

Synthese und Eigenschaften von Dichlor(1,3-dimethyl-2-imidazol-2-ylidenimino)phosphan – ein Methylenamino-Substituent mit ungewöhnlichen Donoreigenschaften[☆]

Norbert Kuhn*, Riad Fawzi, Manfred Steimann und Jörg Wiethoff

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Received November 24, 1995

Key Words: Phosphanes / Phosphazanes / Methyleneamine / Imidazoles

Imidazole Derivatives, XVII^[1]. – Synthesis and Properties of Dichloro(1,3-dimethyl-2-imidazol-2-ylidenimino)phosphane – a Methyleneamino Substituent with Uncommon Donor Properties

Dichloro(1,3-dimethyl-2-imidazol-2-ylidenimino)phosphane (**5**) is obtained from 1,3-dimethyl-2,3-dihydro-2-trimethylsilyliminoimidazole (**4**) and PCl_3 in almost quantitative yield. Strong PN- π interaction (**5B**) is revealed by its X-ray struc-

ture analysis [P(1)–N(1) 1.579(2) Å]. AlCl_3 causes chloride abstraction to give the cationic cyclophosphazane **8** identified by NMR spectroscopy.

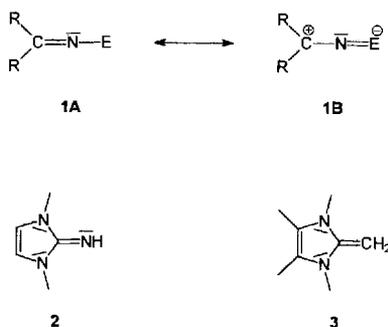
Methylenamino-Substituenten werden in Folge des Resonanzgleichgewichts **1A** \leftrightarrow **1B** Donoreigenschaften zugeschrieben, die in Struktur und Eigenschaften zahlreicher Metall-Komplexe ihren Niederschlag finden^[2]. Bedingt durch die Bereitschaft des Imidazol-Rings zur Übernahme einer positiven Formalladung läßt das von uns kürzlich erhaltene 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin **2**^[3], analog zur vergleichbaren Methylen-Verbindung **3**^[4,5], einen herausgehobenen π -Donor-Charakter erwarten.

Als Demonstrationsobjekt für die erwarteten Eigenschaften des von **2** abgeleiteten Methylenamino-Substituenten eignen sich Nichtmetall-Zentren schwacher Azidität. In Methylenamino-Verbindungen des dreiwertigen Phosphors^[6–8] ist ein experimenteller Nachweis für eine nennenswerte π -Wechselwirkung zwischen den Elementen Stickstoff und Phosphor nicht erbracht worden; wir haben uns deshalb der Untersuchung Iminoimidazolin-substituierter Phosphane zugewandt.

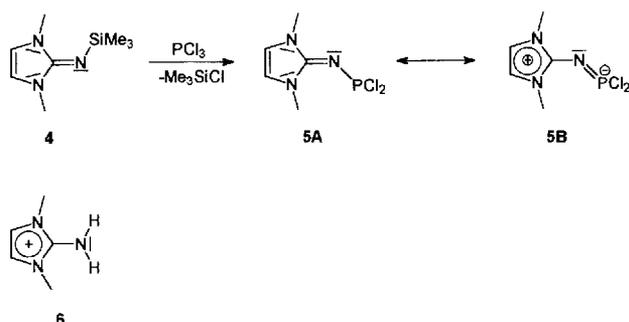
Synthese und Eigenschaften von Dichlor(1,3-dimethyl-2-imidazol-2-ylidenimino)phosphan (**3**)

Bislang bekannte Synthesen von Dichlor(methylenamino)phosphanen stützen sich auf die Umsetzung von PCl_3 mit Lithioaminen^[8] bzw. mit Aminen in Gegenwart von Hilfsbasen^[6]. Wegen noch ungeklärter Probleme bei der Lithiierung von **2**^[9] und der hier problematischen Abtrennung der Zielverbindung von bei der Verwendung organischer Stickstoff-Basen anfallenden Ammonium-Salzen haben wir zur Übertragung des Methylenamino-Substituenten dessen leicht zugängliches Trimethylsilyl-Derivat **4**^[3] verwendet. Durch Umsetzung mit PCl_3 wird hieraus das Methylenamino-phosphan **5** in fast quantitativer Ausbeute in Form farbloser, luftempfindlicher Kristalle erhalten.

Im ¹H-NMR Spektrum sind die Signale von **5** ($\delta = 6.80, 3.48$) gegenüber **4** deutlich zu tiefem Feld verschoben und erreichen annähernd die für das Kation **6** ($\delta = 6.91, 3.54$ ^[3]) beobachteten Verschiebungswerte; dies spricht für eine beträchtliche Übernahme von positiver Ladung durch den heterozyklischen Ring in **5**. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Signallage für C2 ($\delta = 145.94$) gegenüber **2** um ca. 10 ppm zu hohem Feld verschoben und entspricht gleichfalls der kationischen 2-Aminoimidazolium-Spezies^[3]. Gegenüber der recht lagekonstanten Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum von Dichlor(methylenamino)phosphanen^[6,8] (δ ca. 160), die auch von Dialkylaminodichlorphosphanen^[10] erreicht wird, ist das Signal für **5** ($\delta = 128.09$) um ca. 30 ppm zu hohem Feld verschoben. Diesen Befund sowie die in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol gegenüber anderen Dichlor(methylenamino)phosphanen signifikant geringere Löslichkeit werten wir als Hinweis auf eine deutliche Betei-



ligung der polaren Grenzstruktur **5B** bei der Beschreibung der Bindungssituation in **5**.



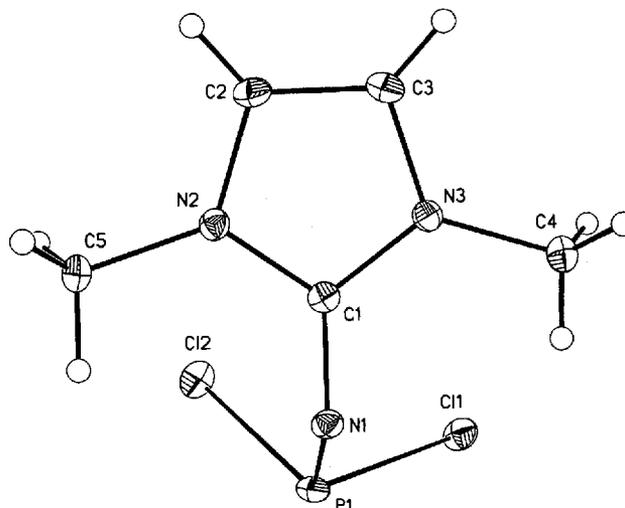
Die Struktur von Dichlor(1,3-dimethyl-2-imidazol-2-ylideneimino)phosphan (**5**)

Zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse haben wir eine Einkristallstrukturanalyse von **5** durchgeführt (Abb. 1). Die zur Diskussion des π -Donorcharakters wichtige Geometrie des CNP-Fragments ergibt tatsächlich Hinweise auf eine ungewöhnliche Bindungssituation. Der Abstand $\text{P}(1)\text{--N}(1)$ ist mit 1.579(2) Å gegenüber dem Erwartungswert der Einfachbindung (ca. 1.80 Å) signifikant verkürzt, unterschreitet deutlich den für Aminodichlorphosphane gefundenen Bereich (ca. 1.69 Å)^[11–13] und erreicht die für die formale Doppelbindung in Phosphanimiden $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}'$ gefundenen Werte (ca. 1.58 Å)^[14,15]. Demgegenüber ist die Bindung $\text{C}(1)\text{--N}(1)$ mit 1.341(3) Å gegenüber **2** [1.296(2) Å] deutlich aufgeweitet und übertrifft sogar geringfügig den Wert von **6** [1.332(5) Å]^[3]. Die gegenüber 120° deutliche Aufweitung des Winkels $\text{C}(1)\text{--N}(1)\text{--P}(1)$ mit $130.5(2)^\circ$ spricht im Sinne des VSEPR-Konzepts^[16] für eine starke π -Bindungsbeteiligung, die hier jedoch auch im Bereich der CN-Bindung möglich wäre. Der zwischen den Ebenen $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{N}(2)\text{N}(3)$ und $\text{C}(1)\text{N}(1)\text{P}(1)$ beobachtete Interplanarwinkel von $85.8(1)^\circ$ schließt diese Interpretation jedoch nahezu aus.

Nach der Vorhersage des VSEPR-Konzepts sollte der Zuwachs an π -Elektronendichte in der PN-Bindung einen Anstieg der Winkelsumme am Phosphoratom bewirken. Diese liegt jedoch mit 304.5° im Normbereich des dreibindigen Phosphors der Koordinationszahl 3^[17]. Eine Betrachtung der Einzelwinkel zeigt hierbei eine deutliche Aufweitung der Winkel N--P--Cl zu Lasten des Cl--P--Cl -Winkels [$\text{N}(1)\text{--P}(1)\text{--Cl}(1)$ 106.85(7), $\text{N}(1)\text{--P}(1)\text{--Cl}(2)$ 104.16(8), $\text{Cl}(1)\text{--P}(1)\text{--Cl}(2)$ 93.49(3) $^\circ$]. Dem entspricht eine signifikante Aufweitung der P--Cl -Abstände [$\text{P}(1)\text{--Cl}(1)$ 2.207(1), $\text{P}(1)\text{--Cl}(2)$ 2.151(1) Å]. Ein Vergleich mit der Geometrie strukturanalytisch charakterisierter Aminodichlorphosphane^[11–13] (N--P--Cl ca. 100° , Cl--P--Cl ca. 98° , P--Cl ca. 2.03–2.08 Å) signalisiert deutlich einen Wechsel der π -Elektronenverteilung im NPCl_2 -Fragment.

Diese Interpretation wird durch die Anwendung des Modells der „Negativen Hyperkonjugation“ gestützt^[18]; demzufolge ist die Aufweitung der PCl -Bindungen als Folge einer $\pi\rightarrow\sigma^*$ -Wechselwirkung anzusehen. Die gegenüber

Abb. 1. Ansicht der Molekülstruktur von **5** im Kristall



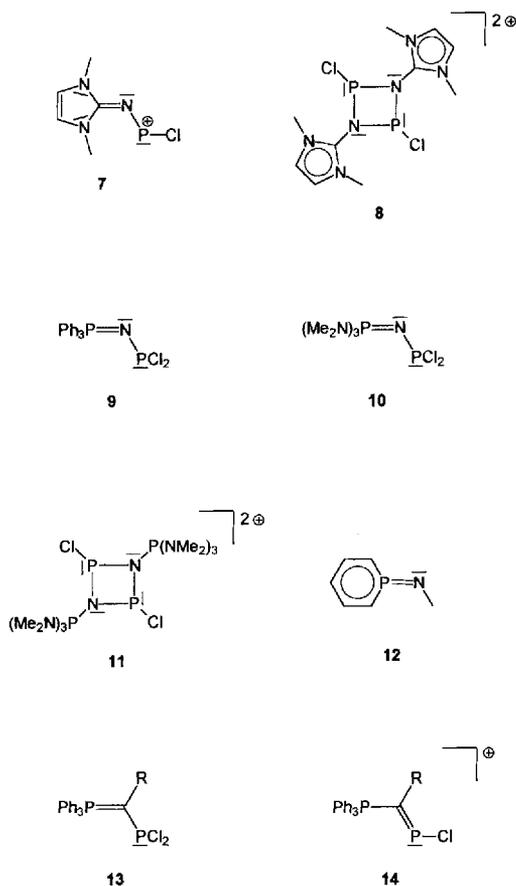
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: $\text{P}(1)\text{--Cl}(1)$ 2.207(1), $\text{P}(1)\text{--Cl}(2)$ 2.151(1), $\text{P}(1)\text{--N}(1)$ 1.579(2), $\text{N}(1)\text{--C}(1)$ 1.341(3), $\text{C}(1)\text{--N}(2)$ 1.352(3), $\text{N}(2)\text{--C}(2)$ 1.384(3), $\text{C}(2)\text{--C}(3)$ 1.332(4), $\text{C}(3)\text{--N}(3)$ 1.384(3), $\text{N}(3)\text{--C}(1)$ 1.348(3), $\text{Cl}(1)\text{--P}(1)\text{--Cl}(2)$ 93.49(3), $\text{Cl}(1)\text{--P}(1)\text{--N}(1)$ 106.85(7), $\text{Cl}(2)\text{--P}(1)\text{--N}(1)$ 104.16(8), $\text{P}(1)\text{--N}(1)\text{--C}(1)$ 130.5(2), $\text{N}(1)\text{--C}(1)\text{--N}(2)$ 126.3(2), $\text{N}(1)\text{--C}(1)\text{--N}(3)$ 126.7(2), $\text{C}(1)\text{--N}(2)\text{--C}(2)$ 108.7(2), $\text{N}(2)\text{--C}(2)\text{--C}(3)$ 107.9(2), $\text{C}(2)\text{--C}(3)\text{--N}(3)$ 107.4(2), $\text{C}(3)\text{--N}(3)\text{--C}(1)$ 109.1(2), $\text{N}(3)\text{--C}(1)\text{--N}(2)$ 106.9(2).

$\text{P}(1)\text{--Cl}(2)$ deutlich aufgeweitete Bindungslänge $\text{P}(1)\text{--Cl}(1)$ steht demnach in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Diederwinkeln $\text{C}(1)\text{--N}(1)\text{--P}(1)\text{--Cl}(1)$ (65.5°) und $\text{C}(1)\text{--N}(1)\text{--P}(1)\text{--Cl}(2)$ (32.6°).

Reaktion von **5** mit AlCl_3

Die Präsenz von Substituenten X mit π -Donorcharakter in Chlorphosphanen PX_2Cl bildet eine essentielle Voraussetzung zur Chlorid-Abstraktion unter Bildung von Phosphenium-Ionen PX_2^+ ^[19]. Tatsächlich reagiert auch **5** mit AlCl_3 unter quantitativer Bildung eines in Dichlormethan unlöslichen Produkts. Die Charakterisierung in Acetonitril ergibt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = 213.39$, die gegenüber dem Erwartungsbereich N-Donorsubstituenten enthaltender Phosphenium-Ionen (δ ca. 280–500^[19]) deutlich hochfeldig verschoben ist, jedoch der Verschiebung von Cyclophosphazanen des Typs $(\text{CIPNR})_2$ ^[20] entspricht. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale gegenüber **5** erwartungsgemäß zu tiefem Feld verschoben ($\delta = 7.37, 3.92$). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Signal für C2 des heterozyklischen Rings bei $\delta = 136.6$ als Triplet [$^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ 10.4 Hz]. Offensichtlich ist nach Abstraktion des Chlorid-Ions aus **5** das Stickstoff-Atom des resultierenden Phosphenium-Ions **7** noch hinreichend basisch zum nukleophilen Angriff auf das Phosphorzentrum eines Nachbarions; dem hierbei gebildeten kationischen Cyclophosphazan ordnen wir die Vierringstruktur **8** zu^[21]. In nukleophilen Solventien ist **8** nur begrenzt beständig. Nach 2 d in Acetonitril bei Raumtemp. beobachten wir

die Einstellung eines Gleichgewichts, in dem **5** und **8** zu etwa gleichen Teilen vorliegen.



Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden NMR- und Strukturdaten weisen dem von **2** abgeleiteten Methylenamino-Substituenten im Dichlorphosphan **5** einen selbst gegenüber „klassischen“ Substituenten des Typs $R_2C=N-$ starken π -Donoreffekt zu; dies bestätigt die aus der Struktur- und Koordinationschemie des Olefins **3** hergeleitete Erwartung nach der besonderen Bedeutung der Grenzstruktur **5B** zur Beschreibung der Bindungssituation.

Die hohe Basizität des 2-Imidazolinimino-Systems legt einen Vergleich mit dem Phosphanimino-Substituenten nahe, der durch das Fehlen von Strukturdaten entsprechender Phosphan-Derivate^[22] allerdings nur auf der Grundlage der Kernresonanz möglich ist. In **9** wird im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 165.8$) die für **5** gegenüber Dialkylamino-dichlorphosphanen beobachtete Hochfeldverschiebung nicht gefunden^[23]; jedoch zeigt der Vergleich mit **10** ($\delta = 145.9$) die bereits hier einsetzende verstärkte Abschirmung des P(III)-Atoms durch π -Bindungsverstärkung im PNP-Fragment^[24]. Die Dimerisierung des Phosphenium-Ions zum dikationischen Vierring (**11**) wird auch hier beobachtet^[24]. Die Unterstützung des Donoreffekts durch Stabilisierung der positiven Formalladung ist auch für phosphorhaltige Substituenten denkbar, jedoch sind solche Systeme, z. B. **12**, bislang nicht untersucht worden.

Die ausführliche Diskussion der Bindungsverhältnisse in Dichlor(ylidyl)phosphanen (**13**)^[25] anhand von NMR- und Strukturdaten ermöglicht auch eine Gegenüberstellung dieser Substanzklasse. Die bereits dort beobachtete starke Aufweitung der P-Cl-Bindungen [$R = \text{Me}$: $P-Cl$ 2.099(1) bzw. 2.188(1) Å] sowie der Zusammenhang zwischen den Bindungslängen $P-Cl$ und den zugehörigen Diederwinkeln $P-C-P-Cl$ zeigt eindrucksvoll die Parallele zur Titelverbindung **5**; jedoch erscheint im Imidazolinimino-Derivat der Effekt der negativen Hyperkonjugation^[18], ausgewiesen durch die gegenüber **13** mit 2.207(1) Å nochmals aufgeweitete $P-Cl$ -Bindung^[26], größer. Ebenso spricht die ausbleibende Dimerisierung der aus **13** erhältlichen Kationen **14** sowie deren geringe Stabilität (eine Charakterisierung liegt nur in Lösung vor) für eine höhere Basizität des Imidazolinimino-Substituenten. Durch den Wechsel des an P gebundenen Atoms beim Übergang von **5** zu **13** erscheint ein Vergleich der NMR-Daten wenig sinnvoll.

Trotz des für eine umfassende Diskussion unzureichenden Datensatzes sehen wir auf Grund der vorliegenden Ergebnisse in Dichlorphosphanen PCl_2X eine Reihung der Substituenten X bezüglich ihrer π -Basizität in der Folge $R_2\text{N} < R_3\text{P}=\text{C}(R') < R_2\text{C}=\text{N} < R_3\text{P}=\text{N} < \text{ImN}$ ($\text{ImN} = \text{Imidazolinimino}$). Über die Eigenschaften weiterer Imidazolinimino-Verbindungen der Haupt- und Nebengruppen wollen wir in Kürze berichten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. 1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-2-trimethylsilyliminoimidazol (**4**) wurde nach Literaturangaben^[3] erhalten. – NMR-Spektren: Bruker Avance DRX 250. – Massenspektren: Varian MAT 311A. – Röntgenstrukturanalyse: Siemens P4.

Dichlor(1,3-dimethyl-2-imidazol-2-ylidenimino)phosphan (**5**): Eine Lösung von 2.19 g (11.95 mmol) **4** in 40 ml Diethylether wird bei -78°C langsam mit 1.05 ml (11.95 mmol) PCl_3 versetzt und 30 min zum Sieden erhitzt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert und aus Acetonitril/Diethylether umkristallisiert. Ausb. 2.30 g (91%), farblose Kristalle, Schmp. 96°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250.13 MHz, TMS int.): $\delta = 6.85$ (s, 2H, 4,5-H), 3.54 (s, 6H, 1,3- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 62.90 MHz, TMS ext.): $\delta = 145.9$ (C-2), 116.8 (C-4,5), 33.3 (1,3- CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN , 101.28 MHz, 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 128.09$. – $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_3\text{P}$ (212.01): ber. C 28.32, H 3.81, N 19.82; gef. C 28.19, H 4.02, N 19.50.

$\{[(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)\text{P}(\text{Cl})_2][\text{AlCl}_4]_2\}$ (**8**): Eine Suspension von 1.23 g (5.82 mmol) **5** in 30 ml Diethylether wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.78 g (5.82 mmol) AlCl_3 in 5 ml Diethylether versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt, mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 1.95 g (97%), farblose Kristalle, Zers. ab 160°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250.13 MHz, TMS int.): $\delta = 7.37$ (s, 4H, 4,4',5,5'-H), 7.37 (s, 12H, 1,1',3,3'- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 62.90 MHz, TMS ext.): $\delta = 136.6$ (t, C-2,2', $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 10.4$ Hz), 123.0 (C-4,4',5,5'), 35.8 (1,1',3,3'- CH_3). – $^{27}\text{Al-NMR}$ (CD_3CN , 65.17 MHz, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ext.): $\delta = 103.4$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN , 101.28 MHz, 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 213.39$. –

$C_{10}H_{16}Al_2Cl_{10}N_6P_2$ (690.75): ber. C 17.39, H 2.34, N 12.17; gef. C 17.18, H 2.58, N 16.91.

Kristallstrukturanalyse von 5^[27]: Molekülformel $C_5H_8Cl_2N_3P$; $M = 212.01$ g/mol; farblose Platte der Größe $0.1 \cdot 0.3 \cdot 0.4$ mm³; $a = 6.036(1)$, $b = 10.415(2)$, $c = 14.265(3)$ Å; $\beta = 94.45(3)^\circ$, $V = 894.1(3)$ Å³; Monokline Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14 Int. Tables); $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.575$ g/cm³; $\mu = 0.844$ mm⁻¹; $F(000) = 432$. – Datensammlung: $T = 173$ K; $2\Theta = 4-50^\circ$ in $-7 < h < 7$, $-12 < k < 12$, $-16 < l < 16$; ω Scan; Scanbereich 0.8° ; Meßgeschwindigkeit 5.33–29.30°/min; 6086 Reflexe gesammelt; 1574 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$; $R_{\text{int.}} = 0.052$; Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden; Verfeinerung SHELXL93 zu $R = 0.0256$, $wR2 = 0.0556$. Alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome an gefundenen Positionen verfeinert, 133 Parameter; $GooF = 1.424$.

* Herrn Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] XVI. Mitteilung: N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- [2] Übersicht B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Hrsg.), Bd. 2, S. 100–159, Pergamon, Oxford, 1987; R. C. Mehrotra, *ibid.* Bd. 2, S. 269–291, Pergamon, Oxford, 1987.
- [3] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B* 1995, 50b, 1779–1785.
- [4] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1136–1137.
- [5] Zur Koordination von **3** an Metallzentren vgl. N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* 1994, 127, 1405–1407; H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* 1995, 493, C14–C18.
- [6] A. Schmidpeter, W. Zeiß, *Chem. Ber.* 1971, 104, 1199–1206.
- [7] R. F. Swindell, D. P. Babb, T. J. Quелlette, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 242–245.
- [8] B. Hall, J. Keable, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 986–989.
- [9] J. Wiethoff, Diplomarbeit Universität Duisburg, 1995.
- [10] Vgl. z.B. J. R. van Wazer, L. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 811–814; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 1975, 108, 2478–2480.
- [11] L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1966, 168, 810–813; L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, V. V. Evdokimov, *Zh. Struct. Khim.* 1969, 10, 1101.
- [12] E. Fluck, S. Kleemann, H. Hess, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982, 486, 187–192.
- [13] Haw-Jan Chen, J. M. Barendt, R. C. Haltiwanger, T. G. Hill, A. D. Norman, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* 1986, 26, 155–162.
- [14] Vgl. z.B. A. F. Cameron, N. J. Hair, D. G. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 918–919; M. J. E. Hewlins, *J. Chem. Soc. (B)* 1971, 942–945.
- [15] In Iminophosphanen $RP=NR'$ werden deutlich verkürzte Werte erhalten, vgl. hierzu E. Niecke in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O. J. Scherer, Hrsg.), S. 293–320, Georg Thieme, Stuttgart, 1990.
- [16] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, 1991.
- [17] D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974.
- [18] Vgl. hierzu A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1434–1445.
- [19] Übersicht: A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* 1985, 85, 367–382; M. Sanchez, M.-R. Mazieres, L. Lamande, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O. J. Scherer, Hrsg.), S. 129–148, Georg Thieme, Stuttgart, 1990.
- [20] Vgl. R. Keat, *Topics in Current Chemistry* 1982, 102, 89–116.
- [21] Zur Dimerisierung von Iminophosphanen vgl. E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* 1976, 88, 305–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 309–310.
- [22] Zur Koordination von Phosphaniminato-Liganden an Metallzentren vgl. K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* 1989, 8, 707–726.
- [23] E. Fluck, R. Höfle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 458, 103–107; L. Riesl, R. Friebe, *ibid.* 1991, 604, 85–91.
- [24] M. R. Mazieres, C. Roques, M. Sanchez, J. P. Majoral, R. Wolf, *Tetrahedron* 1987, 43, 2109–2118.
- [25] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* 1995, 128, 379–393.
- [26] **5** und **13** ($R = \text{Me}$) weisen die Höchstwerte für P(III)–Cl-Bindungslängen auf. Die zuvor längste P(III)–Cl-Bindung wird für $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ beschrieben; vgl. hierzu N. M. Zapiraov, V. A. Naumov, L. L. Tuzova, *Phosphorus* 1974, 4, 179–182.
- [27] Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404629, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[95190]