

Übergangsmetallkomplexe instabiler Ylide, VIII¹⁾

Synthese und Struktur einer neuartigen Käfigverbindung mit ylidischem Tripodliganden

Lothar Weber*, Dietmar Wewers und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 15. Oktober 1984

Der Schwefelylidkomplex $(CO)_5Cr[CH_2S(O)Me_2]$ (3) reagiert mit 1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethan (4) zu dem neuartigen Tripodkomplex **8**, dessen Käfigstruktur durch spektroskopische Daten sowie durch Röntgenbeugungsanalyse gesichert wurde. In diesem Komplex ist das $Cr(CO)_3$ -Fragment an ein Ylid- sowie an zwei Phosphanzentren gebunden.

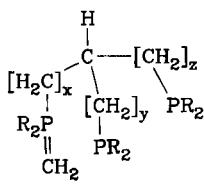
Transition Metal Complexes of Instable Ylides, VIII¹⁾

Synthesis and Structure of a Novel Cage Compound Containing an Ylidic Tripod Ligand

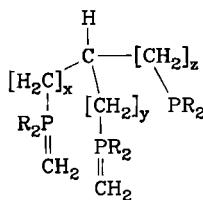
The sulfur ylide complex $(CO)_5Cr[CH_2S(O)Me_2]$ (3) reacts with 1,1,2-tris(diphenylphosphino)ethane (4) to yield the novel tripod complex **8**, the cage structure of which is elucidated by spectroscopic data and X-ray structure analysis. The $Cr(CO)_3$ fragment of this complex is connected to the ligand via an ylidic and two phosphane centers.

$(Ph_2P)_3CH$ eignet sich als Tripodligand zum Aufbau und zur Stabilisierung ungewöhnlicher Clustersysteme²⁾, während $(Ph_2PCH_2)_3CCH_3$ (triphos) eine hervorragende Rolle als Coligand in Übergangsmetallkomplexen von reaktiven Teilchen wie P_3 , P_4 ^{3a,b)}, P_2S ^{3d)}, P_2Se ^{3d)}, As_2S ^{3e)} und S_2 ^{3c)} spielt.

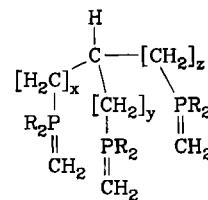
Auf der anderen Seite sind Phosphorylylide als vielseitige Liganden bekannt⁴⁾, die zum Beispiel Metall-Metall-Mehrfachbindungen in Au^{II-5a} , Cr^{II-5b} und Mo^{II-5c} -Komplexen^{5d-f)} stabilisieren. In diesem Zusammenhang interessieren die Koordinationseigenschaften von solchen Tripodliganden, die neben den Phosphino-gruppen eine oder mehrere Ylidfunktionen besitzen (**I**–**III**).



I



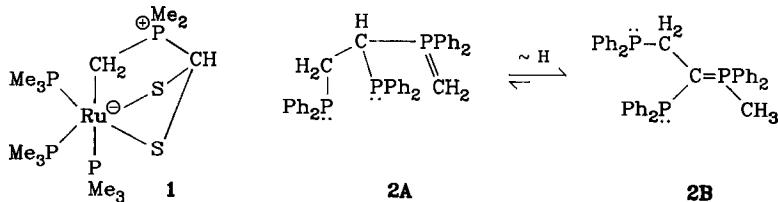
II



III

Der unseres Wissens bisher einzige Tripodligand mit einem „Phosphorylylid-Fuß“ wurde von Werner et al. im Rutheniumkomplex **1** beschrieben⁶⁾.

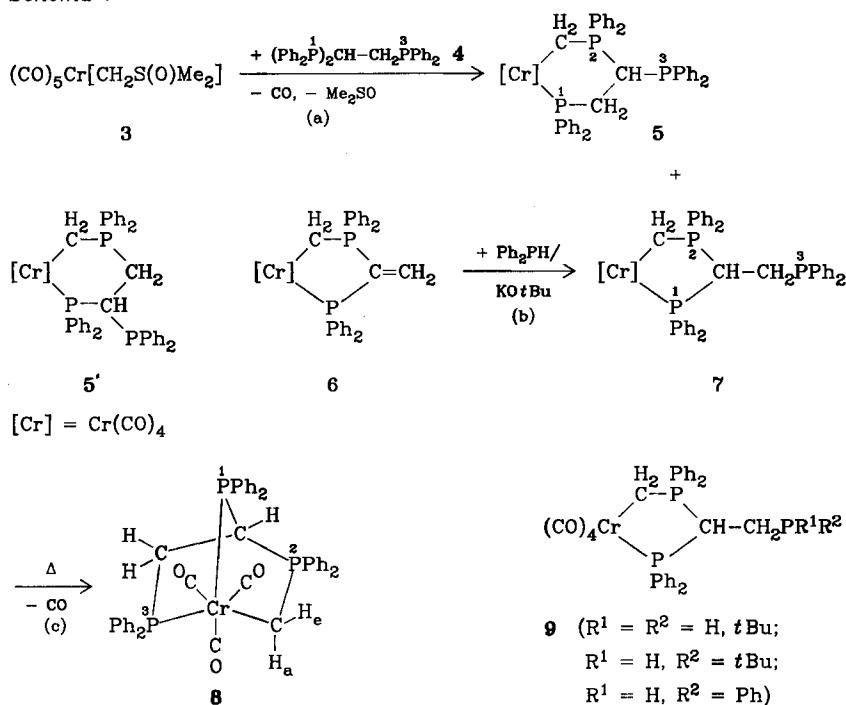
Wir berichten hier nun über den ersten käfigartigen Tripodkomplex des bisher noch unbekannten und wahrscheinlich instabilen Ylids **2A**, das zum Ligandentyp **I** ($x = y = 0, z = 1, R = \text{Ph}$) gehört.



Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung des Schwefelylidkomplexes **3** mit **4** in Toluol bei 45°C bildet sich langsam ein gelber Niederschlag des Tripodkomplexes **8**. Die Reaktion ist nach 65 h beendet. Aus der gelben Mutterlauge lässt sich der sechsgliedrige Metallacyclus **5** isolieren. Wird die Umsetzung nach 24 h abgebrochen, so können nach Abfiltrieren von **8** in der gelben Mutterlauge der Fünfringchelatkomplex **7** neben **5** im Verhältnis 1:3 (³¹P-NMR) nachgewiesen werden. Eine Trennung der beiden Chelatkomplexe gelang nicht. Offensichtlich reagiert das aus **3** und **4** primär entstehende **7** bei fortgesetztem Erwärmen unter CO-Verdrängung zum Tripodkomplex **8** (Schema 1, Weg c). Wie vorher beschrieben, konnten wir **7** auf unab-

Schemata 1



hängigem Weg aus **6** und Ph₂PH synthetisieren (Weg b). Die dabei erhaltene Substanz wird in Toluol bei 50°C während 72 h glatt in **8** übergeführt (81% Ausb.).

Die Konfiguration von **5** wurde durch partiell ³¹P-entkoppelte ¹H-NMR-Spektren bewiesen. Die ebenfalls denkbare isomere Formel **5'** für den sechsgliedrigen Chelatkomplex kann damit ausgeschlossen werden.

5 und **8** sind gelbe diamagnetische Feststoffe von nur mäßiger Luf tempsfindlichkeit. Im Gegensatz zu **8**, das sich nur in DMSO löst, ist **5** in den gängigen organischen Lösungsmitteln außer gesättigten Kohlenwasserstoffen gut löslich.

Die Komplexe des Typs **9** widersetzen sich unter analogen Bedingungen der Bildung von Tripodkomplexen.

Die relativ langwellige Lage der drei intensiven Carbonylbanden im IR-Spektrum (Nujol) von **8** (1886, 1789, 1764 cm⁻¹) weisen den neuartigen Tripod als kräftigen Donorliganden aus. Im ν(CO)-Valenzschwingungsbereich von **5** (CH₂Cl₂-Lösung) treten erwartungsgemäß vier intensive Carbonylbanden auf, die sich in Lage und Struktur wenig von jenen in (CO)₄CrCH₂P(Ph)₂(CH₂)₂PPh₂⁷⁾ (1898 s, 1886 s, 1862 s, 1829 s cm⁻¹) unterscheiden. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **7** ist durch drei Signalgruppen charakterisiert. Hierbei tritt das Signal des exocyclischen Phosphoratoms P³ bei höchstem Feld auf. Es ist durch ³J-Kopplung mit dem Phosphoniumzentrum P² zu einem Dublett aufgespalten. Die Resonanzen von P² und P¹ lassen sich aufgrund von Vergleichsdaten den Signalen bei 51.42 und 84.33 ppm zuordnen. Beide Kerne koppeln miteinander, die Größenordnung der Kopplungskonstanten (²J = 91.4 Hz) ist für Fünfring-Ylidchelatkomplexe charakteristisch. Das Chrom-gebundene Phosphoratom P¹ koppelt nur mit dem Oniumzentrum P². Das Signal von P² ist dagegen wegen Kopplungen zu P¹ und P³ zu einem Doppeldublett aufgespalten. Beim Übergang von **7** nach **8** werden die Resonanzen von P¹ und P² nur unwesentlich verschoben ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 0.85$ bzw. 0.73 ppm), während die zusätzliche Komplexierung von P³ von einer signifikanten Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 84.60$ ppm) begleitet ist. Durch die Bildung von **8** aus **7** werden auch die Multiplizitäten der Signale verändert. Im Gegensatz zu **7** koppelt P³ mit P¹ zu einem Dublett (³J = 10.1 Hz). Das Phosphoniumzentrum P² absorbiert wegen der Kopplung mit P¹ (²J = 70.2 Hz) ebenfalls als Dublett. Demgegenüber tritt P¹ als Doppeldublett auf. Lage, Intensität und Multiplizität der ³¹P-NMR-Signale von **5** erlauben ihre problemlose Zuordnung. Im Doppeldublett von P³ röhrt die Kopplungskonstante von 10 Hz von der Wechselwirkung mit P¹ her, während J_{P2P3} nur 6 Hz beträgt. Die Kopplung der endocyclischen P-Atome J_{P1P2} von 5 Hz ist genauso groß wie im sechsgliedrigen Ylidchelatkomplex (CO)₄CrCH₂P(Ph)₂(CH₂)₂PPh₂⁷⁾. Demzufolge erscheint das Signal von P² als schlecht aufgelöstes Doppeldublett.

Bedingt durch das chirale Zentrum am CH-Brückenkopf und die Anwesenheit dreier chemisch verschiedener Phosphorkerne ist das nicht ³¹P-entkoppelte ¹H-NMR-Spektrum von **8** kompliziert. Die Protonensignale der an das Chromatom gebundenen Methylengruppe sind durch 1.04 ppm voneinander getrennt. Das stärker entschirmte Proton H_c ($\delta = 1.08$) erscheint dabei durch Kopplung mit

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **4**, **5**, **7** und **8** (^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR; δ -Werte, TMS int. bzw. 85proz. H_3PO_4 ext., J in Hz; IR-Werte in cm^{-1})

	Cr—CH ₂	CH—CH ₂	CH—CH ₂	Ph
4 ^{a)}		2.50 (d, $J = 7.3$; 2H) ^{c)}	3.53 (t, $J = 7.3$; 1H) ^{d)}	7.0–7.8 (m, 30H)
5 ^{a)}	0.80 (m, 2H)	3.20 (m, 2H)	3.46 (m, 1H)	6.6–8.5 (m, 30H)
7 ^{a)}	1.14 (m, 2H)	2.62 (m, 2H)	3.90 (m, 1H)	6.9–8.2 (m, 30H)
8 ^{b)}	0.04 (m, 1H) 1.08 (q, $J = 14$, 1H)	2.93 (m, 2H)	5.86 (m, 1H)	7.0–8.2 (m, 30H)
8 ^{c)}	0.04 (d, $J = 14$, 1H) 1.08 (d, $J = 14$, 1H)	2.79–3.09 (m, 2H)	5.86 (s, br, 1H)	
	P^1	P^2	P^3	$\nu(\text{CO})$
4 ^{a)}	−3.28 (d, $J = 23.6$)		−19.05 (t, $J = 23.6$)	
5 ^{a)}	72.07 (dd, $J = 10.0$; 5.0)	30.77 (dd, $J = 6$; 5)	−6.50 (dd, $J = 10.0$; 6.0)	1990 s, 1892 s, 1856 vs, 1830 s ^{d)}
7 ^{a)}	84.33 (d, $J = 91.4$)	51.42 (dd, $J = 91.4$; 15.6)	−16.25 (d, $J = 15.6$)	1988 s, 1862 vs, br, 1830 s ^{d)}
8 ^{b)}	85.18 (dd, $J = 70.2$; 10.1)	50.69 (d, $J = 70.2$)	68.35 (d, $J = 10.1$)	1886 vs, 1789 s, 1764 vs ^{e)}

^{a)} $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$. — ^{b)} $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. — ^{c)} $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$. — ^{d)} CH_2Cl_2 . — ^{e)} Nujol.

dem geminalen Wasserstoffatom H_a sowie den Phosphoratomen P² und P³ als Quartett ($J = 14$ Hz).

Durch Einstrahlen in P¹ wird das Quartett nicht verändert. Einstrahlen in P² oder P³ vereinfacht die Resonanz zu einem Tripplet ($J = 14$ Hz), wohingegen totale Phosphorentkopplung für beide CrCH₂-Protonen Dubletts ($J = 14$ Hz) hervorruft. Wir ordnen daher das Signal bei 1.08 ppm dem äquatorialen Wasserstoff H_e zu, dessen CH-Bindung nahezu orthogonal zur CH—P¹-Bindung steht. H_a ist durch die Nähe zum Chromatom stärker abgeschirmt ($\delta = 0.04$) und wegen der Kopplung zu H_e, P¹, P² und P³ in erster Näherung als schlecht aufgelöstes Quintett zu beschreiben. Entkopplungsexperimente stehen hiermit im Einklang.

Die Protonen der prochiralen P³—CH₂-Gruppe treten als Multiplett auf. Totale Phosphorentkopplung führt zu einem breiten Signal ($W_{1/2} = 10$ Hz), das die Kontrur eines AB-Signals besitzt. Das Brückenkopfmethylidinproton absorbiert als breites Dublett ($J = 27$ Hz, $W_{1/2} = 15$ Hz). Einstrahlen in P¹ oder P² ändert hieran nichts Wesentliches, jedoch das Anregen von P³ vereinfacht dieses Signal zu einem breiten Singulett ($W_{1/2} = 15$ Hz). Bei totaler ^{31}P -Entkopplung beträgt

die Halbwertsbreite des Singulett nur noch $W_{1/2} = 9$ Hz. Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** besteht aus vier Multipletts bei 0.80, 3.20, 3.46 und 6.6–8.5 ppm im Intensitätsverhältnis 2:2:1:30. Durch Einstrahlen in das Chrom-gebundene Phosphoratom P^1 vereinfachen sich die Signale der CH_2 -Gruppen bei 0.80 und 3.20 ppm, nicht dagegen das Multiplett der CH-Gruppe bei 3.46 ppm. Dies wird bei Einstrahlung in das Oniumzentrum P^2 zu einem breiten Dublett, was nur mit Struktur **5**, nicht aber **5'** für den sechsgliedrigen Chelatkomplex vereinbar ist.

Röntgenstrukturanalyse von **8**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur eines Enantiomeren, wobei die Wasserstoffatome weggelassen wurden. Tab. 2 und 3 enthalten die wichtigsten Bindungswinkel und -längen.

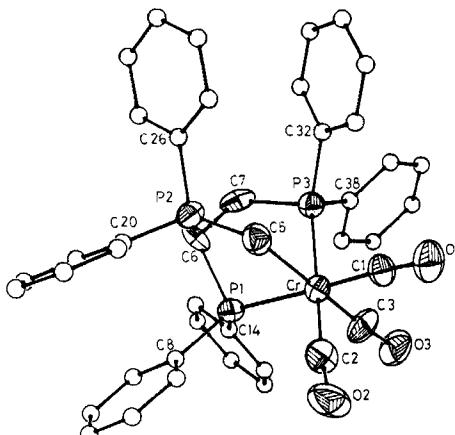


Abb. 1. Molekülstruktur von **8**. Die anisotrop verfeinerten Atome wurden mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dargestellt, während die isotrop verfeinerten Phenyl-C-Atome mit beliebig gewähltem Radius gezeichnet wurden

Die Röntgenstrukturanalyse belegt zweifelsfrei den bicyclischen Aufbau des Komplexes, worin der Chromtricarbonyl-Dreifuß eine Brückenkopfposition einnimmt. Das Chromatom ist dabei verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Abstände $\text{Cr} - \text{P}(1)$ (237.0(4) pm) und $\text{Cr} - \text{P}(3)$ (236.9(5) pm) sind gegenüber dem berechneten Einfachbindungsabstand $\text{Cr}^0 - \text{P}$, der sich aus den Kovalenzradien von Cr^0 (148 pm)⁸ und P (110 pm)⁹ zu 258 pm ergibt, deutlich verkürzt. Sie sind geringfügig länger als die $\text{Cr} - \text{P}$ -Abstände in $\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ (234.9(1) bzw. 234.2(1) pm)¹⁰. Der $\text{Cr} - \text{C}(5)$ -Abstand (226(2) pm) entspricht der berechneten Einfachbindungsgröße. Im Komplex $(\text{CO})_4\text{Cr}-\text{CH}_2\text{AsPh}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$ beträgt der $\text{Cr} - \text{C}$ -Abstand 222.1(1) pm¹¹, während er in $\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ zu 216.8(4) pm¹⁰ bestimmt wurde. Im Ylidkomplex $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{PMe}_2\text{C}(\text{Me})(\text{PMe}_2)\text{PMe}_2]$ sind die endocyclischen Phosphor-Kohlenstoffbindungen mit 184.1(6) bzw. 190.6(7) pm gegenüber dem „ylidischen“ $\text{C} - \text{P}$ -Abstand (172.6(8) pm) signifikant aufgeweitet. Ein vergleichbarer Trend wird im Bicyclus **8** beobachtet, wo die Abstände $\text{P}(1) - \text{C}(6)$ (188(2) pm) und $\text{P}(3) - \text{C}(7)$ (187(2) pm) länger

als die endocyclischen Abstände zum Oniumzentrum P(2)–C(5) (180(2) pm) und P(2)–C(6) (181(2) pm) gefunden werden. Hier muß einschränkend bemerkt werden, daß die relativ hohen Standardabweichungen in **8** keinen genauen Vergleich zulassen.

Tab. 2. Bindungs- und Torsionswinkel ($^{\circ}$) des Bicyclenskeletts von **8**

P(3) – Cr(1) – P(1)	83.2(2)	P(3) – Cr(1) – C(1)	97.5(5)
P(1) – Cr(1) – C(1)	175.3(6)	P(3) – Cr(1) – C(2)	178.5(6)
P(1) – Cr(1) – C(2)	97.1(4)	C(1) – Cr(1) – C(2)	82.2(6)
P(3) – Cr(1) – C(3)	94.9(6)	P(1) – Cr(1) – C(3)	97.1(5)
C(1) – Cr(1) – C(3)	87.5(7)	C(2) – Cr(1) – C(3)	86.5(8)
P(3) – Cr(1) – C(5)	83.9(4)	P(1) – Cr(1) – C(5)	82.9(4)
C(1) – Cr(1) – C(5)	92.5(7)	C(2) – Cr(1) – C(5)	94.7(7)
C(3) – Cr(1) – C(5)	178.8(7)	Cr(1) – P(3) – C(7)	106.3(4)
Cr(1) – P(3) – C(32)	122.3(4)	Cr(1) – P(3) – C(38)	120.5(4)
Cr(1) – P(1) – C(6)	100.1(4)	Cr(1) – P(1) – C(8)	123.0(3)
Cr(1) – P(1) – C(14)	123.5(4)	Cr(1) – C(1) – O(1)	174.4(16)
Cr(1) – C(2) – O(2)	174.9(13)	Cr(1) – C(3) – O(3)	174.4(13)
Cr(1) – C(5) – P(2)	114.1(8)	P(2) – C(6) – P(1)	105.4(8)
P(2) – C(6) – C(7)	110.4(9)	P(1) – C(6) – C(7)	105.4(11)
P(3) – C(7) – C(6)	112.4(10)	P(2) – C(20) – C(21)	116.1(3)
P(2) – C(20) – C(25)	123.9(3)	P(2) – C(26) – C(27)	119.9(3)
P(2) – C(26) – C(31)	120.1(3)	P(3) – C(32) – C(33)	120.1(3)
P(3) – C(32) – C(37)	119.9(3)	P(3) – C(38) – C(39)	118.4(3)
P(3) – C(38) – C(43)	121.0(3)	P(1) – C(8) – C(9)	119.4(3)
P(1) – C(8) – C(13)	120.6(3)	P(1) – C(14) – C(15)	116.3(4)
P(1) – C(14) – C(19)	123.7(4)		
P(3) – Cr(1) – P(2) – C(7)	16.9	Cr(1) – P(3) – C(6) – C(7)	60.4
C(5) – Cr(1) – P(2) – C(7)	-66.4	P(1) – C(6) – C(7) – P(2)	62.4
P(2) – Cr(1) – P(3) – C(6)	-39.8	P(3) – C(6) – C(7) – P(2)	-50.4
C(5) – Cr(1) – P(3) – C(6)	45.0	P(3) – Cr(1) – P(2) – C(5)	83.4
P(2) – Cr(1) – C(5) – P(1)	57.0	P(2) – Cr(1) – P(3) – C(5)	-84.8
P(3) – Cr(1) – C(5) – P(1)	-26.9	P(2) – Cr(1) – C(5) – P(3)	83.9
C(6) – P(1) – C(5) – Cr(1)	-1.2	P(1) – C(6) – C(7) – P(3)	112.8
C(5) – P(1) – C(6) – P(3)	37.8		
C(5) – P(1) – C(6) – C(7)	-74.7	P(3) – P(1) – C(6) – C(7)	-112.5
Cr(1) – P(2) – C(7) – C(6)	16.6	P(1) – P(3) – C(6) – C(7)	116.5
Cr(1) – P(3) – C(6) – P(1)	-56.1		

Tab. 3. Bindungslängen (pm) von **8**

Cr(1) – P(3)	236.9(5)	Cr(1) – P(1)	237.0(4)
Cr(1) – C(1)	177.9(14)	Cr(1) – C(2)	181.3(16)
Cr(1) – C(3)	179.3(20)	Cr(1) – C(5)	226.0(18)
P(2) – C(5)	180.4(16)	P(2) – C(6)	181.4(16)
P(2) – C(20)	179.3(10)	P(2) – C(26)	179.0(12)
P(3) – C(7)	186.6(16)	P(3) – C(32)	185.0(11)
P(3) – C(38)	183.8(11)	P(1) – C(6)	187.8(17)
P(1) – C(8)	183.6(9)	P(1) – C(14)	182.1(11)
C(1) – O(1)	119.4(17)	C(2) – O(2)	118.4(20)
C(3) – O(3)	119.7(25)	C(44) – C(45)	136.6(43)
C(44) – C(46a)	135.8(40)	C(45) – C(46)	147.1(42)
C(46) – C(44a)	135.8(40)		

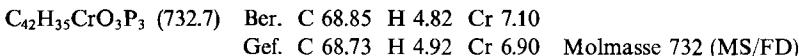
Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und für ein Graduiertenstipendium an D. W.

Experimenteller Teil

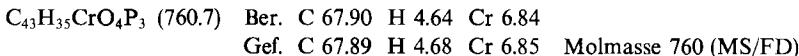
Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter N₂ durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei, frisch destilliert und N₂-gesättigt. Die Komplexe **3**¹²⁾, **6** und **7**¹¹⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt. Das Phosphan **4** wurde in der Literatur erwähnt¹³⁾, ohne daß jedoch dessen Synthese beschrieben wurde. Wir haben es zufällig und in geringen Ausbeuten bei dem Versuch, (Ph₂P)₂C=CH₂ nach Lit.¹⁴⁾ zu synthetisieren, erhalten.

1,1,2-Ethantriyltris(diphenylphosphoran) [1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethan] (4): 86.8 g (0.33 mol) PPh₃ und 4.6 g (0.66 mol) Lithium werden 24 h in 750 ml THF gerührt. Zu der roten Lösung werden sodann 36.5 ml (0.33 mol) 2-Chlor-2-methylpropan getropft. Die rote LiPPh₂-Lösung wird langsam zu einer Lösung von 16.1 g (0.165 mol) 1,1-Dichlorethen (Fa. Janssen Chimica) in 50 ml Benzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird mit 200 ml 2 N HCl hydrolysiert und i. Vak. eingeengt. Dann trennt man die organische Phase durch Zugabe von 300 ml Ether und trocknet anschließend (Na₂SO₄). Die Lösung wird i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit und der farblose ölige Rückstand mit Ethanol extrahiert (4 × 50 ml). Nach einer Woche kristallisiert aus den vereinigten Ethanolextrakten 3.9 g (6%) farbloses **4**.

Umsetzung von 3 mit 4: 0.582 g (1.00 mmol) **4** und 0.284 g (1.00 mmol) **3** werden in 40 ml Toluol bei 45°C gerührt. Nach 65 h wird ein gelber Niederschlag abgesaugt, mit 10 ml Petrolether (40–60°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.237 g (32%) *Tricarbonyl{1,2-bis[(diphenylphosphino)ethyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P, ω' -P}chrom(0)* (**8**). — IR (Nujol): 1886 sst, 1789 sst, 1764 sst [v(CO)], 745 m, 718 m, 695 m, 654 m, 598 m, 572 cm⁻¹ m.



Das hellgelbe Filtrat wird zur Trockne eingeengt. Aus dem Rückstand werden 0.111 g (15%) gelbes *Tetracarbonyl{1,2-bis[(diphenylphosphino)ethyl]diphenylphosphoniomethanid- α -C, ω -P}chrom(0)* (**5**) gewonnen. — IR (Nujol): 1990 st, 1888 sst, 1848 st, 1822 sst [v(CO)], 740 m, 725 m, 695 m, 655 cm⁻¹ m.



Wird diese Reaktion nach 16 h abgebrochen, so erhält man nach Abfiltrieren von 0.072 g (10%) **8** aus der Mutterlauge 0.279 g eines Gemisches aus **5** und **7**. Die Identifizierung der Komponenten erfolgte ³¹P-NMR-spektroskopisch. Eine Trennung war nicht möglich.

Darstellung von 8 aus 7: 0.450 g (0.59 mmol) **7**¹¹⁾ werden in 40 ml Toluol bei 50°C gerührt. Nach 3 d werden 0.350 g (81%) **8** abfiltriert.

Röntgenstrukturanalyse von 8*: Ein Kristall der Größe 0.1 × 0.07 × 0.05 mm wurde in Dimethylsulfoxid/Benzol/Petrolether (1:1:1) gezüchtet. Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator; Zelldimensionen für C₄₂H₃₅CrO₃P₃ · C₆H₆: $a = 932.1(11)$, $b = 1138.9(9)$, $c = 1940.0(20)$ pm, $\alpha = 77.53(7)^\circ$, $\beta = 89.75(9)^\circ$, $\gamma = 74.03(7)^\circ$, $V = 1.930(3) \times 10^9$ pm³ aus 10 Reflexen ($10^\circ \leq 2\Theta \leq 18^\circ$). Triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$; $Z = 2$, $D_x = 1.33$ g/cm³, $F_{000} = 812$, $M_v = 1553.6$, $\mu = 4.5$ cm⁻¹. Datensammlung nach

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51149, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) bzw. anisotrope thermische Parameter der Form $-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)$ für 8 (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
Cr(1)	7327(3)	2626(2)	2729(2)	35(2)	38(2)	51(2)	-8(2)	0(1)	-13(1)	
P(2)	4957(4)	1455(4)	1917(2)	40(3)	42(3)	49(3)	-17(2)	6(2)	-16(2)	
P(3)	6895(4)	853(4)	3497(2)	38(3)	37(3)	43(3)	-11(2)	3(2)	-10(2)	
P(1)	4692(4)	3419(4)	2711(2)	39(3)	28(3)	40(3)	-11(2)	4(2)	-9(2)	
C(1)	9283(15)	1996(14)	2675(7)	44(10)	52(11)	32(10)	-6(9)	-2(8)	-13(9)	
C(2)	7660(16)	3962(14)	2122(8)	39(10)	58(12)	52(12)	-6(10)	13(9)	-11(9)	
C(3)	7767(17)	3302(16)	3425(10)	43(11)	68(13)	71(15)	-28(11)	24(10)	-35(10)	
C(5)	6772(15)	1736(15)	1869(8)	37(11)	58(12)	45(12)	-5(9)	-2(9)	-13(9)	
C(6)	4130(15)	1967(13)	2687(7)	37(9)	33(9)	31(10)	-3(8)	6(8)	4(8)	
C(7)	4863(17)	1004(13)	3374(7)	58(11)	36(10)	42(11)	-30(8)	26(9)	-21(9)	
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	
C(21)	4336(8)	2334(9)	503(6)	59(5)	C(39)	6389(9)	1556(7)	4786(5)	65(5)	
C(22)	3441	2939	-116	77(6)	C(40)	6713	1481	5498	64(5)	
C(23)	1910	3464	-81	78(6)	C(41)	7823	464	5885	66(5)	
C(24)	1275	3384	574	72(6)	C(42)	8608	-478	5560	67(5)	
C(25)	2169	2778	1193	59(5)	C(43)	8284	-403	4847	56(5)	
C(20)	3700	2253	1157	41(4)	C(38)	7175	614	4461	37(4)	
C(27)	3696(9)	-513(9)	2218(5)	69(5)	C(9)	4240(8)	4887(9)	1331(5)	52(5)	
C(28)	3688	-1752	2272	86(6)	C(10)	3409	5788	763	62(5)	
C(29)	4952	-2620	2116	83(6)	C(11)	1915	6398	832	69(5)	
C(30)	6224	-2251	1906	77(6)	C(12)	1253	6108	1468	71(6)	
C(31)	6232	-1012	1852	59(5)	C(13)	2084	5207	2036	69(5)	
C(26)	4968	-144	2008	44(4)	C(8)	3577	4597	1967	38(4)	
C(33)	7108(9)	-1713(10)	3679(5)	52(5)	C(15)	4231(9)	4774(9)	3739(5)	60(5)	
C(34)	7774	-2934	3610	68(5)	C(16)	3536	5222	4306	74(6)	
C(35)	9081	-3203	3251	83(6)	C(17)	2316	4836	4584	78(6)	
C(36)	9722	-2250	2960	81(6)	C(18)	1791	4001	4295	73(6)	
C(37)	9057	-1028	3028	56(5)	C(19)	2486	3553	3728	49(5)	
C(32)	7749	-760	3388	48(5)	C(14)	3706	3939	3450	39(4)	
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	
O(1)	10613(11)	1652(10)	2666(6)		41(7)	96(10)	79(9)	-17(8)	10(6)	-21(7)
O(2)	7991(12)	4802(10)	1746(7)		75(9)	62(8)	110(11)	28(8)	13(6)	-18(7)
O(3)	8187(13)	3706(11)	3883(7)		82(10)	81(10)	95(11)	-46(9)	-12(8)	-31(8)
C(44)	8836(26)	-126(23)	316(13)	149(10)						
C(45)	9914(33)	72(26)	716(15)	174(12)						
C(46)	11305(30)	157(24)	376(15)	164(11)						

der $2\Theta:\omega$ -scan-Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit von $2.5^\circ/\text{min}$ ($I \leq 150$ counts/s) bis $7^\circ/\text{min}$ ($I \geq 2500$ counts/s) und einem Meßzeitverhältnis Peak zu Untergrund 1:1. Datensatz: 3561 unabhängige Intensitäten ($3^\circ \leq 2\Theta \leq 40^\circ$), davon 2092 beobachtet ($F_o \geq 3.0 \times \sigma(F)$). Strukturlösung nach Patterson-Methoden, Strukturverfeinerung nach Block-Kaskaden-Methoden und Darstellungen mit SHELXTL-Programmsystem¹⁵⁾ auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Die CH_2 - bzw. CH-Gruppen wurden als starre Gruppen ($\text{C}-\text{H}$ -Abstand 96 pm, $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Winkel 109.5° bzw. $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Winkel 120° für die CH-Gruppen) mit einem isotropen Temperaturfaktor der Wasserstoffatome verfeinert, der dem 1.2fachen des U_{ij} -Tensors des zugehörigen C-Atoms entspricht. Die Phenylringe wurden

ebenfalls als starre Gruppen behandelt mit einem C-C-Abstand von 139.5 pm und C-C-C-Winkeln von 120°. Das um das Inversionszentrum in 0/0/0 bzw. 0.5/0.5/0.5 gelegene, als Solvat eingelagerte Benzolmolekül wurde isotrop ohne Restriktionen verfeinert, wobei die hohen Temperatursfaktoren eine Fehlordnung vermuten lassen. $R = 0.075$, $R_w = 0.066$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00022 \times F^2$. Maximale Restelektronendichte 0.26 e/Å³. Tab. 4 enthält die Atomkoordinaten und U_{ij} -bzw. U_{ij} -Werte der Nicht-Wasserstoffatome.

- ¹⁾ VII. Mitteil.: L. Weber und D. Wewers, Chem. Ber. **118**, 3560 (1985), vorstehend.
- ^{2) 2a)} A. A. Arduini, A. A. Bahsoun, J. A. Osborn und C. Voelker, Angew. Chem. **92**, 1058 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1024 (1980). — ^{2b)} J. A. Osborn und G. G. Stanley, Angew. Chem. **92**, 1059 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1025 (1980). — ^{2c)} A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, C. Voelker, J. J. Bonnet und G. Lavigne, Organometallics **1**, 1114 (1982). — ^{2d)} A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, J.-P. Kintzinger, P. H. Bird und U. Siriwardane, Nouv. J. Chim. **8**, 125 (1984). — ^{2e)} J. T. Mague und S. E. Dessens, J. Organomet. Chem. **262**, 347 (1984). — ^{2f)} C. E. Briant, R.-G. Smith und D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 586.
- ^{3) 3a)} M. Di Vaira und L. Sacconi, Angew. Chem. **94**, 338 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 330 (1982) (Übersicht). — ^{3b)} F. Mani und L. Sacconi, Comments Inorg. Chem. **2**, 157 (1983). — ^{3c)} C. Mealli und S. Midollini, Inorg. Chem. **22**, 2786 (1983). — ^{3d)} M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stopponi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 359. — ^{3e)} M. Di Vaira, P. Innocenti, S. Moneti, M. Peruzzini und P. Stopponi, Inorg. Chim. Acta **83**, 161 (1984).
- ^{4) 4a)} H. Schmidbaur, Angew. Chem. **95**, 980 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 907 (1983). — ^{4b)} L. Weber, in F. R. Hartley und S. Patai, The Chemistry of the Metal-Carbon Bond, S. 91, Wiley, Chichester 1982. — ^{4c)} W. C. Kaska, Coord. Chem. Rev. **48**, 1 (1983).
- ^{5) 5a)} H. Schmidbaur und R. Franke, Inorg. Chim. Acta **13**, 85 (1975). — ^{5b)} H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **109**, 466 (1976). — ^{5c)} H. Schmidbaur und J. R. Mandl, Naturwissenschaften **63**, 585 (1976). — ^{5d)} E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme und G. Engelhardt, Z. Chem. **14**, 160 (1974). — ^{5e)} E. Kurras, H. Mennenga, G. Oehme, U. Rosenthal und G. Engelhardt, J. Organomet. Chem. **84**, C13 (1975). — ^{5f)} F. A. Cotton, B. E. Hanson, W. H. Iltsey und G. W. Rice, Inorg. Chem. **18**, 2713 (1979).
- ⁶⁾ H. Werner und R. Werner, J. Organomet. Chem. **209**, C60 (1981).
- ⁷⁾ L. Weber und D. Wewers, Organometallics **4**, 841 (1985).
- ⁸⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).
- ⁹⁾ L. Pauling, Grundlagen der Chemie, S. 170, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- ¹⁰⁾ G. S. Girolami, J. E. Salt und G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5954 (1983).
- ¹¹⁾ L. Weber, D. Wewers, W. Meyer und R. Boese, Chem. Ber. **117**, 732 (1984).
- ^{12) 12a)} L. Weber, J. Organomet. Chem. **105**, C9 (1976). — ^{12b)} L. Weber und D. Wewers, Chem. Ber. **118**, 541 (1984).
- ¹³⁾ I. J. Colquhoun und M. McFarlane, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 484.
- ¹⁴⁾ I. J. Colquhoun und M. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 1915.
- ¹⁵⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten (Rev. 4) (1983).

[315/84]