

**Discussion.** The structure consists of infinite two-dimensional  $\text{PbCl}_6$  octahedra layers with organic  $\text{NH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)$  groups situated between the layers (Figs. 1 and 2); the ammonium ends are linked to the octahedra by  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds. The results show no disorder of the organic part unlike the structure of the similar compound  $[\text{NH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)]_2[\text{CdCl}_4]$  [ $\text{C}_3\text{Cd}$  (Chapuis, 1978)]. Another difference is observed in the perovskite layer: in the  $\text{C}_3\text{Cd}$  compound, the octahedra have nearly tetragonal symmetry but this is not true in the  $\text{C}_3\text{Pb}$  derivative. For the lead compound, the deformation of octahedra can be seen through the following facts: in the equatorial plane – which is a mirror plane – the bond distances between the atoms

C–C vary from 3.86 to 4.32 Å and the bond distances between an axial Cl atom to each equatorial Cl atom vary from 3.81 to 4.32 Å. An angle of nearly 45° is observed between the *c* axis and the mean plane of the organic part, which is parallel to the **b** direction perpendicular to the perovskite layer.

#### References

- CHAPUIS, G. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1506–1512.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1989). C45, 196–198

## Hydrido{tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphino-*P, P', P'', P'''*}platin(II) Tetraphenylborat

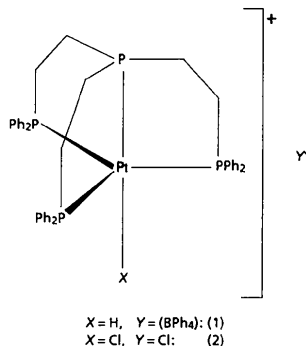
VON ALFRED GIEREN, PETER BRÜGGELLER, KLAUS HOFER, THOMAS HÜBNER UND CATALINA RUIZ-PÉREZ  
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich*

(Eingegangen am 23. Mai 1988; angenommen am 2. September 1988)

**Abstract.**  $[\text{Pt}(\text{H})\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\}_3\text{P}][(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]$ ,  $M_r = 1186.06$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.677$  (2),  $b = 13.661$  (3),  $c = 18.286$  (3) Å,  $\alpha = 94.65$  (2),  $\beta = 106.98$  (1),  $\gamma = 96.36$  (2)°,  $V = 2752.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.41$ ,  $D_x = 1.431$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 2.73$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1204$ ,  $T = 294$  K, final  $R = 0.021$  for 9934 observed reflections. The X-ray structure analysis confirms the trigonal-bipyramidal coordination geometry of the title compound. The Pt atom is shifted out of the equatorial plane towards the hydride ligand by 0.179 Å. The apical Pt–P bond (2.27 Å) is significantly shorter than the equatorial ones (2.33 Å). The equatorial Pt–P bonds differ slightly in length ( $\Delta_{\text{max}} = 0.03$  Å) in accordance with a slight distortion of the threefold symmetry of the cation.

**Einleitung.** King, Kapoor, Saran & Kapoor (1971) beschrieben die Synthese von (2) und haben eine quadratisch-planare Koordination des Platins(II) vorgeschlagen. Kürzlich wurde durch Umsetzung von (2) mit  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{Na}(\text{BPh}_4)$  das analoge (1) erhalten und diesem jedoch NMR-spektroskopisch eine trigonal-bipyramidale Struktur zugeschrieben (Brüggeller, 1987). Insbesondere da auch Komplexe des  $\text{Co}^{\text{I}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  mit Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphin ( $\text{PP}_3$ ) bzw. vergleichbaren Liganden ebenfalls trigonal-bipyramidale Strukturen besitzen (Morassi, Bertini &

Sacconi, 1973; Mani & Sacconi, 1983; Hohman, Kountz & Meek, 1986), erschien auch eine Kristallstrukturanalyse von (1) erforderlich.



**Experimentelles.** (1) (Brüggeller, 1987) wurde aus Methylchlorid umkristallisiert und ein Kristall mit den Dimensionen 0,14 × 0,32 × 0,64 mm wurde auf einen Glasfaden montiert.  $D_m$  mittels Schwebemethode, Enraf–Nonius CAD-4-Diffraktometer, graphit-monochromatisierte  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung, Gitterkonstanten aus den Orientierungsparametern von 25 Reflexen im Bereich  $4,5 \leq \theta \leq 16,8^\circ$ . Datensammlung mit  $\omega/2\theta$ -Abtastung, Referenzreflexe ( $\bar{1}17$ ,  $06\bar{1}$ ,  $311$ )

Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von (1) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren, die als 1/3 der Spur des anisotropen  $B_{ij}$ -Tensors berechnet wurden

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Pt(1)	-0,02112 (1)	0,81379 (1)	0,79766 (1)	2,42 (1)
P(1)	-0,00420 (5)	0,64699 (4)	0,80094 (3)	2,72 (1)
P(2)	0,15254 (5)	0,93078 (4)	0,83037 (3)	2,74 (1)
P(3)	-0,19418 (6)	0,88210 (5)	0,73577 (3)	2,82 (1)
P(4)	0,00798 (6)	0,79200 (5)	0,68058 (3)	3,00 (1)
C(1)	-0,1130 (3)	0,8358 (3)	0,6078 (2)	4,3 (1)
C(2)	-0,1691 (3)	0,9146 (2)	0,6448 (2)	4,0 (1)
C(3)	0,0162 (3)	0,6618 (2)	0,6548 (2)	3,7 (1)
C(4)	0,0713 (3)	0,6152 (2)	0,7279 (2)	3,6 (1)
C(5)	0,1520 (3)	0,8642 (2)	0,6845 (2)	4,1 (1)
C(6)	0,1725 (3)	0,9609 (2)	0,7381 (2)	3,8 (1)
C(11)	0,2976 (2)	0,8931 (2)	0,8800 (1)	3,3 (1)
C(12)	0,3003 (3)	0,8092 (2)	0,9164 (2)	4,4 (1)
C(13)	0,4092 (3)	0,7808 (3)	0,9564 (2)	5,8 (2)
C(14)	0,5157 (3)	0,8366 (3)	0,9599 (2)	5,5 (2)
C(15)	0,5146 (3)	0,9198 (3)	0,9237 (2)	5,6 (2)
C(16)	0,4066 (3)	0,9497 (2)	0,8838 (2)	4,5 (1)
C(21)	0,1620 (2)	1,0493 (2)	0,8863 (1)	3,0 (1)
C(22)	0,1573 (3)	1,0483 (2)	0,9611 (2)	3,8 (1)
C(23)	0,1625 (3)	1,1360 (3)	1,0061 (2)	4,7 (1)
C(24)	0,1715 (3)	1,2247 (2)	0,9764 (2)	4,8 (2)
C(25)	0,1759 (4)	1,2266 (2)	0,9026 (2)	5,3 (2)
C(26)	0,1731 (3)	1,1388 (2)	0,8575 (2)	4,4 (1)
C(31)	-0,2265 (2)	0,9971 (2)	0,7782 (1)	3,1 (1)
C(32)	-0,1532 (2)	1,0429 (2)	0,8486 (2)	3,4 (1)
C(33)	-0,1795 (3)	1,1285 (2)	0,8824 (2)	4,3 (1)
C(34)	-0,2812 (3)	1,1685 (2)	0,8454 (2)	5,1 (2)
C(35)	-0,3548 (3)	1,1238 (2)	0,7753 (2)	5,1 (2)
C(36)	-0,3285 (3)	1,0391 (2)	0,7413 (2)	4,3 (1)
C(41)	-0,3458 (2)	0,8113 (2)	0,7060 (2)	3,5 (1)
C(42)	-0,4051 (3)	0,7979 (2)	0,7607 (2)	4,4 (1)
C(43)	-0,5215 (3)	0,7464 (3)	0,7403 (3)	5,9 (2)
C(44)	-0,5780 (3)	0,7054 (3)	0,6664 (3)	6,2 (2)
C(45)	-0,5203 (4)	0,7165 (4)	0,6116 (3)	6,6 (2)
C(46)	-0,4051 (3)	0,7706 (3)	0,6303 (2)	5,4 (2)
C(51)	-0,1418 (2)	0,5581 (2)	0,7728 (1)	3,1 (1)
C(52)	-0,2502 (3)	0,5909 (2)	0,7657 (3)	5,7 (2)
C(53)	-0,3554 (3)	0,5249 (3)	0,7454 (3)	7,3 (2)
C(54)	-0,3540 (3)	0,4262 (3)	0,7341 (2)	5,4 (2)
C(55)	-0,2474 (4)	0,3925 (3)	0,7415 (2)	5,8 (2)
C(56)	-0,1397 (3)	0,4570 (2)	0,7610 (2)	4,9 (2)
C(61)	0,0820 (2)	0,6031 (2)	0,8893 (1)	3,0 (1)
C(62)	0,1661 (3)	0,5383 (2)	0,8923 (2)	4,2 (1)
C(63)	0,2258 (3)	0,5079 (2)	0,9617 (2)	5,0 (2)
C(64)	0,2025 (3)	0,5397 (2)	1,0279 (2)	4,7 (1)
C(65)	0,1179 (3)	0,6024 (2)	1,0253 (2)	4,5 (1)
C(66)	0,0589 (3)	0,6347 (2)	0,9567 (2)	3,8 (1)
B(1)	0,2326 (3)	0,2986 (2)	0,6241 (2)	3,1 (1)
C(71)	0,3168 (2)	0,3407 (2)	0,7124 (1)	3,4 (1)
C(72)	0,3688 (3)	0,2763 (3)	0,7650 (2)	4,3 (1)
C(73)	0,4351 (3)	0,3084 (4)	0,8407 (2)	5,6 (2)
C(74)	0,4513 (3)	0,4080 (4)	0,8680 (2)	5,9 (2)
C(75)	0,4016 (3)	0,4727 (3)	0,8192 (2)	5,5 (2)
C(76)	0,3361 (3)	0,4403 (2)	0,7425 (2)	4,2 (1)
C(81)	0,2399 (2)	0,3829 (2)	0,5657 (1)	3,0 (1)
C(82)	0,1654 (2)	0,4573 (2)	0,5587 (2)	3,6 (1)
C(83)	0,1672 (3)	0,5303 (2)	0,5103 (2)	4,0 (1)
C(84)	0,2449 (3)	0,5321 (2)	0,4665 (2)	4,4 (1)
C(85)	0,3201 (3)	0,4611 (2)	0,4718 (2)	4,8 (1)
C(86)	0,3167 (3)	0,3887 (2)	0,5202 (2)	4,0 (1)
C(91)	0,0919 (2)	0,2714 (2)	0,6242 (1)	3,2 (1)
C(92)	-0,0048 (3)	0,2561 (2)	0,5556 (2)	3,8 (1)
C(93)	-0,1234 (3)	0,2248 (2)	0,5534 (2)	4,4 (1)
C(94)	-0,1491 (3)	0,2053 (2)	0,6197 (2)	5,3 (2)
C(95)	-0,0573 (3)	0,2206 (3)	0,6882 (2)	5,8 (2)
C(96)	0,0601 (3)	0,2542 (2)	0,6900 (2)	4,3 (1)
C(101)	0,2804 (3)	0,1961 (2)	0,5979 (1)	3,7 (1)
C(102)	0,2055 (4)	0,1051 (2)	0,5737 (2)	4,7 (1)
C(103)	0,2477 (5)	0,0200 (3)	0,5503 (2)	6,8 (2)
C(104)	0,3654 (6)	0,0220 (3)	0,5505 (2)	8,1 (3)
C(105)	0,4418 (5)	0,1100 (4)	0,5752 (2)	7,0 (2)
C(106)	0,4000 (3)	0,1943 (3)	0,5987 (2)	5,0 (2)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) in (1)

Pt(1)—Pt(1)	2,313 (1)	P(3)—C(2)	1,851 (4)
Pt(1)—P(2)	2,333 (1)	P(3)—C(31)	1,821 (3)
Pt(1)—P(3)	2,343 (1)	P(3)—C(41)	1,827 (2)
Pt(1)—P(4)	2,266 (1)	P(4)—C(1)	1,829 (4)
P(1)—C(4)	1,851 (4)	P(4)—C(3)	1,823 (3)
P(1)—C(51)	1,818 (2)	P(4)—C(5)	1,832 (3)
P(1)—C(61)	1,824 (2)	C(2)—C(1)	1,531 (5)
P(2)—C(6)	1,842 (4)	C(3)—C(4)	1,527 (5)
P(2)—C(11)	1,825 (2)	C(5)—C(6)	1,532 (4)
P(2)—C(21)	1,818 (3)		
P(1)—Pt(1)—P(2)	120,0 (1)	P(1)—C(4)—C(3)	109,9 (2)
P(2)—Pt(1)—P(3)	111,6 (1)	P(2)—C(6)—C(5)	108,6 (2)
P(3)—Pt(1)—P(1)	126,7 (1)	P(3)—C(2)—C(1)	112,8 (2)
P(1)—Pt(1)—P(4)	85,2 (1)	C(4)—C(3)—P(4)	109,2 (2)
P(2)—Pt(1)—P(4)	85,2 (1)	C(6)—C(5)—P(4)	109,4 (3)
P(3)—Pt(1)—P(4)	86,3 (1)	C(2)—C(1)—P(4)	110,7 (2)
Pt(1)—P(4)—C(3)	110,2 (1)	C(3)—P(4)—C(5)	107,9 (2)
Pt(1)—P(4)—C(5)	109,1 (1)	C(5)—P(4)—C(1)	108,3 (2)
Pt(1)—P(4)—C(1)	110,4 (1)	C(1)—P(4)—C(3)	110,8 (2)
P(1)—P(1)—C(4)	105,4 (1)	C(51)—P(1)—C(61)	101,3 (1)
P(1)—P(2)—C(6)	105,5 (1)	C(11)—P(2)—C(21)	100,9 (1)
Pt(1)—P(3)—C(2)	104,1 (1)	C(31)—P(3)—C(41)	99,3 (1)
Pt(1)—P(1)—C(51)	118,5 (1)	C(51)—P(1)—C(4)	103,8 (1)
Pt(1)—P(2)—C(11)	118,7 (1)	C(11)—P(2)—C(6)	102,7 (1)
Pt(1)—P(3)—C(31)	120,4 (1)	C(31)—P(3)—C(2)	103,7 (1)
Pt(1)—P(1)—C(61)	120,1 (1)	C(61)—P(1)—C(4)	106,1 (1)
Pt(1)—P(2)—C(21)	121,3 (1)	C(21)—P(2)—C(6)	105,7 (1)
Pt(1)—P(3)—C(41)	122,6 (1)	C(41)—P(3)—C(2)	104,5 (1)

Reflexe, davon 482 [ $I \leq 2\sigma(I)$ ] unbeobachtet. Daten Lp- und absorptionskorrigiert, Parameter für empirische Absorptionskorrektur aus  $\psi$ -Abtastung von neun Reflexen (North, Phillips & Mathews, 1968), min., max. Transmissionsfaktoren 0,82 und 1,00. Strukturlösung mit Pattersonmethode, *SHELX76*-Programm (Sheldrick, 1976), Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (überlappende Teilzyklen) auf der Basis von *F*. H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Konvergenz mit 9934 beobachteten Reflexen (49 Reflexe mit  $|\Delta F| > 3$  eliminiert):  $R = 0,021$ ,  $wR = 0,023$ ,  $w = k/[\sigma^2(|F_o|) + 0,00025|F_o|^2]$ ; größter Parametershift  $\Delta/\sigma = 0,007$ , maximale Restelektronendichte 0,6 e Å<sup>-3</sup>.

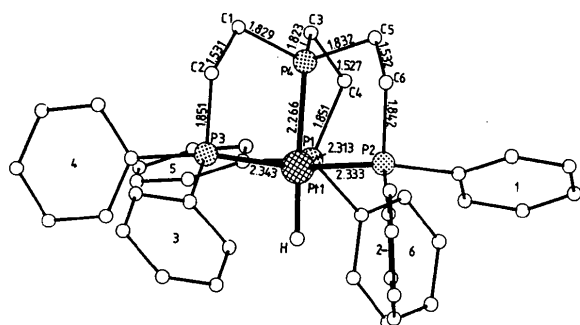
**Diskussion.** Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und ihre äquivalenten isotropen Temperaturparameter sind in Tabelle 1, ausgewählte Bindungswinkel in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Struktur des Kations von (1) ist in Fig. 1 dargestellt, die auch ausgewählte Bindungslängen enthält.

Die Struktur besteht aus diskreten [PtH(PP<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>-Kationen und (BPh<sub>4</sub>)<sup>-</sup>-Anionen. Das Kation besitzt eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie,

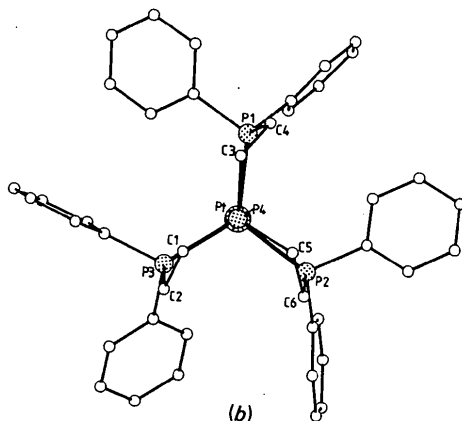
\* Die Liste der Strukturdaten, Tabellen mit den anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, den Lagekoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, Tabellen mit allen Bindungslängen und -winkeln sowie eine Tabelle mit Torsionswinkeln wurden beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51379: 82 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

zeigten keine signifikante Intensitätsänderung. Gesammelte Daten  $1,0 \leq \theta \leq 26,0^\circ$ ,  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ , nach Mittelung äquivalenter Reflexe ( $R_{int} = 0,016$ ) verbleiben 10 465 unabhängige

wobei das zentrale P-Atom des PP<sub>3</sub>-Liganden und der Hydrido-Ligand die beiden axialen Positionen einnehmen. Das Platin-Atom ist um 0,179 Å aus der äquatorialen Ebene vom zentralen P weg in Richtung auf den Hydrido-Liganden hin verschoben. Dieses Phänomen ist offensichtlich charakteristisch für Komplexe mit tripod-Liganden (Ghildardi & Sacconi, 1975;



(a)



(b)

Fig. 1. Struktur des Kations von (1). Die Standardabweichungen der Pt-P-Bindungslängen (Å) betragen 0,001 Å, diejenigen der angegebenen P-C-Bindungen und C-C-Bindungen 0,002–0,004 bzw. 0,004–0,005 Å. (a) Dreizählige Symmetrieachse in der Projektionsebene. (b) Projektion entlang der dreizähligen Symmetrieachse (Pt–P<sub>(axial)</sub>-Bindung).

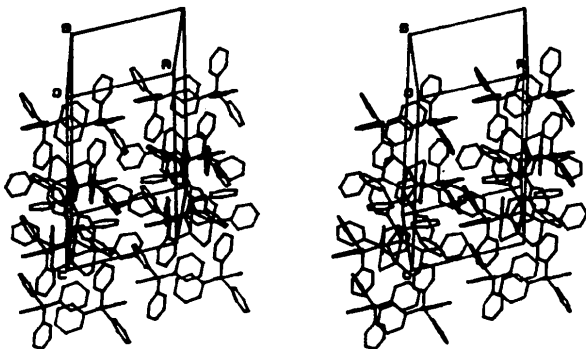


Fig. 2. Kristallstruktur von (1).

Di Vaira, Midollini & Sacconi, 1976). Die Länge der axialen Pt–P(4)-Bindung ist mit 2,266 (1) Å kürzer als die mittlere Bindungslänge zu den äquatorialen P-Atomen, die 2,330 Å beträgt. Das Kation besitzt eine pseudo-dreizählige Symmetrieachse (C<sub>3</sub> bzw. 3).

Jedoch entsprechen z.B. alle Bindungslängen und -winkel der äquatorialen Pt–P-Bindungen nicht einer idealen C<sub>3</sub>-Symmetrie. Außerdem sieht man in Fig. 1(b) deutlich, daß zwei Ethylenbrücken [C(3)–C(4), C(5)–C(6)] die gleiche partielle Konformation besitzen, während die Konformation an der dritten Ethylenbrücke davon abweicht. Diese Symmetriebrechung kann auf einen Packungseffekt zurückgeführt werden, denn die stärkste zwischenmolekulare Wechselwirkung der gesamten Kristallstruktur tritt zwischen einer Methylengruppe dieser Ethylenbrücke und einem Phenylring des Anions auf [C(1)···C(102): 3,372 (5) Å]. In den Verbindungen [CoH(PP<sub>3</sub>)] (3) (Ghildardi & Sacconi, 1975) und [Ni(SH)(PP<sub>3</sub>)](BPh<sub>4</sub>) (4) (Di Vaira, Midollini & Sacconi, 1976) wird eine vergleichbare Störung der 3-Symmetrie der Ethylenbrücken nicht beobachtet.

Auch die Phenylringe im Kation gehorchen annähernd der 3-Symmetrie (vgl. Fig. 1b). Jeweils ein Phenylring am P steht senkrecht zur äquatorialen Ebene, der zweite Phenylring ist nur leicht geneigt. In (3) sind alle sechs Phenylringe nahezu gleich gegenüber der äquatorialen Ebene verdreht, während in (4) keine regelmäßige Anordnung der Phenylgruppen auftritt.

Eine vereinzelte Restelextronendichte von 1,5 e Å<sup>-3</sup> im Abstand 1,53 (4) Å vom Pt-Atom und in axialer Position wurde dem Hydrido-Liganden zugeordnet. Über einen Ir–H-Abstand vergleichbarer Größe (1,57 Å; Blake, Hyde & Schröder, 1987) wurde kürzlich berichtet.

Fig. 2 zeigt die Kristallstruktur der Titelverbindung.

PB dankt dem Land Vorarlberg, Österreich, für eine finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- BLAKE, A. J., HYDE, T. I. & SCHRÖDER, M. (1987). Proc. 3rd Int. Conf. Chem. Platinum Group Metals, Sheffield, UK, C-6.  
 BRÜGGELLER, P. (1987). *Inorg. Chim. Acta*, **129**, L27–L28.  
 DI VAIRA, M., MIDOLLINI, S. & SACCONI, L. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 117–120.  
 GHILDARDI, C. A. & SACCONI, L. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 149–152.  
 HOHMAN, W. H., KOUNTZ, D. J. & MEEK, D. W. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 616–623.  
 KING, R. B., KAPOOR, R. N., SARAN, M. S. & KAPOOR, P. N. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1851–1860.  
 MANI, F. & SACCONI, L. (1983). *Comm. Inorg. Chem.* **2**, 157–186.  
 MORASSI, R., BERTINI, I. & SACCONI, L. (1973). *Coord. Chem. Rev.* **11**, 343–402.  
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.