

Heteroaromatische Komplexliganden

Die Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,4,6-triphenylphosphorin)chrom(0)

Heinrich Vahrenkamp und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 3. April 1973

Pentacarbonyl(2,4,6-triphenylphosphorin)chrom(0) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Pentacarbonylchromgruppe ist so an das Phosphoratom des Phosphorin-Ringes koordiniert, daß die Cr—P-Bindung um 8° gegen die Ringebene geneigt ist. Die Cr—P-Bindung ist mit 2.37 \AA relativ kurz. Der Phosphorin-Ring ist planar. Seine Geometrie stimmt weitgehend mit der *P*-unsubstituierter Phosphorine überein.

Heteroaromatic Complex Ligands**The Crystal Structure of Pentacarbonyl(2,4,6-triphenylphosphorine)chromium(0)**

Pentacarbonyl(2,4,6-triphenylphosphorine)chromium crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell. The pentacarbonyl chromium moiety is coordinated to the phosphorus atom of the phosphorine ring in such a way that the Cr—P bond is inclined by an angle of 8 degrees out of the ring plane. The Cr—P bond of 2.37 \AA is relatively short. The phosphorine ring is planar. Its geometry closely resembles that of *P*-unsubstituted phosphorines.

Die Frage nach dem aromatischen Charakter der Phosphabenzole oder Phosphorine stimuliert weiterhin zahlreiche chemische Untersuchungen. So sind in jüngster Zeit Arbeiten über neue Darstellungen¹⁾ und Reaktionen²⁾ sowie über neue spektroskopische³⁾ und kristallographische⁴⁾ Untersuchungen des Phosphorin-Ringsystems erschienen.

Unser Interesse richtet sich auf das komplexchemische Verhalten dieses heteroaromatischen Ringsystems gegenüber Metallcarbonylen. Es konnte gezeigt werden, daß 2,4,6-Triphenylphosphorin je nach den Reaktionsbedingungen aus Hexacar-

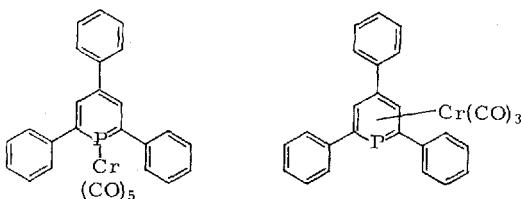
¹⁾ G. Märkl und D. Matthes, Angew. Chem. **84**, 1069 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1019 (1972); A. J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3293 (1971).

²⁾ O. Schaffer und K. Dimroth, Angew. Chem. **84**, 1146 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1091 (1972).

³⁾ W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt und H. Vermeer, Angew. Chem. **84**, 993 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 924 (1972).

⁴⁾ U. Thewalt und C. E. Bugg, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 871 (1972).

bonylchrom eine Carbonylgruppe unter Bildung von $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_5$ (**1**)⁵⁾ verdrängt, oder aber drei Carbonylgruppen unter Bildung von $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_3$ (**2**)⁶⁾.

**1****2**

Die Kristallstrukturanalyse von **2**⁷⁾ bewies, daß ein echter Aromatenkomplex⁸⁾ des Tricarbonylchroms vorliegt, der keine bevorzugte P—Cr-Wechselwirkung erkennen läßt. Im Gegensatz zu **2** muß in **1** eine koordinative P—Cr-Bindung vorliegen, die aus dem freien Elektronenpaar des Phosphors hervorgeht. Wir unterscheiden Komplexe wie **1** und **2** deshalb als σ - und π -Komplexe des Phosphorins.

Die vorgeschlagene Molekülstruktur **1** wird durch spektroskopische Daten gestützt⁵⁾. Anlaß zur Kristallstrukturanalyse von **1** war das Bedürfnis nach einem detaillierten Vergleich der Molekülparameter von **1** und **2**. Er sollte außerdem Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Phosphorin-Komplexen liefern und zu strukturchemischen Aussagen über die Umwandlung von Verbindungen des Typs **1** in **2** führen.

Beschreibung der Struktur

Die Gitterkonstanten der monoklin kristallisierenden Verbindung **1** sind $a = 11.393 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $b = 20.373 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $c = 13.162 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $\beta = 125.25 \pm 0.01^\circ$. Der für 4 Moleküle in der Elementarzelle berechneten Dichte von 1.37 gcm^{-3} entspricht eine gefundene von 1.34 gcm^{-3} . Die systematischen Auslöschungen bestimmten eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$. Wegen der Mehrdeutigkeit der Patterson-Synthese mußte die Struktur mit Direktmethoden gelöst werden (s. u.). Kleinst-Quadrat-Verfeinerung unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome führte zu einem R -Wert von 7.9%.

Die Tabellen 1—4 geben die atomaren Parameter, Bindungsabstände, Winkel- und Ebenenberechnungen von **1** wieder. Abb. 1 zeigt eine Projektion des Moleküls auf die Ebene des Phosphorin-Ringes.

Die Strukturanalyse bestätigt die für **1** angenommene Struktur. Wie bereits Betrachtungen an Molekülmodellen zeigten, geht die Koordination des räumlich sehr an-

⁵⁾ J. Deberitz und H. Nöth, J. Organomet. Chem. **49**, 453 (1973).

⁶⁾ J. Deberitz und H. Nöth, Chem. Ber. **103**, 2541 (1970).

⁷⁾ H. Vahrenkamp und H. Nöth, Chem. Ber. **105**, 1148 (1972).

⁸⁾ P. J. Wheatley in *Perspectives in Structural Chemistry*, Bd. 1, S. 1, Wiley, New York, London, Sidney 1967.

Tab. 1. Atomare Lageparameter von $\frac{1}{2}$

Atom	X	Y	Z	δ
Cr	-0.0172(2)	0.2473(1)	0.2450(2)	o)
P	0.1669(3)	0.3161(2)	0.4017(3)	o)
C 1	0.1027(20)	0.2255(9)	0.2000(17)	8.8(5)
O 1	0.1707(16)	0.2071(7)	0.1648(14)	12.2(4)
C 2	-0.0517(17)	0.3171(9)	0.1347(16)	7.6(4)
O 2	-0.1215(14)	0.3627(7)	0.0691(13)	10.6(4)
C 3	-0.1503(16)	0.2645(7)	0.2005(13)	6.3(3)
O 3	-0.2393(12)	0.2663(5)	0.3002(10)	5.5(3)
C 4	0.0404(15)	0.1769(8)	0.3492(13)	6.3(3)
O 4	0.0623(13)	0.1311(6)	0.4125(17)	9.7(3)
C 5	-0.1526(17)	0.1951(7)	0.1184(15)	6.7(4)
O 5	-0.2393(12)	0.1599(6)	0.0422(11)	8.2(3)
C 11	0.1573(12)	0.3978(6)	0.4313(10)	4.1(2)
C 12	0.2773(13)	0.4361(6)	0.5129(12)	4.7(3)
C 13	0.4203(12)	0.4129(6)	0.5811(11)	4.3(2)
C 14	0.4518(13)	0.3472(6)	0.5704(11)	4.6(3)
C 15	0.3495(12)	0.3008(6)	0.4940(11)	4.2(3)
C 21	0.0135(13)	0.4298(6)	0.3693(12)	4.7(3)
C 22	-0.0140(17)	0.4655(8)	0.2953(15)	6.7(4)
C 23	-0.1526(18)	0.5168(8)	0.2367(15)	7.1(4)
C 24	-0.2490(16)	0.4928(8)	0.2573(15)	6.8(4)
C 25	-0.2221(15)	0.4389(7)	0.3311(14)	5.8(3)
C 26	-0.0845(13)	0.4079(6)	0.3911(12)	4.8(3)
C 31	0.5379(14)	0.4603(7)	0.6636(12)	4.7(3)
C 32	0.5239(14)	0.5262(7)	0.6350(13)	5.3(3)
C 33	0.6362(15)	0.5704(7)	0.7127(14)	5.7(3)
C 34	0.7642(17)	0.5464(8)	0.8196(15)	7.1(4)
C 35	0.7777(17)	0.4798(8)	0.8492(15)	6.6(4)
C 36	0.6667(15)	0.4356(7)	0.7716(13)	5.5(3)
C 41	0.4040(13)	0.2343(6)	0.4913(11)	4.6(3)
C 42	0.4713(16)	0.2291(7)	0.4315(14)	6.5(3)
C 43	0.5274(20)	0.1655(9)	0.4207(17)	8.6(5)
C 44	0.5129(17)	0.1147(8)	0.4660(15)	7.0(4)
C 45	0.4492(16)	0.1191(9)	0.5484(17)	7.9(4)
C 46	0.3914(14)	0.1823(7)	0.5499(13)	5.7(3)

a) die anisotropen Temperaturfaktoren sind

Cr	0.0097(2)	0.0029(1)	0.0088(2)	-0.0004(1)	0.0048(2)	-0.0005(1)
P	0.0094(4)	0.0026(1)	0.0092(3)	0.0000(1)	0.0047(3)	-0.0001(2)

spruchsvollen Triphenylphosphorin-Liganden an die Pentacarbonylchrom-Gruppe nicht ohne sterische Hinderung ab. Alle vier zum Phosphoratom *cis*-ständigen CO-Gruppen werden durch van der Waals-Abstoßung mit den *ortho*-Phenylringen vom Chromatom weggebogen. Davon ist besonders die Gruppe C3—O3 betroffen, deren Valenzwinkel am Chrom am stärksten von 90° abweichen und die am C3-Atom fast 10° von der Linearität entfernt ist. Das gleiche belegen die hohen Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome der *cis*-ständigen CO-Gruppen. Die kürzesten intramolekularen Kontaktabstände bestehen ebenfalls zwischen diesen CO-Gruppen und den *ortho*-Phenylringen.

Die Cr—C- und C—O-Bindungslängen scheinen gleichwohl von den durch sterische Effekte bewirkten Winkelveränderungen unbeeinflußt zu sein. Sie bewegen sich jeweils in einem sehr engen Bereich und sind normal lang.

Tab. 2. Atomabstände in Å

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Cr-P	2.372(4)	C21-C22	1.41(2)
Cr-C1	1.63(2)	C22-C23	1.45(2)
Cr-C2	1.65(2)	C23-C24	1.37(2)
Cr-C3	1.66(2)	C24-C25	1.36(2)
Cr-C4	1.63(2)	C25-C26	1.43(2)
Cr-C5	1.62(2)	C26-C21	1.36(2)
C1-O1	1.17(2)	C31-C32	1.38(2)
C2-O2	1.17(2)	C32-C33	1.41(2)
C3-O3	1.18(2)	C33-C34	1.41(2)
C4-O4	1.18(2)	C34-C35	1.40(2)
C5-O5	1.16(2)	C35-C36	1.40(2)
P-C11	1.73(1)	C41-C42	1.38(2)
P-C15	1.73(1)	C42-C43	1.45(2)
C11-C12	1.39(2)	C43-C44	1.35(2)
C12-C13	1.41(2)	C44-C45	1.38(2)
C13-C14	1.41(2)	C45-C46	1.45(2)
C14-C15	1.38(2)	C46-C41	1.37(2)
C11-C21	1.49(2)	kürzeste intramolekulare Kontaktabstände	
C13-C31	1.49(2)	O1-C42	3.22(2)
C15-C41	1.50(2)	O3-C26	3.16(2)
		O3-C26	3.23(2)
		C4-C46	3.28(2)
		O4-C46	3.25(2)

Tab. 3. Bindungswinkel in °

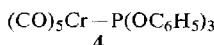
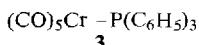
Winkel	Grad	Winkel	Grad
P-Cr-C1	86.6(6)	P-C11-C21	119.4(9)
P-Cr-C2	86.9(5)	C12-C11-C21	117.1(1.0)
P-Cr-C3	96.3(5)	C11-C21-C22	117.8(1.1)
P-Cr-C4	93.2(5)	C11-C21-C26	120.6(1.1)
P-Cr-C5	175.8(5)	C21-C22-C23	117.7(1.3)
		C22-C23-C24	119.5(1.4)
C1-Cr-C2	89.0(6)	C23-C24-C25	123.2(1.4)
C1-Cr-C3	175.1(7)	C24-C25-C26	117.9(1.2)
C1-Cr-C4	92.3(6)	C25-C26-C21	120.2(1.2)
C1-Cr-C5	87.6(6)	C26-C21-C22	121.4(1.2)
C2-Cr-C3	92.3(7)	C12-C13-C31	117.8(1.1)
C2-Cr-C4	177.9(7)	C14-C13-C31	120.8(1.1)
C2-Cr-C5	89.3(7)	C13-C31-C32	121.2(1.1)
C3-Cr-C4	87.2(6)	C13-C31-C36	118.3(1.1)
C3-Cr-C5	87.5(7)	C31-C32-C33	120.7(1.2)
C4-Cr-C5	88.6(7)	C32-C33-C34	119.2(1.2)
		C33-C34-C35	120.1(1.4)
Cr-C1-O1	173.9(1.5)	C34-C35-C36	120.9(1.4)
Cr-C2-O2	177.2(1.5)	C35-C36-C31	118.5(1.2)
Cr-C3-O3	170.7(1.2)	C36-C31-C32	120.5(1.2)
Cr-C4-O4	172.7(1.2)		
Cr-C5-O5	176.4(1.3)	C14-C15-C41	116.7(1.0)
		P-C15-C41	119.6(9)
Cr-P-C11	128.0(4)	C15-C41-C42	117.1(1.1)
Cr-P-C15	127.3(4)	C15-C41-C46	120.5(1.1)
C11-P-C15	102.9(6)	C41-C42-C43	115.6(1.4)
		C42-C43-C44	115.3(1.6)
P-C11-C12	123.5(9)	C43-C44-C45	124.1(1.5)
C11-C12-C13	124.2(1.1)	C44-C45-C46	117.8(1.4)
C12-C13-C14	121.3(1.1)	C45-C46-C41	118.9(1.3)
C13-C14-C15	124.4(1.1)	C46-C41-C42	122.4(1.2)
C14-C15-P	123.7(9)	nichtbindender Winkel	
		Cr-P-C13	171.7(3)

Tab. 4. Ebenen-Berechnungen für $\underline{\underline{\lambda}}$

Atom	Entfernung aus der Ebene [Å]	Atom	Entfernung aus der Ebene [Å]
a) Phenylring 2		d) Ebene aus Cr,C1,C2,C3,C4	
C 21	0.019	C ₅	-0.045
C 22	-0.010	C 1	0.034
C 23	0.000	C 2	-0.011
C 24	0.000	C 3	0.033
C 25	0.009	C 4	-0.011
C 26	-0.019	O 1	0.205
C 11	-0.006	O 2	-0.033
C 14	-0.356	O 3	0.223
		O 4	0.092
b) Phenylring 3		e) Phosphorin-Ring	
C 31	-0.002	P	-0.003
C 32	0.001	C 11	0.000
C 33	-0.003	C 12	0.002
C 34	0.007	C 13	-0.001
C 35	-0.009	C 14	-0.004
C 36	0.006	C 15	0.005
C 13	0.020	Cr	0.337
P	0.067	C 21	-0.033
c) Phenylring 4		C 24	-0.088
C 41	0.007	C 31	0.023
C 42	-0.008	C 34	0.076
C 43	0.001	C 41	0.055
C 44	0.007	C 44	0.217
C 45	-0.008	f) Winkel zwischen Ebenen-normalen	
C 46	0.001		
C 15	-0.024	Ebenen	Winkel[Grad]
C 12	-0.373	Phosphorin-Phenyl 1	60.6
		Phosphorin-Phenyl 2	30.7
		Phosphorin-Phenyl 3	73.5

Die Metall-Ligand-Bindung

Der Cr-P-Abstand in **1** beträgt 2.37 Å. Er ist damit um 0.11 Å kürzer als der Cr-P-Abstand in **2**⁹⁾. Das ist nachträglich ein indirekter Beweis dafür, daß in **2** keine ausgeprägte Cr-P-Wechselwirkung vorliegt. In **1** dagegen besetzt das Phosphoratom eine Koordinationsstelle des Cr-Koordinations-Oktaeders.



Bisher sind nur zwei Cr-P-Bindungslängen von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PR}_3$ -Komplexen bekannt. Sie betragen für **3**⁹⁾ 2.42 Å und für **4**⁹⁾ 2.31 Å. Keiner dieser beiden Liganden ist direkt mit 2,4,6-Triphenylphosphorin vergleichbar, doch ist die Verwandtschaft mit Triphenylphosphin größer. Die Cr-P-Bindung in **1** ist um 0.05 Å kürzer als in **3**. Dieser kürzere Abstand könnte einerseits auf unterschiedliche Hybridisierung und damit auf verschiedene Atomradien der koordinierten Phosphoratome zurückzuführen sein und andererseits auf eine bessere π -Akzeptorstärke des Phosphors im Phosphorin-System hinweisen⁹⁾.

⁹⁾ H. J. Plastas, J. M. Stewart und S. O. Grim, Inorg. Chem. **12**, 265 (1973).

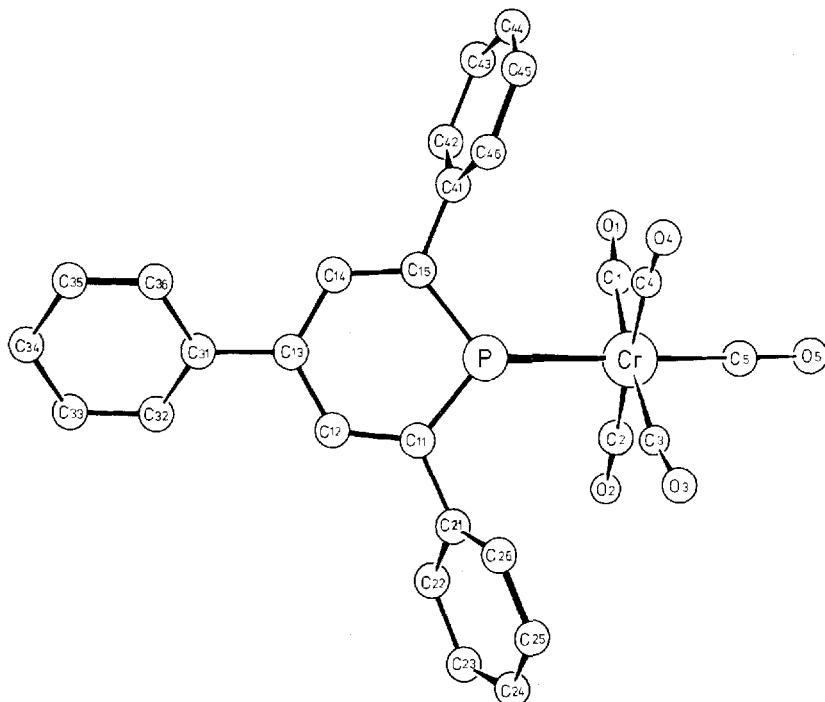


Abb. 1. Molekülstruktur von $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_5$ (1). Projektion auf die Ebene des Phosphorin-Ringes

Zweifelsohne ist der Phosphor in 2,4,6-Triphenylphosphorin ein schwächerer Donor als in Triphenylphosphin^{5,10,11)}. Da bei Phosphinen sinkende n-Donorfähigkeit mit steigender π -Akzeptorstärke einhergeht¹²⁾, könnte die kurze Cr—P-Bindung in 1 mit dieser Vorstellung interpretiert werden. *Plastas, Stewart und Grim*⁹⁾ konstatieren eine lineare Abhängigkeit zwischen der entarteten CO-Valenzschwingungsfrequenz der $(CO)_5Cr$ -Gruppe und der Cr—P-Bindungslänge in Phosphorkomplexen $L \cdot Cr(CO)_5$. Beide Werte spiegeln die Donor/Akzeptor-Funktion des Phosphins wider. Wenn das Donor/Akzeptor-Vermögen des Phosphins allein die Cr—P-Bindungslänge bestimmt, dann sollte auch 1 dieser Beziehung genügen. Das ist aber nicht der Fall: Aus der bei 1 beobachteten CO-Schwingungsfrequenz von 1959 cm^{-1} ⁵⁾ errechnet sich nach 1. c.⁹⁾ ein Cr—P-Abstand von 2.32 \AA , aus dem gemessenen Cr—P-Abstand von 2.37 \AA folgt eine Frequenz von 1949 cm^{-1} . Somit muß auch die unterschiedliche Hybridisierung am Phosphoratom des 2,4,6-Triphenylphosphorins für den kurzen Cr—P-Abstand verantwortlich sein.

¹⁰⁾ G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 59 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 87 (1967).

¹¹⁾ G. Märkl, *Angew. Chem.* **77**, 1109 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 1023 (1965).

¹²⁾ W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **7**, 315 (1968).

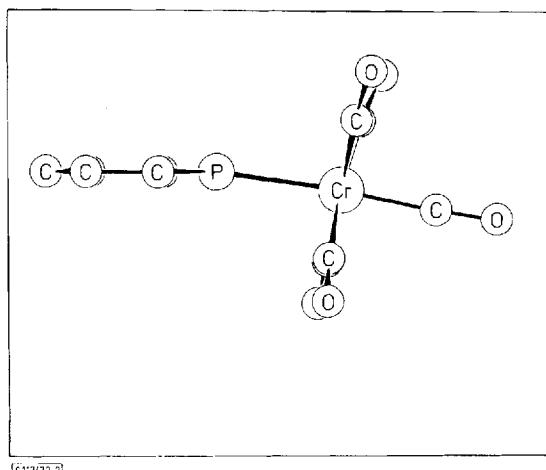


Abb. 2. Teilstruktur von **1**. Die peripheren Phenylgruppen sind nicht gezeichnet. Projektion parallel zur Ebene des Phosphorin-Ringes und senkrecht zur Cr—P-Bindung

Interessant ist die Lage der Pentacarbonylchrom-Gruppe relativ zur Ebene des Phosphorin-Ringes. Abb. 2 zeigt, daß die P—Cr-Bindung um etwa 8° gegen die Ringebene geneigt ist (der Winkel Cr—P—C13 beträgt 171.7°). Bei sp^2 -Hybridisierung des Phosphors sollte sie in der Ringebene liegen. Da für dreibindige Phosphorverbindungen aber bisher nur die pyramidale Geometrie mit angenäherter p^3 -Konfiguration am Phosphor bekannt war, war es ebenso wahrscheinlich, daß die P—Cr-Bindung nahezu senkrecht auf der Ringebene stehen würde. Die Struktur von **1** untermauert damit die sp^2 -Hybridisierung am Phosphor. Sie beschreibt gleichzeitig eine neue Verwandtschaft zwischen Pyridinen und Phosphorinen, denn in Übergangsmetall-Pyridin-Komplexen liegt das Metall auch angenähert in der Ebene des Pyridin-Ringes^{13,14)}.

Zu der Umwandlung von **1** in **2**, die für die entsprechenden Molybdänverbindungen experimentell verwirklicht wurde¹⁵⁾, geben die Strukturdaten nur indirekte Informationen. Sie setzt die Abspaltung von zwei *cis*-ständigen CO-Gruppen aus **1** voraus, und zwar der beiden, die dem Phosphorin-Ring zugewandt sind. Die freigesetzten Koordinationsstellen werden durch Umklappen des Phosphorin-Ringes zum π -Komplex besetzt. Dabei muß sich der P—Cr—C13-Winkel um etwa 120° ändern, bis das Cr-Atom über der Ebene des Phosphorin-Ringes steht. Für den Umklapp-Prozeß ist ein Lösen der Cr—P-Bindung nicht erforderlich, zumal die restlichen drei CO-Gruppen dafür angenähert in der richtigen Stellung zum Phosphorin-Ring stehen. Die drastische Änderung der Molekülgeometrie benötigt entsprechende Reaktionsbedingungen (142°C)¹⁵⁾.

Der Phosphorin-Ligand übt offenbar keinen ausgeprägten *trans*-Effekt aus. Im Gegensatz zu den Strukturen der Phosphin- und Phosphit-Komplexe⁹⁾ ist in **1** die zum Phosphor *trans*-ständige Bindung Cr—C5 nicht deutlich kürzer und die Bindung C5—O5 nicht deutlich länger als die anderen Cr—C- und C—O-Bindungen.

¹³⁾ R. M. Taggle und D. L. Weaver, Inorg. Chem. **10**, 2599 (1971).

¹⁴⁾ A. F. Cameron, D. W. Taylor und R. H. Nuttall, J. Chem. Soc. A **1971**, 3402.

¹⁵⁾ J. Deberitz und H. Nöth, Chem. Ber. **106**, 2222 (1973), vorstehend.

Der Phosphorin-Ligand

Die Geometrie der Phosphorin-Ringe in **1** und **2** ist deutlich verschieden. In **2** sind alle Bindungslängen des Ringes um durchschnittlich 0.06 Å aufgeweitet. Das ist ein starkes Argument zugunsten des Charakters von **2** als π -Komplex¹⁷⁾. In **1** entsprechen dagegen alle Phosphorinring-Bindungslängen innerhalb der Fehlergrenzen denen der *P*-unsubstituierten Phosphorine^{16, 17)}. Diese Übereinstimmung in den Strukturen von freien und koordinierten Liganden scheint für Phosphorverbindungen die Regel zu sein, denn auch Triphenylphosphin hat im freien¹⁸⁾ wie im koordinierten Zustand^{9, 19)} dieselbe Geometrie.

Auch die Bindungswinkel des Phosphorin-Ringes von **1** sind sehr ähnlich denen der freien Phosphorine. Die Winkel an den Zentralring-Kohlenstoffatomen in **1** schwanken nur wenig um den Mittelwert von 123.4°. In den beiden kristallographisch untersuchten Phosphorinen betragen sie 123.5°¹⁶⁾ bzw. 123.3°¹⁷⁾. In **2** dagegen sind die Winkel an C11 und C15 stark aufgeweitet und an C12 und C14 stark verengt.

Die Molekülstrukturen der freien und komplex gebundenen Phosphorine legen unterschiedliche Hybridisierung am Phosphor nahe. In **2** dürfte der Phosphor am stärksten über seine *p*-Orbitale zur Bindung beitragen, da der Valenzwinkel an diesem Atom dem 90°-Wert am nächsten kommt. Dies drückt sich auch in der kleinen Kopplungskonstante J_{PCCH} des Phosphors mit dem β -Proton des Phosphorin-Ringes aus. Die Größe der Kopplungskonstante gilt als Maß für den *s*-Anteil in der Bindung; sie nimmt mit diesem Anteil zu. Da J_{PCCH} im freien 2,4,6-Triphenylphosphorin um 2.5 Hz größer als in **2** ist, sollte der *s*-Anteil in der PC-Bindung im Vergleich zu **2** etwas angestiegen sein. Der größere CPC-Winkel der Phosphorin-Derivate steht damit in guter Übereinstimmung. Da sich die Geometrie von **1** unter der Annahme von sp^2 -hybridisiertem Phosphor beschreiben lässt, müßte in **1** J_{PCCH} größer als im freien Liganden sein. Dies ist der Fall, wie die Daten der Tab. 5 zeigen, obschon damit keine CPC-Winkelauflösung verbunden ist. Insgesamt belegen die in Tab. 5 aufgeführten Phosphorin-Verbindungen eine Korrelation zwischen J_{PCCH} und dem CPC-Bindungswinkel. Jedoch ist eine einfache Interpretation der $\delta^{31}P$ -Daten, etwa nach dem *van Wazer*-Modell²⁰⁾ nicht möglich.

Der Phosphorin-Ring in **1** ist vollkommen planar (vgl. Tab. 4). Dasselbe gilt auch für die drei peripheren Phenylringe. Die Bindungslängen in den Phenylringen schwanken nicht zu stark um den Mittelwert für eine aromatische C—C-Bindung von 1.40 Å. Die Phenylringe sind mit C(sp²)—C(sp²)-Einfachbindungen an den Phosphorin-Ring angebunden. Die Achsen C21—C24, C31—C34 und C41—C44 liegen nicht genau in der Phosphorin-Ringebene, so daß die C-Atome C24, C34 und C44 deutlich aus dieser Ebene entfernt sind. In der Verdrillung der Phenylringe unterscheidet sich **1** von **2**. In **2** sind sie gleichsinnig propellerartig gegen die Phosphorin-ebene verdreht. Auch sind die Phenylringe in **1** mit 61, 31 und 74° stärker verdrillt

¹⁶⁾ W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis und K. Dimroth, Tetrahedron Lett. **1968**, 6227.

¹⁷⁾ J. C. Bart und J. J. Daly, Angew. Chem. **80**, 843 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 811 (1968).

¹⁸⁾ J. J. Daly, J. Chem. Soc. **1964**, 3799.

¹⁹⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).

²⁰⁾ J. R. van Wazer und J. H. Letcher, Topics Phosphorus Chem. **5**, 178 (1967).

Tab. 5. NMR-Daten und CPC-Bindungswinkel des 2,4,6-Triphenylphosphorins und einiger Derivate

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm gegen H_3PO_4)	$^3J(\text{P}-\text{H})$ (Hz)	α CPC
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}^5)$	—178.2	6.0	103° a)
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ (1)	—197.8	16.5	102.9°
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ (2)	—4.3	4.5	98.9° 7)
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}(\text{CH}_3)_2$ 21)	+6.5	37.5	105° 23)
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ 22)	—65.2	36.5	107° 24)

a) Mittelwert aus Kristallstrukturdaten freier Phosphorin-Derivate^{16,17)}.

als in 2. Die Orientierung der peripheren Phenylgruppen scheint in erster Linie durch Packungseffekte bestimmt zu sein, wobei in 1 auch die sterische Hinderung durch die Chrom-Carbonylgruppen mitwirkt.

Wir danken Herrn Dr. J. Deheritz für die Überlassung einer Probe von 1 sowie dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit.

Experimenteller Teil

Unregelmäßig geformte Kristalle von 1 werden durch langsames Verdunsten einer n-Hexan-Lösung gewonnen. Ein Kristall der ungefähren Größe $0.25 \times 0.35 \times 0.55$ mm wurde auf dem Siemens-AED-Diffraktometer vermessen. Von den bis zu einem Θ -Wert von 22° erhaltenen Reflexen wurden die 1500 stärksten für die Rechnungen verwendet.

Die Patterson-Synthese war wegen der ungewöhnlichen Lage des Chromatoms (praktisch bei 0, $1/4$, $1/4$) mehrdeutig. Eine genaue Festlegung der Chrom-Position hätte das Auffinden der nicht-sichtbaren P-P-Vektoren vorausgesetzt. Die Lösung der Struktur mit Direktmethoden war ebenfalls durch die vom Chrom herrührende Pseudo-Zentrierung erschwert. Erst nach mehreren Versuchen wurde eine Lösung gefunden, die interpretierbare Fourier-Synthesen ergab. Dann verlief das Auffinden der restlichen Atome und die Verfeinerung problemlos. Die Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung konvergierte bei $R = 7.9\%$. In der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese waren die Extremwerte kleiner als $\pm 0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Nur in der Nähe von O1 lag ein Maximum mit $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Dies und die hohen Temperaturfaktoren der O-Atome deuten auf eine stark anisotrope Bewegung dieser Atome hin.

Die Strukturfaktorliste ist auf Wunsch bei den Autoren erhältlich.

21) J. Märkl, Tetrahedron Lett. **1968**, 3611.

22) K. Dimroth und W. Städe, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 881 (1968).

23) J. J. Daly und G. Märkl, Chem. Commun. **1969**, 1057.

24) U. Thewalt, Angew. Chem. **81**, 783 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 769 (1969).