

Journal of Organometallic Chemistry, 142 (1977) 185–194
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON PENTACARBONYL- [BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINO-*t*-BUTYLIMINOPHOSPHIN]CHROM(0)

SIEGFRIED POHL

Fakultät für Chemie der Universität, D 4800 Bielefeld, Universitätsstrasse (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. Juli 1977)

Summary

The structure of $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) was determined from single crystal X-ray data and refined to a conventional R -value of 0.052 for 2745 observed reflections. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, with a 935.2(4), b 960.5(4), c 1525.9(7) pm, α 71.84(4), β 89.44(4), γ 67.94(4)°, V 1198 × 10⁶ pm³, Z 2.

The structure shows a slightly distorted octahedral geometry about the central chromium atom with phosphorus and five carbonyl groups occupying the coordinate positions. The phosphorus atom has a trigonal planar coordination. For steric reasons the phosphine ligand adapts a *cis* configuration with a N–P–N angle of 119.6°. The P=N and Cr–P bond lengths are 151.9 and 232.7 pm, respectively.

Zusammenfassung

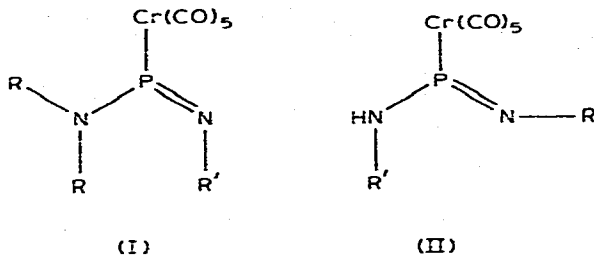
Die Struktur von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) wurde aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt und für 2745 beobachtete Reflexe zu einem konventionellen R -Wert von 0.052 verfeinert. Die Verbindung kristallisiert triklin, $P\bar{1}$, mit a 935.2(4), b 960.5(4), c 1525.9(7) pm, α 71.85(4), β 89.44(4), γ 67.94(4)°, V 1198 × 10⁶ pm³, Z 2.

Die Struktur zeigt ein leicht verzerrtes Oktaeder um das zentrale Chromatom mit Phosphor und fünf CO-Gruppen als Liganden. Das Phosphoratom ist trigonal planar koordiniert. Aus sterischen Gründen ergibt sich für den Phosphin-Liganden eine *cis*-Konfiguration mit einem N–P–N-Winkel von 119.6°. Die P=N- und Cr–P-Bindungslängen betragen 151.9 bzw. 232.7 pm.

Einleitung

Phosphor–Stickstoff-Ylide des dreibindigen Phosphors der Koordinationszahl zwei, Phospha(III)azene, sind erst in letzter Zeit isoliert [1–3] und strukturell

untersucht [4,5] worden. Die Umsetzung dieser Verbindungen mit Hexacarbonylen $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$) führt zu monosubstituierten Produkten $(\text{CO})_5\text{ML}$ ($L = \text{Phospha(III)azen-Ligand}$) [3,6]. Die Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ (I) und $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NSiR}_3)\text{N}(\text{H})\text{CR}_3$ (II) ($R = \text{CH}_3$) sollten durch vollständige Röntgenstrukturanalysen untersucht werden.



($R = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $R' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Die Strukturbestimmung von I, über die hier zunächst berichtet wird, soll neben der Klärung des komplexchemischen Verhaltens der Aminoiminophosphine einen Vergleich der Bindungsverhältnisse in freien und koordinierten Liganden ermöglichen.

Experimentelles

Pentacarbonyl[bis(trimethylsilyl)amino-t-butyliminophosphin]chrom(0) (I) wird durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino-t-butyliminophosphin mit Chromhexacarbonyl in Tetrahydrofuran durch UV-Bestrahlung dargestellt [6]. Ein Einkristall mit den Dimensionen $0.3 \times 0.35 \times 0.2$ mm wurde unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss für die Strukturuntersuchungen in ein Markröhrchen eingeschlossen. I kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P1$ mit a 935.2(4), b 960.5(4), c 1525.9(7) pm, α 71.85(4), β 89.44(4), γ 67.94(4)° (in Klammern: σ), V 1198×10^6 pm³, Z 2 Moleküle pro Elementarzelle. Die röntgenographische Dichte beträgt $D_{\text{rönt}}$ 1.31 g cm⁻³, der lineare Absorptionskoeffizient für Mo- K_α -Strahlung μ 7.8 cm⁻¹. Daraus ergibt sich für den untersuchten Einkristall ein maximaler μR -Wert von 0.14, so dass auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden konnte. Zur Ermittlung der Intensitäten wurden auf einem computer-gesteuerten Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer bei +20°C 4250 Reflexe im Bereich $\sin \theta / \lambda < 0.595 \text{ \AA}^{-1}$ mit Mo- K_α -Strahlung gemessen ($\omega - 2\theta$ -scan-Methode, Graphit-Monochromator, λ 0.71069 Å, Szintillationszähler). Die Daten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen sowie eine Wilson-Statistik zu Strukturfaktoren reduziert.

Strukturbestimmung

Die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst [7]. Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte erst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form $\exp[-1/4(B_{11}a^*h^2 + B_{22}b^*k^2 + B_{33}c^*l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$. Aus anschließenden Dif-

(Fortsetzung s. S. 189)

TABELLE 1B

KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN FÜR I

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr	3.75(4)	4.35(4)	3.39(4)	-1.48(3)	0.80(3)	-1.78(3)
P	3.38(5)	3.20(5)	2.78(5)	-1.41(4)	0.45(4)	-1.01(4)
Si(1)	4.33(7)	3.91(6)	4.02(6)	-0.77(5)	-0.18(5)	-0.83(5)
Si(2)	5.13(7)	4.43(6)	4.52(6)	-2.36(5)	0.51(5)	-1.97(5)
N(1)	3.7(2)	3.0(1)	2.8(1)	-1.3(1)	0.2(1)	-0.7(1)
N(2)	4.7(2)	3.7(2)	3.6(2)	-1.7(1)	1.0(1)	-1.3(1)
O(1)	7.2(2)	7.6(2)	8.3(2)	-4.0(2)	0.3(2)	-3.9(2)
O(2)	7.4(2)	10.7(3)	6.6(2)	-1.1(2)	2.0(2)	-5.3(2)
O(3)	5.6(2)	12.3(3)	10.1(3)	-4.9(2)	0.6(2)	-4.4(2)
O(4)	7.1(2)	4.4(2)	6.5(2)	-1.0(2)	0.0(2)	-0.8(2)
O(5)	6.9(2)	7.5(2)	4.9(2)	-3.0(2)	1.0(2)	0.2(2)
C(1)	5.5(2)	4.6(2)	4.3(2)	-1.9(2)	0.7(2)	-2.3(2)
C(2)	5.4(3)	6.8(3)	5.0(2)	-1.5(2)	0.7(2)	-3.1(2)
C(3)	4.8(2)	6.7(3)	5.3(2)	-2.2(2)	1.4(2)	-2.6(2)
C(4)	4.5(2)	4.6(2)	4.9(2)	-1.1(2)	0.8(2)	-2.7(2)
C(5)	4.5(2)	6.0(2)	4.2(2)	-2.2(2)	1.2(2)	-1.8(2)
C(6)	5.8(3)	5.1(2)	4.4(2)	-2.2(2)	2.1(2)	-1.3(2)
C(7)	6.7(4)	12.8(6)	7.4(4)	-4.8(4)	3.1(3)	-2.9(4)
C(8)	9.9(4)	5.8(3)	4.8(3)	-2.0(3)	3.0(3)	-2.0(2)
C(9)	9.7(4)	5.7(3)	4.7(3)	-3.2(3)	1.9(3)	-0.3(2)
C(10)	6.3(3)	5.6(3)	7.1(4)	0.9(3)	0.4(3)	-0.9(3)
C(11)	7.0(4)	5.2(3)	6.5(4)	-1.4(3)	0.8(3)	0.1(2)
C(12)	4.8(3)	6.8(4)	6.1(3)	-1.8(3)	-0.9(2)	-1.6(3)
C(13)	6.4(4)	7.4(4)	8.1(4)	-4.2(3)	1.7(3)	-3.0(3)
C(14)	9.3(5)	5.7(3)	7.6(4)	-3.8(3)	1.6(3)	-3.8(3)
C(15)	6.1(4)	9.1(4)	6.5(3)	-3.0(3)	-0.6(3)	-3.6(3)

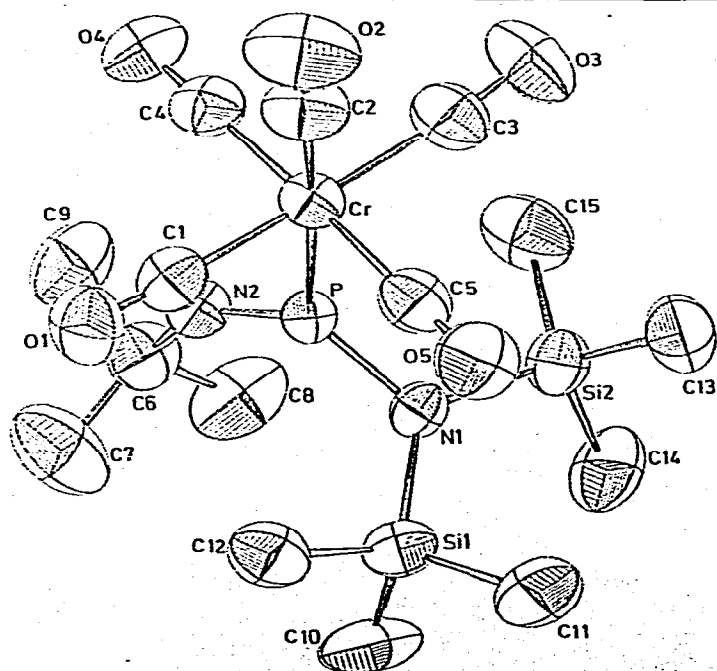


Fig. 2. Molekül von I mit den Schwingungsellipsoiden der Atome (50%ige Wahrscheinlichkeitsverteilung).

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN I (pm bzw. °; ohne H-Atome)

Cr—P	232.7(1)	N(1)—Si(1)	178.8(4)
Cr—C(1)	190.3(5)	N(1)—Si(2)	178.5(4)
Cr—C(2)	186.7(5)	N(2)—C(6)	146.3(6)
Cr—C(3)	190.1(5)	C(6)—C(7)	154.0(10)
Cr—C(4)	190.8(5)	C(6)—C(8)	152.9(8)
Cr—C(5)	188.6(5)	C(6)—C(9)	152.6(7)
C(1)—O(1)	115.0(8)	Si(1)—C(10)	186.9(7)
C(2)—O(2)	115.0(8)	Si(1)—C(11)	183.2(7)
C(3)—O(3)	114.5(8)	Si(1)—C(12)	183.1(7)
C(4)—O(4)	112.6(8)	Si(2)—C(13)	185.5(7)
C(5)—O(5)	114.2(8)	Si(2)—C(14)	185.8(7)
P—N(1)	167.1(4)	Si(2)—C(15)	186.0(7)
P—N(2)	151.9(4)		
C(1)—Cr—C(2)	90.2(2)	N(1)—P—N(2)	119.6(2)
C(1)—Cr—C(3)	177.2(2)	N(1)—P—Cr	122.8(2)
C(1)—Cr—C(4)	89.1(2)	N(2)—P—Cr	117.5(2)
C(1)—Cr—C(5)	90.0(2)	P—N(1)—Si(1)	119.2(3)
C(1)—Cr—P	87.2(2)	P—N(1)—Si(2)	118.3(3)
C(2)—Cr—C(3)	87.5(2)	Si(1)—N(1)—Si(2)	122.3(3)
C(2)—Cr—C(4)	92.0(2)	P—N(2)—C(6)	143.2(3)
C(2)—Cr—C(5)	90.9(2)	N(2)—C(6)—C(7)	107.4(4)
C(2)—Cr—P	176.8(2)	N(2)—C(6)—C(8)	112.9(4)
C(3)—Cr—C(4)	89.4(2)	N(2)—C(6)—C(9)	106.8(4)
C(3)—Cr—C(5)	91.7(2)	C(7)—C(6)—C(8)	111.1(5)
C(3)—Cr—P	95.0(2)	C(7)—C(6)—C(9)	110.6(5)
C(4)—Cr—C(5)	177.0(2)	C(8)—C(6)—C(9)	107.9(5)
C(4)—Cr—P	86.1(2)	N(1)—Si(1)—C(10)	111.6(3)
C(5)—Cr—P	91.0(2)	N(1)—Si(1)—C(11)	110.4(3)
Cr—C(1)—O(1)	178.4(5)	N(1)—Si(1)—C(12)	109.5(3)
Cr—C(2)—O(2)	179.6(5)	C(10)—Si(1)—C(11)	109.1(4)
Cr—C(3)—O(3)	175.8(5)	C(10)—Si(1)—C(12)	107.5(4)
Cr—C(4)—O(4)	178.6(5)	C(11)—Si(1)—C(12)	108.6(4)
Cr—C(5)—O(5)	178.3(5)	N(1)—Si(2)—C(13)	111.3(3)
		N(1)—Si(2)—C(14)	108.9(3)
		N(1)—Si(2)—C(15)	109.8(3)
		C(13)—Si(2)—C(14)	110.5(4)
		C(13)—Si(2)—C(15)	108.4(4)
		C(14)—Si(2)—C(15)	108.0(4)

ferenz-Fourier-Synthesen konnten sämtliche 27 H-Atome lokalisiert werden. Ihre Parameter wurden mit konstanten, isotropen B -Werten (6.0 \AA^2) in die letzten Verfeinerungszyklen mit einbezogen.

Die abschliessenden R -Werte waren für die 2745 beobachteten Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$ $R_1 = 0.052$ und $R_2 = 0.041$. (R_1, R_2 : ungewichteter bzw. gewichteter R -Wert, Definition von R_1, R_2 und σ siehe l.c. [8]).

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Messwerte. Im letzten Zyklus der Verfeinerung waren alle Parameterverschiebungen kleiner als 0.1σ (für H-Atome: 0.4σ). Die Atomformfaktoren für Cr, P, Si, O, N, C und H wurden den International Tables entnommen [9].

Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sowie die ebenfalls aus Platzgründen hier nicht aufgelisteten H-Parameter können beim Autor angefordert werden.

TABELLE 3

EINIGE BINDUNGSLÄNGEN IN $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -KOMPLEXEN ^a

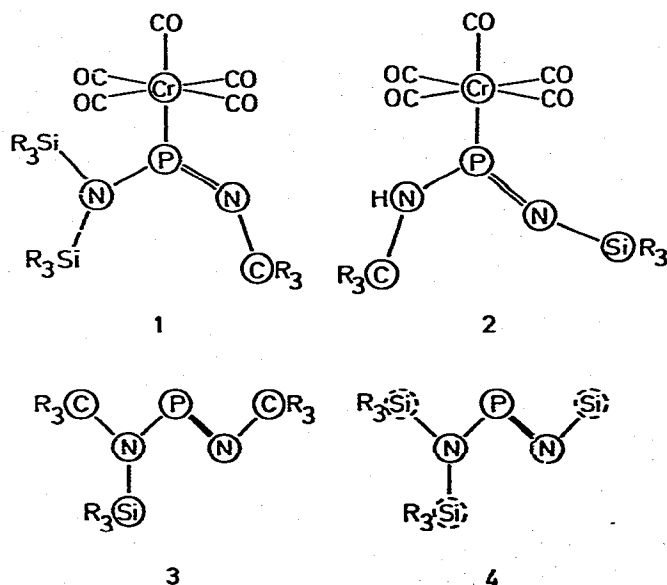
L	Cr-P	Cr-C _{trans}	Cr-C _{cis} (Mittelwerte)	Lit.
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	242.2(1)	184.5(4)	188.0	13
$\text{PC}_{23}\text{H}_{17}$ ^b	237.2(4)	182(2)	184	12
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	250.9(1)	186.1(4)	189.6	13
$\text{P}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2$	232.7(1)	186.7(5)	190.0	diese Arbeit
$\text{P}(\text{NSiR}_3)\text{N}(\text{H})\text{CR}_3$	230.4(1)	189.1(5)	189.5	10

^a Abstände in pm, R = CH₃. ^b 2,4,6-Triphenylphosphorin.

TABELLE 4

BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN FREIEN UND KOORDINIERTEN AMINOIMINOPHOSPHIN-LIGANDEN (Abstände in pm, Winkel in °)

Verbindung ^a	Nr. in Fig. 3	P=N	P-N	N-P-N	Lit.
RNPNR_2	(4)	154.5(2)	167.4(1)	108.4(1)	5
$\text{R}'\text{NPN}(\text{R})\text{R}'$	(3)	154.4(4)	165.8(4)	104.9(2)	4
$(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NR}')\text{NR}_2$	(1)	151.9(4)	167.1(4)	119.6(2)	diese Arbeit
$(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NR})\text{N}(\text{H})\text{R}'$	(2)	150.5(4)	164.0(4)	112.3(2)	10

^a R = Si(CH₃)₃, R' = C(CH₃)₃.○ Atome in einer Ebene (R=CH₃)

⊙ geringe Abweichung

Fig. 3. Koordinierte und freie Aminoiminophosphin-Liganden: in einer Ebene liegende Atome.

In Tab. 1 sind die Atomparameter und in Tab. 2 die Bindungsabstände und -winkel (jeweils ohne H-Atome) aufgeführt, Tab. 3 gibt einige Bindungslängen in $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexen (L = Phosphin-Ligand) wieder. In Tab. 4 sind die Bindungsverhältnisse in freien und koordinierten Phospha(III)azen-Liganden zusammengestellt. Figur 1 zeigt schematisch ein Molekül von I mit Bindungslängen und Fig. 2 ein Molekül von I mit den Schwingungsellipsoiden der Atome. In Ergänzung zu Tab. 4 verdeutlicht Fig. 3, welche Atome in den bisher durch vollständige Röntgenstrukturanalysen charakterisierten koordinierten und freier Aminoiminophosphin-Liganden jeweils in einer Ebene liegen.

Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

Die Struktur von I zeigt um das zentrale Chromatom ein leicht verzerrtes Oktaeder, das von den fünf C-Atomen der Carbonylgruppen und dem Phosphor des Aminoiminophosphin-Liganden gebildet wird. Der Phosphor ist trigonal planar koordiniert. Das Chromatom liegt nahezu in der durch P, N(1), N(2) und C(6) gebildeten Ebene (s. Fig. 2 und 3) (Abweichungen von der mittleren Ebene: Cr +1.3, P -2.6, N(1) +1.0, N(2) -1.3, C(6) +1.6 pm).

Die Metall-Ligand-Bindung

Der Cr-P-Abstand beträgt 232.7 pm. In $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NSiR}_3)\text{N}(\text{H})\text{CR}_3$ (R = CH_3) (II), dem bisher einzigen weiteren strukturell untersuchten Aminoiminophosphin-Komplex [10], wurde eine Cr-P-Bindungslänge von 230.4 pm beobachtet. Die Verlängerung des Abstandes in I gegenüber II ist wahrscheinlich auf eine sterische Hinderung zwischen $(\text{CO})_5\text{Cr}$ - und $(\text{SiR}_3)_2\text{N}$ -Gruppierung zurückzuführen.

Die signifikanten Abweichungen der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheit von der idealen C_{4v} -Symmetrie (s. Tab. 2) sollten ebenfalls durch diese sterische Wechselwirkung und nicht nur durch Packungseffekte im Kristall bedingt sein. In Übereinstimmung damit werden nicht nur im Festkörper sondern auch in Lösung alle fünf CO-Valenzschwingungen beobachtet (Bereich: 1936 cm^{-1} bis 2071 cm^{-1}) [6].

Bei Metallen in niederen Oxidationsstufen sollten π -Bindungen zu Phosphin-Liganden mit elektronegativen Substituenten möglich sein [11]. Zwar lässt sich das Ausmass solcher Rückbindungen aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig bestimmen, jedoch müsste in I die Planarität der Cr-P-N(1)-N(2)-Gruppierung (s. Fig. 3) die Überlappung der beteiligten Orbitale begünstigen.

Tab. 3 zeigt einige Bindungslängen in den bisher durch Röntgenbeugung untersuchten $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexen (L = Phosphin-Ligand). Die Cr-P-Abstände deuten darauf hin, dass der Phosphor in den Aminoiminophosphin-Liganden (Cr-P: 232.7 und 230.4 pm) bei annähernd gleicher Koordination (trigonal planar) bessere π -Akzeptoreigenschaften aufweist als im Phosphorin-Ligand (Cr-P: 237.2 pm) [12]. Das steht im Einklang mit der Vorstellung, dass die an den Phosphor gebundenen Atome bei grösserer Elektronegativität stärker zur Kontraktion der an den π -Bindungen beteiligten Orbitale und damit zur Verkürzung der Bindungen beitragen. Planarität der Umgebung des Phosphors und die damit verbundene sp^2 -Hybridisierung führen in den Aminoiminophosphin-Komplexen wahrscheinlich zu den besonders kurzen Cr-P-Abständen. Ausserdem können mögliche Anteile der ylidischen Grenzstruktur an der P=N-Bindung

nach $\text{—P}=\text{N}^- \leftrightarrow \overset{+}{\text{P}}-\overset{-}{\text{N}}$ — die Akzeptoreigenschaften des Phosphors verbessern und zur Verkürzung der Cr—P-Bindung beitragen, so dass sich in I für Cr—P- und Cr—C-Bindungen ähnliche Abstände ergeben wie im Triphenylphosphit-Komplex [13] (s. Tab. 3). Die beobachtete Verkürzung der P—N_{Imin}-Bindung (Diskussion s.u.) legt jedoch nahe, dass insgesamt die Donor-Eigenschaften dominieren.

Bei den in Tab. 3 aufgelisteten Cr—C-Bindungslängen werden die geringeren Werte erwartungsgemäss in den Komplexen beobachtet, deren Phosphin-Liganden als bessere σ -Donatoren und schlechte π -Akzeptoren die Elektronendichte am Metall stärker erhöhen und die Cr—C-Bindungen verstärken. Dabei ist der Einfluss auf die Abstände in *trans*-Stellung zum Phosphor in der Regel deutlich grösser.

Die von Plastas, Stewart und Grim [13] an Hand nur weniger Verbindungen aufgestellte lineare Beziehung zwischen Cr—P-Bindungslänge und entarteter CO-Valenzschwingung in $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexen ist für I nicht erfüllt. Bei einem Cr—P-Abstand von 232.7 pm in I werden die entsprechenden, hier aufgespaltenen Schwingungsfrequenzen bei 1950 und 1936 cm^{-1} beobachtet. Mit dem Mittelwert von 1943 cm^{-1} müsste bei Gültigkeit dieser Korrelation ein Cr—P-Abstand von etwa 240 pm resultieren. Vahrenkamp und Nöth fanden für den Chrompentacarbonyl-Komplex des 2,4,6-Triphenylphosphorin [12] ebenfalls Abweichungen von der erwähnten Beziehung.

Der Aminoiminophosphin-Ligand

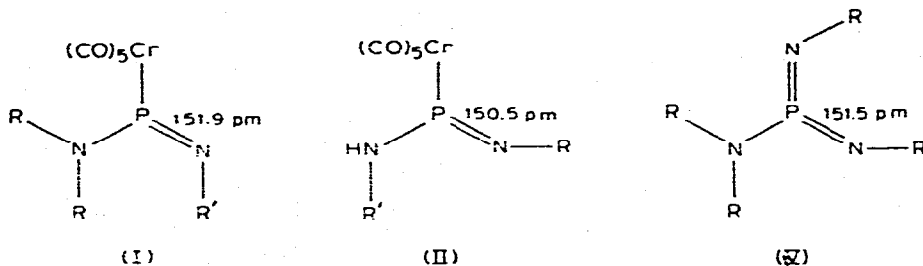
Die Strukturbestimmung von I ergibt, dass die Bindungsverhältnisse in freien und koordinierten Aminoiminophosphinen erhebliche Unterschiede zeigen (s. Tab. 4). Die in freien Liganden nicht beobachtete *cis*-Konfiguration [4,5] (s. Fig. 3) ist eine Folge der sterischen Hinderung zwischen den voluminösen *t*-Butyl- und Trimethylsilyl-Resten sowie der Chrompentacarbonyl-Gruppe. Daraus resultiert die im Vergleich zu den freien Aminoiminophosphinen besonders grosse Aufweitung des N—P—N-Winkels auf 119.6°. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die Struktur von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NSiR}_3)\text{N}(\text{H})\text{CR}_3$ (R = CH₃) (II) bestätigt [10]. Hier wird im Phosphin-Liganden durch Abnahme der sterischen Hinderung gegenüber I (Austausch einer Si(CH₃)₃-Gruppe gegen H) *trans*-Konfiguration sowie die Verringerung des N—P—N-Winkels auf 112.3° beobachtet.

Ebenfalls aus sterischen Gründen liegen im Gegensatz zu den freien Liganden Amin-Stickstoff und die beiden Siliciumatome der Bis(trimethylsilyl)-amino-Gruppe in I nicht in der PN₂-Ebene (s. Fig. 2 und 3). Der Winkel zwischen

Der P—N_{Imin}-Abstand ist mit 151.9 pm signifikant kürzer als in den freien Aminoiminophosphinen (154.5 und 154.4 pm, s. Tab. 4). Unter Berücksichtigung der Planarität der N—P=N—C-Gruppe (s. Fig. 3) können damit die π -Anteile als $3p_\pi-2p_\pi$ -Bindungen formuliert werden. Gegenüber den freien Liganden werden die Bindungsverhältnisse am Phosphor in I vor allem durch Ausbildung der Cr—P-Bindung und Änderung der Hybridisierung beeinflusst. Das σ -Donor- und π -Akzeptorverhalten des Phosphors in I kann nach den Bindungslängen allein nur schwer abgeschätzt werden. Starke π -Rückbindungen sollten jedoch ausgeschlossen werden können, da sie die beobachtete Verkürzung der P—N_{Imin}-Bindung nicht begünstigen würden. Die Änderung der Hybridisierung bewirkt durch den grösserem *s*-Anteil in den sp^2 -Hybridorbitalen im koordinierten Ligan-

den sicher eine Vergrößerung der Elektronegativität des Phosphors, was im Einklang mit der Verringerung des $P-N_{\text{Imin}}$ -Abstandes steht.

Ähnliche Bindungsverhältnisse wie in I und II werden für die $P-N_{\text{Imin}}$ -Einheit im bisher einzigen, durch Röntgenstrukturanalyse untersuchten Aminodiimino-phosphoran (V) beobachtet [14].



In allen drei Verbindungen weist der Phosphor die sehr seltene trigonal planare Koordination auf (s. auch l.c. [10,12,15]). Trotz unterschiedlicher formaler Oxidationsstufen (III und V) ergeben sich in I, II und V nahezu gleiche $P-N_{\text{Imin}}$ -Abstände verbunden mit sehr grossen Bindungswinkeln am Imin-Stickstoff [10].

Der $P-N_{\text{Amin}}$ -Abstand beträgt 167.1 pm. Der Wert, der gewöhnlich als $P-N$ -Einfachbindungslänge angegeben wird (177 pm) [16], wurde in einer Verbindung gefunden, in der der Stickstoff über kein freies Elektronenpaar mehr verfügt. Die beobachtete Verkürzung in I ist wahrscheinlich auf die Polarisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in Richtung auf den Phosphor zurückzuführen.

Die restlichen Abstände entsprechen den erwarteten Werten (s. Tab. 2). Die intermolekularen Abstände in I liegen nicht unter der Summe der Van der Waals-Radien der entsprechenden Atome.

Dank

Herrn Prof. B. Krebs, Münster, und Herrn Dr. E. Niecke, Göttingen, danke ich für Diskussionen. Herrn Dr. E. Niecke gilt ausserdem mein Dank für die Überlassung der Substanz.

Literatur

- 1 E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12** (1973) 585; O.J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 212.
- 2 O.J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13** (1974) 811; *J. Organometal. Chem.*, **82** (1974) C3.
- 3 E. Niecke und O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.*, **23** (1975) 395.
- 4 S. Pohl, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 687.
- 5 S. Pohl, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 6 E. Niecke, G. Ringel und S. Pohl, in Vorbereitung.
- 7 Die Rechnungen wurden auf einer UNIVAC 1108-Anlage und einem NOVA 1200-Rechner durchgeführt. Es wurden die Programme MULTAN von G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, ORFLS von W.R. Busing, K.O. Martin and H.A. Levy, ORTEP von C.K. Johnson sowie Teile des Syntex-XTL-Programmsystems verwendet.

- 8 S. Pohl und B. Krebs, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2934.
- 9 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 10 S. Pohl, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 11 J. Emsley und D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper and Row, London, 1976, S. 177-203.
- 12 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2227.
- 13 H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 265.
- 14 S. Pohl, E. Niecke und B. Krebs, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 261; S. Pohl und B. Krebs, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3183.
- 15 G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705.
- 16 D.W.J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 671.