

## Preliminary communication

### Kristallstruktur von *cis*-Tricarbonyl-triphosphinchrom(0)

G. HUTTNER und S. SCHELLE

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Juli 1969)

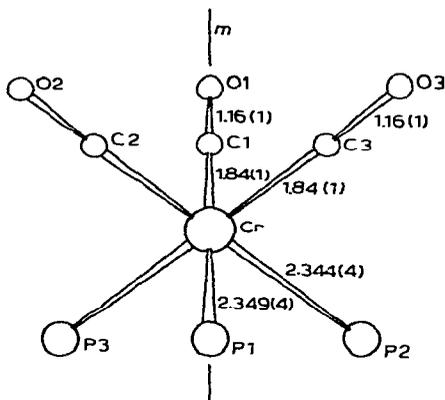
Erst in den letzten Jahren wurde gezeigt, dass  $\text{PH}_3$  ein guter Komplexligand ist\*. Eine Reihe von Strukturuntersuchungen an  $\text{PH}_3$ -Komplexen ist geplant und soll einen Einblick in die Bindungsverhältnisse geben, die in diesen Molekülen vorliegen. Das Ergebnis einer dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse des kürzlich von E.O. Fischer *et al.* dargestellten<sup>1</sup> *cis*-Tricarbonyl-triphosphinchrom(0)  $[(\text{PH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  ist der Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen System. Mit den Zelldimensionen  $a = 6.90 \pm 0.01$ ,  $b = 11.29 \pm 0.02$ ,  $c = 6.41 \pm 0.01$  Å,  $\beta = 93.8 \pm 0.2^\circ$  berechnet sich die Dichte für  $Z = 2$  zu  $1.589 \pm 0.008$  g·cm<sup>-3</sup> in guter Übereinstimmung mit der durch Flotation in einer wässrigen Lösung von  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$  bestimmten Dichte von  $1.590 \pm 0.008$  g·cm<sup>-3</sup>. 1020 Reflexe messbarer Intensität ( $\sin \theta_{\text{max}} = 0.5$ ) konnten auf einem Weissenberg-Diffraktometer der Fa. Stoe registriert werden (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$ ). Aufgrund systematischer Auslöschungsgesetze sind nur die Raumgruppe  $P2_1$  oder  $P2_1/m$  möglich. Die Struktur konnte mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst werden. Isotrope Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1/m$  führte bei einem Übereinstimmungsfaktor von  $R = 0.095$  zu sehr plausiblen Temperaturfaktoren für alle Atome. Die angenommene Raumgruppe ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit richtig.

Das Molekül besitzt recht genau  $3m$  ( $C_{3v}$ ) Symmetrie. Nur eine Spiegelebene ( $m$  in Fig. 1) ist jedoch durch die Kristallsymmetrie gefordert. Die Atome C1, O1, Cr, und P1 liegen in dieser Ebene, während P2 und P3 sowie C2O2 und C3O3 spiegelsymmetrisch zueinander liegen. Das Chrom sitzt in der Mitte eines Oktaeders, der von drei zueinander *cis*-ständigen  $\text{PH}_3$ -Liganden und drei Carbonylgruppen gebildet wird. Die Ligand-Metall-Ligand-Winkel stimmen mit den für einen idealen Oktaeder gültigen Werten innerhalb einer Standardabweichung ( $\pm 1.6^\circ$ ) überein.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Cr-P-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich ( $2.346 \pm 0.004$  Å). Sie sind damit wesentlich kleiner als die Summe der kovalenten Radien von Cr<sup>0</sup> ( $1.48$  Å<sup>2</sup>) und dreibändigem Phosphor ( $1.1$  Å<sup>3</sup>).  $\text{PH}_3$  scheint daher ein guter  $\pi$ -Acceptor zu sein. Die Tatsache, dass die Cr-C-Abstände in  $\text{Cr}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})_3$  wesentlich kürzer sind ( $1.84 \pm 0.01$  Å) als die in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ( $1.909 \pm 0.003$  Å<sup>4</sup>) zeigt jedoch, dass der  $\pi$ -Acceptorcharakter des Phosphinliganden, in Übereinstimmung mit spektroskopischen Befunden<sup>1</sup>, sicher kleiner ist als der des Kohlenmonoxids.

\*Referenz 1 gibt eine Zusammenfassung der entsprechenden Literaturstellen.



## DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. E.O. Fischer für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dipl.chem. E. Louis für die Züchtung von Einkristallen und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Überlassung von Rechenzeit.

## LITERATUR

- 1 E.O. Fischer, E. Louis und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 397; *Angew. Chem. Int. Ed.* 5 (1969) 377.
- 2 F.A. Cotton und D.C. Richardson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1851.
- 3 *Tables of Interatomic Distances*, London, The Chemical Society, Special Publication No. 7, 1958.
- 4 A. Whitaker und J.W. Jeffery, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 977.

*J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P9-P10