

distances and angles within the thiocyanate groups obtained from this neutron study are closely in accord with those reported for room-temperature analyses (*e.g.* Mereiter & Preisinger, 1982).

The neutron diffraction analysis described here was carried out at Brookhaven National Laboratory under contract with the US Department of Energy and was supported by its Office of Basic Energy Sciences. We wish to thank Mr Joseph Henriques for his technical assistance with the diffraction measurements. In addition we thank the Computation Center, University of Massachusetts, for a generous allocation of computer time.

#### References

- BATS, J. W. & COPPENS, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1542–1548.  
 BATS, J. W., COPPENS, P. & KVICK, Å. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1534–1542.  
 BECKER, P. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–146.  
 BLESSING, R. H., COPPENS, P. & BECKER, P. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7**, 488–492.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CHIARI, G. & FERRARIS, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2331–2341.  
 DREW, M. G. B. & HAMID BIN OTHMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 613–614.  
 HOFFMAN, D. W. & WOOD, J. S. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 685–689.  
 JEFFREY, G. A., RUBLE, J. R., McMULLAN, R. K., DEFREES, D. J., BINKLEY, J. S. & POPLE, J. A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2292–2299.  
 JEFFREY, J. W. & ROSE, K. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 653–662.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 KOESTER, L. (1977). *Neutron Physics*, edited by G. HOHLER, pp. 36–37. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.  
 LEUNG, P., COPPENS, P., McMULLAN, R. K. & KOETZLE, T. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1347–1352.  
 MEREITER, K. & PREISINGER, A. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1084–1088.  
 MEREITER, K., PREISINGER, A. & GUTH, H. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 19–25.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1806–1808

## Struktur von Triethylammonium Pentacarbonyl(diphenylphosphinito-*P*)wolfram(0), [NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][W(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>OP)(CO)<sub>5</sub>]

VON WOLFGANG HILLER, CHRISTINA ZEIHNER UND INGO-PETER LORENZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 15. März 1984; angenommen am 14. Juni 1984)

**Abstract.**  $M_r = 627.29$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.795$  (2),  $b = 10.828$  (3),  $c = 12.131$  (3) Å,  $\alpha = 114.95$  (3),  $\beta = 95.85$  (3),  $\gamma = 94.99$  (3)°,  $V = 1265.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.646$  g cm<sup>-3</sup>,  $Mo K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 47.582$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 616$ ,  $T = 293$  K; refinement converged to  $R = 0.023$ ,  $R_w = 0.026$  [4441 reflections with  $I > 3\sigma(I)$ ]. The W atom was found to have a nearly octahedral coordination formed by the diphenylphosphinito-*P* and five carbonyl ligands, and the P atom a distorted tetrahedral coordination of two phenyl groups, one O and one W atom. The very short N...O distance of 2.603 (5) Å and the N—H = 0.95 (4) Å and H...O = 1.66 (4) Å distances (H position from least-squares refinement) indicate the existence of a very strong N—H...O hydrogen bond between the ammonium and the phosphinite group.

**Einleitung.** Diorganylphosphinigsäuren und -phosphinite  $R_2PX$  ( $X = OH, OR', O^-$ ) sind mit Ausnahme der perfluorierten Derivate im freien Zustand unbekannt (Griffiths & Burg, 1960, 1962). Sie lassen sich

jedoch als Liganden an Übergangsmetall-Komplexen gezielt aufbauen und stabilisieren (Roundhill, Sperline & Beaulieu, 1978). Kraihanzel & Bartish (1972) beschreiben die Synthesen von [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH][O(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PMo(CO)<sub>5</sub>] durch Hydrolyse von (CO)<sub>5</sub>MoP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl mit Triethylamin. Wir können dieses Ergebnis bestätigen und auf die anderen 6A-Elementhomologen erweitern (Zeihner, 1984). Geeignete Einkristalle dieser Salze erhielten wir jedoch bei der basischen Hydrolyse der entsprechenden Diphosphoxan-Komplexe [(CO)<sub>5</sub>MP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O ( $M = Cr, Mo, W$ ) (Zeihner, Mohyla, Lorenz & Hiller, 1984). Zur eindeutigen Charakterisierung dieser isotypen Diphenylphosphinito-*P*-Komplexe und zur Klärung der Frage nach möglichen Wasserstoff-Brückenbindungen N—H...O zwischen beiden ionischen Molekülteilen wurde stellvertretend an der Wolframverbindung eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt.

**Experimentelles.** Schwach gelbliche, stäbchenförmige Kristalle durch mehrtägige Kristallisation aus Diethyl-

Tabelle 1. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter ( $\text{\AA}^2$ ); Standardabweichungen in Klammern

$B_{\text{äq}} = \frac{1}{3}(B_{11}a^{*2} + \dots + B_{12}a^*b^*\cos\gamma + \dots)$ . Die Verfeinerung der H-Atompositionen erfolgte mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren. Die H-Atome tragen dieselbe Numerierung wie die C-Atome, an die sie gebunden sind.

	x	y	z	$B_{\text{äq}}/B_{\text{iso}}$
W	0,39265 (2)	0,24089 (2)	0,20709 (2)	3,0
P	0,2349 (1)	0,3846 (1)	0,16540 (9)	3,1
O(1)	0,5262 (4)	0,2754 (5)	-0,0027 (3)	6,9
O(2)	0,5833 (3)	0,4967 (4)	0,4039 (3)	5,2
O(3)	0,2785 (4)	0,1944 (4)	0,4209 (3)	6,3
O(4)	0,1990 (5)	-0,0093 (5)	0,0086 (5)	8,7
O(5)	0,5845 (4)	0,0395 (4)	0,2111 (4)	7,4
O(6)	0,2087 (3)	0,3566 (3)	0,0307 (3)	4,6
N	0,1667 (4)	0,2124 (4)	-0,2071 (3)	4,0
C(1)	0,4766 (4)	0,2636 (5)	0,0713 (4)	4,2
C(2)	0,5122 (4)	0,4064 (4)	0,3340 (4)	3,6
C(3)	0,3165 (4)	0,2143 (4)	0,3450 (4)	4,1
C(4)	0,2693 (5)	0,0801 (5)	0,0798 (5)	4,9
C(5)	0,5141 (5)	0,1141 (5)	0,2113 (5)	4,6
C(11)	0,2791 (4)	0,5718 (4)	0,2511 (4)	3,3
C(12)	0,2807 (5)	0,6538 (5)	0,1890 (4)	4,5
C(13)	0,3164 (6)	0,7951 (5)	0,2519 (5)	6,1
C(14)	0,3491 (6)	0,8560 (5)	0,3762 (6)	6,5
C(15)	0,3489 (6)	0,7781 (6)	0,4393 (6)	6,3
C(16)	0,3134 (5)	0,6367 (5)	0,3777 (4)	4,6
C(21)	0,0788 (4)	0,3651 (4)	0,2133 (4)	3,8
C(22)	-0,0272 (5)	0,3433 (6)	0,1294 (5)	5,6
C(23)	-0,1470 (5)	0,3255 (7)	0,1601 (7)	7,9
C(24)	-0,1596 (5)	0,3291 (6)	0,2705 (8)	8,5
C(25)	-0,0565 (5)	0,3516 (6)	0,3561 (6)	7,5
C(26)	0,0645 (5)	0,3699 (5)	0,3263 (5)	5,4
C(31)	0,1219 (5)	0,0641 (5)	-0,2454 (5)	5,7
C(32)	0,0036 (6)	0,0389 (6)	-0,1966 (7)	7,5
C(33)	0,2911 (5)	0,2281 (6)	-0,2520 (5)	5,5
C(34)	0,3511 (6)	0,3749 (6)	-0,2005 (6)	7,8
C(35)	0,0696 (5)	0,2890 (5)	-0,2401 (5)	5,2
C(36)	0,0268 (7)	0,2364 (8)	-0,3744 (6)	10,4
H	0,184 (4)	0,256 (4)	-0,120 (4)	4 (1)
H(12)	0,257 (4)	0,611 (4)	0,106 (3)	3 (1)
H(13)	0,311 (5)	0,844 (5)	0,209 (5)	7 (1)
H(14)	0,367 (5)	0,957 (5)	0,420 (5)	7 (1)
H(15)	0,368 (5)	0,818 (5)	0,530 (4)	6 (1)
H(16)	0,319 (4)	0,582 (4)	0,417 (4)	5 (1)
H(22)	-0,021 (5)	0,340 (5)	0,051 (5)	7 (1)
H(23)	-0,214 (6)	0,309 (6)	0,090 (6)	10 (2)
H(24)	-0,234 (6)	0,318 (6)	0,283 (6)	10 (2)
H(25)	-0,053 (6)	0,363 (6)	0,440 (5)	10 (2)
H(26)	0,128 (4)	0,383 (4)	0,379 (4)	5 (1)
H(311)	0,185 (4)	0,029 (4)	-0,212 (4)	5 (1)
H(312)	0,116 (5)	0,015 (5)	-0,335 (4)	5 (1)
H(321)	-0,059 (6)	0,057 (6)	-0,235 (5)	8 (2)
H(322)	-0,007 (6)	-0,061 (6)	-0,205 (5)	9 (2)
H(323)	0,015 (6)	0,100 (6)	-0,101 (6)	10 (2)
H(331)	0,274 (5)	0,183 (5)	-0,343 (4)	6 (1)
H(332)	0,347 (5)	0,179 (5)	-0,221 (4)	6 (1)
H(341)	0,424 (6)	0,380 (6)	-0,221 (5)	8 (2)
H(342)	0,313 (6)	0,419 (5)	-0,239 (5)	8 (2)
H(343)	0,360 (6)	0,424 (6)	-0,108 (5)	8 (2)
H(351)	0,106 (5)	0,390 (5)	-0,199 (4)	5 (1)
H(352)	0,001 (4)	0,273 (4)	-0,202 (4)	5 (1)
H(361)	-0,032 (6)	0,289 (6)	0,612 (5)	9 (2)
H(362)	0,076 (9)	0,260 (9)	-0,418 (8)	15 (3)
H(363)	0,012 (7)	0,139 (7)	-0,412 (7)	13 (3)

ether bei 253 K, Schmelzpunkt = 403 K (Zersetzung), Elementaranalyse für  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{NO}_6$ : Gef. (Ber.) C 44,09 (44,05), H 4,14 (4,16), N 2,17 (2,23),  $ca$   $0,17 \times 0,25 \times 0,5$  mm. Bestimmung der Gitterkonstanten auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD-4 (Fa. Enraf-Nonius, Delft) anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel ( $\theta = 12$  bis  $24^\circ$ ), Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Intensitätsmessung bis  $\theta_{\text{max}} = 26^\circ$ ,  $\omega/\theta$  scan,  $h \pm 13$ ,  $k \pm 13$ ,  $l \pm 14$ ; 5280 Reflexe

Tabelle 2. Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ) mit Standardabweichungen in Klammern

Die Geometrie der Phenylgruppen entspricht den Erwartungswerten, die Werte sind deshalb an dieser Stelle nicht aufgeführt.

W-P	2,554 (1)	P-W-C(1)	84,7 (1)
W-C(1)	2,050 (5)	P-W-C(2)	94,3 (1)
W-C(2)	2,028 (4)	P-W-C(3)	98,1 (1)
W-C(3)	2,051 (5)	P-W-C(4)	83,7 (2)
W-C(4)	2,024 (5)	P-W-C(5)	171,1 (2)
W-C(5)	1,991 (5)	C(1)-W-C(2)	89,1 (2)
P-O(6)	1,521 (3)	C(1)-W-C(3)	177,1 (2)
P-C(11)	1,837 (4)	C(1)-W-C(4)	90,8 (2)
P-C(21)	1,860 (4)	C(1)-W-C(5)	88,6 (2)
C(1)-O(1)	1,136 (5)	C(2)-W-C(3)	90,2 (2)
C(2)-O(2)	1,141 (5)	C(2)-W-C(4)	178,0 (2)
C(3)-O(3)	1,136 (5)	C(2)-W-C(5)	91,4 (2)
C(4)-O(4)	1,137 (6)	C(3)-W-C(4)	90,1 (2)
C(5)-O(5)	1,156 (5)	C(3)-W-C(5)	88,7 (2)
N-C(31)	1,490 (7)	C(4)-W-C(5)	90,6 (2)
N-C(33)	1,522 (6)	W-P-O(6)	113,4 (1)
N-C(35)	1,514 (6)	W-P-C(11)	115,3 (1)
C(31)-C(32)	1,513 (9)	W-P-C(21)	115,3 (1)
C(33)-C(34)	1,50 (1)	O(6)-P-C(11)	105,4 (2)
C(35)-C(36)	1,49 (1)	O(6)-P-C(21)	106,3 (2)
N-H	0,95 (4)	C(11)-P-C(21)	99,7 (2)
O(6)···H	1,66 (4)	P-O(6)-H	154 (2)
N···O(6)	2,603 (5)	N-H-O(6)	170 (4)

erfasst, alle 120 min drei Standardreflexe, keine signifikante Änderung; Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur (North, Phillips & Mathews, 1968), Transmissionsfaktoren 0,8052–0,9989. Nach der Mittelung ( $R_{\text{int}} = 0,021$ ) verblieben 4934 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 4441 mit  $I > 3\sigma(I)$  für die Verfeinerungsrechnung. Die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  bestätigte sich im Verlauf der Verfeinerung. Lageparameter der W- und P-Atome aus einer Pattersonsynthese, C-, N-, O- und H-Atomlagen aus Differenzfouriersynthesen. Die endgültige Verfeinerung der Lagen aller Atome mit anisotropen Temperaturparametern, H-Atome mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren, unter Einschluss des Extinktionskoeffizienten, führte zu  $R = 0,023$ ,  $R_w = 0,026$  (394 Parameter),  $S = 1,195$ ,  $w = 1/\sigma_F^2$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,038$  und  $0,085$  (H),  $\Delta\rho < |0,37| \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Atomformfaktoren entstammen den *International Tables for X-ray Crystallography* (Cromer & Waber, 1974). Alle Rechnungen wurden auf einem Digital PDP 11/60 Computer unter Verwendung des *SDP* (Frenz, 1982) durchgeführt.

**Diskussion.** Die Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome sind in Tabelle 1, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 2 aufgeführt.\* Die Molekülstruktur ist in Fig. 1, die Elementarzelle in Fig. 2 abgebildet.

\* Listen der anisotropen Temperaturparameter, aller Bindungsabstände und -winkel, sowie der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind hinterlegt bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39589: 56 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Das Wolframatom ist von fünf Carbonyl- und einem Diphenylphosphinito-*P*-Liganden nahezu oktaedrisch konfiguriert. Während die vier äquatorialen W–C(1–4)-Abstände von 2,024 (5) bis 2,051 (5) Å nur unwesentlich variieren, ist die zur Phosphinitgruppe *trans*-ständige Bindung W–C(5) mit 1,991 (5) Å wegen des *trans*-Effektes von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O) deutlich verkürzt. Auch der W–P-Abstand ist mit 2,554 (1) Å relativ kurz, verglichen mit dem Erwartungsbereich von 2,52 bis 2,63 Å (Drew & Wilkins, 1974). Durch die leichte Abwinkelung des Phosphinitliganden auf den Winkel P–W–C(5) von 171,1 (2)° verkleinern sich die Bindungswinkel P–W–C(1) und P–W–C(4) auf 84,7 (1) bzw. 83,7 (2)° und vergrößern sich die von P–W–C(2) und P–W–C(3) auf 94,3 (1) und 98,1 (1)°. Die pseudotetraedrische Umgebung des Phosphoratoms ist stark verzerrt; während die Bindungswinkel W–P–O(6) und W–P–C(phenyl) bis auf 113,4 (1) bzw. 115,3 (1)° aufgeweitet sind, sind die Winkel O–P–C(phenyl) auf 105,4 (2) und 106,3 (2)° verkleinert. Mit 99,7 (2)° erfährt der Winkel C(11)–P–C(21) zwischen den beiden Phenylgruppen die

grösste Verzerrung. Die beiden Phenylringe sind innerhalb der Fehlergrenzen vom Phosphoratom gleich weit entfernt (1,85 Å). Gegenüber dem Erwartungswert für P=O-Doppelbindungen (Lindner, Tamoutsidis, Hiller & Fawzi, 1983) ist der Abstand P–O(6) mit 1,521 (3) Å um 0,04 Å verlängert, aber deutlich kürzer als in Diphenylphosphinigsäure-Komplexen (Cotton, Falvello, Tomas, Gray & Kraihanzel, 1984; Zeiher, Mohyla, Lorenz & Hiller, 1984). Aus den Bindungslängen und -winkeln im Kation leitet sich die pseudotetraedrische Umgebung des zentralen Stickstoffatoms ab, dessen Abstand zum Sauerstoffatom O(6) des Phosphinitliganden mit 2,603 (5) Å bemerkenswert kurz ist. Er ist damit deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien  $d(\text{N–H})$  (1,01 Å) und dem van der Waals-Abstand  $d(\text{H}\cdots\text{O})$  von 2,52 Å (Bondi, 1964; Rahim & Barman, 1978) und weist auf eine sehr starke Wasserstoff-Brückenbindung hin. Aus der verfeinerten Lage des Wasserstoffatoms resultieren tatsächlich die Bindungsabstände N–H = 0,95 (4) und O $\cdots$ H = 1,66 (4) Å und ein Bindungswinkel N–H–O(6) von 170 (4)°.

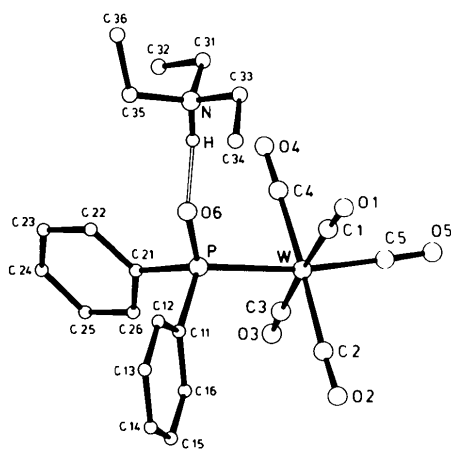


Fig. 1. Molekülstruktur und Atombezeichnung.

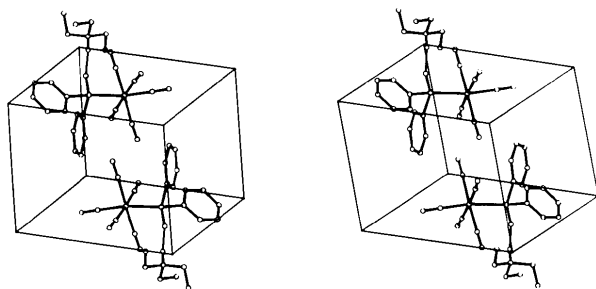


Fig. 2. Stereoskopische Abbildung der Elementarzelle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

#### Literatur

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.  
 COTTON, F. A., FALVELLO, L. R., TOMAS, M., GRAY, M. G. & KRAIHANZEL, C. S. (1984). *Inorg. Chim. Acta*, **82**, 129–139.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, Tabelle 2.2B. Birmingham: Kynoch Press.  
 DREW, M. G. B. & WILKINS, J. D. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1654–1658.  
 FRENZ, B. A. (1982). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, Holland.  
 GRIFFITHS, J. E. & BURG, A. B. (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1507–1508.  
 GRIFFITHS, J. E. & BURG, A. B. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3442–3450.  
 KRAIHANZEL, C. S. & BARTISH, C. M. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3572–3575.  
 LINDNER, E., TAMOUTSIDIS, E., HILLER, W. & FAWZI, R. (1983). *Chem. Ber.* **116**, 3151–3163.  
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
 RAHIM, Z. & BARMAN, B. N. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 761–764.  
 ROUNDHILL, D. M., SPERLINE, R. P. & BEAULIEU, W. B. (1978). *Coord. Chem. Rev.* **26**, 263–279.  
 ZEIHNER, C. (1984). *Untersuchungen zur Synthese der Phosphorhomologen von Sulfonamiden*. Geplante Dissertation, Univ. Tübingen.  
 ZEIHNER, C., MOHYLA, J., LORENZ, I.-P. & HILLER, W. (1984). *J. Organomet. Chem.* In Vorbereitung.