

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER MOLEKÜLE

LXXIX *. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON μ -CARBONYL- μ -CHLORO-DI[μ -BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)- AMIN-*P, P'*]-BIS[CARBONYL-RHODIUM(I)]CHLORID-METHANOL (1/1)

GÜNTER LIEHR, GYOPÁR SZUCSÁNYI und JOCHEN ELLERMANN*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. November 1983)

Summary

The molecular and crystal structure of the compound $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (1/1) (II) have been investigated in order to obtain confirmation of the complicated hydrogen bridge linkage system, deduced earlier from vibrational spectroscopy. Crystals of II are triclinic, space group $P\bar{1}$, with a 1680.6(1.1), b 1380.6(5), c 1190.5(1.1) pm, α 96.30(3), β 96.00(7), γ 110.75(3) $^\circ$ and $Z = 2$. On the basis of 3258 unique reflections, the structure was refined by blocked matrix least-squares techniques to a conventional R value of 0.064.

The two rhodium atoms of the cation are bridged by two nearly transoid PNP ligands. In the equatorial plane, which is not exactly perpendicular to the waved bridging ligand planes, the two metals are slightly asymmetrically bridged by a Cl and a CO ligand. A terminal CO group on each metal, one nearly colinear with the single Rh–Rh bond (273.7 pm), the other at an angle to the metal–metal distance, completes the rhodium coordination. The geometry of the rhodium atoms can be described as a significant distorted bipyramid. The cations of II are connected together to infinite chains along the b -axis of the crystal by strong $\text{>N-H} \cdots \text{O-H} \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{H-N} <$ hydrogen-bridging bond systems.



Zusammenfassung

Auf Grund schwingungsspektroskopischer Ergebnisse wurde für die Verbindung $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (1/1) (II) bereits früher ein kompliziertes Wasserstoffbrücken-Bindungssystem postuliert. Um dies

* LXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

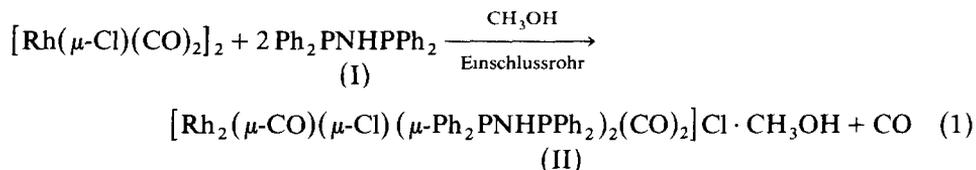
abzusichern wurde von II eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. II kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zelldimensionen a 1680.6(1.1), b 1380.6(5), c 1190.5(1.1) pm, α 96.30(3), β 96.00(7), γ 110.75(3)° und $Z=2$ aus. Auf der Grundlage von 3258 unabhängigen Reflexen wurde die Struktur bis zu einem konventionellen R -Wert = 0.064 verfeinert.

Die beiden Rhodiumatome werden von den beiden verbrückenden PNP-Liganden nahezu *trans*-ständig koordiniert. In einer äquatorialen Ebene, die nicht genau senkrecht auf den von den PNP-Brückenliganden gebildeten gewellten Ebenen steht, werden die zwei Metalle leicht asymmetrisch von einem Chloroliganden und einem CO verbrückt. Eine endständige CO-Gruppe an jedem Rhodiumatom vervollständigt die Koordinationssphäre der Metalle. Von diesen beiden CO-Gruppen ist eine kollinear mit der Rhodium-Rhodium-Einfachbindung (273.7 pm), die andere ist gegenüber der Metall-Metall-Bindung deutlich abgewinkelt. Die Koordinationspolyeder der Rhodiumatome stellen beträchtlich verzerrte Bipyramiden dar. Die Kationen von II werden in unendlichen Ketten, die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufen, durch starke Wasserstoffbrückensysteme des Typs $\text{>N-H} \cdots \text{O-H} \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{H-N} <$ miteinander verbunden.



Einleitung

Spektroskopische Untersuchungen an Komplexen [2–6] mit den Liganden $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ (I) [2,7–9] zeigten, dass insbesondere dann, wenn die Komplexe ionischer Natur waren und als Anionen Chlorid enthielten, die Kationen durch starke $(\text{NH} \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{HN})$ - bzw. $(\text{NH} \cdots \text{Cl}^-)$ -Wasserstoffbrückensysteme verbrückend [2,4–6] oder endständig [5] mit den Chloridionen verbunden waren. Erwartungsgemäss fanden wir auch andere Anionen [6], sowie Solvatmoleküle die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit der NH-Gruppe von I geeignet waren. Kürzlich [6,10] konnten wir nun entsprechend Gl. 1 den Komplex II isolieren, der auf Grund der schwingungsspektroskopischen Daten [6,10] sowohl



$(\text{NH} \cdots \text{O})$ -, $(\text{NH} \cdots \text{Cl})$ -, als auch $(\text{OH} \cdots \text{Cl})$ -Wasserstoffbrücken zu enthalten schien. Um dies abzuklären und somit auch Sicherheit bei der schwingungsspektroskopischen Zuordnung von Wasserstoffbrückenbindungen zu erlangen, wurde von II eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Strukturdiskussion

Figur 1 zeigt das Molekül in räumlicher Darstellung und Fig. 2 gibt die Molekülanordnung in der Elementarzelle wieder. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE MOLEKÜLPARAMETER DES KOMPLEXES II

<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Rh(1)–Rh(2)	273.7(1)	P(3)–C(31)	182.5(8)
Rh(1)–P(2)	232.8(4)	P(3)–C(37)	177.4(7)
Rh(1)–P(3)	232.2(4)	P(4)–N(1)	165.2(10)
Rh(1)–Cl(2)	253.6(3)	P(4)–C(41)	181.0(10)
Rh(1)–C(1)	212.1(14)	P(4)–C(47)	179.7(7)
Rh(1)–C(3)	184.7(14)	N(1)–H(1)	77.9(44)
Rh(2)–P(1)	232.2(4)	H(1)···O(1M)	209.0(55)
Rh(2)–P(4)	231.6(4)	N(2)–H(2)	79.3(68)
Rh(2)–Cl(2)	259.1(3)	H(2)···Cl(1)	234.0
Rh(2)–C(1)	203.5(13)	Cl(1)···H(1M)	238.0
Rh(2)–C(2)	184.7(15)	C(1)–O(1)	114.3(16)
P(1)–N(2)	165.6(11)	C(2)–O(2)	114.4(18)
P(1)–C(11)	180.5(8)	C(3)–O(3)	113.5(17)
P(1)–C(17)	178.7(10)	O(1M)–H(1M)	105.6(65)
P(2)–N(2)	165.7(10)	O(1M)–C(1M)	133.8(20)
P(2)–C(21)	180.9(7)	C(1M)–H(2M)	108.0(35)
P(2)–C(27)	179.8(8)	C(1M)–H(3M)	108.0(27)
P(3)–N(1)	166.9(10)	C(1M)–H(4M)	108.0(37)
<i>Bindungswinkel (°)</i>			
P(2)–Rh(1)–Rh(2)	93.2(1)	Cl(2)–Rh(1)–P(3)	86.0(1)
P(3)–Rh(1)–Rh(2)	92.4(1)	C(1)–Rh(1)–Rh(2)	47.5(3)
P(3)–Rh(1)–P(2)	169.0(1)	C(1)–Rh(1)–P(2)	96.5(4)
Cl(2)–Rh(1)–Rh(2)	58.7(1)	C(1)–Rh(1)–P(3)	94.3(4)
Cl(2)–Rh(1)–P(2)	88.8(1)	C(1)–Rh(1)–Cl(2)	106.1(3)
C(3)–Rh(1)–Rh(2)	159.4(4)	C(1)–Rh(2)–P(1)	92.5(4)
C(3)–Rh(1)–P(2)	89.0(4)	C(1)–Rh(2)–P(4)	86.5(4)
C(3)–Rh(1)–P(3)	89.1(4)	C(1)–Rh(2)–Cl(2)	106.9(4)
C(3)–Rh(1)–Cl(2)	141.9(4)	C(2)–Rh(2)–Rh(1)	176.8(4)
C(3)–Rh(1)–C(1)	111.9(5)	C(2)–Rh(2)–P(1)	88.8(5)
P(1)–Rh(2)–Rh(1)	91.4(1)	C(2)–Rh(2)–P(4)	88.0(5)
P(4)–Rh(2)–Rh(1)	92.1(1)	C(2)–Rh(2)–Cl(2)	120.0(4)
P(4)–Rh(2)–P(1)	174.5(1)	C(2)–Rh(2)–C(1)	130.1(6)
Cl(2)–Rh(2)–Rh(1)	56.8(1)	N(2)–P(1)–Rh(2)	111.6(4)
Cl(2)–Rh(2)–P(1)	91.1(1)	C(11)–P(1)–Rh(2)	115.2(4)
Cl(2)–Rh(2)–P(4)	94.3(1)	C(11)–P(1)–N(2)	106.8(4)
C(1)–Rh(2)–Rh(1)	50.2(4)		
C(17)–P(1)–Rh(2)	114.0(3)	H(1)–N(1)–P(3)	99.6(5.4)
C(17)–P(1)–N(2)	103.7(5)	H(1)–N(1)–P(4)	134.6(5.7)
C(17)–P(1)–C(11)	104.5(4)	O(1M)···H(1)–N(1)	156.4(8.2)
N(2)–P(2)–Rh(1)	110.6(4)	P(2)–N(2)–P(1)	124.1(7)
C(21)–P(2)–Rh(1)	117.4(3)	H(2)–N(2)–P(1)	118.5(5.2)
C(21)–P(2)–N(2)	106.4(4)	H(2)–N(2)–P(2)	111.4(5.1)
C(27)–P(2)–Rh(1)	111.4(3)	N(2)–H(2)···Cl(1)	173.1
C(27)–P(2)–N(2)	104.8(5)	Rh(2)–C(1)–Rh(1)	82.4(5)
C(27)–P(2)–C(21)	105.4(4)	O(1)–C(1)–Rh(1)	132.9(1.0)
N(1)–P(3)–Rh(1)	112.7(4)	O(1)–C(1)–Rh(2)	144.7(1.1)
C(31)–P(3)–Rh(1)	117.0(2)	O(2)–C(2)–Rh(2)	177.5(1.0)
C(31)–P(3)–N(1)	104.5(5)	O(3)–C(3)–Rh(1)	173.8(1.1)
C(37)–P(3)–Rh(1)	112.3(3)	H(1M)–O(1M)···H(1)	149.3(3.5)
C(37)–P(3)–N(1)	105.1(4)	C(1M)–O(1M)···H(1)	124.1(2.3)
C(37)–P(3)–C(31)	104.2(4)	C(1M)–O(1M)–H(1M)	86.5(3.2)
N(1)–P(4)–Rh(2)	111.8(4)	H(2M)–C(1M)–O(1M)	109.3(2.1)
C(41)–P(4)–Rh(2)	113.7(3)	H(3M)–C(1M)–O(1M)	110.3(2.0)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

C(41)–P(4)–N(1)	107.5(5)	H(3M)–C(1M)–H(1M)	109.5(2.5)
C(47)–P(4)–Rh(2)	113.8(3)	H(4M)–C(1M)–O(1M)	108.8(2.0)
C(47)–P(4)–N(1)	103.6(4)	H(4M)–C(1M)–H(1M)	109.5(2.5)
C(47)–P(4)–C(41)	105.7(4)	H(4M)–C(1M)–H(3M)	109.5(2.7)
Rh(2)–Cl(2)–Rh(1)	64.5(1)	O(1M)–H(1M)···Cl(1)	122.8
P(4)–N(1)–P(3)	125.2(6)	H(2)···Cl(1)···H(1M)	106.8

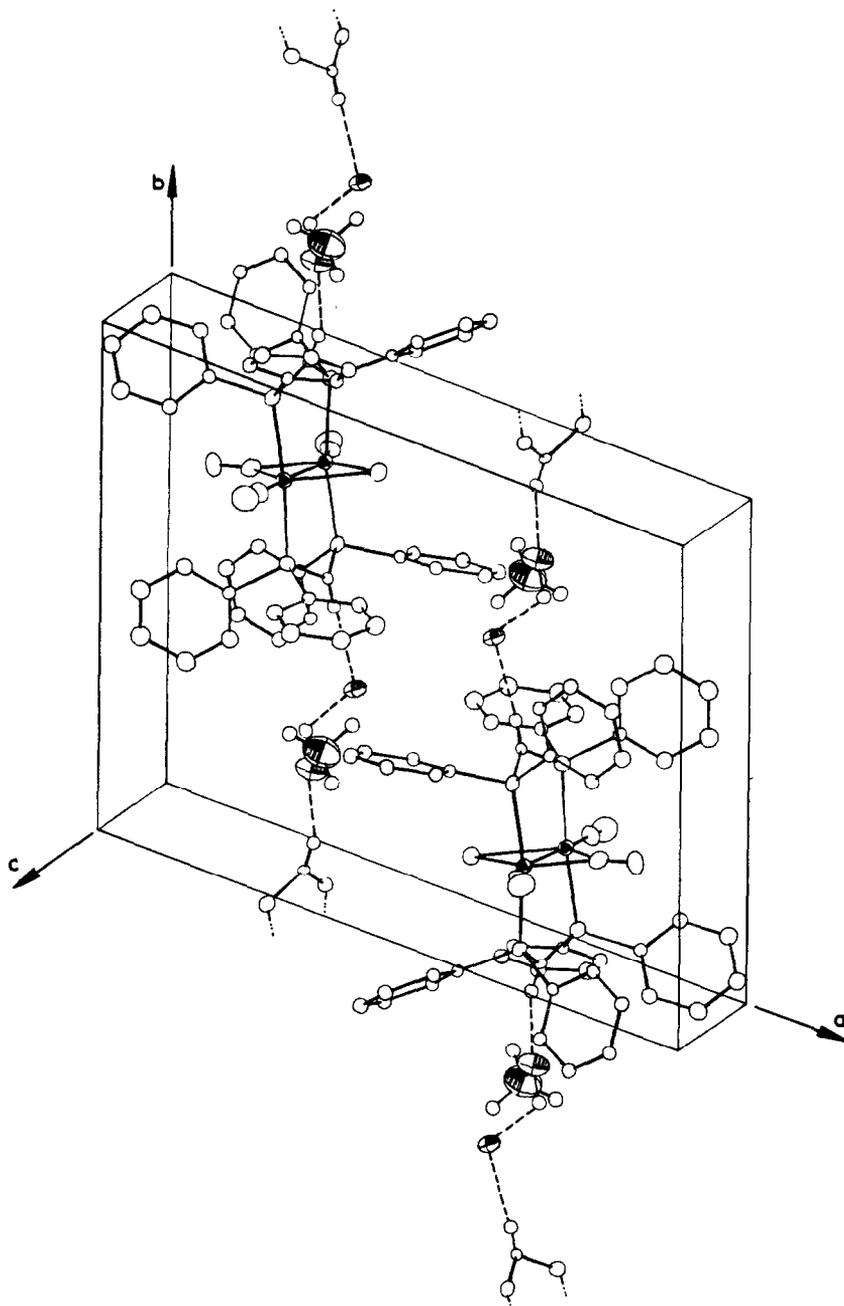


Fig. 2. ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von II.

Aus Fig. 1 folgt, dass jedes Rhodium(+I)-Ion in II, sieht man von der (Rh–Rh)-Bindung ab, in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Anordnung von fünf Donor-Atomen koordiniert ist. Der (Rh–Rh)-Abstand entspricht mit 273.7 pm den Erwartungen für eine (Rh–Rh)-Einfachbindung [11–14]. Die beiden Rhodiumionen werden asymmetrisch vom Cl(2)-Ion und von der C(1)O(1)-Gruppe überbrückt. Dabei ist das Cl(2)-Ion fester an das Rhodium(1) gebunden, während das Brücken-CO eine stärkere Bindung zum Rhodium(2) ausbildet. Die vier Atome Rh(1), Rh(2), Cl(2) und C(1) (und natürlich auch O(1)) liegen alle in einer Ebene und bilden einen Vierring. Ebenfalls in dieser Ebene kommen die beiden endständigen CO-Gruppen C(2)O(2) und C(3)O(3) zu liegen. Auffallend ist dabei, dass im Gegensatz zu Komplexen mit den Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ und vergleichbaren Strukturen [11–14], die C(2)O(2)-Gruppe nahezu kollinear mit der Rh–Rh-Bindung auftritt und nicht wie die C(3)O(3)-Gruppe deutlich zur Brücken-CO-Gruppe hin abgewinkelt ist. Schliesslich werden die beiden Rhodiumatome nahezu transoid von den zwei Bis(diphenylphosphino)amin-Molekülen überbrückt. Die Winkelsummen am N(1)- bzw. N(2)-Atom ergeben jeweils innerhalb der Fehlergrenzen in etwa 360° . Daraus folgt, dass in den beiden koordinierten Bis(phosphin)amin-Liganden, sowohl die Atome N(2), H(2), P(2), P(1) als auch N(1), H(1), P(3) und P(4) nahezu in einer Ebene liegen. Zwar betragen die PNP-Winkel jeweils etwa 124° , jedoch liegen nur am N(2) die anderen Winkel in der gleichen Grössenordnung, während beim N(1)-Atom grössere Unterschiede beobachtet werden (Fig. 1, Tab. 1). Demnach ist anzunehmen, dass sich die einsamen Elektronenpaare am Stickstoff vorwiegend in Orbitalen mit *p*-Charakter befinden, so dass eine gute Überlappungsmöglichkeit mit den freien *d*-artigen Orbitalen der Phosphoratome möglich ist. In Übereinstimmung damit sind die PN-Abstände mit etwa 166 pm deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von P und N (etwa 180 pm) [15], d.h. die PN-Bindungen besitzen Doppelbindungsanteile. Die Phosphoratome selbst weisen jeweils eine etwas verzerrt-tetraedrische Umgebung auf. Für die gleichseitigen Dreiecke PNP errechnet sich aus den Bindungsabständen und den 124° -Winkeln ein mittlerer P–P-Abstand von etwa 293 pm. Da dieser deutlich grösser ist als der Rh–Rh-Abstand (273 pm), kommen die P-Atome der PNP-Liganden nicht senkrecht über den Rhodiumatomen zu liegen. Vielmehr weichen die starren PNP-Liganden, wie aus Fig. 3 gut ersichtlich, diesem Zwang durch eine Drehung (um eine gedachte N(1)–N(2)-Achse) gegenüber der Rh–Rh-Verbindungsline aus. Dies hat zur Folge, dass P(2) und P(3) nicht mehr streng axiale Positionen einnehmen und zum Brückenchlorid hin abgewinkelt sind, während P(1) und P(4) in entsprechender Weise eine Abwinkelung zum Brücken-CO hin einnehmen. Durch die Drehung der Brücken-Phosphin-Liganden entstehen vermutlich auch bevorzugte Freiräume für die terminalen CO-Gruppen. Aus Fig. 4 wird ersichtlich, dass die gewellten Chelatringe nicht genau senkrecht zur Rh(1)Cl(2)Rh(2)C(1)-Ebene stehen.

Die Kationen von II werden in einer unendlichen Kette, jeweils durch das Wasserstoffbrückenbindungssystem $\text{>N-H} \cdots \text{O-H} \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{H-N}<$ miteinander verbunden (In Fig. 1 wird dieses System als N(1)–H(1) \cdots O(1M)–H(1M) \cdots Cl(1) \cdots H(2)–N(2) indiziert, dabei steht M für Methanol). Die Ketten verlaufen parallel zur kristallographischen *b*-Achse. Sie zeigen im Querschnitt senkrecht zur *b*-Achse eine annähernd hexagonal dichteste Säulenpackung [16].

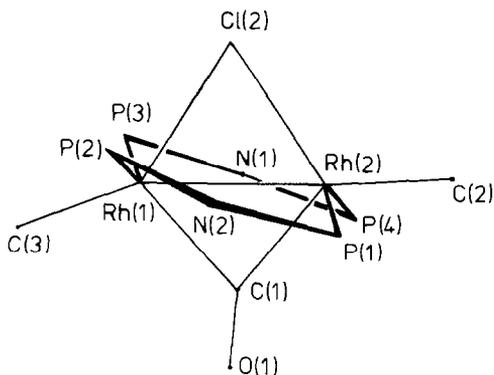


Fig. 3. Aufsicht auf den Rh(1)Cl(2)Rh(2)C(1)-Vierring in Richtung der Atome N(2) und N(1) der Phosphinliganden.

Zum Wasserstoffbrückenbindungssystem von II, wie es in Fig. 1 dargestellt wurde, ist zu bemerken, dass überall dort, wo die Brückenwasserstoffatome abgebildet wurden, deutliche Elektronendichten festgestellt werden konnten. Setzt man in Rechnung, dass die Lage der Wasserstoffe mit einem grossen Fehler behaftet ist, so lässt sich dennoch feststellen, dass die N(1)–H(1) \cdots O(1M)-Brücke zwischen der einen NH-Gruppe des Kations und dem Solvat-Methanol leicht gewinkelt und die daran anschliessende O(1M)–H(1M) \cdots Cl(1)⁻-Brücke zwischen methanolischer OH-Gruppe und Chloridion stärker gewinkelt ist. Die Wasserstoffbrückenbindung [Cl(1)⁻ \cdots H(2)–N(2)] zwischen dem Chloridion und der zweiten NH-Gruppe des nachfolgenden Kations zeigt die erwartete Linearität. Bessere Kriterien für die Wasserstoffbrückenbindungen können die Abstände der Schweratome darstellen. Sie wurden aus dem Datensatz ermittelt und ergaben für NH \cdots O 282.2, OH \cdots Cl 307.8 und Cl \cdots HN 312.9 pm. Diese Ergebnisse stimmen mit den zahlreichen in der Literatur [17] für derartige H-Brückenbindungen genannten Werten sehr gut überein. Die Winkelung am Chlorid entspricht mit etwa 107° den Erwartungen für ein sp^3 -hybridisiertes Cl⁻-Ion.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die vorliegende Röntgenstrukturanalyse den bereits früher [6,10] für das komplizierte Wasserstoffbrückenbin-

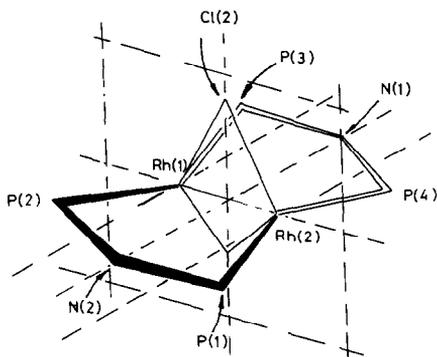


Fig. 4. Lage des Rh(1)Cl(2)Rh(2)C(1)-Vierrings zu den Rh(PNP)Rh-Chelatringen.

dungssystem gemachten Strukturvorschlag voll bestätigte. Allerdings war der damalige Strukturvorschlag [6,10] nur durch sorgfältige Auswertung schwingungsspektroskopischer Daten möglich.

Experimenteller Teil

Die Kristalle von II wurden, wie in der Literatur [6] beschrieben, dargestellt. Bezüglich der spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften von II sei ebenfalls auf diese Literaturstelle verwiesen.

Strukturbestimmung

Kristalldaten und Angaben zu den Aufnahmebedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es ergab sich ein unabhängiger Datensatz von 6010 Reflexen, der keiner Absorptionskorrektur unterworfen wurde. Da die genaue Stöchiometrie zunächst unsicher war, wurde versucht, sowohl über konventionelle Patterson- und Fouriersynthesen, als auch über statistische Werte und direkte Methoden ein plausibles Modell zu entwickeln. Die Lagen der Rh-Atome lieferte MULTAN nach einer E-Normierung über eine Debye-Kurve mit Vorgabe eines zweikernigen Komplexes und trigonal-bipyramidaler Anordnung der Liganden. Nach und nach wurde die Struktur in insgesamt 8 Ansätzen isotroper L.S.-Verfeinerungen mit anschließender

(Fortsetzung s. S. 106)

TABELLE 2
KRISTALLDATEN UND AUFNAHMEBEDINGUNGEN

Summenformel	$C_{51}H_{42}Cl_2N_2O_3P_4Rh_2 \cdot CH_3OH$
Molekulargewicht	1163.6
Habitus	säulenförmig
Krist. Abmessungen	$0.347 \times 0.287 \times 0.156$ mm
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten, Winkel (pm; °)	a 1680.6(1.1); α 96.30(3) b 1380.6(5); β 96.00(7) c 1190.5(1.1); γ 110.75(3)
Dichte	ρ_{exp} 1.53; $\rho_{rönt}$ 1.52 g cm ⁻³
Zahl der Moleküle pro Zelle (Z)	2
Einkristalldiffraktometer	4-Kreis-Goniometer (Philips PW 1100)
Strahlung	Ag-K α ; λ 55.936 pm
Standardreflexe	3
lineare Absorptionskoeffizient	μ 4.17 cm ⁻¹
Scan-Modus	ω -Scan
Scan-Breite	$1.20 + 0.20 \text{ tg } \omega$
Messtemperatur	25°C
Programm-Systeme	MULTAN [18] SHELX-76 [19], ORTEP [20] TPINDNW-Programme [21]
Zahl der Rohdaten	12020
davon unabhängig	6010
Atomformfaktoren	aus IT [22] für ungeladene Atome
Zahl der verfeinerten Reflexe	3258
Reflex-Parameter-Verhältnis	5.9
R-Wert (ungewichtet)	6.4%
Zellvolumen (pm ³)	V 2.7622 $\times 10^9$
Rechner	Cyber 173

TABELLE 3

ORTSKOORDINATEN UND THERMISCHE PARAMETER

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh(1)	0.7098(1)	0.2227(1)	-0.1908(1)	0.0300(7)	0.0282(7)	0.0282(7)	0.0030(5)	0.0037(5)	0.0120(5)
Rh(2)	0.7571(1)	0.2598(1)	-0.3999(1)	0.0343(7)	0.0300(7)	0.0328(7)	0.0055(5)	0.008(5)	0.0129(5)
P(1)	0.7528(2)	0.4268(2)	-0.3698(3)	0.0351(20)	0.0304(20)	0.0347(20)	0.0086(16)	0.0056(16)	0.0125(16)
P(2)	0.6929(2)	0.3827(2)	-0.1519(3)	0.0259(19)	0.0357(20)	0.0343(20)	0.0025(16)	0.0045(16)	0.0145(16)
P(3)	0.6992(2)	0.0495(2)	-0.2258(3)	0.0312(19)	0.0303(20)	0.0359(20)	0.0079(16)	0.0051(16)	0.0146(16)
P(4)	0.7744(2)	0.1007(3)	-0.4346(3)	0.0361(20)	0.0389(21)	0.0392(21)	0.0027(17)	0.0116(17)	0.0189(17)
C(1)	0.6480(2)	0.6393(3)	-0.2470(3)	0.0670(23)	0.0474(21)	0.0613(22)	0.0102(18)	0.0127(19)	0.0342(18)
C(2)	0.5982(2)	0.1765(2)	-0.3687(3)	0.0359(19)	0.0406(19)	0.0386(19)	0.0025(15)	0.0007(15)	0.0129(16)
N(1)	0.7210(6)	0.0168(7)	-0.3549(8)	0.0214(42)	0.0160(43)	0.0257(42)	0.0061(38)	0.0062(36)	0.0112(38)
N(2)	0.6950(6)	0.4387(7)	-0.2683(8)	0.0183(41)	0.0185(43)	0.0186(41)	0.0077(37)	0.0068(36)	0.0077(37)
C(1)	0.8315(9)	0.2834(10)	-0.2457(11)	0.0503(52)	0.0440(50)	0.0430(51)	-0.0004(46)	0.0055(48)	0.0247(45)
C(2)	0.7825(8)	0.2814(10)	-0.5445(12)	0.0499(51)	0.0472(51)	0.0566(53)	0.0140(48)	0.0227(48)	0.0140(45)
C(3)	0.7203(8)	0.2167(9)	-0.0360(12)	0.0575(52)	0.0323(49)	0.0497(53)	0.0054(47)	0.0019(49)	0.0112(44)
O(1)	0.9007(6)	0.3116(7)	-0.1991(7)	0.0314(41)	0.0646(44)	0.0596(44)	0.0082(38)	-0.0032(38)	0.0084(37)
O(2)	0.7958(7)	0.2914(8)	-0.6356(9)	0.1004(49)	0.0902(48)	0.0628(47)	0.0256(42)	0.0338(43)	0.0419(41)
O(3)	0.7343(6)	0.2184(8)	0.0597(8)	0.0965(48)	0.0872(47)	0.0473(45)	0.0120(41)	0.0015(42)	0.0491(40)
O(1M)	0.7040(7)	0.8052(8)	-0.4053(9)	0.1304(52)	0.0611(46)	0.0709(48)	0.0087(42)	0.0131(45)	0.0321(43)
C(1M)	0.6744(15)	0.7500(16)	-0.5105(17)	0.1874(61)	0.1214(60)	0.1225(60)	0.0405(58)	0.0263(59)	0.0465(58)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}
H(1)	0.7052(51)	-0.0438(32)	-0.3578(56)	0.0477(64)	H(110)	0.5905(5)	0.5032(6)	-0.7722(7)	0.0571(63)
H(2)	0.6855(48)	0.4910(37)	-0.2573(57)	0.0480(64)	H(111)	0.5036(5)	0.4271(6)	-0.6258(7)	0.0496(63)
H(1M)	0.7172(42)	0.7400(38)	-0.3828(50)	0.0511(63)	H(112)	0.5747(5)	0.3996(6)	-0.4458(7)	0.0524(63)
H(2M)	0.6505(15)	0.7949(16)	-0.5644(17)	0.0552(63)	C(22)	0.7559(4)	0.5707(6)	0.0008(6)	0.0474(31)
H(3M)	0.6231(15)	0.6765(16)	-0.5078(17)	0.0531(63)	C(23)	0.8184(4)	0.6488(6)	0.0813(6)	0.0577(34)
H(4M)	0.7265(15)	0.7347(16)	-0.5448(17)	0.0561(63)	C(24)	0.8949(4)	0.6366(6)	0.1209(6)	0.0672(36)
C(12)	0.9322(6)	0.5148(7)	-0.3413(7)	0.0687(36)	C(25)	0.9088(4)	0.5462(6)	0.0799(6)	0.0711(37)
C(13)	1.0117(6)	0.5969(6)	-0.3078(7)	0.0938(42)	C(26)	0.8463(4)	0.4681(6)	-0.0007(6)	0.0564(33)
C(14)	1.0154(6)	0.6966(6)	-0.2640(7)	0.0959(42)	C(21)	0.7699(4)	0.4804(6)	-0.0402(6)	0.0405(30)
C(15)	0.9396(6)	0.7143(6)	-0.2538(7)	0.0970(42)	H(22)	0.6967(4)	0.5802(6)	-0.0299(6)	0.0511(63)
C(16)	0.8600(6)	0.6322(6)	-0.2873(7)	0.0770(37)	H(23)	0.8076(4)	0.7187(6)	0.1131(6)	0.0524(63)

fortgesetzt

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}
C(11)	0.8563(6)	0.5325(6)	-0.3311(7)	0.0450(31)	H(24)	0.9433(4)	0.6970(6)	0.1833(6)	0.0564(63)
H(12)	0.9293(6)	0.4376(6)	-0.3752(7)	0.0541(63)	H(25)	0.9680(4)	0.5367(6)	0.1105(6)	0.0543(63)
H(13)	1.0704(6)	0.5832(6)	-0.3157(7)	0.0563(63)	H(26)	0.8571(4)	0.3982(6)	-0.0324(6)	0.0514(63)
H(14)	1.0770(6)	0.7601(6)	-0.2380(7)	0.0572(63)	C(28)	0.5793(4)	0.3648(5)	0.0030(6)	0.0479(31)
H(15)	0.9424(6)	0.7915(6)	-0.2199(7)	0.0593(63)	C(29)	0.4984(4)	0.3464(5)	0.0354(6)	0.0561(33)
H(16)	0.8013(6)	0.6459(6)	-0.2794(7)	0.0586(63)	C(210)	0.4273(4)	0.3285(5)	-0.0471(6)	0.0587(33)
C(18)	0.7508(5)	0.5031(6)	-0.5734(7)	0.0729(37)	C(211)	0.4371(4)	0.3290(5)	-0.1620(6)	0.0548(33)
C(19)	0.7107(5)	0.5186(6)	-0.6748(7)	0.0969(42)	C(212)	0.5179(4)	0.3474(5)	-0.1944(6)	0.0461(31)
C(110)	0.6216(5)	0.4912(6)	-0.6937(7)	0.0891(40)	C(27)	0.5890(4)	0.3653(5)	-0.1119(6)	0.0367(29)
C(111)	0.5726(5)	0.4483(6)	-0.6112(7)	0.0917(41)	H(28)	0.6343(4)	0.3787(5)	0.0669(6)	0.0492(63)
C(112)	0.6127(5)	0.4328(6)	-0.5098(7)	0.0631(35)	H(29)	0.4909(4)	0.3461(5)	0.1244(6)	0.0546(63)
C(17)	0.7018(5)	0.4602(6)	-0.4909(7)	0.0464(31)	H(210)	0.3647(4)	0.3143(5)	-0.0220(6)	0.0530(63)
H(18)	0.8198(5)	0.5243(6)	-0.5589(7)	0.0500(63)	H(211)	0.3820(4)	0.3152(5)	-0.2259(6)	0.0526(63)
H(19)	0.7486(5)	0.5518(6)	-0.7388(7)	0.0554(63)	H(212)	0.5255(4)	0.3478(5)	-0.2833(6)	0.0515(63)
C(32)	0.8452(5)	0.0834(4)	-0.0662(6)	0.0450(31)	C(42)	0.9494(5)	0.1952(6)	-0.4431(6)	0.0632(34)
C(33)	0.9019(5)	0.0506(4)	-0.0010(6)	0.0553(33)	C(43)	1.0351(5)	0.2037(6)	-0.4247(6)	0.0836(39)
C(34)	0.8818(5)	-0.0560(4)	0.0029(6)	0.0493(31)	C(44)	1.0570(5)	0.1284(6)	-0.3738(6)	0.0781(38)

C(35)	0.8049(5)	-0.1297(4)	-0.0585(6)	0.0520(32)	C(45)	0.9932(5)	0.0446(6)	-0.3413(6)	0.0834(39)
C(36)	0.7482(5)	-0.0969(4)	-0.1236(6)	0.0469(31)	C(46)	0.9074(5)	0.0361(6)	-0.3597(6)	0.0640(34)
C(31)	0.7683(5)	0.0097(4)	-0.1275(6)	0.0369(28)	C(41)	0.8855(5)	0.1114(6)	-0.4106(6)	0.0458(30)
H(32)	0.8608(5)	0.1659(4)	-0.0691(6)	0.0464(63)	H(42)	0.9325(5)	0.2535(6)	-0.4825(6)	0.0505(63)
H(33)	0.9615(5)	0.1076(4)	0.0465(6)	0.0528(63)	H(43)	1.0846(5)	0.2686(6)	-0.4499(6)	0.0562(63)
H(34)	0.9258(5)	-0.0814(4)	0.0533(6)	0.0558(63)	H(44)	1.1234(5)	0.1350(6)	-0.3596(6)	0.0558(63)
H(35)	0.7894(5)	-0.2122(4)	-0.0555(6)	0.0536(63)	H(45)	1.0101(5)	0.0137(6)	-0.3019(6)	0.0553(63)
H(36)	0.6687(5)	-0.1539(4)	-0.1711(6)	0.0502(63)	H(46)	0.8580(5)	-0.0288(6)	-0.3345(6)	0.0524(63)
C(38)	0.5650(4)	-0.0511(5)	-0.1169(5)	0.0466(30)	C(48)	0.7872(4)	0.0245(6)	-0.6559(6)	0.0548(33)
C(39)	0.4824(4)	-0.1210(5)	-0.1116(5)	0.0589(33)	C(49)	0.7533(4)	-0.0218(6)	-0.7692(6)	0.0739(37)
C(310)	0.4285(4)	-0.1802(5)	-0.2118(5)	0.0603(33)	C(410)	0.6645(4)	-0.0600(6)	-0.8049(6)	0.0662(35)
C(311)	0.4571(4)	-0.1695(5)	-0.3172(5)	0.0557(33)	C(411)	0.6096(4)	-0.0520(6)	-0.7273(6)	0.0593(34)
C(312)	0.5398(4)	-0.0995(5)	-0.3225(5)	0.0442(30)	C(412)	0.6435(4)	-0.0056(6)	-0.6140(6)	0.0497(31)
C(37)	0.5937(4)	-0.0403(5)	-0.2223(5)	0.0386(29)	C(47)	0.7323(4)	0.0326(6)	-0.5782(6)	0.0399(29)
H(38)	0.6068(4)	-0.0053(5)	-0.0394(5)	0.0518(63)	H(48)	0.8559(4)	0.0541(6)	-0.6282(6)	0.0562(63)
H(39)	0.4602(4)	-0.1293(5)	-0.0300(5)	0.0540(63)	H(49)	0.7958(4)	-0.0280(6)	-0.8293(6)	0.0564(63)
H(310)	0.3645(4)	-0.2344(5)	-0.2077(5)	0.0532(63)	H(410)	0.6382(4)	-0.0959(6)	-0.8927(6)	0.0560(63)
H(311)	0.4154(4)	-0.2153(5)	-0.3947(5)	0.0533(63)	H(411)	0.5408(4)	-0.0816(6)	-0.7550(6)	0.0505(63)
H(312)	0.5620(4)	-0.0912(5)	-0.4041(5)	0.0521(63)	H(412)	0.6010(4)	0.0006(6)	-0.5539(6)	0.0486(63)

Fourier-Synthese vervollständigt. Die Phenylringe mussten als starre Gruppen mit festem C–C-Abstand von 140 pm behandelt werden, um die Zahl der Parameter möglichst klein zu halten. Gegen Ende der Verfeinerung erbrachten Δ -Fourier-Synthesen die Lagen der meisten Wasserstoff-Atome der aromatischen Ringe und nach anisotroper Verfeinerung auch die des Aminstickstoffs und Methanols. Allerdings mussten die letzten Verfeinerungszyklen wegen der Vielzahl an Parametern geblockt durchgeführt werden, wodurch das Konvergenzverhalten sicherlich beeinflusst worden ist. Berücksichtigt man weiterhin den inneren Fehler des Datensatzes und die Tatsache, dass nicht alle systematischen Fehler korrigiert werden konnten, so lassen sich nur eingeschränkte Aussagen über die Lage der Wasserstoff-Brückenatome machen. Die Ortskoordinaten und thermischen Parameter mit Standardabweichungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir für die stete Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin dem Regionalen Rechenzentrum Erlangen und hier insbesondere Herrn Dr. F. Wolf, der diese sehr kostenintensive Röntgenstrukturanalyse in grosszügiger Weise unterstützte.

Literatur

- 1 J. Ellermann und L. Brehm, *Chem. Ber.*, (1984) im Druck.
- 2 J. Ellermann und W.H. Gruber, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 310.
- 3 J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek und G. Thiele, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1271.
- 4 J. Ellermann, E.F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 45.
- 5 J. Ellermann und L. Mader, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 307.
- 6 J. Ellermann, K. Geibel, Gy. Szucsányi und E. Wilhelm, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 297.
- 7 O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 869.
- 8 D.F. Clemens und H.H. Sisler, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1222.
- 9 H. Noth und L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 225.
- 10 Gy. Szucsányi, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1981.
- 11 C.P. Kubiak und R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3637 und die dort zit. Lit.
- 12 M. Cowie, J.T. Mague und A.R. Sanger, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3628.
- 13 M.M. Olmstead, C.H. Lindsay, L.S. Benner und A.L. Balch, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 289 und die dort zit. Lit.
- 14 M. Cowie, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 286.
- 15 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., S. 213, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964.
- 16 M. O'Keeffe und S. Anderson, *Acta Cryst.*, A33 (1977) 914.
- 17 L.N. Kuleshova und P.M. Zorkii, *Acta Cryst.*, B37 (1981) 1363 und die dort zit. Lit.
- 18 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN 80*.
- 19 G.M. Sheldrick, *SHELX 76*, Programm for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976): Fassung W. Kehr, Erlangen (1979).
- 20 C.K. Johnson, *ORTEP II*, Oak Ridge, National Laboratory (1971).
- 21 G. Liehr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, 2.2, 2.2B, Kynoch Press, Birmingham 1974.