

Chem. Ber. **116**, 1403 – 1410 (1983)

Synthese und Struktur von dimerem Dimethylaluminium- [bis(diphenylphosphino)amid], $\{(\text{CH}_3)_2\text{AlN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$, und verwandten Verbindungen

Hubert Schmidbaur*, Sybille Lauteschläger und Beatrix Milewski-Mahrla

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

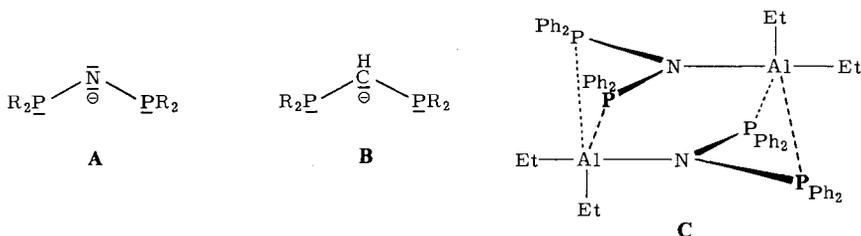
Eingegangen am 22. Juli 1982

Aus $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ entstehen bei Umsetzungen mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ unter Alkanentwicklung dimere Produkte **1–4** der Zusammensetzung $\{\text{R}_2\text{MN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$. Nach spektroskopischen Daten ist der Bis(diphenylphosphino)amid-Ligand in den Aluminiumverbindungen unsymmetrisch P,N-koordiniert, wobei sechsgliedrige Ringsysteme AlNPAlNP gebildet werden. Bei den Galliumanalogen scheint zusätzlich als Bestandteil eines Lösungsgleichgewichts eine symmetrische P,P-koordinierte Form mit achtgliedrigem Ring aufzutreten. – Die Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen von $\{(\text{CH}_3)_2\text{AlN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$ (**1**) bestätigt den Strukturvorschlag mit P,N-Koordination. Der Sechsring liegt in einer Twist-Konformation vor, die N-Atome sind trigonal-planar konfiguriert. Das freie Elektronenpaar des nicht koordinierten P-Atoms liegt zur Verringerung sterischer und elektronischer Wechselwirkungen in der $\text{N}(\text{AlP}_2)$ -Ebene.

Synthesis and Structure of Dimeric Dimethylaluminium Bis(diphenylphosphino)amide, $\{(\text{CH}_3)_2\text{AlN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$, and Related Compounds

From the reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, and $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ with $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ dimeric products **1–4** of the composition $\{\text{R}_2\text{MN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$ with $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, are obtained, with evolution of alkane. According to spectroscopic data the bis(diphenylphosphino)amide ligand is unsymmetrically P,N-coordinated in the aluminium compounds, whereby AlNPAlNP rings are formed. With the gallium compounds, in addition to this form a symmetrical P,P-coordinate isomer with an eight-membered ring appears to be part of an equilibrium in solution. – The proposed P,N-coordinate structure of the compound $\{(\text{CH}_3)_2\text{AlN}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$ (**1**) was confirmed by single crystal X-ray diffraction analysis. The six-membered ring is present in a twist-conformation. The N-atoms adopt a trigonal planar configuration. The lone pair of electrons of the non-coordinate P-atoms is oriented in the $\text{N}(\text{AlP}_2)$ plane reducing steric and repulsive electronic interactions.

Di(phosphino)amid (**A**) und Di(phosphino)methanid (**B**) sind wichtige neue Ligandensysteme, die mit Haupt- und Nebengruppenelementen eine breite Palette von Koordinationsverbindungen auszubilden vermögen. Dabei können entweder ausschließlich die Phosphoratome^{1–5)} oder eine Kombination Phosphor/Stickstoff⁶⁾ oder Phosphor/Kohlenstoff als Donorfunktionen zur Wirkung kommen^{7–11)}. Die Beispiele mit den späten Übergangsmetallen sind dabei weit zahlreicher als jene mit den typischen Metallen.



Wir berichten nun über eine Neubearbeitung der Reaktion von Bis(diphenylphosphino)amin mit Aluminiumtrialkylen. Für die Produkte dieser Reaktion ist in einer früheren Arbeit die Bruttozusammensetzung $\{R_2AlN[P(C_6H_5)_2]_2\}_2$ festgestellt worden, doch konnte die Struktur nicht schlüssig ermittelt werden. Der vorläufige Konstitutionsvorschlag sah eine ungewöhnliche, stark ringgespannte Chelatwirkung des Liganden an pentakoordinierten Aluminiumatomen vor (C)¹².

In unsere eigenen Untersuchungen wurden auch die analogen Galliumverbindungen mit einbezogen, über die bisher nicht berichtet worden war. Damit wurde an frühere Studien von Gallium-phosphanimiden und -phosphanmethylenen angeknüpft¹³⁻¹⁶.

Die Reaktion von Bis(diphenylphosphino)amin mit Trimethyl- und Triethylaluminium sowie Trimethyl- und Triethylgallium

Die vier Metalltrialkyle MR_3 mit $M = Al, Ga$ und $R = CH_3, C_2H_5$, reagieren sowohl in freier Form als auch als Etherate mit $[(C_6H_5)_2P]_2NH$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol) unter Entwicklung von Alkan RH und Bildung eines farblosen festen Produkts¹². Der vollständige Ablauf der Reaktion kann über eine volumetrische Messung des entwickelten Gases verfolgt werden. Bei 3 und 4 ist mehrtägiges Erhitzen auf ca. 70–80°C erforderlich.



1-4

	M	R		M	R
1	Al	CH ₃	3	Ga	CH ₃
2	Al	C ₂ H ₅	4	Ga	C ₂ H ₅

2, Schmp. 179°C (Lit.¹² 189°C), ist nach Molmassenbestimmungen (deren Ausführung nicht angegeben wurde¹²) angeblich dimer. Seine Löslichkeit in den meisten gängigen Solventien ist so gering, daß nur unbefriedigende NMR-Spektren erhalten werden können. Die allgemeinen Eigenschaften sind auch nicht bei allen Ansätzen völlig gleich, was die endgültige Charakterisierung sehr erschwert.

Demgegenüber kann **1** aus heißem Benzol gut umkristallisiert werden und zeigt wesentlich vorteilhaftere Eigenschaften für spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen (s. u.). **3** entsteht als ein Produkt, dessen Eigenschaften denen von **1** weitgehend gleichen, scheint aber in Lösung mit einer isomeren Form im Gleichgewicht zu liegen. **4** hält hartnäckig überschüssige Anteile von $Ga(C_2H_5)_3$ fest, entspricht aber im übrigen dem Homologen **3**.

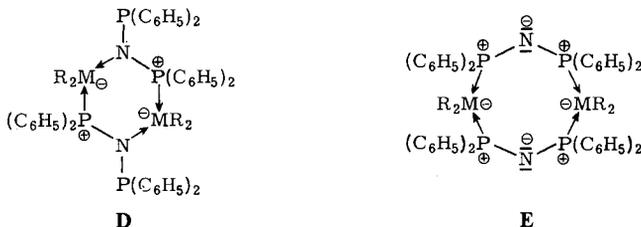
Spektroskopische Charakterisierung der Produkte

In den *IR-Spektren* der Verbindungen **1**–**4** fehlen die NH-Valenzschwingungen, die für das Ausgangsmaterial noch unübersehbar gegeben sind. Die übrigen Spektralbereiche erfahren nur geringfügige Veränderungen, wenn man von den neu hinzukommenden Absorptionen der R_2M -Gruppierungen absieht.

1 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale für nichtäquivalente P-Atome mit geringer P-P-Kopplung. Auch **3** hat diese Spektrencharakteristik, doch wird mit der Zeit zusätzlich ein Singulettsignal beobachtet. **4** schließlich weist nur dieses Singulett auf.

Im 1H -NMR-Spektrum ist für die CH_3 -Protonen in **1** ein einzelnes $(H_nX)_m$ -Virtualtriplett zu erkennen, das bei ^{31}P -Entkopplung zum Singulett kollabiert. Die Verbindung besitzt also nur magnetisch äquivalente $CH_3(Al)$ -Gruppen. **3** zeigt ein völlig analoges Verhalten, aber beim Stehenlassen der Proben taucht auch hier (wie beim ^{31}P -Spektrum) zusätzlich eine Singulettresonanz auf. **4** läßt je nach Ansatz entsprechend ein oder zwei A_3B_2 -Systeme erkennen.

Die genannten spektroskopischen Beobachtungen lassen für **1**, **2** und **3** Strukturen im Sinne der allgemeinen Formel **D** vermuten, die bei **3** durch eine Form **E** ergänzt wird, welche bei **4** dominiert.



Zum Nachweis wurde von **1** eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt, die insbesondere auch noch über die Konformation des Ringsystems und die relative Anordnung der beiden freien $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen Auskunft geben sollte.

Kristall- und Molekülstruktur des Dimethylaluminium-bis(diphenylphosphino)amid-Dimeren **1**

1 kristallisiert triklin mit zwei Molekülen des Dimeren $\{(CH_3)_2AlN[P(C_6H_5)_2]_2\}_2$ und einem Mol Kristallbenzol in der Elementarzelle (Raumgruppe $P\bar{1}$).

Die Moleküle enthalten als Grundgerüst ein sechsgliedriges Ringsystem $\overline{AlNPAiNP}$, dem an den Stickstoffatomen noch zwei Diphenylphosphinogruppen angegliedert sind. Die beiden Bis(diphenylphosphino)amid-Liganden (Formel **A**) sind also über je ein P- und ein N-Atom an die Aluminiumatome koordiniert (Formel **D**). Die damit dreifach koordinierten Stickstoffatome sind annähernd planar konfiguriert (Winkelsummen 356.1 bzw. 355.7°, vgl. Tab. 1). Die P–N-Abstände im Ring sind signifikant kürzer als diejenigen zu den *exo*-ständigen Phosphoratomen. Alle P- und Al-Atome im Ring sind annähernd tetraedrisch konfiguriert, und auch die beiden Phosphorzentren der $(C_6H_5)_2P$ -Substituenten weichen in ihren NPC- und CPC-Winkeln nur wenig von der Tetraedernorm ab. Die bei diesen P-Atomen vorhandenen freien Elektronenpaare belegen die fehlenden Tetraederecken (P3 und P4 in Abb. 1).

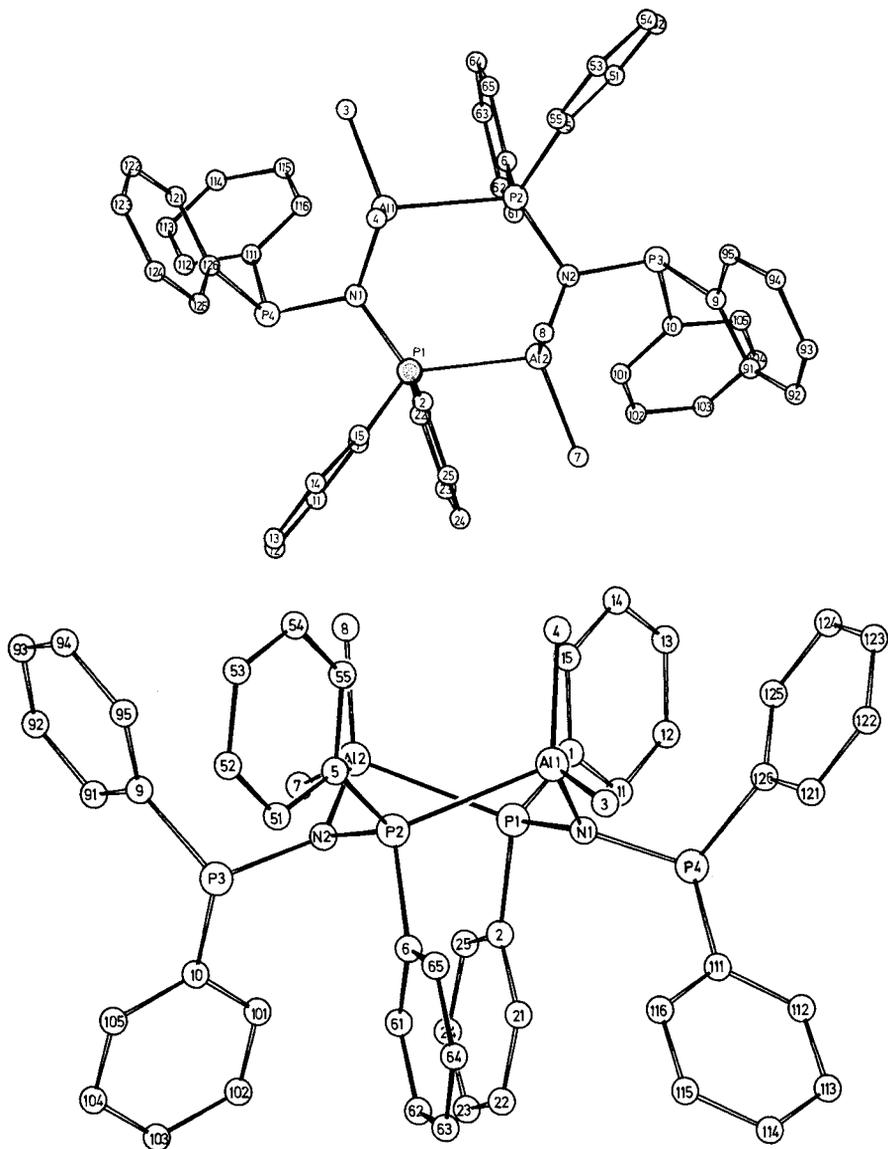


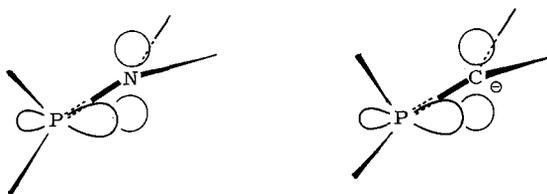
Abb. 1. Molekülmodell von 1 mit Atomnumerierung (zwei verschiedene Molekülorientierungen)

Diese freien Elektronenpaare kommen damit recht genau in die Ebenen N1 Al1 P1 P4 bzw. N2 Al2 P2 P3 zu liegen, obwohl dafür keine sterischen Gründe von der Wechselwirkung der Substituenten her unmittelbar offensichtlich sind (Abb. 1). Es drängt sich daher die Annahme auf, daß hier wenigstens teilweise auch elektronische Gründe für die gefundene Konformation bestimmend sind. Diese können in der Wechselwir-

Tab. 1. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [Grad] in der Molekülstruktur des Heterocyclus 1

		<u>an P1:</u>		<u>an P2:</u>		<u>an P3:</u>		<u>an P4:</u>			
P1-N1	167.6(5)	P2-N2	168.7(6)	N1-P1-A12	118.8(2)	A11-P2-N2	118.5(2)	N2-P3-C9	103.9(3)	N1-P4-C111	106.7(3)
P1-A12	252.6(3)	P2-A11	254.3(3)	C1-P1-A12	110.7(2)	A11-P2-C5	110.3(2)	N2-P3-C10	106.4(3)	N1-P4-C126	102.6(3)
A11-N1	189.5(6)	A12-N2	189.3(6)	C2-P1-A12	106.1(2)	A11-P2-C6	106.2(2)	C9-P3-C10	101.5(3)	C111-P4-C126	100.9(3)
N1-P4	172.9(6)	N2-P3	173.2(6)	C1-P1-N1	108.5(3)	N2-P2-C5	109.5(3)	<u>an N1:</u>	<u>an N2:</u>		
P1-C1	182.1(7)	P2-C5	180.8(7)	N1-P1-C2	107.7(3)	N2-P2-C6	107.3(3)	P1-N1-A11	117.0(3)	P3-N2-P2	113.6(3)
P1-C2	181.7(8)	P2-C6	183.0(8)	C1-P1-C2	104.0(3)	C5-P2-C6	103.9(3)	P1-N1-P4	114.4(3)	P3-N2-A12	125.8(3)
A12-C7	194.9(8)	A11-C3	195.4(8)	<u>an A11:</u>		<u>an A12:</u>		A11-N1-P4	124.7(3)	P2-N2-A12	116.3(3)
A12-C8	194.4(10)	A11-C4	194.6(10)	P2-A11-N1	97.8(2)	P1-A12-N2	97.6(2)		356.1		355.7
P4-C126	184.8(8)	P3-C9	182.5(8)	P2-A11-C3	98.8(3)	P1-A12-C7	99.9(2)				
P4-C111	182.5(8)	P3-C10	183.2(8)	P2-A11-C4	115.0(3)	P1-A12-C8	115.2(3)				
				N1-A11-C3	119.0(3)	N2-A12-C7	118.6(3)				
				N1-A11-C4	114.1(3)	N2-A12-C8	112.9(3)				
				C3-A11-C4	110.5(4)	C7-A12-C8	111.2(3)				

kung der freien Elektronenpaare am zentralen Stickstoffatom und am Phosphoratom gesehen werden, die als p- bzw. sp^3 -Hybride in einer aufeinander senkrechten Anordnung ein Minimum ergeben sollten. Vergleichende Verhältnisse waren bei diphenylphosphinosubstituierten Yliden gefunden worden^{17,18)}:



Die Konformation des sechsgliedrigen Rings ist schwer mit gängigen Strukturen in Beziehung zu bringen, da die beiden trigonal-planar konfigurierten N-Atome keine Standardgeometrie im Sinne einer Sessel-/Wanne-Anordnung zulassen. Eine Zuordnung als *Twist*konformation wird der besonderen Faltung am ehesten gerecht. Das Molekül hat entsprechend angenähert C_2 -Symmetrie mit der zweizähligen Achse im Ringzentrum. Die Mitteln der Verbindungslinien A11 – A12, N1 – N2 und P1 – P2 liegen damit definitionsgemäß auf dieser C_2 -Achse. Das halbe Molekül Kristallbenzol (C 131, C 132, C 133 in Tab. 2) ist in der Abb. 1 nicht eingezeichnet. Seine Atomkoordinaten wurden wie diejenigen der C-Atome des Moleküls nur isotrop verfeinert, die Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von den Firmen *Siemens AG* und *Hoechst AG*.

Experimenteller Teil

Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangssubstanzen und Produkte gegen Luft und Feuchtigkeit wurden die Experimente unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Geräte: IR-Spektren: Perkin-Elmer 577. – ^1H -NMR-Spektren: Jeol FX 60 und Jeol C 60 HL. – ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker XL 90. – ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX 60. – Massenspektren:

Varian MAT 311 A. – Die Elementaranalysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts ausgeführt.

Ausgangsmaterialien: Die Aluminiumtrialkyle sind käuflich, die Galliumtrialkyle waren Geschenke der Firma *Siemens AG*, Erlangen. Bis(diphenylphosphino)amin wurde nach Literaturangaben^{19–22} hergestellt.

Dimeres (P,N)-Dimethylaluminium-[bis(diphenylphosphino)amid] (1): 1.9 ml einer 2.53 M Lösung von Trimethylaluminium in *n*-Hexan (0.348 g = 4.82 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst, auf -78°C gekühlt und mit 0.90 g Bis(diphenylphosphino)amin (2.33 mmol) versetzt. Es entwickelt sich Methan. Abschließend wird die Reaktionsmischung 16 h auf 54°C erwärmt. Dabei tritt bald Niederschlagsbildung auf. Dieses Produkt wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und bei $25^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr getrocknet. Ausb. 0.80 g (77%), Schmp. 190°C (aus Benzol). – IR (Nujol): 1375, 1185 cm^{-1} , $\delta\text{CH}_3\text{Al}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1.0$, Virtualtriplett $\text{A}_6\text{XX}'\text{A}'_6$, CH_3Al , (^{31}P): s; 6.90 und 7.90, m, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 51$ und 42 , br. s.

$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Al}_2\text{N}_2\text{P}_4$ (882.8) Ber. C 70.74 H 5.93 P 14.03 Gef. C 70.4 H 6.1 P 13.3

Dimeres (P,N)-Diethylaluminium-[bis(diphenylphosphino)amid] (2): Man verfährt wie bei 1 und erhält aus 2.36 ml einer 1.54 M Lösung von Triethylaluminium (3.632 mmol) und 0.70 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ (1.816 mmol) in ca. 10 ml Toluol 0.60 g Produkt (70%), Schmp. 179°C (Zers.), Lit.¹² 189°C . Schwer löslich in Benzol, Toluol, *n*-Hexan, löslich in Tetrahydrofuran. – IR (Nujol): Das Spektrum stimmt weitgehend mit Literaturdaten überein¹². – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -0.5$, q, CH_2 ; 0.80, t, CH_3 , $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz; 7.3, m, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 43$ und 49 , je br. s. – MS (EI, 70 eV): $m/e = 555, 525, 496, 384$.

$\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{N}_2\text{P}_4$ (938.9) Ber. C 71.64 H 6.44 P 13.19 Gef. C 69.60 H 7.06 P 12.3

Hinweis: Bei einigen Ansätzen entstand bei ähnlicher Reaktionsführung ein deutlich verschiedenes Produkt, dessen Identität nicht geklärt werden konnte.

Dimethylgallium-[bis(diphenylphosphino)amid] (3): Wie bei 1 angegeben werden 1.3 ml Trimethylgallium-etherat (0.95 g, 4.87 mmol) mit 0.94 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ (2.44 mmol) in 5 ml Toluol umgesetzt. Nach 90 h bei 70°C erhält man 0.50 g Produkt (42%), Schmp. 190°C . Kristallisiert aus Benzol. Löslich in Toluol, unlöslich in Hexan. – IR (Nujol): 1210, 1200, 1190 cm^{-1} , $\delta\text{CH}_3\text{Ga}$. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -0.85$, $\text{A}_6\text{XX}'\text{A}'_6$, CH_3Ga , (^{31}P): s; 6.70 und 7.35, m, C_6H_5 . Beim Stehenlassen tritt zusätzlich ein Singulett auf bei $\delta = -0.30$, br. Dabei verändert sich auch das Aromatenmultipllett. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 51$ und 56 , je d, $J(\text{PP}) = 8$ Hz. Beim Stehenlassen der Proben tritt zusätzlich ein Singulett bei $\delta = 41.8$ auf. – MS (EI, 70 eV): $m/e = 585, 578, 570, 500, 485, 470, 385, 384$.

$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{P}_4$ (968.3) Ber. C 64.50 H 5.41 P 12.79 Gef. C 62.6 H 5.8 P 9.42

Diethylgallium-[bis(diphenylphosphino)amid] (4): Wie für 1 angegeben entstehen aus 0.53 ml Triethylgallium (0.60 g, 3.36 mmol) und 0.70 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ (1.82 mmol) unter Ethanabspaltung nach 20 h bei 70°C 0.5 g farbloses festes Produkt, Schmp. 104°C . Löslich in Benzol, Toluol, unlöslich in Hexan. – Das klebrig-wachsartige Material gibt keine aufschlußreichen IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (in C_6D_6) zeigt ein Singulett bei $\delta = 66$. Elementaranalysen gaben stark schwankende Resultate, nicht zuletzt wegen der unangenehmen Konsistenz der Verbindung.

Strukturlösung des Heterocyclus 1*

Kristalldaten: $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$, Molmasse 882.8 + 39.1, Kristallgröße $0.15 \times 0.17 \times 0.22$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2), $Z = 2$, $a = 10.268$ (5),

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50235, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und Schwingungsparameter des Heterocyclus 1 (ohne H-Atome)

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁
P1	0.9718(2)	0.7628(1)	0.1692(1)	1.7(1)	1.8(1)	1.9(1)	0.71(7)	0.40(7)	0.12(7)	C7	0.7536(8)	0.5336(5)	0.0876(4)	2.9(2)
P2	0.9644(2)	0.6749(1)	0.3621(1)	2.2(1)	1.8(1)	1.9(1)	0.94(8)	0.50(7)	0.17(7)	C8	0.6063(8)	0.6068(5)	0.2182(5)	3.3(2)
P3	0.8929(2)	0.4847(1)	0.3031(1)	2.4(1)	1.9(1)	2.2(1)	0.90(8)	0.60(8)	0.42(7)	C9	0.7050(7)	0.4021(5)	0.2640(4)	2.1(1)
P4	1.1751(2)	0.9525(1)	0.2238(1)	1.9(1)	1.8(1)	2.1(1)	0.60(7)	0.59(7)	0.22(7)	C91	0.6576(8)	0.3433(5)	0.1909(4)	2.9(2)
Al1	0.9753(2)	0.8339(1)	0.3434(1)	2.4(1)	1.9(1)	2.1(1)	0.9(1)	0.9(1)	0.2(1)	C92	0.5127(9)	0.2813(6)	0.1659(5)	3.7(2)
Al2	0.7861(2)	0.6073(1)	0.1925(1)	1.8(1)	2.0(1)	2.0(1)	0.8(1)	0.2(1)	0.2(1)	C93	0.4140(9)	0.2776(6)	0.2145(5)	3.8(2)
N1	1.0589(5)	0.8475(3)	0.2484(3)	1.5(3)	1.8(3)	1.9(3)	0.5(2)	0.5(2)	0.2(2)	C94	0.4579(9)	0.3341(6)	0.2883(5)	4.1(2)
N2	0.9003(6)	0.5904(4)	0.2810(3)	2.0(3)	2.1(3)	1.8(3)	1.1(2)	0.3(2)	0.1(2)	C95	0.6032(9)	0.3965(6)	0.3118(5)	3.7(2)
C1	0.8934(7)	0.8087(5)	0.0912(4)	2.0(1)						C10	0.9899(7)	0.4494(5)	0.2326(4)	2.0(1)
C11	0.9617(8)	0.8463(5)	0.0290(4)	2.7(2)						C101	1.0662(7)	0.5014(5)	0.1784(4)	2.2(1)
C12	0.8975(9)	0.8858(5)	-0.0248(5)	3.5(2)						C102	1.1521(8)	0.4727(5)	0.1370(4)	2.9(2)
C13	0.7685(9)	0.8890(5)	-0.0153(5)	3.6(2)						C103	1.1636(8)	0.3912(5)	0.1477(4)	2.9(2)
C14	0.7001(9)	0.8510(6)	0.0456(5)	3.9(2)						C104	1.0850(8)	0.3376(5)	0.1998(5)	3.3(2)
C15	0.7610(8)	0.8089(5)	0.0991(4)	3.0(2)						C105	1.0012(8)	0.3672(5)	0.2424(4)	3.0(2)
C2	1.1074(7)	0.7389(4)	0.1243(4)	1.9(1)						C111	1.3515(7)	0.9864(5)	0.2869(4)	1.8(1)
C21	1.2453(8)	0.7634(5)	0.1695(4)	2.5(1)						C112	1.4613(7)	1.0676(5)	0.2723(4)	2.3(1)
C22	1.3451(8)	0.7387(5)	0.1378(4)	2.9(2)						C113	1.6031(8)	1.0984(5)	0.3116(4)	2.9(2)
C23	1.3084(8)	0.6898(5)	0.0602(4)	3.1(2)						C114	1.6380(8)	1.0484(5)	0.3643(4)	3.1(2)
C24	1.1728(8)	0.6649(5)	0.0156(4)	2.8(2)						C115	1.5308(8)	0.9675(5)	0.3807(5)	3.3(2)
C25	1.0727(7)	0.6897(5)	0.0466(4)	2.2(1)						C116	1.3881(8)	0.9368(5)	0.3413(4)	2.4(1)
C3	1.0968(8)	0.9047(5)	0.4463(5)	3.2(2)						C126	1.1151(7)	1.0354(5)	0.2726(4)	2.0(1)
C4	0.7890(8)	0.8405(5)	0.3319(5)	3.4(2)						C121	1.1891(8)	1.0942(5)	0.3446(4)	2.7(1)
C5	0.8681(7)	0.6319(5)	0.4436(4)	2.1(1)						C122	1.1375(9)	1.1575(6)	0.3743(5)	3.9(2)
C51	0.9079(8)	0.5815(5)	0.4975(4)	2.7(2)						C123	1.0159(9)	1.1596(6)	0.3331(5)	3.7(2)
C52	0.8217(8)	0.5430(5)	0.5545(4)	3.0(2)						C124	0.9422(9)	1.1016(6)	0.2634(5)	4.0(2)
C53	0.6579(8)	0.6055(5)	0.5065(4)	2.8(2)						C125	0.9940(8)	1.0394(5)	0.2317(4)	2.9(2)
C54	0.6978(8)	0.5548(5)	0.5592(4)	2.7(1)						C131	0.4573(11)	0.9737(7)	0.0700(6)	5.3(2)
C55	0.7409(7)	0.6424(5)	0.4480(4)	2.2(1)						C132	0.5763(11)	1.0531(7)	0.0718(6)	5.8(2)
C6	1.1507(7)	0.6942(5)	0.3999(4)	2.3(1)						C133	0.3812(10)	0.9201(7)	0.0007(6)	5.5(2)
C61	1.2296(8)	0.6732(5)	0.3460(4)	2.4(1)										
C62	1.3746(8)	0.6952(5)	0.3717(4)	2.9(2)										
C63	1.4408(8)	0.7358(5)	0.4502(4)	3.1(2)										
C64	1.3637(8)	0.7558(5)	0.5041(5)	3.5(2)										
C65	1.2174(8)	0.7352(5)	0.4788(4)	2.9(2)										

$b = 15.956(7)$, $c = 16.870(8)$ [pm], $\alpha = 95.01(4)$, $\beta = 96.91(4)$, $\gamma = 114.45(3)$ [°], $V = 2468.9 \times 10^6$ [pm³], $\rho_{\text{rönt}}$ = 1.24 g · cm⁻³.

Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P₂) wurden unter Kühlung 5674 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$) vermessen (Mo- K_α , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator). Davon wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 3938 Strukturaktoren mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ zur Strukturbestimmung herangezogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Lösung der Struktur erfolgte über direkte Methoden (SHELX). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Syntex-XTL) konvergierte für 293 Parameter gegen $R_1 = 0.072$ bzw. $R_w = 0.070$. Wasserstoffatome wurden teilweise nach idealer Geometrie berechnet und ihre Parameter konstant gehalten. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und Schwingungsparameter.

- 1) H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J.-M. Bassett, G. Blaschke und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 433 (1981); J.-M. Bassett, J. R. Mandl und H. Schmidbaur, ebenda **113**, 1145 (1980); H. Schmidbaur und J. R. Mandl, Angew. Chem. **89**, 679 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 640 (1977).
- 2) K. Issleib, H. P. Abicht und H. Winkelmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **388**, 89 (1972); K. Issleib und H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. **312**, 456 (1970).
- 3) C. E. Briant, K. P. Hall und D. M. P. Mingos, J. Organomet. Chem. **229**, C 5 (1982).
- 4) J. Browning, G. W. Bushnell und K. R. Dixon, J. Organomet. Chem. **198**, C 11 (1980).
- 5) S. Al-Jibori und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 286.
- 6) H. Schmidbaur, K. C. Dash und A. A. M. Aly, unveröffentlichte Ergebnisse, 1980–1981, über Cu-, Ag-, AuN[P(C₆H₅)₂]₂.
- 7) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio, J. Organomet. Chem. **60**, C 39 (1973).
- 8) J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens und J. M. M. Smits, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 1162.
- 9) J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 64 (1980).
- 10) D. J. Petersen, J. Organomet. Chem. **8**, 199 (1967).
- 11) H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977); H. H. Karsch, ebenda **34**, 1178 (1979).
- 12) D. F. Clemens, H. H. Sisler und W. S. Brey, Inorg. Chem. **5**, 527 (1966).
- 13) H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten, Chem. Ber. **102**, 556 (1969); H. Schmidbaur, K. Schwirten und H. H. Pickel, ebenda **102**, 564 (1969); W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. **17**, 41 (1969).
- 14) H. Schmidbaur und H.-J. Füller, Chem. Ber. **107**, 3674 (1974); H. Schmidbaur, H.-J. Füller und F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. **99**, 353 (1975).
- 15) H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977); H. Schmidbaur und H.-J. Füller, ebenda **110**, 3528 (1977).
- 16) H. Schmidbaur und G. Müller, Monatsh. Chem. **111**, 1233 (1980).
- 17) H. Schmidbaur und U. Deschler, Chem. Ber. **116**, 1386 (1983).
- 18) H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrle, Chem. Ber. **116**, 1393 (1983), vorstehend.
- 19) O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. **79**, 869 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 875 (1967).
- 20) H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Chem. **349**, 225 (1967).
- 21) J. Ellermann und W. Gruber, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 310 (1973).
- 22) D. F. Clemens und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **4**, 1222 (1965).

[233/82]