

Chemie polyfunktioneller Moleküle

CIX *. Synthese, Molekül- und Kristallstruktur des über (NH ··· O)- und (OH ··· NC)- Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften tetraedrischen Chelatkomplexes $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2)\text{PPh}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}^{**}$

Jochen Ellermann *, Falk A. Knoch, Klaus J. Meier und Matthias Moll

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen–Nürnberg, Egerlandstr. 1,
 W-8520 Erlangen (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. August 1991)

Abstract

Reaction of $[\text{Cu}(\text{dppa})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{PF}_6^-$ (**2b**) ($\text{dppa} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) in methanol with KCN yields $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dppa})\text{PPh}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**). No substitution of PPh_3 by CO would have been observed under similar conditions. Compound **3** has been characterized by IR, Raman, ^{31}P (^1H) NMR, ^1H NMR, ^{13}C (^1H) NMR and FD mass spectroscopy as well as by X-ray analyses. The copper atoms in **3** are coordinated tetrahedrally by PPh_3 , CN and the chelating dppa ligand building up a highly strained four-membered ring $\text{Cu}(1)\text{P}(1)\text{N}(2)\text{P}(2)$. Molecules of $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dppa})\text{PPh}_3]$ are connected together by (NH ··· O–H ··· NC) hydrogen bridging bonds forming chains along the crystallographic axis *b*.

The colourless longish prisms of **3** crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$, with the lattice constants $a = 1021.4(2)$, $b = 1050.7(1)$, $c = 2063.9(6)$ pm; $\alpha = 91.50(2)$, $\beta = 98.73(2)$, $\gamma = 114.29(1)^\circ$.

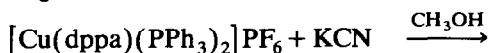
Bis(diphenylphosphino)amin, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ (dppa, **1**) [2], wirkt im allgemeinen als metallverbrückender, zweizähliger P-Donator [3,4], und selten als chelatisierender Ligand [3]. Eine Chelatbildung wurde, wenn überhaupt, vorwiegend an oktaedrischen [3,5,6] und selten an quadratisch-planaren [7,8] und tetraedrischen Metallzentren, wie in $[\text{Cu}(\text{dppa})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 1.8(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**2a**) und $[\text{Cu}(\text{dppa})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**2b**), beobachtet [1]. Die Röntgenstrukturanalyse für **2a**

Correspondence to: Dr. J. Ellermann, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen–Nürnberg, Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen, Deutschland.

* CVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

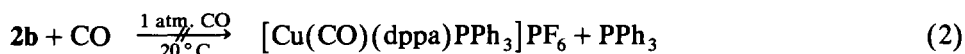
ergab, daß das chelatisierend wirkende **1** sehr stark gespannte $\overline{\text{Cu-P-N-P}}$ -Vier-
ringe ausbildet und diese das tetraedrische Koordinationspolyeder dann stark



(2b)



(3)



verzerren. Demgemäß kann für diese vom regulären Tetraeder stark abweichenden $[\text{Cu}(\text{dppa})(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Kationen eine leichte Ligandensubstitution und damit einhergehend die Ausbildung regulärer Tetraeder erwartet werden. Tatsächlich folgt aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des in Aceton gelösten **2a**, daß PPh_3 freigesetzt wird und dppa teilweise nur noch einzähnig koordiniert. Für diese teilweise Ligandensubstitution ist das donorfähige Nitration verantwortlich zu machen, denn das im gleichen Lösungsmittel gelöste **2b**, mit dem wenig koordinationsfähigen PF_6^- -Anion, zeigt eine solche Reaktion nicht. Da in Lösungen von **2b** keine Eigensubstitutionen stattfinden [1] und damit klare Ausgangsverhältnisse vorliegen, ist **2b** für chemische Umsetzungen besser geeignet als **2a**.

Setzt man **2b** mit KCN im Molverhältnis 1:1 in Methanol um, so bildet sich entsprechend Gl. 1 der farblose Komplex **3**. Ein vergleichbarer Komplex mit dem zu CN^- isoelektronischen CO ist jedoch nicht nach Gl. 2 erhältlich. Dafür dürfte die geringe Stabilität der $(\text{Cu}^I\text{-CO})$ -Bindung in Gegenwart von Organophosphinen [9] verantwortlich sein.

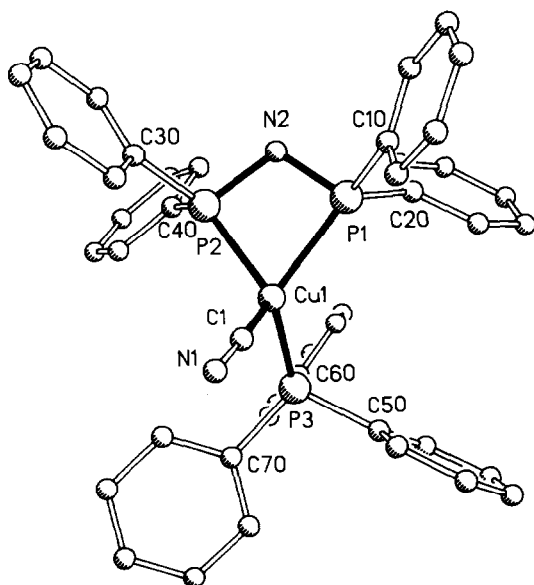


Fig. 1. Molekülstruktur von **3**.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dppa})\text{PPh}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) (Standardabweichung in Klammern)

Cu(1)–P(1)	234.7(2)	Cu(1)–P(2)	232.9(1)
Cu(1)–C(1)	195.1(5)	Cu(1)–P(3)	226.3(2)
P(1)–N(2)	168.6(4)	P(2)–N(2)	168.9(6)
C(1)–N(1)	112.9(7)	N(2)–H(2)	75.3(71)
O(1)–H(1)	105.2(70)	N(1)···H(1)	178
O(1)···H(2)	216	N(1)···H(1)–O(1)	283
O(1)···H(2)–N(2)	291		
P(1)–Cu(1)–P(2)	71.4(1)	P(1)–Cu(1)–C(1)	125.2(2)
P(2)–Cu(1)–C(1)	117.9(1)	P(1)–Cu(1)–P(3)	115.6(1)
P(2)–Cu(1)–P(3)	117.4(1)	C(1)–Cu(1)–P(3)	106.5(2)
Cu(1)–P(1)–N(2)	90.1(2)	Cu(1)–P(2)–N(2)	90.6(1)
Cu(1)–C(1)–N(1)	173.3(6)	P(1)–N(2)–P(2)	107.9(3)
P(1)–N(2)–H(2)	120.4(51)	P(2)–N(2)–H(2)	131.1(52)

Die *Kristallstrukturuntersuchung* von **3** zeigt, daß das Bis(diphenylphosphino)amin (**1**) das Kupfer(I)-ion chelatisierend umgibt (Fig. 1) und hierbei ein stark gespannter, ebener Cu(1)–P(1)–N(2)–P(2)-Vierring (Winkelsumme 360° , siehe Tab. 1) entsteht. Der P(1)–Cu(1)–P(2)-Winkel weicht mit 71.4° extrem stark vom Tetraederwinkel ab. Bei den durch Röntgenstrukturanalysen abgesicherten oktaedrischen Komplexen $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{dppa})_2]\text{PF}_6$ [5] und $[\text{Re}(\text{NCO})(\text{dppa})(\text{CO})_3]$ [6] sind die entsprechenden Winkel am Rhodium- bzw. Rheniumzentrum noch etwas kleiner (69.5 , 69.8 bzw. 66.2°) jedoch sind die Differenzen zum idealen 90° -Oktaederwinkel deutlich geringer. Die Cu–P–N-Winkel an den vierbindigen P(1)- und P(2)-Atomen weichen mit $90.1(2)$ und $90.6(1)^{\circ}$ zwar ebenfalls stark vom Tetraederwinkel ab, entsprechen jedoch den gleichen Winkeln von **2a** [1] und den Erfordernissen der Vierecksgeometrie. Trotz des sehr spitzen Winkels P(1)–Cu(1)–P(2) wird der PNP-Winkel, der in metallverbrückten dppa-Komplexen allgemein zu etwa 120° gefunden wird [3,10] und im freien Liganden 119° beträgt [11], auf 107.9° verkleinert. Obwohl dies einer sp^3 -Hybridisierung am Stickstoffatom(2) entspräche, zeigt die Winkelsumme am N(2), die 359.4° beträgt, daß es sich hier um ein ebenes sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom handeln muß. Auch die (PN)-Abstände, die mit $168.6(4)$ bzw. $168.9(6)$ pm zwischen den Werten für (PN)-Einfach- und (PN)-Doppelbindungen in Phosphazenen [12] liegen, sind typisch für PNP-Gruppierungen in ebenen Ringen. Die Bindungsabstände Cu(1)–P(1), Cu(1)–P(2) und Cu(1)–P(3) sind im Mittel 3 pm kürzer als in **2a** [1]. Beachtlich ist die große Schwankungsbreite bei den Winkeln C(1)–Cu(1)–P(1), C(1)–Cu(1)–P(2) und C(1)–Cu(1)–P(3) von etwa 106 – 125° (vgl. Tab. 1). Offensichtlich ist durch diese großen Winkel erst eine günstige Anordnung der Phenylringe im Komplex möglich. Im Einklang damit sind auch die Winkel P(1)–Cu(1)–P(3) und P(2)–Cu(1)–P(3) mit $115.6(1)$ bzw. $117.4(1)^{\circ}$ stark aufgeweitet und weichen ebenfalls beträchtlich vom Tetraeder-Winkel am Cu(1) ab.

In der Anordnung Cu–CN wird ein Cu(1)–C(1)-Abstand von $195.1(5)$ pm und ein C(1)–N(1)-Abstand von $112.9(7)$ pm gefunden. Er entspricht vergleichbaren Abständen in Kupfer-Cyano-Komplexen wie $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ (199.2 – 201.4 bzw. 112.8 – 112.9 pm) [13] und $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (192.9 – 194.6 bzw. 113.3 – 116.0

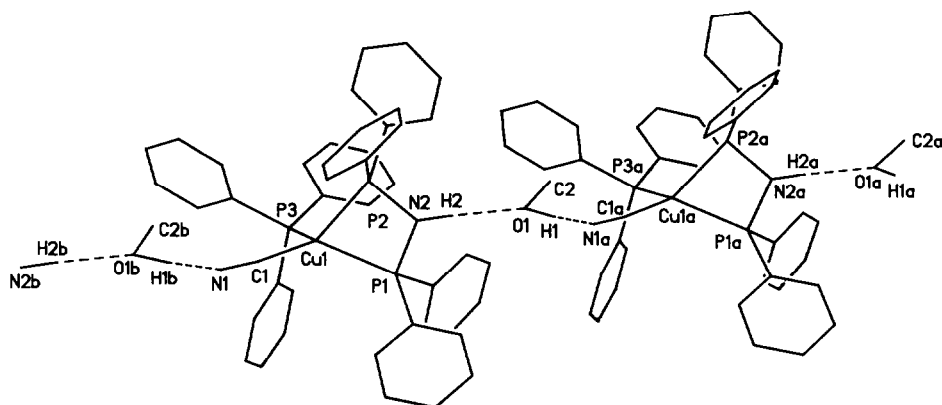


Fig. 2. Verknüpfung der Koordinationspolyeder von **3** mittels CH_3OH durch Wasserstoffbrückenbindungen.

pm) [14]. Für diese Komplexe war teilweise eine Abwinkelung der CuCN -Einheit gefunden worden (173.7° für $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ [13] bzw. 175.2 – 179.2° für $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ [14]), so daß der Wert von $173.3(6)^\circ$ für **3** mit den sterisch anspruchsvollen Phosphin-Coliganden keineswegs überrascht.

Durch das in **3** enthaltene Methanol werden die einzelnen $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dppa})\text{PPh}_3]$ -Komplexe über zwei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen zu unendlichen Ketten längs der kristallographischen b -Achse verknüpft (Fig. 2). So bildet die NH -Gruppe des dppa -Liganden jeweils eine $(\text{NH} \cdots \text{O})$ -Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff des eingelagerten Methanols aus, während dessen OH -Gruppe schließlich mit einer $(\text{OH} \cdots \text{N} \equiv \text{C})$ -Wasserstoffbrücke die Verbindung zum nächsten, benachbarten $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dppa})\text{PPh}_3]$ -Komplex herstellt. Die $[\text{N}(2)\text{H}(2) \cdots \text{O}(1)]$ -Brücke entspricht mit einer Länge von 291 pm den Verhältnissen wie man sie auch in $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{dppa})_3]^+\text{Cl}^- \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ [3] gefunden hat. Etwas kürzer ist die $[\text{O}(1)\text{H}(1) \cdots \text{N}(1)]$ -Brücke (283 pm). Beide Wasserstoffbrücken weisen mit Winkeln von 177 und 176° eine leichte Winkelung auf.

Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan deuten auf ein teilweises Abdissoziieren des CN^- -Liganden unter Bildung eines schwachen 1:1-Elektrolyten hin. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des in diesem Lösungsmittel aufgenommenen **3** zeigt im wesentlichen noch die Signale des intakten **3** (siehe Experimenteller Teil). So ist die ^{13}CN -Resonanz (132.8 ppm) durch die Koordination am Kupfer stark verbreitert, da die ^{63}Cu - und ^{65}Cu -Isotope ein Quadrupolmoment (entsprechend jeweils $I = 3/2$) aufweisen. Ähnliche Signallagen wurden auch für andere Cyanokomplexe gefunden [15]. Deutlich stärker ausgeprägt sind die Dissoziationstendenzen von **3** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ oder $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. So finden sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren derartiger Lösungen nicht nur die Signale des koordinierten dppa ($\delta(^{31}\text{P})$: $+48.0$ [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$], $+47.5$ [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]) und PPh_3 ($\delta(^{31}\text{P})$: $+1.5$ [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$], ± 0.0 [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]), sondern auch des freien dppa ($\delta(^{31}\text{P})$: $+43.0$ [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$], $+43.5$ [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]) und freien PPh_3 ($\delta(^{31}\text{P})$: -4.0 [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$], -3.5 [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]). Bei 60°C ist die Abdissoziation des PPh_3 in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ quantitativ und man findet nur noch das Signal des freien PPh_3 . Das ^1H -NMR-Spektrum des in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ gelösten **3** zeigt das NH -Signal bei $\delta = 5.8$ und die CH_3 - und OH -Resonanzen des Methanols bei $\delta = 3.3$ bzw. 2.85. Infolge von Austauschprozessen mit dem Lösungsmittel

Tabelle 2

Charakteristische IR- und Raman-Banden von $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{dppa})\text{PPh}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**)

Zuordnung	IR ^a	Raman ^b	Zuordnung	IR ^a	Raman ^b	
$\nu(\text{OH})$ -Brücke und	3430 Sch 3220 Sch	3052 s, br	γ -ring	998 m	1002 sst	
$\nu(\text{NH})$ -Brücke	3140m, br		$\gamma(\text{CH})\text{j}$	968 s	975 s	
$\nu(\text{CH})$ arom.	3070 s-m		$\gamma(\text{CH})\text{h}$	925 Sch	916 ss, br	
	3050 m		$\gamma(\text{CH})\text{i}$	910 s-m		
	3020 ss		$\gamma(\text{NH})/\nu(\text{NP}_2)$	860 st	850 s, br	
	3000 s		$\gamma(\text{CH})\text{g}$	840 m-st, Sch		
$\nu(\text{CH}_3)$	2930 s		$\gamma(\text{CH})\text{f}$	741 st		745 s, br
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CC})\text{o}$ oder + $\beta(\text{CH})\text{e}$ oder $2 \times \delta(\text{NH})$	2818 s 2680 ss 2610 ss			P-sens. r (P-Ph)		706 s-m
	2580 s, br			$\Phi(\text{CC})\text{v}$	693 sst	691 s-m, br
	2540 Sch			$\alpha(\text{CCC})\text{s}$	618 s-m	619 s-m
				600 Sch		
$\nu(\text{CN})$ koord.	2115 m, sf	2115 s-m, sf	$\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$	536 m	539 s	
$\delta(\text{OH})$	1665 s, br		P-sens. y (P-Ph)	515 m-st	522 ss	
$\nu(\text{CC})\text{k}$	1585 m	1585 m		507 st	508 ss	
$\nu(\text{CC})\text{l}$	1570 s-m	1572 s		495 m-st		
$\delta(\text{OH})?$	1538 s, br		P-sens. t (P-Ph)	485 m-st		
$\nu(\text{CC})\text{m}$	1480 m-st	1483 s		460 Sch	462 ss	
$\nu(\text{CC})\text{n}$	1433 st	1436 s		440 m	442 s	
$\delta(\text{CH}_3)$	1384 s			430 Sch		
$\nu(\text{CC})\text{o}$	1327 s-m	1333 s, br	$\nu(\text{CuC})$	410 Sch		
$\beta(\text{CH})\text{e}$	1305 s-m		$\delta(\text{NP}_2)$	400 Sch	396 ss	
$\delta(\text{NH})$	1285 m, br		P-sens. u (P-Ph)	377 s		
$\beta(\text{CH})\text{e}$	1270 Sch	1275 ss		352 s	355 ss	
$\beta(\text{CH})\text{a}$	1182 m	1187 s		326 s	330 s	
$\beta(\text{CH})\text{c}$	1160 s-m	1160 s			312 s	
P-sens. q (P-Ph)	1098 st	1102 m	P-sens. x (P-Ph)		296 s	
$\beta(\text{CH})\text{d}$	1069 s-m	1075 s			262 m, br	
$\nu(\text{CO})\text{CH}_3\text{OH}$ und $\beta(\text{CH})\text{b}$	1029 st	1028 m	$\delta(\text{CCuP})$		206 m, br	
					186 m, br	
					148 m	

^a in KBr. ^b fest, Reinsubstanz.

entsprechen die Integrationsverhältnisse nicht gänzlich den Erwartungen. Aus dem Verhältnis ($\text{C}_6\text{H}_5 : \text{CH}_3$)-Protonen (siehe Experimenteller Teil) folgt auch nur ein Methanolgehalt von etwa einem halben Mol pro Formeleinheit **3** und nicht ein Mol, wie röntgenographisch festgestellt wurde.

In Zusammenhang mit der Röntgenstrukturanalyse und aufgrund früherer systematischer schwingungsspektroskopischer Untersuchungen [16] können für **3** alle IR- und Ramanbanden, einschließlich der charakteristischen Ober- und Kombinationstöne bei 2600 cm^{-1} [1], zweifelsfrei zugeordnet werden. Da dies eine Seltenheit ist und dppa ein in letzter Zeit häufig verwendeter Komplexligand ist, werden sie ausnahmsweise vollständig in Tab. 2 mitgeteilt. Zuordnung und Bezeichnung der Schwingungsbanden beziehen sich auf frühere Arbeiten [16,17].

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre. Lösungsmittel waren entwässert und

N₂-gesättigt. Der Schmelzpunkt wurde in einer abgeschmolzenen Kapillare ermittelt. Die Verbindungen **1** [2] und **2b** [1] wurden nach Literaturmethoden synthetisiert.

C-, H- und N-Analysen wurden mit dem Elementaranalysator Modell 1106 der Fa. Erba Science ausgeführt. Massenspektren: Varian MAT 212, Ionisation durch Felddesorption. Kernresonanzspektren wurden in 5 mm-Röhrchen mit einem Jeol JNM-GX-270 bzw. JNM-EX-270 FT-NMR-Spektrometer registriert, Meßfrequenzen: 270 MHz (¹H-NMR); 67.94 MHz (¹³C-NMR) und 109.4 MHz (³¹P-NMR). Die δ -Werte (ppm) sind durch D-Lock auf das Lösungsmittel bezogen, mit positiven δ -Werten bei tiefem Feld. Die ³¹P-NMR-Spektren wurden mit 85-proz. Phosphorsäure als externem Standard vermessen. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983-Spektrometer. Verwendete Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, sf = scharf. Raman-spektrum: Varian Cary 82-Spektrometer, Kr-Ionenlaser (Lexel, Modell 95, Erregerlinie $\lambda = 647.1$ nm). Die Substanz wurde in einer Glaskapillare vermessen. Schmelzpunkt: Electrothermal IA 6304. Leitfähigkeitsmessung: Meßgerät WTW LF 90 mit Meßsonde WTW LT 100 in Nitromethan.

Cyano-bis(diphenylphosphino)amin-triphenylphosphin-kupfer(I) · Methanol(1 : 1) (**3**). Man löst 1.01 g (0.903 mmol) **2b** in 20 ml Methanol, gibt 62 mg (0.952 mmol) festes KCN zu und rührt die entstandene Lösung 3 h bei Raumtemp.. Innerhalb von 30 d bilden sich bei -15°C große, farblose Kristalle, die abfiltriert (G3-Fritte) und 1 h durch Überleiten von Stickstoff getrocknet werden. Der Komplex **3** ist löslich in DMSO, mäßig löslich in Methanol, Aceton und Nitromethan und unlöslich in Benzol und Pentan. Ausbeute: 380 mg (54.7%). Schm.-Bereich: 105–120 °C. Analyse. Gef.: C, 68.56; H, 5.42; N, 3.41. C₄₄H₄₀CuN₂OP₃ (769.28) ber.: C, 68.70; H, 5.24; N, 3.64%. MS (FD, CH₃OH), $m/e = 736$ [$M - \text{CH}_3\text{OH}$] (bez. auf ⁶³Cu). Leitfähigkeit (Nitromethan, 23 °C): $C = 1.92 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\Lambda_0 = 31.3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

¹H{³¹P}-NMR (Aceton-*d*₆, 22 °C): $\delta = 7.20$ (m, br; 35 H; C₆H₅), 5.80 (s, ≈ 1 H; NH), 3.30 (s, 1.5 H; CH₃). ¹³C-NMR (D₃CNO₂, 21 °C): $\delta = 135.14$ (d, ¹J(³¹P–¹³C)

Tabelle 3

Struktur- und Meßdaten der Strukturbestimmung von [Cu(CN)(dppa)PPh₃] \cdot CH₃OH (**3**) (Standardabweichungen in Klammern)

Formel	C ₄₄ H ₄₀ CuN ₂ OP ₃	Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.706 \text{ mm}^{-1}$
Molmasse [g/mol]	769.28	Strahlung	Mo-K α (Graphit-monochromator, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$)
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Meßtemperatur	200 K
Kristallsystem	triklin	Meßmethode	ω -scan
<i>a</i> (pm)	1021.4(2)	Beugungswinkelbereich	$3 < 2\theta < 50^\circ$
<i>b</i> (pm)	1050.7(1)	Meßgeschwindigkeit	$3.0\text{--}29.30^\circ/\text{min}$
<i>c</i> (pm)	2063.9(6)	Gesamtzahl gemessener Reflexe	7759
α (°)	91.50(2)	Zahl der symmetrieunabhängigen	
β (°)	98.73(2)	Reflexe mit $F > 4.0\sigma(F)$	6909
γ (°)	114.29(1)	verfeinerte Parameter	467
<i>V</i> (nm ³)	1.985(1)	Absorptionskorrektur	keine
<i>Z</i>	2	R-Werte	0.063 ($R_w = 0.053$)
<i>d</i> _{ber} (g/cm ³)	1.2870		

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Atome in **3** (Standardabweichungen in Klammern)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
Cu(1)	479(1)	9186(1)	7287(1)	35(1)
P(1)	1692(1)	7803(1)	7052(1)	32(1)
P(2)	-1184(1)	7180(1)	6618(1)	31(1)
C(1)	819(6)	11005(5)	6965(2)	34(2)
N(1)	894(6)	12043(5)	6797(2)	55(2)
N(2)	127(5)	6598(4)	6603(2)	38(2)
C(15)	3435(8)	7417(7)	6203(3)	77(4)
C(14)	4519(9)	7901(8)	5824(4)	89(5)
C(13)	5226(8)	9270(9)	5768(3)	76(4)
C(12)	4856(8)	10204(8)	6076(3)	86(4)
C(11)	3758(7)	9708(7)	6451(3)	63(3)
C(10)	3063(6)	8320(6)	6526(2)	37(2)
C(25)	3638(7)	7541(7)	8063(3)	60(3)
C(24)	4116(8)	6866(8)	8549(3)	77(4)
C(23)	3275(9)	5496(8)	8616(3)	75(5)
C(22)	1990(8)	4748(7)	8190(3)	61(3)
C(21)	1529(6)	5421(6)	7704(3)	47(3)
C(20)	2340(6)	6823(6)	7639(2)	38(2)
C(35)	-1498(6)	8545(6)	5527(2)	46(3)
C(34)	-1978(7)	8649(6)	4871(3)	59(3)
C(33)	-2852(6)	7460(7)	4454(3)	54(3)
C(32)	-3284(7)	6180(7)	4685(3)	57(3)
C(31)	-2813(6)	6051(6)	5343(3)	49(3)
C(30)	-1902(5)	7245(5)	5761(2)	33(2)
C(45)	-2758(7)	4494(7)	6984(4)	80(4)
C(44)	-3974(9)	3483(8)	7185(4)	107(5)
C(43)	-5114(9)	3765(9)	7285(3)	87(4)
C(42)	-5064(8)	5019(9)	7182(3)	86(4)
C(41)	-3868(7)	6043(7)	6982(3)	62(3)
C(40)	-2711(6)	5771(6)	6873(2)	39(2)
P(3)	203(2)	9366(1)	348(1)	30(1)
C(55)	2400(6)	10007(6)	9486(3)	44(3)
C(54)	3771(7)	10834(7)	9859(3)	55(3)
C(53)	4674(6)	12054(6)	9635(3)	53(3)
C(52)	4239(6)	12447(6)	9043(3)	50(3)
C(51)	2892(6)	11625(6)	8667(3)	43(3)
C(50)	1957(5)	10410(5)	8885(2)	32(2)
C(65)	-1634(6)	7678(6)	9182(3)	44(3)
C(64)	-2170(7)	6497(6)	9519(3)	56(3)
C(63)	-1696(7)	5468(6)	9468(3)	66(3)
C(62)	-697(9)	5614(7)	9079(4)	91(5)
C(61)	-167(8)	6785(6)	8742(3)	81(4)
C(60)	-609(5)	7830(5)	8800(2)	32(2)
C(75)	-1994(7)	10170(6)	7947(3)	57(3)
C(74)	-2892(8)	10829(8)	8011(4)	82(4)
C(73)	-2670(8)	11687(8)	8552(4)	79(4)
C(72)	-1530(8)	11901(6)	9062(3)	65(4)
C(71)	-631(6)	11218(6)	9010(3)	47(3)
C(70)	-882(6)	10329(5)	8453(2)	32(2)
O(1)	49(6)	3947(4)	6094(2)	75(3)
C(2)	-749(9)	3198(8)	5505(4)	97(5)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

= 18 Hz; C-*i*), 132.81 (s, br; CN); 131.13 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 20$ Hz; C-*o*), 129.94 (d, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 8$ Hz; C-*m*), 129.80 (s, C-*p*).

Röntgenstrukturanalyse von 3 [18]. Ein aus Methanol gewonnener, farbloser, länglich-prismatischer Einkristall von **3** mit den Abmessungen $0.70 \times 0.45 \times 0.40$ mm wurde ohne Trocknung in methanolgesättigter Atmosphäre bei 200 K vermessen. Die Röntgenstrukturanalyse wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) durchgeführt. Tabelle 3 enthält die wichtigsten Struktur- und Meßdaten der Strukturbestimmung von **3**. Die Elementarzelle wurde mit 18 Reflexen ermittelt. Die Intensitätsmessungen mit ω -scan ($3.0-30^\circ/\text{min}$) im Beugungswinkelbereich $3 < 2\theta < 50^\circ$ wurde für 7759 Reflexe durchgeführt. Der asymmetrische Datensatz ergab 6909 Reflexe, wovon 5247 mit $F > 4\sigma(F)$ "beobachtet" waren. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS [19]) unter anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome bestimmt. Die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffatome der Methylgruppe wurden für einen idealen Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um das Zentral-C-Atom herumgedreht. OH- und NH-Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Alle Wasserstoffatome mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor. Der *R*-Wert konvergierte gegen $R = 0.063$, $R_w = 0.053$. In Tab. 4 werden die Atomparameter und die äquivalenten isotropen Thermalparameter von **3** aufgeführt.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Ellermann, F.A. Knoch und K.J. Meier, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 2 H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem., 349 (1967) 225.
- 3 J. Ellermann, F.A. Knoch und K.J. Meier, Z. Naturforsch., Teil B, 45 (1990) 1657 und die dort zit. Lit.
- 4 C. Moreno, M.J. Macazaga und S. Delgado, Inorg. Chim. Acta, 182 (1991) 55.
- 5 J. Ellermann, E.F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 464 (1980) 45.
- 6 P. Steil, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem., 366 (1989) 313.
- 7 H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und B. Milewski-Mahrle, J. Organomet. Chem., 254 (1983) 59.
- 8 J. Ellermann und L. Mader, Z. Naturforsch., Teil B, 35 (1980) 307.
- 9 (a) M.I. Bruce, J. Organomet. Chem., 44 (1972) 209; (b) M. Pasquali, F. Marchetti und C. Floriani, Inorg. Chem., 17 (1978) 1684 und die dort zit. Lit.
- 10 G. Liehr, G. Szucsanyi und J. Ellermann, J. Organomet. Chem., 265 (1984) 95.
- 11 H. Nöth und E. Fluck, Z. Naturforsch., Teil B, 39 (1984) 744.
- 12 N.N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemie der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim, 1988, S. 698.
- 13 R.B. Roof, Jr., A.C. Larson und D.T. Cromer, Acta Crystallogr., Sect. B, 24 (1968) 269.
- 14 C. Kappenstein und R.P. Hugel, Inorg. Chem., 17 (1978) 1945.
- 15 M. Moll und H.J. Seibold, J. Organomet. Chem., 248 (1983) 343.
- 16 J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B 35 (1980) 64.
- 17 D.H. Whiffen, J. Chem. Soc. (London), (1956) 1350.
- 18 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Hinterlegungsnummer CSD-320309, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 19 SHELXTL-PLUS for Siemens Crystallographic Research Systems, Release 4.11/V Copyright 1990 by Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI.