

Heinrich Vahrenkamp und Heinrich Nöth

Heteroaromatische Komplexliganden Die Kristallstruktur von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin- chrom(0)-tricarbonyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. November 1971)



2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-tricarbonyl, $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_3$ (**1**), kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Tricarbonyl-chrom-Gruppe liegt zentrisch über dem Phosphorin-Ring. Dieser ist planar. Das P-Atom steht nicht in *trans*-Stellung zu einer Carbonylgruppe. Dieser Befund belegt zusammen mit dem großen Cr—P-Abstand von 2.48 Å, daß das Phosphorin-System **1** im Gegensatz zu anderen Heterocyclen-chromtricarbonylen zu den *aromatischen* Komplexliganden gehört.

Heteroaromatic Complex Ligands

The Crystal Structure of 2.4.6-Triphenylphosphorin Chromium(0) Tricarbonyl

Crystals of 2.4.6-triphenylphosphorin chromium(0) tricarbonyl, $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_3$, **1**, are monoclinic and belong to the space group $P 2_1/c$ with four molecules in the unit cell. The $Cr(CO)_3$ group occupies a central position above the phosphorin ring plane. There is no CO group *trans* to the P-atom of the ring. This and the rather long P—Cr distance (2.48 Å) is in contrast to the structure of other heterocycle chromium tricarbonyls and is taken as evidence for the phosphorin-system to belong to the class of true aromatic complex ligands.



Derivate des Heterocyclus Phosphabenzol oder Phosphorin, des Phosphoranalogen des Pyridins, wurden von Märkl¹⁾ entdeckt. Das neue Ringsystem beanspruchte großes Interesse wegen seines möglichen aromatischen Charakters. Die geringe magnetische Abschirmung des P-Atoms bot hierfür einen ersten physikalischen Hinweis^{1,2)}. Kristallstrukturanalysen belegen die Planarität des Phosphorin-Ringsystems^{2,3)}. Die C—C-Abstände weichen nur geringfügig vom Mittelwert, 1.396 Å, ab, sind also praktisch gleich lang, ebenso wie die P—C-Bindungslängen, die zwischen Einfach- und Doppelbindungswert liegen. Der Schluß auf Elektronendelokalisation unter Einbeziehung des P-Atoms und damit auf den aromatischen Charakter ist aber nicht zweifelsfrei möglich, denn Phosphorine und *P.P.*-disubstituierte Phosphorine

1) G. Märkl, Angew. Chem. **78**, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 846 (1966).

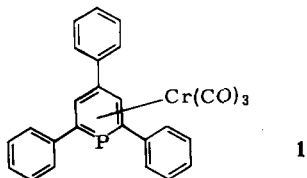
2) W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis und K. Dimroth, Tetrahedron Letters [London] **59**, 6227 (1968).

3) J. C. Bart und J. J. Daly, Angew. Chem. **80**, 843 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 811 (1968).

besitzen nahezu identische Strukturmerkmale für den heterocyclischen Ring⁴⁻⁶). Sie werden daher ebenfalls als aromatisch angesehen, obschon experimentelle Belege vorliegen, daß vierbindiger Phosphor der Oxydationsstufe +5 als Konjugationssperre wirkt⁷).

Die Diskussion, ob man aus der Strukturgleichheit beider Systeme auf gleichartige Elektronendelokalisation schließen kann, ist damit völlig offen. Quantenchemische Berechnungen und die Interpretation des Photoelektronenspektrums von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phosphorin belegen, daß das höchste besetzte Molekülorbital ein π -MO ist⁸). Eine analoge Untersuchung an *P,P*-disubstituierten Phosphorinen liegt noch nicht vor. Durch die in jüngster Zeit erfolgreich abgeschlossene Synthese des unsubstituierten Phosphorins⁹) steht nun für die weitere Untersuchung die günstigste Verbindung zur Verfügung.

Auch die chemische Reaktivität der Phosphorine diene als Argument für ihre Aromatizität¹⁰). Die für Aromaten kennzeichnende anorganische Reaktion, die Bildung von Halbsandwich-Verbindungen mit der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe¹¹), wurde mit 2.4.6-Triphenyl-phosphorin als Ligand verwirklicht. Die spektroskopischen Daten des 1970 von uns beschriebenen 2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-tricarbonyls¹²) legten die Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den Phosphorin-Ring im Sinne von **1** nahe.



Die Kristallstrukturanalyse von **1** wurde in Angriff genommen, um neben dem direkten Konstitutionsbeweis auch Informationen zur Interpretation von Kernresonanzdaten ($\delta^{31}\text{P}$, J_{PH}) zu erhalten sowie neue Gesichtspunkte zur Frage des aromatischen Charakters der Phosphorine zu liefern.

Beschreibung der Struktur

1 kristallisiert monoklin mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind $a = 7.344 \pm 0.005$, $b = 13.345 \pm 0.011$, $c = 22.230 \pm 0.016$ Å, $\beta = 91.97 \pm 0.05^\circ$. Die berechnete Dichte beträgt 1.40 g cm^{-3} , die gemessene 1.39 g cm^{-3} . Systematische Auslöschungen treten auf für $0k0$ mit ungeradem k und für $h0l$

- 4) J. J. Daly und G. Märkl, Chem. Commun. **1969**, 1057.
- 5) U. Thewalt, Angew. Chem. **81**, 783 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 769 (1969).
- 6) U. Thewalt, C. E. Bugg und A. Hettche, Angew. Chem. **82**, 933 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 898 (1970).
- 7) H. Bock, Angew. Chem. **77**, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 457 (1965).
- 8) H. Oehling, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. **83**, 723 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 656 (1971).
- 9) A. A. Ashe, J. Amer. chem. Soc. **93**, 3293 (1971).
- 10) K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F. W. Steuber, Angew. Chem. **79**, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 711 (1967).
- 11) E. O. Fischer und H. P. Fritz, Angew. Chem. **73**, 353 (1961).
- 12) J. Deberitz und H. Nöth, Chem. Ber. **103**, 2541 (1970).

Tab. 1. Atomparameter von $(\text{CO})_3\text{Cr}\cdot\text{PC}_{23}\text{H}_{17}$ (**1**) (Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)

Atom	x	y	z	B
Cr	0.9779 (3)	0.7481 (2)	0.4151 (1)	a)
C1	0.1268 (19)	0.7003 (10)	0.3591 (6)	5.5 (3)
O1	0.2314 (16)	0.6666 (8)	0.3247 (5)	8.0 (3)
C2	0.1128 (19)	0.6801 (11)	0.4721 (6)	5.4 (3)
O2	0.1993 (16)	0.6372 (9)	0.5092 (5)	7.9 (3)
C3	0.1276 (21)	0.8551 (12)	0.4263 (6)	6.0 (3)
O3	0.2257 (16)	0.9245 (9)	0.4321 (5)	8.3 (3)
P	0.7533 (6)	0.7882 (3)	0.3328 (2)	a)
C11	0.7475 (16)	0.6675 (9)	0.3649 (5)	3.8 (2)
C12	0.7452 (16)	0.6408 (9)	0.4277 (5)	3.9 (3)
C13	0.7438 (15)	0.7186 (8)	0.4739 (5)	3.5 (2)
C14	0.7450 (16)	0.8256 (9)	0.4616 (5)	3.8 (2)
C15	0.7552 (16)	0.8589 (9)	0.3987 (5)	4.1 (3)
C21	0.7511 (15)	0.5832 (3)	0.3203 (5)	3.7 (2)
C22	0.6363 (18)	0.5923 (10)	0.2688 (6)	4.8 (3)
C23	0.6286 (19)	0.5117 (11)	0.2255 (6)	5.6 (3)
C24	0.7328 (18)	0.4280 (10)	0.2355 (6)	5.5 (3)
C25	0.8479 (19)	0.4197 (10)	0.2880 (6)	5.5 (3)
C26	0.8570 (18)	0.4981 (10)	0.3301 (6)	5.0 (3)
C31	0.7295 (16)	0.6689 (9)	0.5371 (5)	4.1 (3)
C32	0.6426 (19)	0.5989 (10)	0.5502 (6)	5.5 (3)
C33	0.6190 (21)	0.5706 (12)	0.6128 (7)	6.9 (4)
C34	0.6817 (19)	0.6342 (11)	0.6584 (6)	5.6 (3)
C35	0.7691 (20)	0.7216 (10)	0.6464 (6)	5.9 (3)
C36	0.7986 (17)	0.7505 (10)	0.5845 (6)	5.1 (3)
C41	0.7564 (16)	0.9711 (9)	0.3883 (5)	3.8 (2)
C42	0.6625 (13)	0.0325 (10)	0.4266 (6)	5.1 (3)
C43	0.6533 (21)	0.1389 (11)	0.4155 (7)	6.2 (3)
C44	0.7373 (22)	0.1761 (12)	0.3661 (7)	6.5 (4)
C45	0.8373 (21)	0.1171 (11)	0.3295 (6)	6.2 (3)
C46	0.8475 (18)	0.0114 (10)	0.3391 (6)	5.1 (3)

a) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr	0.0205 (5)	0.0055 (1)	0.0017 (1)	-0.0003 (2)	0.0010 (1)	0.0000 (1)
P	0.0307 (10)	0.0061 (3)	0.0002 (4)	0.0002 (4)	0.0010 (2)	-0.0001 (1)

mit ungeradem l ; daraus folgt als Raumgruppe eindeutig $P2_1/c$. Die Struktur wurde mit der üblichen Patterson-Fourier-Technik gelöst und bis zu einem R -Wert von 7.7% verfeinert. Auf Lokalisierung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Tab. 1 enthält die atomaren Parameter von **1**, Tab. 2 die Bindungsabstände im Molekül, Tab. 3 die intramolekularen Winkel und Tab. 4 die Berechnungen mit den wichtigsten Ebenen der Verbindung **1**. Die Abbildung zeigt eine Projektion von **1** auf die Ebene des Phosphorin-Ringes.

Tab. 2. Bindungslängen von $(CO)_3Cr \cdot PC_{23}H_{17}$ (**1**) (Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)

Bindung	Laenge [\AA]	Bindung	Laenge [\AA]
Cr-C1	1.801 (15)	C21-C22	1.404 (16)
Cr-C2	1.823 (15)	C22-C23	1.442 (18)
Cr-C3	1.814 (16)	C23-C24	1.368 (18)
		C24-C25	1.422 (18)
C1-O1	1.191 (15)	C25-C26	1.404 (18)
C2-O2	1.173 (15)	C26-C21	1.390 (16)
C3-O3	1.179 (16)		
		C31-C32	1.396 (17)
Cr-P	2.480 (4)	C32-C33	1.458 (18)
Cr-C11	2.266 (12)	C33-C34	1.388 (19)
Cr-C12	2.255 (12)	C34-C35	1.362 (18)
Cr-C13	2.231 (11)	C35-C36	1.452 (18)
Cr-C14	2.277 (12)	C36-C31	1.418 (17)
Cr-C15	2.226 (12)		
		C41-C42	1.383 (16)
P-C11	1.762 (12)	C42-C43	1.441 (18)
P-C15	1.742 (12)	C43-C44	1.372 (19)
		C44-C45	1.364 (19)
C11-C12	1.443 (15)	C45-C46	1.428 (18)
C11-C21	1.500 (16)	C46-C41	1.407 (16)
C12-C13	1.461 (16)		
C13-C14	1.454 (16)		
C13-C31	1.466 (15)		
C14-C15	1.472 (15)		
C15-C41	1.516 (16)		

Man erkennt sofort, daß die Tricarbonylchromgruppe an den zentralen Phosphorin-Ring gebunden ist und nicht — was auch möglich wäre¹³⁾ — an eine der peripheren Phenylgruppen. Damit ist die Strukturvorhersage¹²⁾, die sich im wesentlichen auf NMR-Daten stützte, bestätigt.

¹³⁾ Dies ist etwa der Fall in den Phenylpyridin-chromtricarbonylen, *J. Deberitz* und *H. Nöth*, unveröffentlicht.

Tab. 3. Bindungswinkel in $(\text{CO})_3\text{Cr} \cdot \text{PC}_{23}\text{H}_{17}$ (1) (Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)

Winkel	[Grad]	Winkel	[Grad]
Cr-C1-O1	176.2 (1.1)	C12-C13-C31	118.9 (10)
Cr-C2-O2	179.3 (1.2)	C14-C13-C31	116.6 (10)
Cr-C3-O3	178.4 (1.2)	P-C15-C41	114.0 (8)
C1-Cr-C2	88.6 (6)	C14-C15-C41	116.4 (10)
C2-Cr-C3	89.1 (6)	C11-C21-C22	116.8 (10)
C3-Cr-C1	89.6 (6)	C11-C21-C26	122.1 (10)
C1-Cr-P	88.3 (4)	C21-C22-C23	119.3 (11)
C1-Cr-C11	87.3 (5)	C22-C23-C24	119.4 (12)
C1-Cr-C13	147.3 (5)	C23-C24-C25	120.7 (12)
C1-Cr-C14	163.3 (5)	C24-C25-C26	120.2 (12)
C2-Cr-C12	89.6 (5)	C25-C26-C21	119.4 (12)
C2-Cr-C13	85.2 (5)	C26-C21-C22	121.0 (11)
C2-Cr-C15	145.4 (5)	C13-C31-C32	118.8 (11)
C2-Cr-P	162.2 (4)	C13-C31-C36	121.3 (11)
C3-Cr-C14	92.4 (6)	C31-C32-C33	119.5 (12)
C3-Cr-C15	86.4 (6)	C32-C33-C34	119.5 (13)
C3-Cr-C11	151.6 (6)	C33-C34-C35	121.8 (12)
C3-Cr-C12	160.3 (5)	C34-C35-C36	119.9 (12)
C11-P-C15	96.9 (6)	C35-C36-C31	119.3 (12)
P-C11-C12	128.3 (9)	C36-C31-C32	119.9 (11)
P-C15-C14	129.5 (9)	C15-C41-C42	119.1 (10)
C11-C12-C13	120.4 (10)	C15-C41-C46	120.1 (10)
C12-C13-C14	124.4 (10)	C41-C42-C43	120.0 (12)
C13-C14-C15	118.5 (10)	C42-C43-C44	118.2 (13)
P-C11-C21	114.6 (8)	C43-C44-C45	122.3 (14)
C12-C11-C21	117.1 (10)	C44-C45-C46	120.5 (13)
		C45-C46-C41	118.0 (12)
		C46-C41-C42	120.8 (11)

Die Ebene des Phosphorin-Ringes liegt angenähert parallel zur kristallographischen *bc*-Ebene. Dadurch entspricht die kristallographische *a*-Achse etwa der Packungsdichte des Moleküls senkrecht zum Phosphorin-Liganden.

Die Koordination am Chromatom ist pseudooktaedrisch mit dem Phosphorin-system als dreizähligem Liganden. Die drei Carbonylgruppen bewahren die Oktaedersymmetrie: alle drei C-Cr-C-Winkel liegen sehr nahe bei 90° und alle drei Cr-C-O-Winkel sehr nahe bei 180° . Die Cr-C(Carbonyl)- sowie die C-O-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 1.81 bzw. 1.18 Å vergleichbar groß wie in Hexamethylbenzol-chromtricarbonyl¹⁴⁾ und Hexaäthylborazol-chromtricarbonyl¹⁵⁾.

¹⁴⁾ M. F. Bailey und L. F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 1298 (1965).

¹⁵⁾ G. Huttner und B. Krieg, Angew. Chem. 83, 541 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 512 (1971).

Tab. 4. Ebenen-Berechnungen für $(\text{CO})_3\text{Cr}\cdot\text{PC}_{23}\text{H}_{17}$ (I)

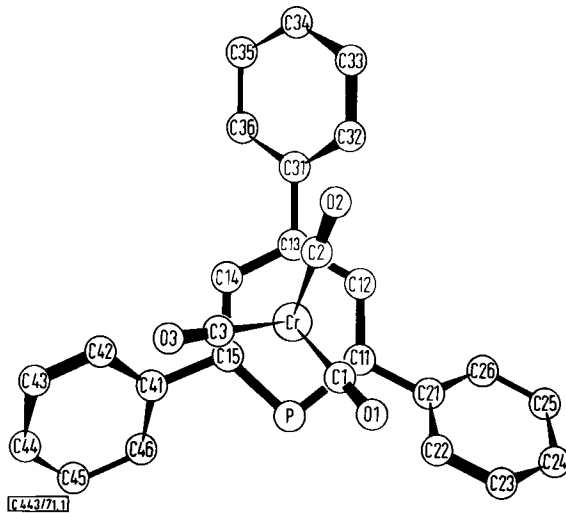
Atom	Entfernung aus der Ebene [Å]	Atom	Entfernung aus der Ebene [Å]
a) Ebene des Phosphorin-Ringes		c) Ebene des Phenylringes 3	
P	0.001	C31	0.015
C11	0.005	C32	0.002
C12	- 0.010	C33	- 0.015
C13	- 0.002	C34	0.011
C14	0.021	C35	0.006
C15	- 0.026	C36	- 0.019
Cr	- 1.69	C13	- 0.09
C21	- 0.01	P	0.43
C24	0.11	d) Ebene des Phenylringes 4	
C31	0.07	C41	0.015
C34	0.37	C42	- 0.009
C41	0.00	C43	- 0.012
C44	0.19	C44	0.027
b) Ebene des Phenylringes 2		C45	- 0.021
C21	- 0.005	C46	0.001
C22	0.004	C15	0.09
C23	- 0.002	C12	0.18
C24	0.002	e) Winkel zwischen Ebenen-Normalen	
C25	- 0.004	<hr/>	
C26	0.005	Ebenen	Winkel [Grad]
C11	- 0.06	Phosphorin-O-Atome	2.3
C14	- 0.30	Phosphorin-Phenyl 2	43.0
		Phosphorin-Phenyl 3	28.0
		Phosphorin-Phenyl 4	33.6

Ein Schluß von diesen Bindungslängen auf die Donor-Akzeptorfähigkeit der anderen Liganden¹⁶⁾, in diesem Falle des heteroaromatischen Ringes, ist gleichwohl nicht möglich, denn praktisch gleiche Cr—C- und C—O-Abstände liegen auch im Diäthylentriamin-chromtricarbonyl¹⁷⁾ vor, in dem der stickstoffhaltige Ligand nur als σ -Donor, jedoch nicht als π -Akzeptor wirkt. Bestenfalls könnte man aus diesem Befund ableiten, daß die Gesamtdonorwirkung des Hexamethylbenzols und Hexaäthylborazols (Differenz zwischen σ -Donor- und π -Akzeptorfunktion) jener des Diäthylen-

16) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).

17) F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).

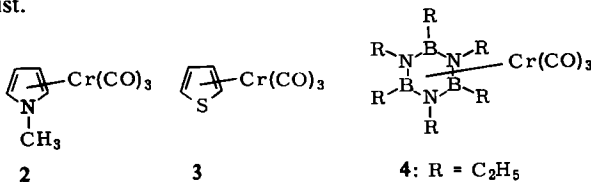
triamins entspricht. Das Gleiche ist etwa auch der Fall im Tris(phosphin)-chromtriacarbonyl¹⁸⁾, bei dem den Phosphinliganden gute Akzeptoreigenschaften zugesprochen werden.



Abbild. Molekulare Konfiguration von $(\text{CO})_3\text{Cr}\cdot\text{PC}_{23}\text{H}_{17}$ (1). Projektion auf die Ebene des Phosphorin-Ringes

Der Phosphorin-Ligand

Der zentrale Phosphorin-Ring des 2.4.6-Triphenyl-phosphorins ist auch im Komplex 1 planar. Wie Tab. 4 zeigt, beträgt die größte Entfernung eines seiner Atome von der „besten“ Ebene 0.026 \AA . Diese Eigenschaft teilt 1 mit den Heterocyclenkomplexen *N*-Methyl-pyrrol-chromtriacarbonyl (2)¹⁹⁾ und Thiophen-chromtriacarbonyl (3)²⁰⁾, während der heterocyclische Ring im Hexaäthylborazol-chromtriacarbonyl (4)¹⁵⁾ deutlich gewellt ist.



Wesentliche Unterschiede zwischen 1 einerseits und 2, 3 sowie 4 andererseits bestehen bezüglich der Ringbindungslängen: In 2, 3 und 4 sind diese praktisch identisch

¹⁸⁾ G. Huttner und S. Schelle, *J. organomet. Chem.* **19**, P 9 (1969).

¹⁹⁾ G. Huttner und O. S. Mills, *Chem. Ber.* **105**, 301 (1972).

²⁰⁾ M. F. Bailey und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4**, 1306 (1965).

²¹⁾ Die C—C-Bindungslängen von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin sind mangels Strukturanalyse noch unbekannt. Es besteht jedoch kaum Grund zur Annahme, daß diese von den beiden untersuchten Phosphorinstrukturen^{2,3)} signifikant abweichen werden.

²²⁾ P. J. Wheatley in *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. 1, p. 1, Wiley, New York-London-Sidney 1967.

mit denen der freien Liganden, in **1** sind sie dagegen um 0,06 Å aufgeweitet und zwar beträgt die durchschnittliche C—C-Bindungslänge in **1** 1,457 Å gegenüber 1,395 Å im freien 2.6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorin²¹⁾. Damit ordnet sich das 2.4.6-Triphenyl-phosphorin den aromatischen Komplexliganden zu²²⁾.

Die P—C-Bindungen in **1** zeigen keine signifikante Änderung gegenüber freien Phosphorinen^{2,3)}. Deren C—P—C-Winkel von 103° verengt sich hingegen um 4° bei der π -Komplexbildung. Diese Winkelverkleinerung macht die enorme Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals vom freien Liganden zu **1**¹²⁾ verständlich, denn es gilt als Faustregel, daß die Abschirmung des P-Atoms mit steigendem p-Charakter seiner Bindungen zunimmt²³⁾.

Durch die Winkelverkleinerung erhält das freie Elektronenpaar am P-Atom weitgehend s-Charakter, einen erhöhten p-Bindungsanteil erfahren andererseits die P—C-Bindungen, und deshalb müßte auch das zur π -Bindung beitragende Orbital des Phosphors mehr p_z-Charakter besitzen. Folglich wird das n-MO des Liganden in **1** mehr s-Anteil als im freien Liganden haben⁸⁾, während das p-Orbital stärker zu den π -Orbitalen beitragen wird. In Übereinstimmung mit der Winkelveränderung steht auch die Kopplungskonstante J_{PH} , die wegen des geringeren s-Anteils in den P—C-Bindungen in **1** um 1,5 Hz kleiner ist als im freien Liganden.

Die Energie des Liganden wird außerdem durch diejenigen Winkelveränderungen beeinflusst, die durch die C—P—C-Winkelverengungen an den C-Atomen 2, 4, 6 des Phosphorin-Ringes erzwungen werden (in der Abbild. die Atome C11, C13 und C15) und die sich bei der Position 2 und 6 des Phosphorin-Ringes, d. h. dem dem P-Atom benachbarten C-Atom mit 8 bzw. 9° über dem sp²-Winkel von 120° (7 bzw. 6° über dem Winkel in 2.6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorin³⁾) wesentlich stärker auswirkt als in der Position 4 (4 bzw. 2°).

Anders als in freien Phosphorinen, in denen die Winkel an allen C-Atomen etwa 123,5° betragen, sind in **1** die Winkel an C12 und C14 nahe bei 120°.

Die Bindung der peripheren Phenylreste an den Phosphorin-Ring erfolgt durch normale C(sp²)—C(sp²)-Einfachbindung (durchschnittliche Länge 1,496 Å). Die gleichsinnige propellerartige Verdrillung der Ringe gegenüber dem Zentralring mit Verdrillungswinkeln von 43, 28 und 34° resultiert wahrscheinlich aus einem Kompromiß zwischen intra- und intermolekularen Abstoßungseffekten. Die Bindungslängen (Durchschnittswerte 1,405, 1,412 und 1,399 Å) und Bindungswinkel (größte Abweichung 2,3°) sind normal. Die Planarität der Ringe (vgl. Tab. 4) ist nahezu ideal.

Die Metall-Ligand-Bindung

In allen bisher bekannt gewordenen Heterocyclen-Komplexen des Chromtricarboxyls^{15,19,20,24)} stehen die Heteroatome Stickstoff oder Schwefel in *trans*-Stellung zu einer Carbonylgruppe. Es ist demnach offen, ob in diesen Verbindungen ein delokalisiertes π -Elektronensystem die Bindung zum Metallatom eingeht. Insbesondere in Hexaäthylborazol-chromtricarboxyl¹⁵⁾ mit seinem gewellten Borazol-Liganden muß

²³⁾ J. R. van Wazer und J. H. Leteher, Topics of Phosphorus Chemistry **5**, 178 (1967).

²⁴⁾ G. Huttner und O. S. Mills, Privatmitteil. über die Struktur des 1.4-Dimethyl-1.2-dihydro-pyridin-chrom(0)-tricarboxyls.

eher von einer n-Donator-Funktion der Stickstoffatome gesprochen werden. Im Gegensatz dazu stehen in den Aromaten-chromtricarbylen^{14,25,26)} die CO-Gruppen stets *trans* zu den C—C-Bindungsmitten. In **1** zeigt die C2—Cr-Bindung auf die P—C15-Bindung und nicht auf das P-Atom; allerdings weist C2—Cr nicht exakt auf die Bindungsmitte P—C15 hin, aber dies ist möglicherweise sterisch bedingt, denn in der Abbildung ist deutlich zu erkennen, wie die Carbonylgruppen durch die C-Atome C22, C32 und C42 bzw. deren H-Atome gegen den Uhrzeigersinn „verdreht“ werden. Die Anordnung der Carbonylgruppen ist damit ein weiteres Indiz dafür, daß im Triphenylphosphorin ein 2p-3p- π -Elektronensextett vorliegt und keine Lokalisierung der Elektronendichte am Phosphor auftritt.

Getützt wird dieser Befund durch den Cr—P-Abstand in **1** von 2.48 Å. Läge eine direkte Cr—P-Bindung vor, so müßte dieser Abstand deutlich kürzer sein, denn die bisher gemessenen Cr—P-Bindungslängen in Carbonylchrom-Komplexen^{18,27,28)} rangieren von 2.28—2.42 Å.

Der durchschnittliche Cr—C(Ring)-Abstand ist mit 2.25 Å geringfügig (0.02 Å) länger als in vergleichbaren Komplexen^{14,19)}. Wie in allen ringsubstituierten Komplexen sind auch in **1** die peripheren Substituenten von der Tricarbylchromgruppe weggebogen. So sind in **1** die äußeren C-Atome C24, C34 und C44 um 0.11, 0.37 bzw. 0.19 Å aus der Ebene des Phosphorin-Ringes entfernt. Der Winkel zwischen der Ebene der drei Carbonyl-O-Atome und derjenigen des Phosphorin-Ringes beträgt 2.3° und verdeutlicht noch einmal die bereits erwähnte pseudooktaedrische Koordination, wobei das ebene Phosphorin als dreizähliger Ligand wirkt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung an **1** — C—C-Bindungsaufweitung im Phosphorin-Ring, Orientierung der Carbonylgruppen, großer Cr—P-Abstand — belegen, daß das 2.4.6-Triphenyl-phosphorin zu den aromatischen Komplexliganden gerechnet werden muß. Es ist damit das erste Beispiel eines heteroaromatischen Ligandensystems.

Wir sind Herrn Dr. G. Huttner von der Technischen Universität München und seinen Mitarbeitern sehr zu Dank verpflichtet für viele Diskussionen und die Überlassung von Rechnerprogrammen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ebenfalls danken wir Herrn Dipl.-Chem. J. Deberitz für die Kristalle von **1** sowie dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit.

25) M. F. Bailey und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **4**, 1314 (1965).

26) H. Deuschl und W. Hoppe, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 800 (1964).

27) H. J. Plastas, J. M. Stewart und S. O. Grim, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4326 (1969).

28) G. Huttner und S. Schelle, J. Cryst. Mol. Struct. **1**, 69 (1971).

Beschreibung der Versuche

$C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_3^{12)}$ lieferte aus Toluol stäbchenförmige, entlang der *a*-Achse gewachsene Kristalle. Ein Kristall der ungefähren Größe $0.5 \times 0.3 \times 0.3$ mm wurde auf einem Siemens-AED-Diffraktometer vermessen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten und der Orientierungsmatrix wurden 60 Reflexe zentriert. Intensitätsmessungen nach der 5-Punkt-Methode wurden bis zu einem Θ -Wert von 20° ausgeführt. Nach Transformation auf die asymmetrische Einheit und Mittelung verblieben 1356 Reflexe, deren Intensität signifikant über dem Untergrund lag.

Die Rechnungen wurden mit diesen 1356 Reflexen unter Benutzung der *Hansonschen* atomaren Streufaktoren²⁹⁾ durchgeführt.

Aus der Patterson-Synthese ergaben sich die Atomlagen von Chrom und Phosphor. Eine Fourier-Synthese unter Verwendung dieser Werte lieferte die ungefähren Lagen aller anderen Atome. Fünf Zyklen isotroper Blockmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung ergaben einen *R*-Wert von 8.9%. Zwei weitere Vollmatrix-Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren für Chrom und Phosphor führten zur Konvergenz bei $R = 7.7\%$. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte Extremwerte der Elektronendichte von nicht mehr als $+0.8$ und nicht weniger als -0.4 Elektronen pro \AA^3 .

Strukturfaktorlisten sind bei den Autoren erhältlich.

²⁹⁾ *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 1040 (1964).*

[443/71]