

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,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 15. Oktober 1984

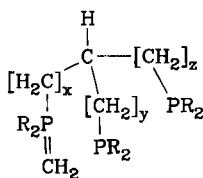
Der Schwefelylidkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (3) reagiert mit 1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethan (4) zu dem neuartigen Tripodkomplex 8, dessen Käfigstruktur durch spektroskopische Daten sowie durch Röntgenbeugungsanalyse gesichert wurde. In diesem Komplex ist das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -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**

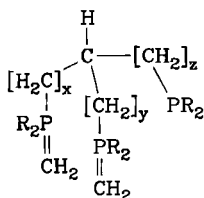
The sulfur ylide complex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (3) reacts with 1,1,2-tris(diphenylphosphino)ethane (4) to yield the novel tripod complex 8, the cage structure of which is elucidated by spectroscopic data and X-ray structure analysis. The $\text{Cr}(\text{CO})_3$ fragment of this complex is connected to the ligand via an ylidic and two phosphane centers.

$(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$ eignet sich als Tripodligand zum Aufbau und zur Stabilisierung ungewöhnlicher Clustersysteme²⁾, während $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (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.

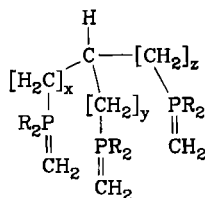
Auf der anderen Seite sind Phosphorylide als vielseitige Liganden bekannt⁴⁾, die zum Beispiel Metall-Metall-Mehrfachbindungen in Au^{II} -^{5a)}, Cr^{II} -^{5b)} und Mo^{II} -Komplexen^{5d–f)} stabilisieren. In diesem Zusammenhang interessieren die Koordinationseigenschaften von solchen Tripodliganden,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



I



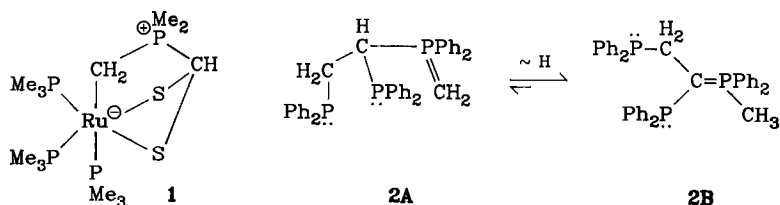
II



III

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

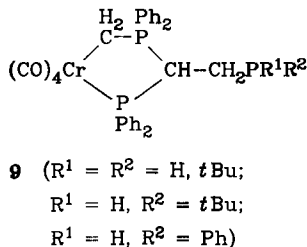
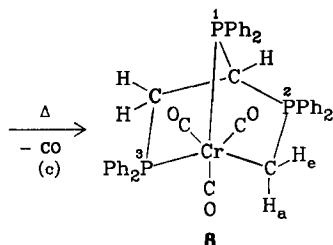
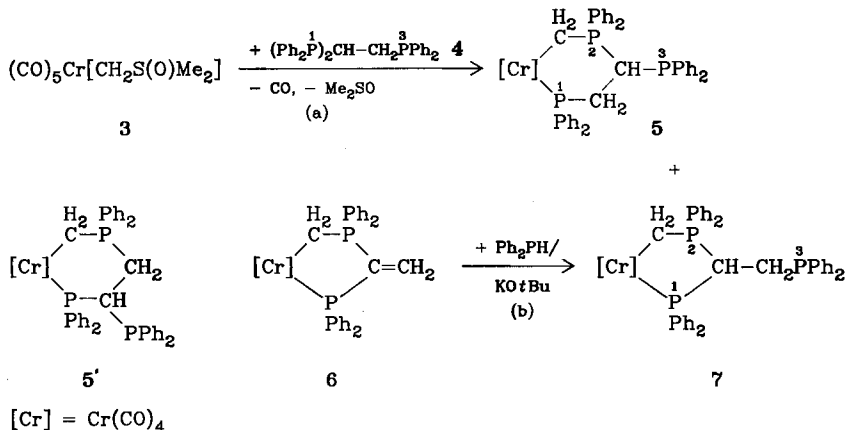
Wir berichten hier nun über den ersten käfigartigen Tripodkomplex des bisher noch unbekannten und wahrscheinlich instabilen Ylids **2A**, das zum Ligandentyp **I** ($x = y = 0, z = 1, R = Ph$) gehört.



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 (^{31}P -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-

Schema 1



hängigem Weg aus **6** und Ph_2PH 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 ^{31}P -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 Luftempfindlichkeit. 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 $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsbereich von **5** (CH_2Cl_2 -Lösung) treten erwartungsgemäß vier intensive Carbonylbanden auf, die sich in Lage und Struktur wenig von jenen in $(\text{CO})_4\text{CrCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ ⁷⁾ (1889s , 1886s , 1862s , 1829s cm^{-1}) unterscheiden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** ist durch drei Signalgruppen charakterisiert. Hierbei tritt das Signal des exocyclischen Phosphoratoms P^3 bei höchstem Feld auf. Es ist durch 3J -Kopplung mit dem Phosphoniumzentrum P^2 zu einem Dublett aufgespalten. Die Resonanzen von P^2 und P^1 lassen sich aufgrund von Vergleichsdaten den Signalen bei 51.42 und 84.33 ppm zuordnen. Beide Kerne koppeln miteinander, die Größenordnung der Kopplungskonstanten ($^2J = 91.4\text{ Hz}$) ist für Fünfring-Ylidchelatekomplexe charakteristisch. Das Chrom-gebundene Phosphoratom P^1 koppelt nur mit dem Oniumzentrum P^2 . Das Signal von P^2 ist dagegen wegen Kopplungen zu P^1 und P^3 zu einem Doppeldublett aufgespalten. Beim Übergang von **7** nach **8** werden die Resonanzen von P^1 und P^2 nur unwesentlich verschoben ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 0.85$ bzw. 0.73 ppm), während die zusätzliche Komplexierung von P^3 von einer signifikanten Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 84.60\text{ ppm}$) begleitet ist. Durch die Bildung von **8** aus **7** werden auch die Multiplizitäten der Signale verändert. Im Gegensatz zu **7** koppelt P^3 mit P^1 zu einem Dublett ($^3J = 10.1\text{ Hz}$). Das Phosphoniumzentrum P^2 absorbiert wegen der Kopplung mit P^1 ($^2J = 70.2\text{ Hz}$) ebenfalls als Dublett. Demgegenüber tritt P^1 als Doppeldublett auf. Lage, Intensität und Multiplizität der ^{31}P -NMR-Signale von **5** erlauben ihre problemlose Zuordnung. Im Doppeldublett von P^3 rührt die Kopplungskonstante von 10 Hz von der Wechselwirkung mit P^1 her, während $J_{\text{P}^2\text{P}^3}$ nur 6 Hz beträgt. Die Kopplung der endocyclischen P-Atome $J_{\text{P}^1\text{P}^2}$ von 5 Hz ist genauso groß wie im sechsgliedrigen Ylidchelatekomplex $(\text{CO})_4\text{CrCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ ⁷⁾. Demzufolge erscheint das Signal von P^2 als schlecht aufgelöstes Doppeldublett.

Bedingt durch das chirale Zentrum am CH-Brückenkopf und die Anwesenheit dreier chemisch verschiedener Phosphorkerne ist das nicht ^{31}P -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) ^{e)}	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	v(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)} C₅D₅N. — ^{b)} (CD₃)₂SO. — ^{c)} $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$. — ^{d)} CH₂Cl₂. — ^{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 Triplett (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 (δ = 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 in 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 Kontur 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.

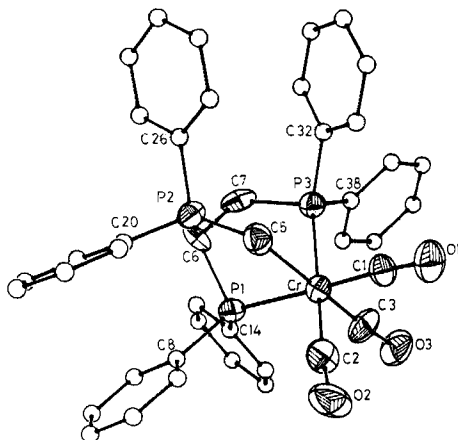


Abb. 1. Molekülstruktur von **8**. Die anisotrop verfeinerten Atome wurden mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dargestellt, während die isotrop verfeinerten Phenyl-C-Atome mit beliebig gewähltem Radius gezeichnet wurden

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 Cr^0-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 Einfachbindungslänge. 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 (°) 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(5)	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 N_2 durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei, frisch destilliert und N_2 -gesättigt. Die Komplexe **3**¹²⁾, **6** und **7**¹⁾ 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, $(Ph_2P)_2C=CH_2$ nach Lit.¹⁴⁾ zu synthetisieren, erhalten.

1,1,2-Ethantriytris(diphenylphosphan) [1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethan] (4): 86.8 g (0.33 mol) PPh_3 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 $LiPPh_2$ -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. eingengt. Dann trennt man die organische Phase durch Zugabe von 300 ml Ether und trocknet anschließend (Na_2SO_4). Die Lösung wird i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit und der farblose ölige Rückstand mit Ethanol extrahiert (4×50 ml). Nach einer Woche kristallisieren aus den vereinigten Ethanolextrakten 3.9 g (6%) farbloser **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 [$\nu(CO)$], 745 m, 718 m, 695 m, 654 m, 598 m, 572 cm^{-1} m.

$C_{42}H_{35}CrO_3P_3$ (732.7) Ber. C 68.85 H 4.82 Cr 7.10

Gef. C 68.73 H 4.92 Cr 6.90 Molmasse 732 (MS/FD)

Das hellgelbe Filtrat wird zur Trockne eingengt. 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 [$\nu(CO)$], 740 m, 725 m, 695 m, 655 cm^{-1} m.

$C_{43}H_{35}CrO_4P_3$ (760.7) Ber. C 67.90 H 4.64 Cr 6.84

Gef. C 67.89 H 4.68 Cr 6.85 Molmasse 760 (MS/FD)

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 ^{31}P -NMR-spektroskopisch. Eine Trennung war nicht möglich.

Darstellung von 8 aus 7: 0.450 g (0.59 mmol) **7**¹⁾ 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 $0.1 \times 0.07 \times 0.05$ mm wurde in Dimethylsulfoxid/Benzol/Petrolether (1:1:1) gezüchtet. Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator; Zelldimensionen für $C_{42}H_{35}CrO_3P_3 \cdot C_6H_6$: $a = 932.1(11)$, $b = 1138.9(9)$, $c = 1940.0(20)$ 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}
C(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)	653(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)	38(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)	3439	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	46(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_{13}	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(8)	-18(7)
O(3)	8197(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 Θ : ω -scan-Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit von 2.5°/min ($I \leq 150$ counts/s) bis 7°/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 CH₂- bzw. CH-Gruppen wurden als starre Gruppen (C—H-Abstand 96 pm, H—C—H-Winkel 109.5° bzw. C—C—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 Temperaturfaktoren eine Fehlordnung vermuten lassen. $R = 0.075$, $R_w = 0.066$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00022 \times F^2$. Maximale ResteElektronendichte 0.26 e/Å³. Tab. 4 enthält die Atomkoordinaten und U_i - 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. Stoppioni, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 359. — ^{3e)} M. Di Vaira, P. Innocenti, S. Moneti, M. Peruzzini und P. Stoppioni, 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. Ilseley 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]