

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) 337–349

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 21876

Darstellung und Charakterisierung komplexierter Triphosphane—Die Kristallstruktur von $\text{HP}[\text{PPh}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ *

Manfred Scheer *, Steffen Gremler, Eckhard Herrmann

*Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Weinbergweg 16,
O-4050 Halle/Saale (Deutschland)*

und Peter G. Jones

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30,
W-3300 Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. März 1991)

Abstract

The reaction of $\text{M}^1\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) with $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})\text{M}'(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$; $\text{M}' = \text{Cr}, \text{W}$) or of PCl_3 with $\text{M}^1\text{PPh}_2\text{M}'(\text{CO})_n$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{K}$; $\text{M}' = \text{Cr}, \text{W}$, $n = 5$; $\text{M}' = \text{Fe}$, $n = 4$) affords triphosphanes of the type $\text{HP}[\text{PR}_2\text{M}'(\text{CO})_n]_2$. ^{31}P NMR investigations of the reaction mixtures show a number of precursor compounds, on which basis the formation mechanism can be discussed. The products were characterized by ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR and IR spectroscopy, and mass spectrometry. $\text{HP}[\text{PPh}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (**1**) crystallises in the space group $C2/c$, with a 1873.0(7), b 934.8(4), c 2202.5(9) pm, β 113.76° (at -95°C) and $Z = 4$. The molecule possesses crystallographic twofold symmetry, but the central PH moiety is disordered across the twofold axis. The P–P bond lengths are 219.5(2) and 223.5(2) pm, with P–P–P 121.2(1)°.

Zusammenfassung

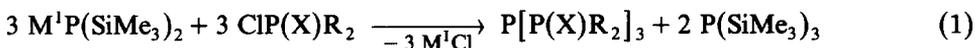
Die Umsetzung von $\text{M}^1\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) mit $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})\text{M}'(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$; $\text{M}' = \text{Cr}, \text{W}$), wie auch die Reaktion von PCl_3 mit $\text{M}^1\text{PPh}_2\text{M}'(\text{CO})_n$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{K}$; $\text{M}' = \text{Cr}, \text{W}$, $n = 5$; $\text{M}' = \text{Fe}$, $n = 4$) führt zur Bildung der Triphosphankomplexe des Typs $\text{HP}[\text{PR}_2\text{M}'(\text{CO})_n]_2$. An Hand ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbarer Zwischenprodukte wird der Bildungsweg diskutiert. Die Verbindungen werden mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. $\text{HP}[\text{PPh}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (**1**) kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit a 1873.0(7), b 934.8(4), c 2202.5(9) pm, β 113.76° (bei -95°C) und $Z = 4$. Das Molekül besitzt kristallografische zweizählige Symmetrie, wobei die zentrale PH-Einheit beiderseits der zweizähligen Achse ungeordnet ist. Die P–P-Bindungslängen betragen 219.5(2) und 223.5(2) pm, mit P–P–P 121.2(1)°.

* Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke zum 60. Geburtstag am 22. April 1991 gewidmet.

Einleitung

Gegenwärtig stellen (P–P)-Bindungsknüpfungen zur Synthese von Verbindungen mit mehreren (P–P)-Bindungen ein stark bearbeitetes Gebiet der phosphororganischen Chemie dar [1–3]. Hierbei kommen vor allem Reduktionen von Phosphorhalogeniden mit Magnesium [1,2] sowie Symproportionierungsreaktionen von Phosphorhalogeniden mit Alkalimetallphosphiden [3] zur Anwendung.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von Derivaten des iso-Tetraphosphans der Typen $P[P(S)R_2]_3$ ($R = \text{Me, Et, } ^n\text{Pr}$ [4]) und $P[PR_2]_3$ ($R = \text{Ph, Cy}$ [5], $\text{Me, Et, } ^n\text{Pr, } ^i\text{Pr}$ [6]) erwies sich die Reaktion gemäß Gl. 1 unter Verwendung von Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphid als besonders günstig. Hierbei erfolgt mehrfach hintereinander eine (P–P)-Bindungsknüpfung durch die Wiederholung von Alkalihalogenidabspaltung und Ummetallierung, wobei $P(\text{SiMe}_3)_3$ entsteht.

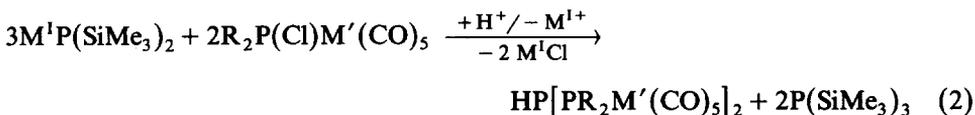


($X = \text{S}$, freies Elektronenpaar; $R = \text{Alkyl, Aryl}$; $M^I = \text{Li, Na, K}$)

Über mehrfache (P–P)-Bindungsknüpfungen mit dreibindigen Phosphorverbindungen, die als Liganden an Metallcarbonylfragmente gebunden sind, ist bisher nichts bekannt. Im folgenden wird sowohl über die Reaktion analog Gl. 1 mit $\text{ClPR}_2 M'(\text{CO})_5$ ($M' = \text{Cr, W}$) als auch über die Umsetzung von PCl_3 mit $M^I \text{PR}_2 M'(\text{CO})_n$ ($M' = \text{Cr, W, } n = 5$; $M' = \text{Fe, } n = 4$) berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

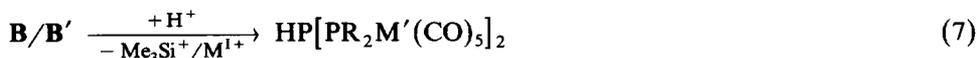
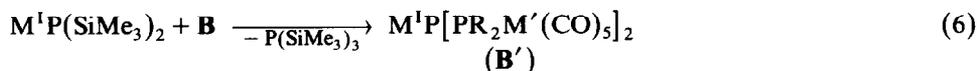
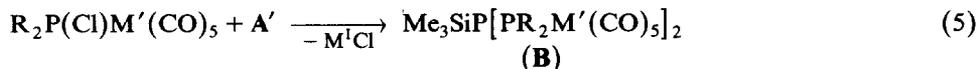
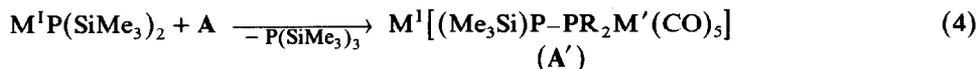
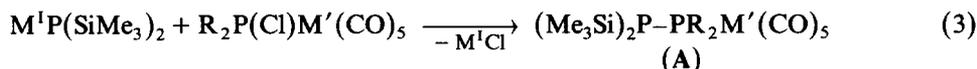
Wird zu Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphid in THF bei -30°C Pentacarbonylmetall(0)-chlordiorganophosphan hinzugegeben, erhält man die 1,3-Bis[pentacarbonylmetall(0)]-1,1',3,3'-tetraorgano-triphosphane 1–3 (Gl. 2) und nicht analog Gl. 1 die entsprechenden iso-Tetraphosphane. Möglicherweise bleibt wegen des hohen sterischen Anspruches einer $[R_2 PM'(\text{CO})_5]$ -Einheit die Reaktion, wie auch bei der Umsetzung von $M^I P(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^i\text{Bu}_2\text{PCl}$ [5], auf der Stufe des Triphosphans stehen.



	1	2	3
R	Ph	Ph	Et
M'	Cr	W	Cr

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen einiger Umsetzungen gemäß Gl. 2 wurden $\text{Me}_3\text{SiP}[PR_2 M'(\text{CO})_5]_2$ ($R = \text{Ph, Et}$; $M' = \text{Cr, W}$) und $\text{LiP}[\text{PPh}_2\text{W}(\text{CO})_5]_2$ als Zwischenprodukte nachgewiesen (Tab. 1). Das läßt auf einen in den Gln. 3–6 formulierten Reaktionsverlauf schließen, der dem bei der Darstellung der Tris(diorganylphosphano)phosphane des Typs $P[PR_2]_3$ ($R = \text{Cy, Ph, } ^n\text{Pr, } ^i\text{Pr, Et, Me}$) [5,6] entspricht. Als stabile Endprodukte werden 1 und 2 isoliert, die durch

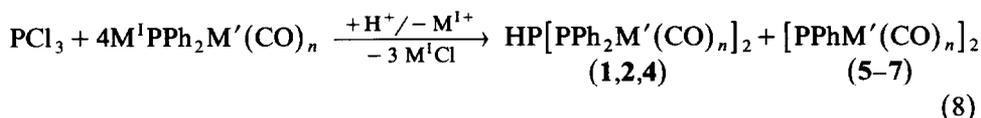
Protolyse von **B** oder **B'** entstehen (Gl. 7; die Herkunft des Protons konnte nicht eindeutig geklärt werden, vgl. [5]).



(R = Ph, Et; M' = Cr, W; M^I = Li, Na, K)

Die alternative Möglichkeit zur Knüpfung von (P-P)-Bindungen, die Umsetzung z.B. von PCl₃ mit LiPR₂ oder NaP(S)R₂ (R = Alkyl, Ph), führte nur in geringem Maße zu den iso-Tetraphosphan-Derivaten [5,6]. In organischen Lösungsmitteln lösliche Hauptprodukte waren hier nur immer Tetraorgano-Derivate des Diphosphans. Offensichtlich verlaufen Metall/Halogen-Austauschreaktionen in diesen Fällen schneller als (P-P)-Bindungsknüpfungen.

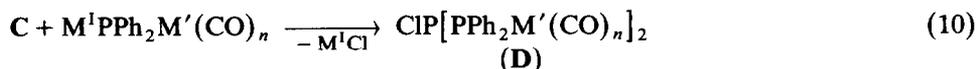
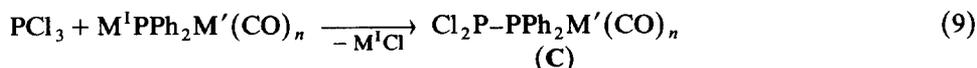
Anders verläuft die Umsetzung von PCl₃ mit Diorganophosphiden, welche durch M'(CO)_n-Einheiten komplexiert sind (Gl. 8). Hier werden die Triphosphan-Derivate **1**, **2** und **4** erhalten. Weiterhin entstehen aber auch die komplexierten Diphosphanderivate **5**, **6** und **7**.

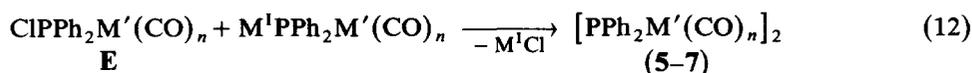
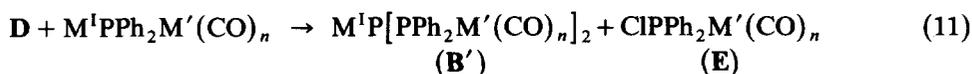


(M^I = Li, K)

	1	2	4	5	6	7
M'	Cr	W	Fe	Cr	W	Fe
n	5	5	4	5	5	4

Die ³¹P-NMR-Spektren einiger dieser Reaktionslösungen zeigen neben den Signalen der Hauptprodukte **1**, **2**, **4-7** auch Signale, die die Anwesenheit des metallierten Triphosphans **B'** und der chlorierten Phosphanderivate **C**, **D** und **E** beweisen (vgl. Tab. 1). Diese Ergebnisse legen den in den Gln. 9-12 formulierten Reaktionsverlauf nahe.





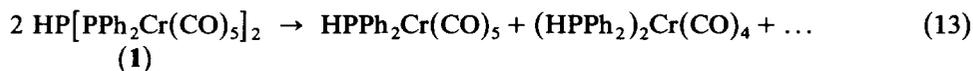
($M^I = Li, K$; $M' = Cr, W$; $n = 5$; $M' = Fe$; $n = 4$)

Entsprechend Gl. 9 und 10 sollte sich zunächst PCl_3 mit zwei Äquivalenten $M^I PPh_2 M'(CO)_n$ umsetzen. Auf der Stufe des Triphosphans **D** erfolgt durch Reaktion mit dem komplexierten Phosphid der Austausch eines Chlorsubstituenten (Gl. 11). Offensichtlich wird infolge des Abflusses von Elektronendichte zu den komplexierten, endständigen Phosphoratomen die Chlor-Phosphor-Bindung am Zentralphosphoratom so geschwächt, daß ein Cl^+ auf ein am Komplex gebundenes Diorganophosphid übertragen wird. Das dabei gebildete Chlorphosphan-Derivat **E** reagiert mit weiterem $M^I PPh_2 M'(CO)_n$ gemäß Gl. 12 zu den komplexierten Diphosphan-Derivaten 5-7. In den Rohlösungen sind **5**, **6** bzw. **7**, bezogen auf den Phosphor, zu etwa gleichen Anteilen, wie die Produkte **1**, **2** bzw. **4**, enthalten. Weiterhin konnten auch Diphosphane nachgewiesen werden (Tab. 1), bei denen nur eines der beiden Phosphoratome an einem Komplex gebunden ist.

Vergleicht man beide Synthesewege zur Darstellung der komplexgebundenen Triphosphan-Derivate, so ist festzustellen, daß Reaktion 2 wesentlich günstiger ist als Reaktion 8. Im ersteren Fall lassen sich **1** und **2** in 35-40%iger Ausbeute isolieren, da nur das leicht entfernbare Nebenprodukt $P(SiMe_3)_3$ gebildet wird. Im Falle von Reaktion 8 ist eine vollständige Abtrennung der Diphosphan-Derivate durch eine Säulenchromatographie erforderlich. **1** und **2** können auf diese Weise in Ausbeuten um 25% rein isoliert werden, während **4** nur angereichert werden kann und dann immer noch 10% **7** enthält.

1 und **2** sind hellgelbe, kristalline Verbindungen, die im festen Zustand und in Lösung unter Ausschluß von Luft und Licht über längere Zeit haltbar sind. Unter Einwirkung von Licht ist eine Braunfärbung zu beobachten. Die Substanzen sind in organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Benzol, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ gut löslich, wenig hingegen in gesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkohol. Dieses Löslichkeitsverhalten gilt auch für **6**, das ein gelber, kristalliner Festkörper mit definiertem Schmelzverhalten darstellt.

Die IR-Daten für **1** und **2** im Bereich der CO-Valenzschwingungen sind in Tab. 2 angeführt. Es werden Spektren erhalten, die für eine lokale C_{4v} -Symmetrie der Pentacarbonylmetall(0)-Einheit typisch sind. Die Massenspektren von **1** und **2** (Tab. 2) zeigen als höchsten Fragmentpeak das $HP[PPh_2]_2 M'(CO)_4$ ($M = Cr, W$). Offensichtlich wird es durch die Abspaltung von Metallhexacarbonyl aus dem jeweiligen Molekül gebildet. Versuche zur Darstellung einer solchen Verbindung durch Thermolyse von **1** verliefen nicht erfolgreich, beobachtet wurden (P-P)-Bindungsspaltprodukte (Gl. 13).



Figur 1 gibt die ^{31}P -NMR-Spektren von **2** wieder. Das $\{^1H\}^{31}P$ -NMR-Spektrum ist vom AX_2 -Typ und stimmt gut mit dem berechneten Spektrum überein. Dem X-Teil sind die $^1J(^{183}W^{31}P)$ zu entnehmen. Die NMR-Daten von **1-4** sind in Tab. 3 zusammengestellt. Von besonderem Interesse sind die $^1J(PP)$. Bei gleichem

Tabelle 2

IR- und MS-Daten von 1 und 2

Verbindung	IR ^a ($\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹))	MS ^b (m/e (I_r))
1	2043w, 1980m, 1924vs, br	[M ⁺ - Cr(CO) ₆] 565(1) [HPPPh ₂ Cr(CO) ₅] 378(1.4) [Ph ₂ PPPh ₂] 370(81.9) [Cr(CO) ₆] 220(20) [Ph ₂ PH] 186(86) [PhP] 106(100)
2	2060w, 1980m, 1915vs, br	[M ⁺ - W(CO) ₆] 698(0.4) [M ⁺ - PPh ₂ W(CO) ₅] 541(1) [Ph ₂ PW(CO) ₅] 509(3) [Ph ₂ PPPh ₂] 370(28) [W(CO) ₆] 352(1) [Ph ₂ PH] 186(53) [PhP] 108(100)

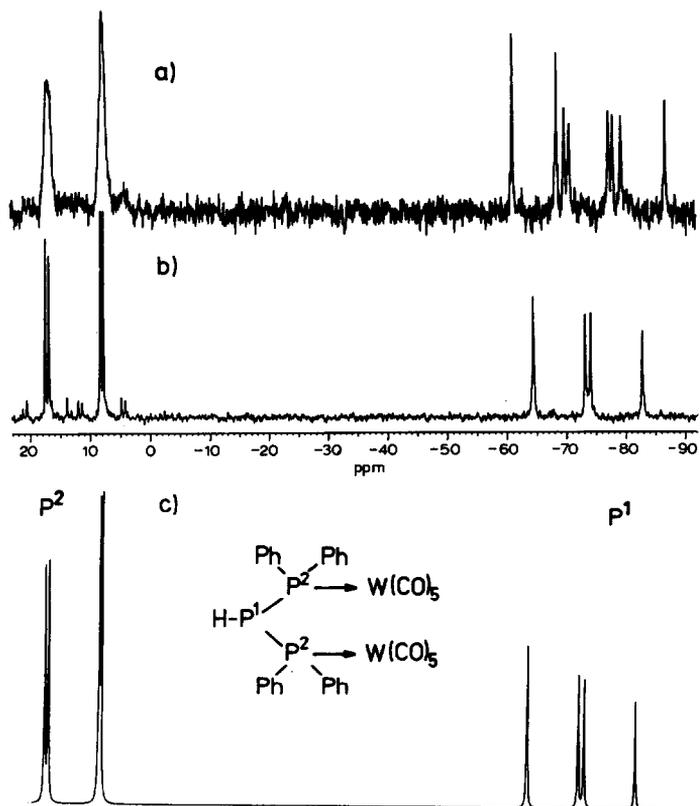
^a ν (CO) in Nujol. ^b Bezogen auf ¹⁸⁴W.

Fig. 1. 81.03-MHz-³¹P-Spektren von HP[PPPh₂W(CO)₅]₂ (2); a) unentkoppeltes Spektrum; b) protonentkoppeltes Spektrum; c) simuliertes Spektrum für ein AX₂-Spinsystem, $\delta(P^1) = -73.5$ ppm, $\delta(P^2) = 12.7$ ppm, $J(P^1P^2) = 240$ Hz.

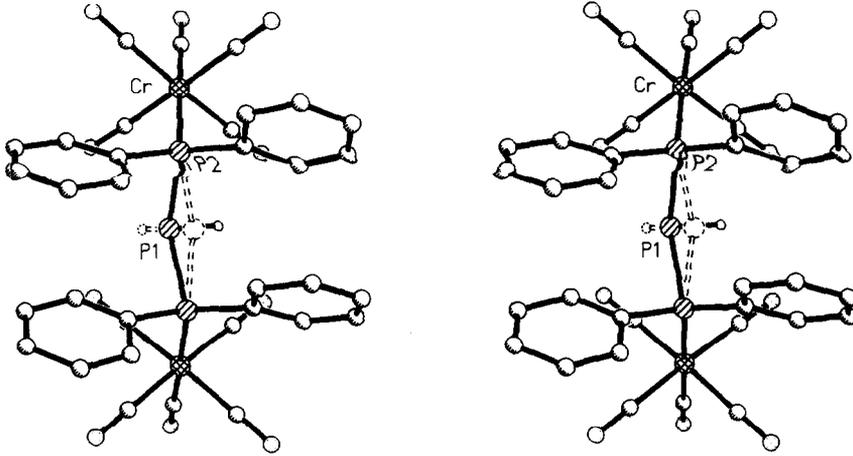


Fig. 2. Stereobild der Molekülstruktur von $\text{HP}[\text{PPh}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (1), die Lage des P(1)-Atoms ist fehlgeordnet.

organischem Substituenten am Phosphoratom ($\text{R} = \text{Ph}$) nehmen diese in Abhängigkeit vom Carbonylkomplexfragment der Übergangsmetalle vom Wolfram über das Eisen zum Chrom hin zu. Ein ähnlicher Einfluß des schwerer werdenden Übergangsmetalle verbunden mit der abnehmenden Elektronegativität wurde auch bei den Komplexen $[\text{Cp}^*(\text{CO})_4\text{W}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{M}(\text{CO})_5\}]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$) in der Reihe $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ gefunden [7].

Für 1 wurde eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt, deren Ergebnis in Fig. 2 als Stereobild wiedergegeben ist. Das zentrale Phosphoratom ist fehlgeordnet und kann durch zwei alternative Positionen gut beschrieben werden. Die Struktur

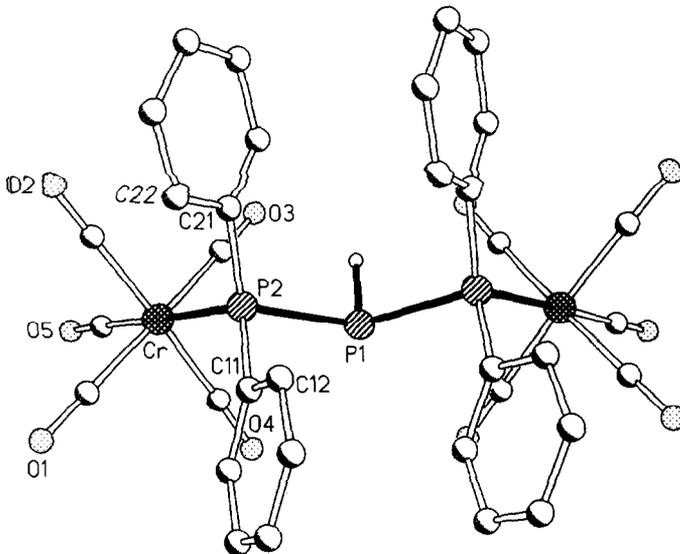


Fig. 3. Molekülstruktur von $\text{HP}[\text{PPh}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (1).

einer Lage ist in Fig. 3 gezeigt. Die im folgenden diskutierten Strukturdaten gelten im gleichen Maße für die andere Position von P(1).

Das Triphosphangerüst ist gewinkelt. Es entspricht dem isolierter P_3^{3-} -Ketten in den Festkörperstrukturen von MP_3 ($M = Tc, Re$) [8,9]. Die Phenylgruppen an den beiden P(2)-Atomen von **1** sind *cis*-ständig zueinander angeordnet. Auf der dazu abgewandten Seite befinden sich die ebenfalls untereinander *cis*-ständigen $Cr(CO)_5$ -Einheiten und das von ihnen eingeschlossene zentrale P(1)-Atom. Legt man eine Ebene durch die drei P-Atome, so sind die Cr-Atome 64 pm bzw. 36 pm oberhalb dieser Ebene. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen Cr–P(2)–P(1) und Cr(*i*)–P(2*i*)–P(1) beträgt 13.5° . Der Winkel des P_3 -Gerüsts ist 121.2° . Er ist damit deutlich größer als bei anderen Phosphorketten (105.1° im iso-Tetraphosphan $P[P(Me)SiMe_3]_3$ (**8**) [10]; 104° in TcP_3 [8]). Diese Bindungsaufweitung ist sicherlich durch den hohen sterischen Anspruch der Substituenten an den endständigen Phosphoratomen bedingt. Die (P–P)-Bindungslängen betragen 219.5(2) bzw. 223.5(2) pm. Der Mittelwert (221.5 pm) entspricht dem einer Einfachbindung [11] und ist mit den (P–P)-Abständen in **8** vergleichbar (220.1(6) pm). Die (P–Cr)-Bindungsabstände in **1** (239.6 pm) sind gegenüber dem im $Ph_3PCr(CO)_5$ (242.2 pm [12]) leicht verkürzt. Jedoch sind sie nicht so kurz wie in $(PhO)_3PCr(CO)_5$ (230.9 pm), was mit einem geringeren π -Bindungsanteil erklärt wird [12].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung destilliert und mit Argon gesättigt.

$P(SiMe_3)_3$ [13], $LiP(SiMe_3)_2 \cdot 1.8THF$ [14], $M^I P(SiMe_3)_2$ ($M = Na, K$) [15] und $R_2P(X)M'(CO)_n$ ($R = Et, Ph$; $X = Cl, H$; $M' = Fe, n = 4$; $M' = Cr, W, n = 5$) [16] wurden nach teilweise modifizierten Literaturvorschriften dargestellt. Die 1H -NMR-Spektren (80.13 MHz bzw. 200.17 MHz), die ^{13}C -NMR-Spektren (20.15 bzw. 50.31 MHz) und die ^{31}P -NMR-Spektren (32.438 bzw. 81.03 MHz) wurden an einem Bruker AC 80- bzw. WP 200-Spektrometer, die IR-Spektren an einem M 80 der Firma Carl-Zeiss-Jena und die Massenspektren an einem Finnigan MAT MS-8200-Spektrometer bei 70 eV aufgenommen.

Darstellung von **1–3** nach Gl. 2

Zu einer Lösung bzw. einer Suspension von 8.52 mmol $LiP(SiMe_3)_2 \cdot 1.8THF$ bzw. $M^I P(SiMe_3)_2$ ($M^I = Na, K$) in 10 ml THF werden bei $-30^\circ C$ während zwei Stunden 8.52 mmol $R_2P(Cl)M'(CO)_5$ ($R = Et, Ph$; $M' = Cr, W$), gelöst in 40 ml THF, zutropft. Die Farbe der Lösung ändert sich von Gelb nach Rot und trübt sich infolge von ausfallendem $M^I Cl$. Es wird eine weitere Stunde bei $-30^\circ C$ gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Man rührt zwei Stunden nach und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum vollständig. Der ölige Rückstand wird in 30 ml n-Pentan aufgenommen und vom Alkalichlorid durch Filtration befreit. Im Vakuum wird das n-Pentan bis zur einsetzenden Kristallisation des Produktes entfernt. In der Kälte ($-15^\circ C$) vervollständigt sich die Kristallisation.

1: Ausbeute 0.78 g (35%). Zers. $164^\circ C$. Analyse von **1**: Gef.: C, 51.80; H, 2.67; P, 11.79. $C_{34}H_{21}Cr_2O_{10}P_3$ ber.: C, 51.93; H, 2.69; P, 11.82%; Mol.-Gew., 786.43.

2: Ausbeute 1.2 g (40%). Zers. 180 °C. Analyse von 2: Gef.: C, 39.22; H, 2.15; P, 8.60. $C_{34}H_{21}O_{10}P_3W_2$ ber.: C, 38.89; H, 2.02; P, 8.85%, Mol.-Gew., 1050.156.

3: konnte bislang nicht analytisch rein erhalten werden.

Darstellung von 1, 2 und 4 nach Gl. 8

13.6 mmol $M^1PPh_2M'(CO)_n$ ($M^1 = Li, K; M' = Fe, Cr, W; n = 4, 5$), dargestellt durch Metallierung der entsprechenden Phosphankomplexe mit LiBu bzw. KH, gelöst in 40 ml THF, werden bei $-40^\circ C$ im Verlauf von zwei Stunden zu 0.39 ml (4.53 mmol) PCl_3 in 20 ml THF getropft. Die Farbe ändert sich von Gelb nach Rot. Die Lösung läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere zwei Stunden nach. Das THF wird im Vakuum völlig entfernt. Den Rückstand nimmt man mit 40 ml n-Pentan auf und filtriert das Alkalichlorid ab. Die Lösung wird an einer Säule aus Al_2O_3 (neutral; 8×2.5 cm) chromatographiert (Elutionsmittel zunächst Hexan, dann Benzol). Die Benzol-Fraktion wird mit 10 ml n-Heptan versetzt und bis zur Kristallisation von 1 bzw. 2 eingengt. Es wird filtriert, mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge kristallisiert in der Kälte ($0-5^\circ C$) 5 bzw. 6.

1: Ausbeute 0.78 g (21%). 2: Ausbeute 1.2 g (25%). 4: kann nach der Säule im

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm^2) für Verbindung 1

	x	y	z	U_{eq}^a
Cr	5538.8(2)	2581.0(3)	4215.7(2)	281(1)
P(1)	4832.2(6)	1764(1)	2483(1)	240(5) ^b
P(2)	5251.7(3)	645.2(5)	3440.1(2)	226(2)
H(0)	5534	2484	2587	400 ^b
C(11)	4390(1)	-476(2)	3263(1)	300(7)
C(12)	4318(1)	-1845(3)	2995(1)	419(9)
C(13)	3630(2)	-2610(3)	2828(1)	562(11)
C(14)	3012(2)	-2016(3)	2935(2)	654(12)
C(15)	3076(1)	-656(3)	3195(1)	595(12)
C(16)	3760(1)	110(3)	3359(1)	423(9)
C(21)	6083(1)	-536(2)	3602(1)	263(7)
C(22)	6166(1)	-1814(2)	3952(1)	340(8)
C(23)	6857(1)	-2581(3)	4155(1)	434(9)
C(24)	7470(1)	-2077(3)	4015(1)	493(10)
C(25)	7394(1)	-811(3)	3672(1)	459(9)
C(26)	6703(1)	-42(3)	3464(1)	345(8)
C(1)	4960(1)	1810(3)	4675(1)	402(9)
O(1)	4610(1)	1413(2)	4963(1)	628(9)
C(2)	6438(1)	1555(3)	4794(1)	464(9)
O(2)	6976(1)	954(2)	5144(1)	720(9)
C(3)	6133(1)	3483(3)	3801(1)	402(9)
O(3)	6492(1)	4076(2)	3568(1)	612(8)
C(4)	4628(1)	3550(2)	3654(1)	362(8)
O(4)	4069(1)	4133(2)	3326(1)	595(8)
C(5)	5782(1)	4126(3)	4800(1)	463(9)
O(5)	5915(1)	5103(2)	5147(1)	721(9)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors. ^b Besetzung 0.5.

Gemisch mit 7 nur bis zu 90% angereichert werden. 5: konnte bislang nicht analytisch rein isoliert werden. 6: Ausbeute 0.7 g (15%). Fp. 198°C. IR (Nujol): 2060w, 1980w, 1925vs, 1900vs cm^{-1} (CO). Analyse von 6: Gef.: C, 40.35; H, 2.01; P, 5.81. $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$ ber.: C, 40.11; H, 1.98; P, 6.08%; Mol.-Gew., 1018.17.

Kristallstrukturanalyse von Verbindung 1

Kristalldaten. $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{P}_3$, $M = 786.4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 1873.0(7)$, $b = 934.8(4)$, $c = 2202.5(9)$ pm, $\beta = 113.76(3)^\circ$, $U = 3.530 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.48 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1592$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$, $\mu = 0.8 \text{ mm}^{-1}$, $T = -95^\circ\text{C}$.

Tabelle 5

Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) für Verbindung 1^a

Cr–P(2)	239.6(1)	Cr–C(1)	189.8(3)
Cr–C(2)	191.1(2)	Cr–C(3)	189.9(3)
Cr–C(4)	188.7(2)	Cr–C(5)	186.5(3)
P(1)–P(2)	219.5(2)	P(1)–P(2 <i>i</i>)	223.5(2)
P(2)–C(11)	183.1(2)	P(2)–C(21)	182.3(2)
C(11)–C(12)	139.3(3)	C(11)–C(16)	139.1(3)
C(12)–C(13)	138.9(4)	C(13)–C(14)	138.6(5)
C(14)–C(15)	138.0(5)	C(15)–C(16)	138.3(4)
C(21)–C(22)	139.7(3)	C(21)–C(26)	139.2(3)
C(22)–C(23)	138.7(3)	C(23)–C(24)	138.5(4)
C(24)–C(25)	138.0(4)	C(25)–C(26)	138.7(3)
C(1)–O(1)	114.2(4)	C(2)–O(2)	114.0(3)
C(3)–O(3)	114.1(4)	C(4)–O(4)	114.3(3)
C(5)–O(5)	115.1(3)		
P(2)–Cr–C(1)	94.7(1)	P(2)–Cr–C(2)	88.9(1)
C(1)–Cr–C(2)	89.6(1)	P(2)–Cr–C(3)	90.0(1)
C(1)–Cr–C(3)	175.4(1)	C(2)–Cr–C(3)	90.7(1)
P(2)–Cr–C(4)	90.6(1)	C(1)–Cr–C(4)	88.5(1)
C(2)–Cr–C(4)	178.0(1)	C(3)–Cr–C(4)	91.2(1)
P(2)–Cr–C(5)	177.7(1)	C(1)–Cr–C(5)	87.7(1)
C(2)–Cr–C(5)	91.4(1)	C(3)–Cr–C(5)	87.7(1)
C(4)–Cr–C(5)	89.2(1)	P(2)–P(1)–P(2 <i>i</i>)	121.2(1)
Cr–P(2)–P(1)	102.4(1)	Cr–P(2)–C(11)	120.6(1)
P(1)–P(2)–C(11)	97.2(1)	Cr–P(2)–C(21)	112.9(1)
P(1)–P(2)–C(21)	115.1(1)	C(11)–P(2)–C(21)	107.8(1)
Cr–P(2)–P(1 <i>i</i>)	102.0(1)	C(11)–P(2)–P(1 <i>i</i>)	110.0(1)
C(21)–P(2)–P(1 <i>i</i>)	101.7(1)	P(2)–C(11)–C(12)	122.8(2)
P(2)–C(11)–C(16)	118.1(2)	C(12)–C(11)–C(16)	119.0(2)
C(11)–C(12)–C(13)	120.3(2)	C(12)–C(13)–C(14)	199.9(2)
C(13)–C(14)–C(15)	120.1(3)	C(14)–C(15)–C(16)	120.1(3)
C(11)–C(16)–C(15)	120.6(2)	P(2)–C(21)–C(22)	121.5(2)
P(2)–C(21)–C(26)	118.6(2)	C(22)–C(21)–C(26)	119.1(2)
C(21)–C(22)–C(23)	120.1(2)	C(22)–C(23)–C(24)	120.2(2)
C(23)–C(24)–C(25)	120.1(2)	C(24)–C(25)–C(26)	120.2(2)
C(21)–C(26)–C(25)	120.4(2)	Cr–C(1)–O(1)	176.6(2)
Cr–C(2)–O(2)	179.2(2)	Cr–C(3)–O(3)	177.1(2)
Cr–C(4)–O(4)	178.1(3)	Cr–C(5)–O(5)	177.9(2)

^a Symmetrieoperator (*i*): 1 – *x*, *y*, 0.5 – *z*.

Datensammlung und -reduktion. Ein hellbraunes Plättchen ca. $1 \times 0.6 \times 0.1$ mm wurde unter Inertöl auf einen Glasfaden montiert und schnell in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Im 2θ -Bereich $6-50^\circ$ wurden mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung 3842 Intensitäten gemessen (3102 unabhängig, $R_{\text{int}} 0.020$, $2619 > 4\sigma(F)$). Eine Absorptionskorrektur wurde mittels DIFABS durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0.83–1.11). Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 44 Reflexen im 2θ -Bereich $20-23^\circ$ verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung. Das Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Bei der Verfeinerung fiel auf, daß das zentrale P-Atom P(1), das bei $Z = 4$ auf einer zweizähligen Achse liegen müßte, einen sehr hohen Temperaturfaktor U_{11} aufwies. Dies deutete auf eine Unordnung des P-Atoms hin, die mit getrennten halben P-Lagen verfeinert werden konnte. (Eine Verfeinerung in der alternativen Raumgruppe Cc brachte keine Verbesserung). Nach anisotroper Verfeinerung konnten die H-Atome identifiziert und mit einem Riding-Modell in der Verfeinerung berücksichtigt werden. Der größte Rest-Peak konnte tentativ als das H-Atom am Phosphor identifiziert werden, obwohl dies bei der beobachteten Unordnung nicht als gesichert betrachtet werden sollte. Der endgültige R -Wert betrug 0.029, mit R_w 0.031. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00015F^2$. 226 Parameter; S 1.8; max. Δ/σ 0.001; max. $\Delta\rho$ 0.22×10^{-6} e pm^{-3} .

Atomkoordinaten sind in Tab. 4, Bindungslängen und -winkel in Tab. 5 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zu der Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturparameter) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD-55312 angefordert werden.

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. M. Dargatz für die Simulation der ^{31}P -NMR-Spektren und Herrn Kay Schuster für präparative Zuarbeit. Ebenfalls wird dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur

- 1 M. Baudler, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 429; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 419.
- 2 P. Jutzi und T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) C5.
- 3 (a) G. Fritz, M. Jarmer und E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 586 (1990) 37; (b) G. Fritz, K. Stoll und E. Matern, *ibid.*, 586 (1990) 41; (c) G. Fritz, M. Jarmer und E. Matern, *ibid.*, 586 (1990) 47; (d) G. Fritz, T. Vaahs und M. Jarmer, *ibid.*, 589 (1990) 12.
- 4 M. Scheer, F. Uhlig, T.T. Nam, M. Dargatz, H.-D. Schädler und E. Herrman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 585 (1990) 177.
- 5 M. Scheer, St. Gremler, E. Herrmann, U. Grünhagen, M. Dargatz und E. Kleinpeter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 6 M. Scheer, St. Gremler, M. Dargatz und E. Herrmann, Publikation in Vorbereitung.
- 7 J. Schwalb, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1988.

- 8 R. Rühl und W. Jeitschko, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 2784.
- 9 H.-G. von Schnering und W. Höhle, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 243.
- 10 G. Fritz und K. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 544 (1986) 127.
- 11 L.R. Maxwell, S.B. Hendrichs und V.M. Mosley, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 699.
- 12 H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4326.
- 13 G. Becker und W. Hölderich, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2484.
- 14 G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 422 (1976) 104.
- 15 F. Uhlig, St. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 16 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.