlen Angaben zur Struktur σ -gebundener Diorganylzinkverbindungen im festen Zustand ebenso wie die von entsprechenden Cadmium-Derivaten fast vollständig [2]. Zwar konnte kürzlich der Aufbau einiger Cyclopentadienylzink-Verbindungen geklärt werden [3,4], die jedoch wegen des Vorliegens von π -Wech-

selwirkungen zwischen der Cp-Gruppe und dem Zentralelement nicht den Elektronenmangel nur σ -gebundener Diorganylverbindungen aufweisen sollten. Auf die mangelnde koordinative Sättigung solcher Derivate weisen die leichte Bildung von Addukten mit geeigneten Donorliganden [2] oder intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Zn und Cd und Donoratomen der Organylliganden hin [5].

Vor einer Reihe von Jahren berichteten wir über Bildung und Reaktionsverhalten von Bis(pentafluorphenyl)zink (**1**) und von Bis(pentafluorphenyl)cadmium (**2**) [6,7]. Da beide Metallorganyle vergleichsweise hochschmelzende Feststoffe bilden, haben wir nun versucht, ihre Strukturchemie zu klären und berichten hier über erste Ergebnisse.

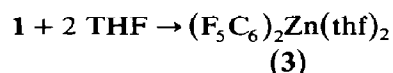
Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen **1** und **2** sind sowohl durch konventionelle Transarylierungsreaktionen [6–8] als auch durch thermische Decarboxylierung [6,7] aus den entsprechenden Pentafluorbenzoaten darstellbar. Die letztgenannte Synthesemethode ist insofern ungewöhnlich, als sie in der Organozinkchemie das einzige Beispiel für die Bildung eines Zinkorganyls aus einer Acyloxyverbindung darstellt [2].



Beide Organyle sind farblose Feststoffe, die deutlich oberhalb von 100°C schmelzen. Das Vorliegen isolierter Moleküle von **1** bzw. **2** im Kristall hätte nicht nur eine unzureichende Koordination sondern auch ein hohes Elektronendefizit der Zentralmetalle zur Folge, das durch die elektronenziehenden Pentafluorphenylgruppen noch zusätzlich gesteigert werden sollte.

Versuche, von **1** und **2**, die vorher durch nochmalige fraktionierende Destillation oder Sublimation gereinigt worden waren, aus unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten, blieben bisher ohne Ergebnis. Beim Einsatz eines Gemisches aus Toluol und wenig Tetrahydrofuran (THF) konnten farblose Kristalle der Verbindung **3** erhalten werden, bei der eine zusätzlich Koordination des Zinks durch zwei THF-Moleküle vorliegt.



Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (Fig. 1, Tab. 1) zeigt das Vorliegen diskreter Moleküle im Kristall mit einer verzerrt tetraedrischen Koordination der Zinkatome. Bedingt durch die propellerartige Anordnung der Ringe um das zentrale Zinkatom sind die einzelnen Moleküle von **3** chiral und treten als Enantiomerenpaar in der Elementarzelle auf. Zur Vermeidung zu enger Kontakte zwischen den Pentafluorphenylgruppen sind deren Ebenen um 65° gegeneinander verdreht. Zusätzlich äußert sich die abstoßende Wechselwirkung dieser Ringe in dem erheblich aufgeweiteten C(6)–Zn–C(12)-Winkel von 132°, der zu einer Kompression der

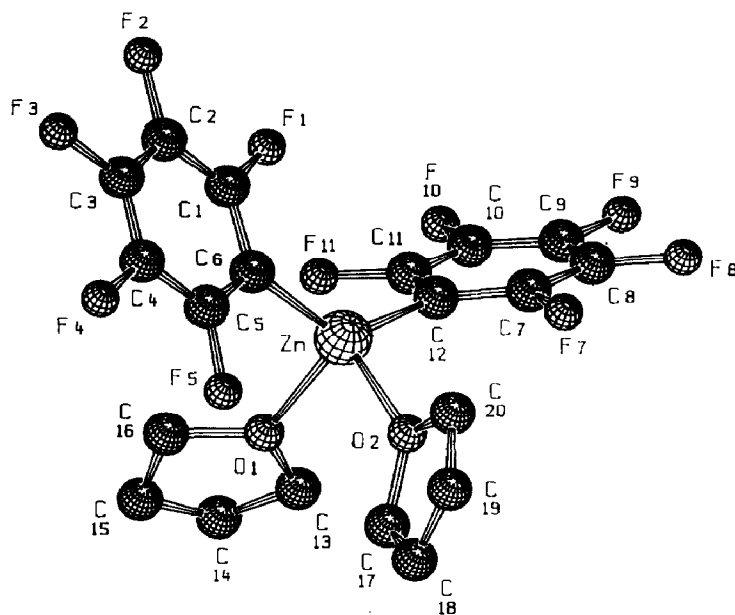


Fig. 1. Molekül von 3 mit der Benennung der Atome (ohne H-Atome).

übrigen Bindungswinkel am Zink führt, von der der O(1)–Zn–O(2)-Winkel am stärksten betroffen ist. Dagegen ist die Verkleinerung der CCC-Bindungswinkel an den *ipso*-Kohlenstoffatomen auf ca. 114° nicht ungewöhnlich. Ein ähnlicher Effekt wurde in zahlreichen Pentafluorphenyl-Übergangsmetallverbindungen nachgewiesen [14]. Die Zn–C-Abstände sind mit \bar{d} 200.6 pm deutlich länger als im Bis(pentafluorphenyl)tetramethyltetrazenzink [9], von dem allerdings nur eine nicht endgültig verfeinerte Röntgenstrukturanalyse vorliegt.

Während im Kristall kovalente Zn–O-Bindungen (\bar{d} 210.0) auftreten, scheint in der Lösung von 3 in Benzol-*d*₆ die Koordination von 1 durch die THF-Moleküle nicht so ausgeprägt zu sein. Die ¹⁹F-NMR-Daten der Verbindungen 1 und 3 unterscheiden sich nicht signifikant (vgl. Tab. 2), die koordinierenden THF-Liganden zeigen eine mäßige Hochfeldverschiebung gegenüber reinem THF.

Ebenso wie bei 1 führten die Versuche, Einkristalle der Cadmium-Verbindung 2 aus unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln zu gewinnen, bislang nicht zum Erfolg. Lediglich aus feuchtem Toluol kristallisierten farblose zersetzliche

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen von 3

| | | | |
|----------------|----------|------------------|----------|
| Zn–C(6) | 199.9(4) | Zn–C(12) | 201.2(3) |
| Zn–O(1) | 209.3(2) | Zn–O(2) | 211.3(3) |
| C(6)–Zn–C(12) | 132.1(2) | C(6)–Zn–O(1) | 105.0(1) |
| C(6)–Zn–O(2) | 108.2(1) | C(12)–Zn–O(1) | 104.7(1) |
| C(12)–Zn–O(2) | 107.2(1) | O(1)–Zn–O(2) | 92.4(1) |
| C(1)–C(6)–C(5) | 113.8(4) | C(7)–C(12)–C(11) | 114.3(4) |

Tabelle 2

¹⁹F-NMR-Daten der Verbindungen 1–4

| $\delta(\text{F})$ (ppm) ^a | Zn(C ₆ F ₅) ₂ (1) | (C ₆ F ₅) ₂ Zn(thf) ₂ ^b (3) | Cd(C ₆ F ₅) ₂ (2) | (C ₆ F ₅ CdOH) ₄ (4) |
|---------------------------------------|---|---|---|---|
| <i>ortho</i> | 118.1 (m, 4F) | 117.9 (m, 4F) | 114.2 (m, 4F) | 139.4 (m, 4F) |
| <i>meta</i> | 160.7 (m, 4F) | 161.7 (m, 4F) | 160.3 (m, 4F) | 162.6 (m, 4F) |
| <i>para</i> | 152.9 (m, 2F) | 156.4 (m, 2F) | 153.4 (m, 2F) | 154.4 (m, 2F) |

^a In C₆D₆ gegen CFC₃ als internem Standard. ^b ¹H-NMR: δ 1.20 (m, 8H); 3.40 (m, 8H).

Kristalle, deren Schmelzverhalten und ¹⁹F-NMR-Daten auf eine chemische Reaktion in diesem Milieu hindeuteten.



Hinweise aus dem Schwingungsspektrum, daß hierbei Pentafluorphenylcadmiumhydroxid (4) gebildet worden ist, werden durch die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse gesichert, die zusätzlich das Vorliegen einer tetrameren Einheit mit Cuban-artiger Struktur belegt, in der die Cadmium- und Sauerstoffatome alternierend die Ecken des Würfels besetzen (Fig. 2, Tab. 3).

Allerdings besitzt das Gerüst von 4 nicht die volle kubische Symmetrie, da die Cd–O–Cd-Winkel mit ca. 100° deutlich größer als die O–Cd–O-Winkel (ca. 80°) sind. Eine analoge Anordnung der Cadmium- und Sauerstoffatome war bereits für Methyl(trimethylsiloxy)cadmium vorgeschlagen worden, eine Strukturuntersuchung

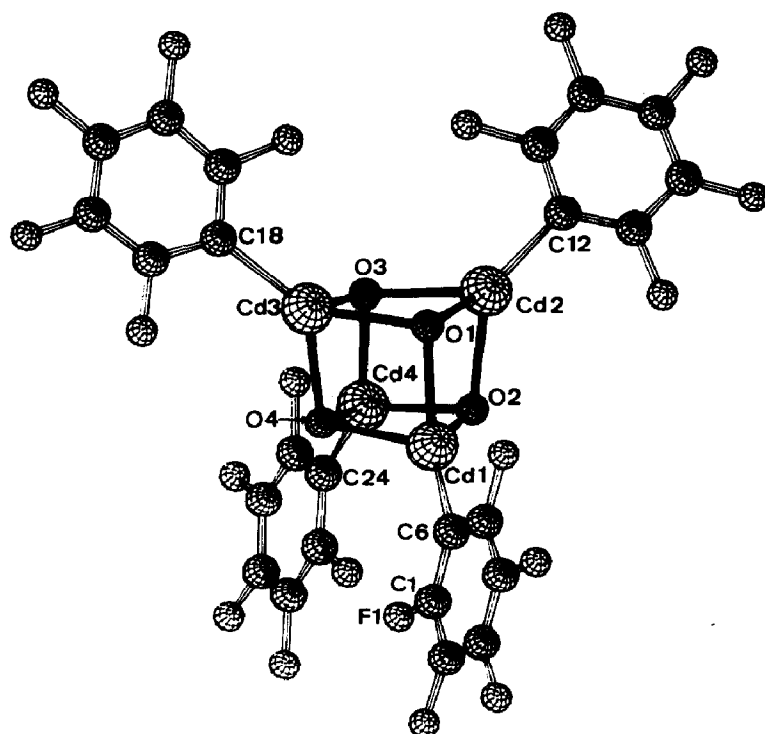


Fig. 2. Molekül von 4 mit der Benennung der Atome (ohne H-Atome).

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen von **4**

| | | | |
|------------------|----------|------------------|----------|
| Cd(1)–O(1) | 224.8(6) | Cd(1)–O(2) | 221.1(4) |
| Cd(1)–O(4) | 224.2(5) | Cd(2)–O(1) | 222.5(4) |
| Cd(2)–O(2) | 222.8(6) | Cd(2)–O(3) | 228.5(5) |
| Cd(3)–O(1) | 224.1(5) | Cd(3)–O(3) | 226.6(4) |
| Cd(3)–O(4) | 220.9(6) | Cd(4)–O(2) | 226.7(4) |
| Cd(4)–O(3) | 220.4(6) | Cd(4)–O(4) | 228.6(4) |
| Cd(1)–C(6) | 213.4(8) | Cd(2)–C(12) | 212.1(8) |
| Cd(3)–C(18) | 213.0(9) | Cd(4)–C(24) | 212.3(9) |
| Cd(1)–O(1)–Cd(2) | 99.8(2) | Cd(1)–O(2)–Cd(2) | 100.8(2) |
| Cd(1)–O(1)–Cd(3) | 98.4(2) | Cd(1)–O(2)–Cd(4) | 99.9(2) |
| Cd(1)–O(4)–Cd(3) | 99.5(2) | Cd(1)–O(4)–Cd(4) | 98.4(2) |
| Cd(2)–O(1)–Cd(3) | 101.1(2) | Cd(2)–O(2)–Cd(4) | 98.8(2) |
| Cd(2)–O(3)–Cd(3) | 98.6(2) | Cd(2)–O(3)–Cd(4) | 98.9(2) |
| Cd(3)–O(3)–Cd(4) | 101.1(2) | Cd(3)–O(4)–Cd(4) | 100.3(2) |
| O(1)–Cd(1)–O(2) | 78.9(2) | O(1)–Cd(2)–O(2) | 79.0(2) |
| O(1)–Cd(1)–O(4) | 79.6(2) | O(1)–Cd(2)–O(3) | 79.2(2) |
| O(1)–Cd(3)–O(3) | 79.3(2) | O(1)–Cd(3)–O(4) | 80.4(2) |
| O(2)–Cd(1)–O(4) | 80.9(2) | O(2)–Cd(2)–O(3) | 79.5(2) |
| O(2)–Cd(4)–O(4) | 78.8(1) | O(2)–Cd(4)–O(3) | 80.4(2) |
| O(3)–Cd(3)–O(4) | 78.9(2) | O(3)–Cd(4)–O(4) | 78.5(2) |

liegt bisher nicht vor [10]. Generell erschwert das Fehlen von Strukturdaten ähnlich aufgebauter Cadmiumverbindungen die Einordnung der gefundenen Bindungswinkel und Bindungsabstände. Vergleicht man jedoch die Cd–C- und Cd–O-Abstände in **4** (s. Tab. 3) mit den Werten, die in Zinkverbindungen des Typs (RZnOR')₄ ermittelt wurden [11,12] und stellt den größeren Kovalenzradius vom Cadmium in Rechnung, so resultiert eine gute Übereinstimmung zwischen den abgeschätzten und den gemessenen Daten.

Als vorläufiges Fazit dieser Untersuchungen ist anzumerken, daß es bisher nicht gelang, den Aufbau der vermutlich niedrig koordinierten Elektronenmangelverbindungen **1** und **2** zu klären. Beide Substanzen nehmen jede Chance wahr, durch Adduktbildung oder durch partielle Hydrolyse verbunden mit einer Clusterbildung ihr Elektronendefizit abzubauen und gleichzeitig ihre Koordinationszahl auf den Wert vier zu erhöhen.

Experimentelles

Bis(pentafluorphenyl)zink (1) und *Bis(pentafluorphenyl)cadmium (2)* wurden nach Literaturangaben sowohl durch thermische Decarboxylierung der Metallbis(pentafluorphenylbenzoate) als auch durch Umsetzung der entsprechenden Metallchloride mit Pentafluorphenyllithium in Ether gewonnen [6,7].

Bis(tetrahydrofuran)bis(pentafluorphenyl)zink (3)

Zur Züchtung von Einkristallen wurde das aus der Transarylierungsreaktion erhaltene **1** nach Reinigung durch nochmalige Vakuumdestillation verwendet. Weder aus Lösungsmitteln wie Pentan oder Hexan, Toluol, Ether noch aus Gemischen von Toluol/Pentan oder Toluol/Ether resultierten Kristalle, die für die Röntgenstruk-

Tabelle 4

Kristall- und Messdaten von 3 und 4

| | 3 | 4·2Toluol ^c |
|--|--|--|
| Kristallfarbe, -form | farblose kompakte Blöcke | farblose kompakte Prismen |
| Abmessungen | 0.6 × 0.5 × 0.2 mm | 0.3 × 0.2 × 0.2 mm |
| Messtemperatur | 296 K | 241 K |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Raumgruppe (Nr.) | $P\bar{1}$ (2) | $P\bar{1}$ (2) |
| Gitterkonstanten | <i>a</i> 746.3(1) pm <i>b</i> 864.4(1) pm <i>c</i> 1730.7(1) pm α 81.82(1)° β 78.12(1)° γ 80.57(1)° | <i>a</i> 1278.8(6) pm <i>b</i> 1382.1(6) pm <i>c</i> 1388.9(5) pm α 63.30(2)° β 83.30(5)° γ 87.19(5)° |
| Volumen der Zelle | 1071.3 × 10 ⁶ pm ³ | 2178 × 10 ⁶ pm ³ |
| Zahl der Formeleinheiten | 2 | 2 |
| <i>d</i> _{ber.} (g cm ⁻³) | 1.686 | 2.089 |
| Wellenlänge (Mo-K α) | 71.069 pm | 71.069 pm |
| Zähltechnik | ω -2 θ -scan | ω -2 θ -scan |
| 2 θ _{max} | 50° | 45° |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 3628 | 5328 |
| Beobachtete Reflexe | 3227 ($F > 4\sigma(F)$) | 4534 ($F > 4\sigma(F)$) |
| Verfeinerte Parameter | 298 | 523 |
| <i>R</i> (<i>R</i> _w) | 0.046 (0.051) | 0.043 (0.044) |
| Diffraktometer | Siemens AED 2 | Siemens AED 2 |
| Lösungsmethoden ^{a,b} SHELX 76 [13] | Direktes Verfahren | Patterson-Synthese |

^a Die Ortsparameter der H-Atome wurden an berechneten Positionen mit konstanten *B*-Werten festgehalten. ^b Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53206, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. ^c Die Lösungsmittelmoleküle sind dreifach fehlgeordnet. Die drei verschiedenen Positionen sind jeweils zu einem Drittel besetzt.

turanalyse geeignet waren. Dagegen kristallisierten aus der Lösung von 1 in Toluol mit geringen Anteilen an THF (ca. 2%) große, farblose, kompakte Blöcke von 3, Fp. 91–93°C. Gef.: C, 43,93; H, 3,01. C₂₀H₁₆F₁₀O₂Zn (543,70) ber.: C, 44,18; H, 2,97%.

Tetrameres Pentafluorphenylcadmiumhydroxid (4)

Nach beiden Methoden (s. oben) dargestelltes 2 wurde durch mehrfache Vakuumsublimation gereinigt und den gleichen Kristallisationsversuchen wie 1 unterworfen. Während aus den sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen keine Einkristalle erhalten wurden, resultierten aus feuchtem Toluol bei 4°C farblose, kompakte Prismen von 4, Fp. 80°C (Zersetzung), die sich nur in einer Toluol-Atmosphäre als lagerbeständig erwiesen. IR (cm⁻¹): $\nu(\text{OH})$ 3640 m. Die Instabilität von 4 erlaubte keine Elementaranalyse.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank Prof. Hengge, Graz, und Prof. Jutzi, Bielefeld, für die ¹⁹F-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.*, 71 (1848) 171.
- 2 Übersicht: J. Boersma in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 2, pp. 823.
- 3 T. Aoyagi, H.M.M. Shearer und K. Wade, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) C29.
- 4 P.H.M. Budzelaar, J. Boersma, G.J.M. van der Kerk, A.L. Spek und A.J.M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 123.
- 5 M.J. Henderson, R.I. Papasergio, C.L. Raston, A.H. White und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 672.
- 6 M. Schmeißer und M. Weidenbruch, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2306.
- 7 P. Sartori und M. Weidenbruch, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3016.
- 8 J.G. Noltes und J.W.G. van den Hurck, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 377.
- 9 V.W. Day, D.H. Campbell und C.H. Michejda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 118.
- 10 F. Schindler, H. Schmidbaur und U. Krüger, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 876.
- 11 H.M.M. Shearer und C.B. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 194.
- 12 M.L. Ziegler und J. Weiss, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 905.
- 13 G.M. Sheldrick, *SHELX 76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England 1976.
- 14 Übersicht: P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 405.