

Chem. Ber. **116**, 1487 – 1493 (1983)2-Pyridylphosphane, III¹⁾**Synthese und eine Röntgenbeugungsanalyse von Kupfer(I)- und Silber(I)-chlorid-Komplexen**

Yoshio Inoguchi, Beatrix Milewski-Mahrla, Dietmar Neugebauer, Peter G. Jones *) und Hubert Schmidbauer *

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

Eingegangen am 6. August 1982

Die Phenyl-(2-pyridyl)-phosphane $(2-C_5H_4N)_nP(C_6H_5)_{3-n}$, $n = 1 - 3$, (**1a - c**) bilden mit CuCl oder AgCl farblose 1 : 1-Komplexe **2a - c** bzw. **3a - c**. Von diesen Produkten sind die beiden völlig unlöslichen Tripyridylphosphan-Komplexe vermutlich Koordinationspolymere, die löslichen Monopyridylphosphan-Addukte lösliche Oligomere, deren ³¹P-NMR-Spektren äquivalente Phosphangruppen andeuten. – Die Struktur des Chloro[diphenyl(2-pyridyl)phosphan]silbers(I) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen ermittelt. In diesem tetrameren Komplex (**3a**) bilden die Silber- und Chloratome einen verzerrten Würfel, wie er auch für den analogen *Triphenyl*phosphan-Komplex gefunden wurde. Die $(2-C_5H_4N)P(C_6H_5)_2$ -Liganden sind nur über das Phosphoratom an die Silberatome des Cuban-Gerüsts gebunden, die N-Donorzentren des Pyridins werden *nicht* in Anspruch genommen. Phenyl- und Pyridinringe sind aus dem Beugungsdiagramm nicht unterscheidbar ($R = 0.075$, $R_w = 0.071$).

2-Pyridylphosphanes, III¹⁾**Synthesis and an X-ray Diffraction Analysis of Copper(I) and Silver(I) Chloride Complexes**

The phenyl-(2-pyridyl)-phosphanes $(2-C_5H_4N)_nP(C_6H_5)_{3-n}$, $n = 1 - 3$, (**1a - c**) form colourless 1 : 1 complexes **2a - c** or **3a - c** with CuCl or AgCl, respectively. The completely insoluble tripyridylphosphane complexes are probably coordination polymers, but the monopyridylphosphane adducts are oligomers. Their ³¹P NMR spectra indicate equivalent phosphane groups. – The structure of the chloro[diphenyl(2-pyridyl)phosphane]silver(I) has been determined by single crystal X-ray diffraction. In this tetrameric complex (**3a**) the silver and chlorine atoms were shown to form a distorted cube, as it has also been found in the analogous *triphenyl*phosphane complex. The $(2-C_5H_4N)P(C_6H_5)_2$ ligand is attached to the silver atom only through the phosphorus atom, and the nitrogen donor centers are *not* engaged in bonding. Phenyl and pyridyl rings cannot be distinguished in the diffraction analysis ($R = 0.075$, $R_w = 0.071$).

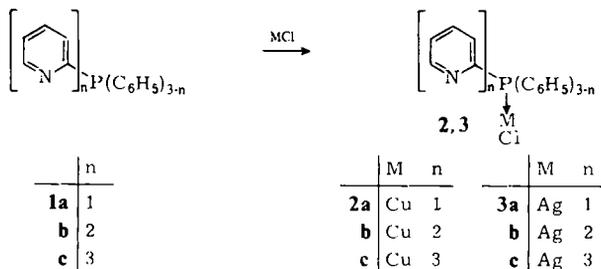
2-Pyridylphosphanen²⁾ wird derzeit erneut verstärktes Interesse entgegengebracht^{3,4)}, da sie als Ligandsysteme zur Erzeugung enger Metall-Metall-Kontakte geeignet erscheinen. In zweikernigen, cyclischen Gold(I)-Komplexen konnten auf diese Weise extrem kurze Au – Au-Abstände zwischen formal nicht aneinander gebundenen Metallatomen erzeugt werden¹⁾.

*) Universität Göttingen

Wir berichten nun über analoge Verbindungen der beiden übrigen Münzmetalle, Kupfer und Silber, bei denen aber – eigentlich überraschend – völlig andere Strukturprinzipien gefunden wurden. Zumindest in dem durch Röntgenbeugungsanalyse gesicherten Fall wird nämlich das Donor-Angebot des Pyridin-Rings von den Metallatomen nicht angenommen und es liegt nur Metall-Halogen- und Metall-Phosphor-Koordination im herkömmlichen Sinne⁵⁾ vor. Die Resultate entsprechen darin den von uns früher studierten Beispielen, in denen ausschließlich Halogen- und Brückenphosphan-Liganden präsent waren^{6,7)}. Den Arbeiten sind durchwegs Ansätze im äquimolaren Verhältnis der Komponenten zugrunde gelegt worden. Erst bei anderen Mengenverhältnissen als 1 : 1 trat in einer kürzlich erschienenen Arbeit über AgCl-Komplexe des Diphenyl(2-pyridyl)phosphans auch die ursprünglich immer erwartete P/N-Koordination auf⁸⁾.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Wasserfreie, farblose Präparate von Kupfer(I)- und Silber(I)-chlorid nehmen in benzolischer Suspension rasch 2-Pyridyl/Phenylphosphan-Liganden aus der Lösung auf und bilden analytisch befriedigend reine 1 : 1-Komplexe. Von den sechs untersuchten Beispielen sind jedoch nur drei in polaren Solventien noch so ausreichend löslich, daß zur Reinigung kristallisiert werden kann. Aus dem gleichen Grund sind Molmassenbestimmungen in Lösung nicht durchführbar und NMR-Spektren nicht in der üblichen Qualität erhältlich.



Vermutlich ist keiner der Komplexe **2a – c** und **3a – c** monomer, sondern jeder stark assoziiert. Die totale Unlöslichkeit von **2b,c** und **3c** läßt sogar Koordinationspolymere vermuten. Die in Chlorkohlenwasserstoffen gut löslichen Verbindungen **2a** und **3a** zeigen vergleichbare Eigenschaften, so daß von ähnlichen Oligomeren ausgegangen werden kann. Beide zeigen nur ein Singulettsignal im ³¹P-NMR-Spektrum, was Strukturen mit äquivalenten Phosphan-Positionen nachweist. Gleiches gilt für das ebenfalls lösliche **3b**. Die ¹H-NMR-Spektren der drei Beispiele sind von denen der freien Liganden (**1a,b**) kaum verschieden.

Diese unbefriedigende Situation veranlaßte zur Durchführung wenigstens einer Röntgenstrukturanalyse, die mit Einkristallen der Silberverbindung **3a** gelang.

Kristall- und Molekülstruktur des Komplexes [(2-C₅H₄N)(C₆H₅)₂PAgCl]₄ (**3a**)

3a kristallisiert monoklin aus einer Mischung von Chloroform und Diethylether. Nach Präzessionsaufnahmen hat die Elementarzelle die Raumgruppe C2/c. Die Struk-

turlösung (vgl. Exp. Teil) zeigte, daß sich in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch unabhängige Hälften würfelförmig aufgebauter Tetramerer befinden, so daß sich über die 8 Symmetrieoperationen für die Zelle 8 Tetramere ergeben ($Z = 8$).

Die beiden Würfel unterscheiden sich untereinander nur wenig, so daß die Abbildungen 1 und 2 des einen Würfels (Ag 1, Ag 2, Ag 1*, Ag 2*, etc.) für beide Einheiten repräsentativ sind. Jeder Würfel ist deutlich verzerrt und besitzt nur die in Abb. 2 sichtbare C_2 -Symmetrie. Die Positionen der Schweratome Ag, Cl, P sind durch anisotrope Verfeinerung ihrer Atomkoordinaten (Tab. 2) recht genau bestimmt worden, diejenigen der Phenylreste wurden dagegen nur isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome blieben aus Kapazitäts- und Rechenprogrammgründen unberücksichtigt ($R = 0.075$, $R_w = 0.071$ für 397 Parameter).

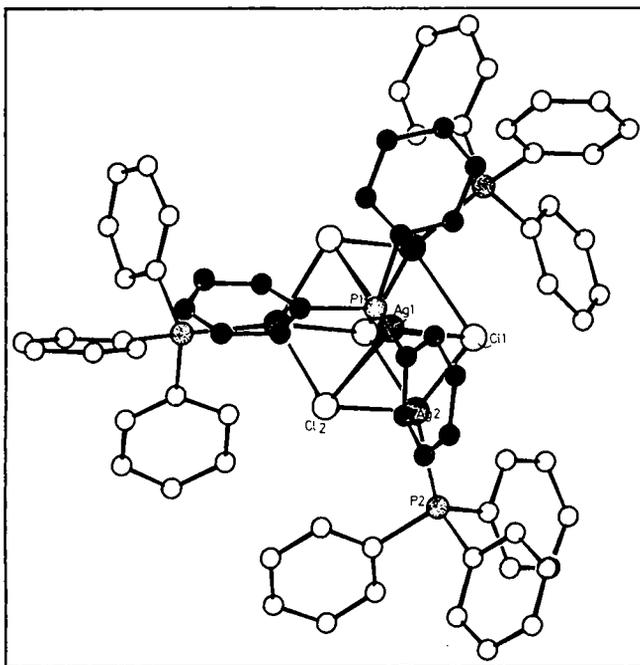


Abb. 1. Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Tetrameren in der Kristallstruktur des Silberchlorid-Komplexes **3a** mit Atomnumerierung. Atome mit * sind durch Symmetrieoperation aus dem zugeordneten Bezugsatom erzeugt. Das zweite Tetramere hat sehr ähnliche Gestalt (Tabb. 1 und 2)

Das Resultat der Strukturbestimmung zeigt deutlich, daß die Silberatome an den Ecken des Ag_4Cl_4 -Würfels zwar an je ein P-Atom koordiniert sind, zeigt aber *keine* Wechselwirkung mit einer *o*-Position eines Pyridinrings. Obwohl im endgültigen Elektronendichtediagramm zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen nicht unterschieden werden kann, ist diese Aussage ohne Einschränkung möglich. Vermutlich sind die Phenyl- und Pyridinringe im Kristall fehlgeordnet, so daß eine Überstruktur a priori nicht festlegbar ist. Ähnliche Probleme sind bezeichnenderweise auch bei der Struktur des (monomeren!) $(2-C_5H_4N)(C_6H_5)_2PAuCl$ aufgetreten⁸⁾.

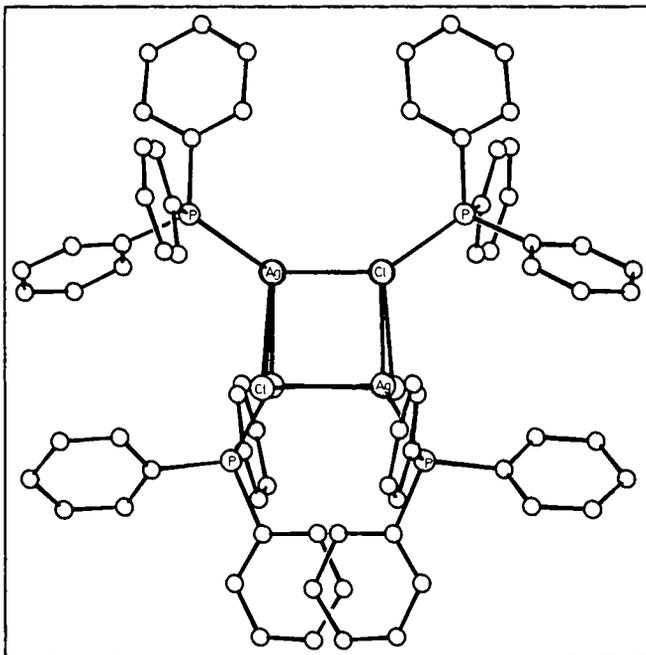


Abb. 2. Projektion eines Tetrameren aus der Kristallstruktur von **3a** auf die zweizählige Achse. Die Symmetriebeziehung ist unmittelbar erkennlich. Der ausgewählte Würfel ist der gleiche wie in Abb. 1 (Ag1 , Ag2 , Ag1^* , Ag2^*). Der zweite Würfel (Ag3 , Ag4 , Ag3^* , Ag4^*) gehorcht der gleichen Symmetriebeziehung. Auch die Dimensionen sind ähnlich (Tabb. 1 und 2)

Die Struktur von **3a** ist damit im Prinzip von der des analogen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAgCl}]_4$ kaum verschieden^{5b}). Im letzteren werden würfelförmige Tetramere sehr ähnlicher Dimension gefunden. Auch diese Verbindung kristallisiert aus $\text{CHCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, aber orthorhombisch mit $Z = 4$ und Raumgruppe $Pbcn$. Die Cubaneinheiten besitzen ebenfalls nur C_2 -Symmetrie, doch liegt die Drehachse anders als bei **3a**.

Die Struktur von **3a** ist aber völlig verschieden von der des Komplexes des gleichen $(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Liganden mit AgCl im Molverhältnis 3 : 2, wo ein Pyridinrest als PN-Brücke zwischen Silberatomen fungiert, während die Pyridinringe der beiden verbleibenden Phosphane ebenfalls nur P-kodiniert sind. In diesen Liganden sind C und N röntgenographisch wieder nicht unterscheidbar⁸⁾.

Es zeigt sich damit, daß das Pyridin-N-Atom von Silber(I) nur dann in Anspruch genommen wird, wenn alleinige Chlor-/Phosphor-Koordination nicht zur koordinativen Absättigung ausreicht. Insbesondere aber kommt die N-Koordination dann zum Tragen, wenn die Halogen-Liganden durch schlechte Donor-Gegenionen, wie BF_4^- , PF_6^- , etc. ersetzt werden³⁾.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerten Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*. Wir danken Herrn *J. Riede*, Technische Universität München, für wichtige Hilfestellung bei der Erstellung des Datensatzes.

Experimenteller Teil

Über Methoden und Geräte siehe vorangegangene II. Mitteil.¹⁾; dort und in Lit.³⁾ ist auch die Synthese der Liganden **1a**–**c** und der Komplexe **2c** und **3c** beschrieben.

Chloro[diphenyl(2-pyridyl)phosphan]kupfer(I) (2a): Zu einer Suspension von 0.09 g (0.91 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 5 ml Benzol wird bei Raumtemp. 0.24 g (0.91 mmol) **1a** in 5 ml Benzol getropft. Die Suspension wird sofort klar. Nach 5 h unter Erhitzen am Rückflußkühler wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und i. Vak. getrocknet, Ausb. 0.24 g (73%), hellgelbe, luftstabile Kristalle, löslich in CH₂Cl₂, CHCl₃ und THF, Schmp. 192–194°C.

C₁₇H₁₄ClCuNP (362.3) Ber. C 56.36 H 3.90 Gef. C 56.43 H 3.93

Chloro[phenylbis(2-pyridyl)phosphan]kupfer(I) (2b): Analog zu **2a** erhält man aus 0.07 g (0.72 mmol) Kupfer(I)-chlorid und 0.20 g (0.76 mmol) **1b** in Benzol nach 10 stdg. Rückflußkochen hellgelbe Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien schwerlöslich sind. Ausb. 0.16 g (62%), Schmp. 310°C (Zers.).

C₁₆H₁₃ClCuN₂P (363.3) Ber. C 52.90 H 3.61 Gef. C 52.25 H 3.85

Chloro[diphenyl(2-pyridyl)phosphan]silber(I) (3a): Zu einer Suspension von 0.16 g (1.12 mmol) Silberchlorid in 50 ml Benzol wird bei Raumtemp. 0.30 g (1.14 mmol) **1a** in 5 ml Benzol getropft. Nach 5stdg. Kochen unter Rückfluß wird der entstehende farblose Niederschlag abfiltriert und aus CHCl₃/Ether umkristallisiert. Ausb. 0.29 g (64%), farblose, luftstabile Kristalle, löslich in CH₂Cl₂, CHCl₃ und THF, Schmp. 256–258°C (Zers.).

C₁₇H₁₄AgClNP (406.6) Ber. C 50.22 H 3.47 Gef. C 50.18 H 3.68

Chloro[phenylbis(2-pyridyl)phosphan]silber(I) (3b): Analog zu **3a** erhält man aus 0.13 g (0.91 mmol) Silberchlorid und 0.24 g (0.91 mmol) **1b** in Benzol nach 5stdg. Rückflußkochen und Kristallisation aus CHCl₃/Ether farblose Kristalle, die in CHCl₃ oder CH₂Cl₂ löslich sind. Ausb. 0.26 g (70%), Schmp. 218–220°C.

C₁₆H₁₃AgClN₂P (407.6) Ber. C 47.15 H 3.21 Gef. C 46.41 H 3.23

Kristalldaten und Strukturlösung von Komplex **3a***

C₆₈H₅₆N₄P₄Cl₄Ag₄, Molmasse 1626.3, monoklin, Raumgruppe C2/c (Z = 8), a = 2365.0(8), b = 2354.1(9), c = 2348.6(9) pm, β = 90.88(3)°, V = 13074.12 × 10⁶ pm³, ρ_{röntg.} = 1.65 g · cm⁻³.

Von einem farblosen, fast würfelförmigen Kristall der Verbindung **3a** (aus Chloroform/Diethylether, ca. 0.15 mm Kantenlänge) wurde mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen auf Grund von systematischen Auslöschungen die monokline Raumgruppe C2/c (Nr. 15) bzw. Cc (Nr. 9) bestimmt.

Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁) wurden 7177 unabhängige Reflexe (2° ≤ 2θ ≤ 48°) vermessen (Mo-K_α, Graphit-Monochromator, λ = 7106.9 pm). Davon wurden nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur 4477 Strukturfaktoren mit F_o ≥ 3.9σ(F_o) zur Lösung der Struktur herangezogen.

Die Lagen der Silberatome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode in der Raumgruppe C2/c bestimmt. Es ergaben sich zwei voneinander unabhängige halbe Tetramerwürfel pro asymmetrische Einheit, die zu insgesamt 8 Tetrameren pro Elementarzelle führen. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Syntex XTL) konvergierte für 397

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50234, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°] in der Kristallstruktur des Komplexes **3a**^{a)}

Würfel I			Würfel II				
Ag1-C11	253.8(5)	Ag1-C11-Ag2	90.5(1)	Ag3-C13	264.6(4)	Ag3-C13-Ag4	92.9(1)
Ag1-C12	264.6(5)	Ag1-C11-Ag1*	84.2(1)	Ag3-C14	272.1(5)	Ag3-C13-Ag4*	88.0(1)
Ag1-C11*	291.3(5)	Ag2-C11-Ag1*	85.7(1)	Ag3-C14*	267.4(4)	Ag4-C13-Ag4*	89.9(1)
Ag2-C11	258.6(4)			Ag4-C13	262.8(4)		
Ag2-C12*	262.1(5)	Ag1-C12-Ag2	85.7(1)	Ag4-C14	270.9(4)	Ag3-C14-Ag4	89.4(1)
Ag2-C12	280.3(5)	Ag1-C12-Ag2*	90.8(1)	Ag4-C13*	271.7(5)	Ag3-C14-Ag3*	94.1(1)
Ag1*-C11	291.3(5)	Ag2-C12-Ag2*	89.4(1)	Ag3*-C14	267.4(4)	Ag4-C14-Ag3*	87.6(1)
Ag2*-C12	262.1(5)	Ag1-P1-C111	113.5(5)	Ag4*-C13	271.7(5)	Ag3-P3-C311	112.5(5)
Ag1-P1	238.7(5)	Ag1-P1-C121	119.6(6)	Ag3-P3	242.9(5)	Ag3-P3-C321	113.2(5)
Ag2-P2	239.6(5)	Ag1-P1-C131	111.5(6)	Ag4-P4	240.4(5)	Ag3-P3-C331	117.3(6)
		C111-P1-C121	104.4(7)			C311-P3-C321	106.9(7)
P1-C111	183.4(16)	C111-P1-C131	102.9(7)	P3-C311	182.4(16)	C311-P3-C331	104.9(7)
P1-C121	181.2(17)	C121-P1-C131	103.1(8)	P3-C321	185.7(15)	C321-P3-C331	100.8(7)
P1-C131	181.7(17)			P3-C331	182.1(16)		
P2-C211	182.6(16)	Ag2-P2-C211	110.9(5)	P4-C411	182.8(16)	Ag4-P4-C411	114.1(5)
P2-C221	184.9(16)	Ag2-P2-C221	116.6(5)	P4-C421	183.0(16)	Ag4-P4-C421	117.9(5)
P2-C231	186.6(15)	Ag2-P2-C231	115.5(5)	P4-C431	180.3(16)	Ag4-P4-C431	114.9(5)
		C211-P2-C221	107.2(7)			C411-P4-C421	104.6(7)
C11-Ag1-C11*	95.8(1)	C211-P2-C231	104.1(7)	C13-Ag3-C14	88.5(1)	C411-P4-C431	102.7(7)
C11-Ag1-C12	95.2(1)	C221-P2-C231	101.1(7)	C13-Ag3-C14*	93.1(1)	C421-P4-C431	100.7(7)
C12-Ag1-C11*	87.7(1)			C14-Ag3-C14*	85.7(1)		
C11-Ag1-P1	138.9(2)			C13-Ag3-P3	125.8(1)		
C11*-Ag1-P1	106.6(1)			C14-Ag3-P3	130.2(1)		
C12-Ag1-P1	119.2(2)			C14*-Ag3-P3	121.6(1)		
C11-Ag2-C12	90.5(1)			C13-Ag4-C14	89.1(1)		
C11-Ag2-C12*	95.5(1)			C13-Ag4-C13*	90.1(1)		
C12-Ag2-C12*	90.5(1)			C13*-Ag4-C14	90.8(1)		
C11-Ag2-P2	132.2(2)			C13-Ag4-P4	130.6(1)		
C12-Ag2-P2	114.8(1)			C14-Ag4-P4	118.4(1)		
C12*-Ag2-P2	122.3(1)			C13*-Ag4-P4	126.3(1)		

a) * bedeutet bei Würfel I symmetrie-äquivalente Atome entsprechend $1-x, y, 1/2-z$, bei Würfel II $-x, +y, 1/2-z$.

Tab. 2. Atomkoordinaten der Kristallstruktur des Komplexes **3a** (ohne Wasserstoffatome)

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ag 1	0.55330(6)	0.17182(6)	0.19417(7)	4.5(1)	6.6(1)	6.4(1)	-2.1(1)	-0.7(1)	2.0(1)
Ag 2	0.44470(6)	0.06233(6)	0.18992(7)	5.2(1)	3.0(1)	4.4(1)	-0.7(1)	-0.7(1)	-1.1(1)
Ag 3	0.05925(6)	0.16235(6)	0.19165(6)	3.6(1)	3.8(1)	4.6(1)	-0.4(1)	0.7(1)	1.2(1)
Ag 4	0.05350(6)	0.05177(6)	0.31052(7)	5.0(1)	4.5(1)	3.5(1)	1.0(1)	-0.9(1)	0.6(1)
C1 1	0.4465(2)	0.1719(2)	0.1818(2)	3.3(1)	3.3(2)	4.0(3)	-0.3(2)	-0.5(2)	0.6(2)
C1 2	0.5630(2)	0.0599(2)	0.1989(2)	3.9(3)	4.1(3)	2.7(3)	-0.1(2)	0.3(2)	0.5(2)
C1 3	0.0611(2)	0.0502(2)	0.1990(2)	3.6(3)	2.7(2)	2.5(2)	0.5(2)	0.4(2)	0.0(2)
C1 4	0.0537(2)	0.1668(2)	0.3072(2)	2.1(2)	2.1(2)	3.7(2)	-0.1(2)	0.1(2)	-0.4(2)
P 1	0.6327(2)	0.2273(2)	0.1662(2)	2.4(2)	3.5(2)	4.1(3)	-0.5(2)	-0.3(2)	0.8(2)
P 2	0.4041(2)	-0.0099(2)	0.1303(2)	3.8(3)	2.4(2)	2.4(2)	0.1(2)	0.5(2)	-0.1(2)
P 3	0.1137(2)	0.2194(2)	0.1260(2)	2.6(2)	2.8(2)	2.8(2)	-0.1(2)	0.3(2)	0.7(2)
P 4	0.1097(2)	0.0051(2)	0.3827(2)	2.9(2)	2.9(2)	2.1(2)	0.2(2)	-0.4(2)	0.2(2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
C 111	0.6318(7)	0.2999(6)	0.1944(6)	3.1(3)	C 211	0.4353(6)	-0.0793(6)	0.1463(6)	2.8(3)
C/N 11	0.5806(6)	0.3263(6)	0.1866(6)	5.3(3)	C/N 21	0.4075(6)	-0.1275(7)	0.1325(6)	5.9(4)
C 113	0.5765(8)	0.3846(8)	0.2054(8)	5.6(5)	C 213	0.4329(8)	-0.1805(8)	0.1422(8)	5.4(5)
C 114	0.6210(8)	0.4092(8)	0.2322(8)	5.2(4)	C 214	0.4844(7)	-0.1827(7)	0.1702(7)	4.3(4)
C 115	0.6731(8)	0.3821(8)	0.2426(8)	5.6(5)	C 215	0.5137(7)	-0.1328(8)	0.1843(7)	4.2(4)
C 116	0.6786(8)	0.3255(8)	0.2206(8)	4.8(4)	C 216	0.4885(7)	-0.0798(7)	0.1725(7)	4.0(4)
C 121	0.6476(7)	0.2359(7)	0.0913(7)	3.9(4)	C 221	0.3264(6)	-0.0184(6)	0.1323(6)	2.9(3)
C 122	0.6417(7)	0.1894(8)	0.0564(8)	4.8(4)	C 222	0.2993(7)	-0.0540(7)	0.0919(7)	3.6(4)
C 123	0.6548(9)	0.1918(9)	-0.0005(9)	6.5(5)	C 223	0.2405(8)	-0.0571(8)	0.0952(8)	5.1(4)
C 124	0.6731(8)	0.2434(8)	-0.0244(8)	5.6(5)	C 224	0.2082(8)	-0.0271(8)	0.1356(8)	5.7(4)
C 125	0.6753(8)	0.2918(8)	0.0087(8)	5.2(5)	C 225	0.2378(9)	0.0085(9)	0.1748(9)	6.3(5)
C 126	0.6634(7)	0.2889(7)	0.0661(7)	3.8(4)	C 226	0.2961(8)	0.0126(7)	0.1729(7)	4.1(4)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
C 131	0.6984(7)	0.1987(7)	0.1953(7)	3.7(4)	C 231	0.4152(6)	-0.0007(6)	0.0523(6)	2.7(3)
C 132	0.6987(7)	0.1772(7)	0.2502(7)	4.5(4)	C 232	0.4092(7)	0.0537(7)	0.0315(7)	4.2(4)
C 133	0.7469(8)	0.1531(8)	0.2757(8)	5.4(5)	C 233	0.4124(8)	0.0633(8)	-0.0265(9)	6.0(5)
C 134	0.7945(8)	0.1519(8)	0.2408(8)	5.2(5)	C 234	0.4255(8)	0.0192(8)	-0.0610(8)	5.4(5)
C 135	0.7968(8)	0.1736(8)	0.1861(8)	5.2(5)	C 235	0.4365(7)	-0.0341(7)	-0.0410(7)	4.0(4)
C 136	0.7471(7)	0.1970(7)	0.1626(6)	3.4(3)	C 236	0.4289(7)	-0.0464(7)	0.0174(7)	3.7(4)
C 311	0.1408(6)	0.2844(7)	0.1587(7)	3.3(3)	C 411	0.0881(6)	0.0208(7)	0.4555(7)	3.1(4)
C 312	0.1552(7)	0.3321(7)	0.1237(7)	4.0(4)	C 412	0.0758(8)	0.0777(9)	0.4658(8)	5.7(5)
C 313	0.1740(8)	0.3814(8)	0.1519(8)	5.5(5)	C 413	0.0605(9)	0.0894(10)	0.5250(10)	7.6(6)
C 314	0.1789(8)	0.3858(8)	0.2099(8)	5.4(5)	C 414	0.0567(8)	0.0450(9)	0.5625(8)	5.6(5)
C 315	0.1650(8)	0.3378(8)	0.2436(8)	5.0(4)	C 415	0.0671(9)	-0.0102(9)	0.5526(9)	6.2(5)
C 316	0.1446(7)	0.2876(7)	0.2172(8)	4.5(4)	C 416	0.0841(7)	-0.0222(7)	0.4963(7)	4.0(4)
C 321	0.0728(6)	0.2408(6)	0.0614(6)	2.6(3)	C 421	0.1149(7)	-0.0723(7)	0.3801(7)	3.6(4)
C 322	0.1001(6)	0.2699(6)	0.0208(6)	3.1(3)	C/N 41	0.0659(7)	-0.0995(7)	0.3618(7)	6.5(4)
C 323	0.0692(8)	0.2848(8)	-0.0274(8)	5.7(5)	C 423	0.0643(9)	-0.1594(9)	0.3550(9)	6.2(5)
C 324	0.0134(8)	0.2718(8)	-0.0326(8)	5.1(5)	C 424	0.1133(9)	-0.1883(9)	0.3685(8)	6.4(5)
C 325	0.0150(9)	0.2407(9)	0.0073(10)	7.4(6)	C 425	0.1621(10)	-0.1624(11)	0.3916(10)	8.2(6)
C 326	0.0173(7)	0.2239(7)	0.0587(7)	4.4(4)	C 426	0.1632(8)	-0.1020(8)	0.3966(8)	5.6(5)
C 331	0.1751(6)	0.1861(7)	0.0940(6)	3.0(3)	C 431	0.1835(6)	0.0244(6)	0.3839(6)	2.9(3)
C/N 31	0.1720(7)	0.1300(8)	0.0815(7)	7.6(4)	C 432	0.2106(7)	0.0244(6)	0.3323(7)	3.2(4)
C 333	0.2180(8)	0.0994(8)	0.0550(8)	5.5(5)	C 433	0.2680(7)	0.0370(7)	0.3307(7)	4.4(4)
C 334	0.2637(9)	0.1300(9)	0.0404(9)	6.2(5)	C 434	0.3021(7)	0.0458(7)	0.3781(8)	4.4(4)
C 335	0.2671(11)	0.1860(12)	0.0533(11)	9.8(7)	C 435	0.2744(9)	0.0459(9)	0.4293(9)	6.4(5)
C 336	0.2231(9)	0.2178(9)	0.0827(9)	7.0(6)	C 436	0.2147(8)	0.0355(8)	0.4323(8)	4.8(4)

Strukturparameter gegen $R = 0.075$ bzw. $R_w = 0.071$. Dabei wurden Silber-, Chlor- und Phosphoratome anisotrop, Kohlenstoff- und Stickstoffatome isotrop verfeinert. Wasserstoffatome konnten aus Programmgründen bei der Verfeinerungsrechnung nicht mehr berücksichtigt werden.

Die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tab. 1, die Atomkoordinaten (ohne Wasserstoffatome) in Tab. 2 zusammengestellt.

- ¹⁾ II. Mittell.: *Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrle und H. Schmidbaur*, Chem. Ber. **115**, 3085 (1982).
- ²⁾ *W. C. Davis und F. G. Mann*, J. Chem. Soc. **1944**, 276; *F. G. Mann und J. Watson*, J. Org. Chem. **13**, 502 (1948).
- ³⁾ *H. Schmidbaur und Y. Inoguchi*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1329 (1980); dort weitere Literatur.
- ⁴⁾ *J. P. Farr, M. M. Olmstead und A. L. Balch*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6652 (1980); *J. P. Farr, M. M. Olmstead, C. H. Hunt und A. L. Balch*, Inorg. Chem. **20**, 1182 (1981); *A. Maissonat, J. P. Farr und A. L. Balch*, Inorg. Chem. Acta **53**, 2217 (1981); dort ebenfalls weitere Literatur.
- ⁵⁾ ^{a)} *M. R. Churchill, B. G. DeBoer und S. U. Mendak*, Inorg. Chem. **14**, 2041 (1975). — ^{b)} *B.-K. Theo und J. C. Calabrese*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1256 (1975); Inorg. Chem. **15**, 2467 (1976).
- ⁶⁾ *A. A. M. Aly, U. Schubert, D. Neugebauer und H. Schmidbaur*, Angew. Chem. **90**, 125 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 125 (1978); *H. Schmidbaur, A. A. M. Aly und U. Schubert*, Angew. Chem. **92**, 66 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 71 (1980).
- ⁷⁾ *U. Schubert, D. Neugebauer und A. A. M. Aly*, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 217 (1980).
- ⁸⁾ *N. W. Alcock, P. Moore, P. A. Lampe und K. F. Mok*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 207; dort auch weitere Literatur.

[250/82]