

DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON PENTACARBONYL(t-BUTYLAMINO-TRIMETHYLSILYLIMINOPHOSPHIN)- CHROM(0)

SIEGFRIED POHL

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

(Eingegangen den 14. Juli 1977)

Summary

The crystal structure of $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NSiR}_3)\text{N}(\text{H})\text{CR}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) was determined by single crystal X-ray data and was refined to a conventional R -value of 0.050 for 2739 observed reflections. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, with a 905.5(2), b 1084.6(2), c 1088.4(2) pm, α 106.81(1), β 96.68(1), γ 106.22(1)°, V $960 \times 10^6 \text{ pm}^3$, Z 2. The central chromium atom is slightly distorted octahedrally coordinated to five carbonyl groups and phosphorus. The Cr—P distance is 230.4 ppm. For the aminoiminophosphine ligand a *trans* configuration with a N—P—N angle of 112.3° is observed. The phosphorus atom has a trigonal planar coordination. The shortest P=N distance observed so far in monophosphazenes (150.5 pm) is connected with a very large bond angle (159.4°) at the imine nitrogen atom.

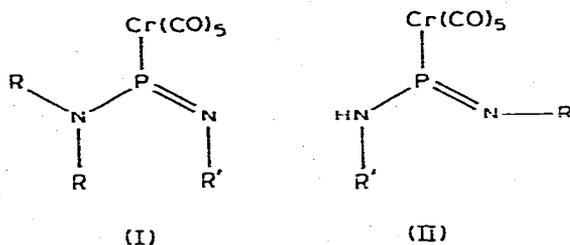
Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NSiR}_3)\text{N}(\text{H})\text{CR}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) wurde aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt und für 2739 beobachtete Reflexe zu einem konventionellen R -Wert von 0.050 verfeinert. Die Verbindung kristallisiert triklin, $P\bar{1}$, mit a 905.5(2), b 1084.6(2), c 1088.4(2) pm, α 106.81(1), β 96.68(1), γ 106.22(1)°, V $960 \times 10^6 \text{ pm}^3$, Z 2.

Das zentrale Chromatom ist von fünf Carbonyl-Gruppen und Phosphor leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Cr—P-Abstand beträgt 230.4 pm. Im Aminoiminophosphin-Liganden wird *trans*-Konfiguration mit einem N—P—N-Winkel von 112.3° beobachtet. Der Phosphor ist trigonal planar koordiniert. Der kürzeste bisher registrierte P—N-Abstand in Monophosphazenen (150.5 pm) ist mit einem sehr grossen Bindungswinkel am Imin-Stickstoff ($\angle \text{PNSi}$: 159.4°) verbunden.

Einleitung

Nach der Darstellung der ersten Phosphor–Stickstoff-Ylide des dreibindigen Phosphors [1–3] konnten Koordinationsverbindungen isoliert werden, in denen der in freier Form zweifach koordinierte Phosphor eines solchen Ylids als Ligand fungiert [3–5]. Im Rahmen der Untersuchungen des komplexchemischen Verhaltens der Phosphor–Stickstoff-Ylide des Phosphor(III) wurden die Verbindungen $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ (I) und $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NSiR}_3)\text{N}(\text{H})\text{CR}_3$ (II) ($\text{R} = \text{CH}_3$) durch vollständige Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.



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

Über I wurde in der vorangegangenen Arbeit berichtet [6]. Die Strukturbestimmung von II, das durch partielle Hydrolyse des Phospha(III)azen-Liganden aus I entsteht, sollte klären, wie die Reduzierung der sterischen Hinderung gegenüber I die Bindungsverhältnisse beeinflusst. Ausserdem liegt in II ein komplexstabilisiertes Phospha(III)azen vor, das als freier Ligand aufgrund sofortiger Dimerisierung zum 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-Derivat [3] nicht isolierbar ist.

Experimentelles

Pentacarbonyl(*t*-butylamino-trimethylsilyliminophosphin)chrom(0) (II) wird nach Niecke und Ringel [5] durch partielle Hydrolyse aus Pentacarbonyl-(bis(trimethylsilyl)amino-*t*-butyliminophosphin)chrom(0) in Tetrahydrofuran dargestellt. Ein Einkristall mit den Dimensionen $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ mm wurde für die Strukturuntersuchungen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in ein Markröhrchen eingeschlossen. II kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 905.5(2), b 1084.6(2), c 1088.2(2) pm, α 106.81(1), β 96.68(1), γ 106.22(1)°, V 960.10° pm³, Z 2 Moleküle/Elementarzelle.

Die röntgenographische Dichte beträgt $D_{\text{rönt}} = 1.32 \text{ g cm}^{-3}$, der lineare Absorptionskoeffizient für Mo- K_α -Strahlung μ 7.9 cm⁻¹. Bei einem maximalen μR -Wert von 0.12 für den untersuchten Einkristall konnte damit auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

Auf einem computergesteuerten Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden zur Ermittlung der Intensitäten 3803 Reflexe im Bereich $\sin \theta/\lambda < 0.617 \text{ \AA}^{-1}$ 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 zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form $\exp[-1/4(B_{11}a^*h^2 + B_{22}b^*k^2 + B_{33}c^*l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$. Die Grösse der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von C(10), C(11) und C(12) (s. Tab. 1) zeigt eine statische oder dynamische Fehlordnung dieser Atome an. Eine Lokalisierung von H-Atomen aus Differenz-Fourier-Synthesen konnte daher nur im Bereich der t-Butylgruppe (Atome C(7), C(8), C(9) s. Tab. 1) und am Amin-Stickstoff erfolgen. Die Lageparameter dieser 10 Wasserstoffatome wurden mit konstanten, isotropen B -Werten (6.0 \AA^2) in die letzten Verfeinerungszyklen mit einbezogen.

Die abschliessenden R -Werte waren für 2739 beobachtete Reflexe mit $I > 1.96 \sigma(I)$ $R_1 = 0.050$ und $R_2 = 0.050$. (R_1, R_2 : ungewichteter bzw. gewichteter R -Wert, Definitionen 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). Alle Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [9].

Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sowie die hier nicht aufgelisteten H-Parameter sind beim Autor erhältlich.

In Tab. 1 sind die Atomparameter und in Tab. 2 die Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. In Tab. 3 sind die Bindungsverhältnisse in den P=N-X-Gruppierungen ($X = C, Si$) verschiedener Monophosphazene zusammengestellt. Figur

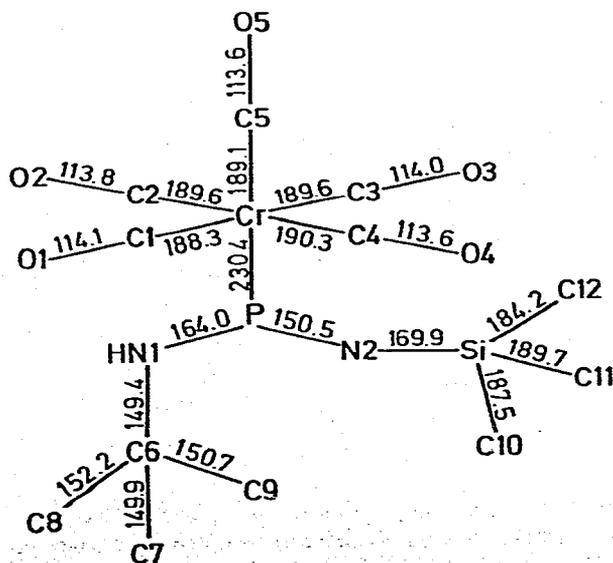


Fig. 1. Schematisches Molekül von II mit Bindungslängen (in pm) und Numerierung der Atome.

TABELLE 1A

LAGEPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN FÜR II (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z
Cr	0.69101(8)	0.31374(6)	0.08414(6)
P	0.76565(14)	0.22116(11)	0.23683(11)
Si	0.69467(17)	0.30278(14)	0.52074(13)
N(1)	0.85307(47)	0.10832(37)	0.18530(32)
N(2)	0.74660(44)	0.24097(35)	0.37611(33)
O(1)	0.58902(44)	0.03858(35)	-0.13060(34)
O(2)	1.02002(45)	0.37317(36)	0.02935(40)
O(3)	0.78851(54)	0.59145(38)	0.29674(40)
O(4)	0.36333(48)	0.25235(41)	0.14270(42)
O(5)	0.58778(48)	0.43511(39)	-0.11481(35)
C(1)	0.62669(53)	0.14183(47)	-0.04884(46)
C(2)	0.89647(63)	0.35057(43)	0.04964(46)
C(3)	0.75309(61)	0.48737(50)	0.21676(51)
C(4)	0.48614(67)	0.27518(49)	0.12149(48)
C(5)	0.62674(58)	0.39003(46)	-0.03981(47)
C(6)	0.91602(54)	0.02477(42)	0.25132(40)
C(7)	1.03710(72)	0.11565(63)	0.37382(61)
C(8)	0.99421(86)	-0.05181(68)	0.15354(62)
C(9)	0.78164(73)	-0.07122(60)	0.28234(62)
C(10)	0.75723(102)	0.22005(76)	0.63747(60)
C(11)	0.80660(89)	0.49240(56)	0.59704(59)
C(12)	0.48064(79)	0.27040(98)	0.49283(75)

TABELLE 1B

KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN FÜR II

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cr	3.66(4)	2.85(3)	3.74(3)	1.48(3)	0.83(3)	1.54(3)
P	3.63(6)	3.09(5)	3.39(5)	1.50(4)	0.80(4)	1.31(4)
Si	5.06(8)	5.01(7)	3.80(6)	2.39(6)	1.54(5)	1.55(5)
N(1)	5.2(2)	4.3(2)	2.9(2)	2.8(2)	1.2(2)	1.7(1)
N(2)	5.2(2)	4.4(2)	3.5(2)	1.9(2)	1.1(1)	1.1(1)
O(1)	6.9(2)	4.6(2)	5.5(2)	1.6(2)	0.6(2)	0.6(2)
O(2)	5.2(2)	6.1(2)	10.0(3)	2.2(2)	3.5(2)	3.8(2)
O(3)	10.5(3)	4.2(2)	8.0(2)	2.7(2)	0.3(2)	-0.2(2)
O(4)	5.1(2)	9.0(3)	10.3(3)	3.2(2)	3.2(2)	4.8(2)
O(5)	9.2(3)	8.3(2)	6.4(2)	5.4(2)	2.5(2)	5.0(2)
C(1)	4.0(2)	3.8(2)	4.6(2)	1.4(2)	0.6(2)	1.8(2)
C(2)	4.9(3)	3.2(2)	5.4(3)	1.6(2)	1.4(2)	1.9(2)
C(3)	5.8(3)	3.8(2)	5.9(3)	2.1(2)	1.2(2)	1.8(2)
C(4)	5.0(3)	5.0(3)	5.2(3)	2.6(2)	1.3(2)	2.2(2)
C(5)	5.2(3)	4.6(2)	5.0(2)	2.5(2)	1.6(2)	2.3(2)
C(6)	5.0(2)	3.7(2)	3.6(2)	2.5(2)	0.7(2)	1.8(2)
C(7)	5.8(3)	6.3(4)	5.7(3)	2.8(3)	-0.2(3)	2.1(3)
C(8)	9.8(5)	7.8(4)	6.4(3)	6.7(4)	2.7(3)	3.5(2)
C(9)	6.7(4)	4.9(3)	6.8(3)	2.1(3)	0.7(3)	3.3(3)
C(10)	16.8(6)	12.7(5)	6.6(4)	9.1(5)	4.7(4)	6.1(4)
C(11)	12.3(5)	4.8(3)	7.2(4)	1.1(3)	3.0(4)	-0.2(3)
C(12)	5.2(4)	19.4(8)	10.5(5)	4.6(5)	3.1(4)	2.6(5)

1 zeigt schematisch ein Molekül von II mit Bindungslängen, Fig. 2 ein Molekül mit den Schwingungsellipsoiden der Atome. In Fig. 3 ist eine Beziehung zwischen Länge der P=N-Bindung und der Grösse des P=N-X-Winkels (X = C, Si) in acyclischen Phosphazenen dargestellt.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN II (pm bzw. °, ohne H-Atome)

Cr—P	230.4(1)	P—N(1)	164.0(4)
Cr—C(1)	188.3(5)	P—N(2)	150.5(4)
Cr—C(2)	189.6(6)	N(1)—C(6)	149.4(6)
Cr—C(3)	189.6(5)	N(2)—Si	169.9(4)
Cr—C(4)	190.3(6)	C(6)—C(7)	149.9(8)
Cr—C(5)	189.1(5)	C(6)—C(8)	152.2(9)
C(1)—O(1)	114.1(6)	C(6)—C(9)	150.7(8)
C(2)—O(2)	113.8(7)	Si—C(10)	187.5(8)
C(3)—O(3)	114.0(7)	Si—C(11)	189.7(6)
C(4)—O(4)	113.6(8)	Si—C(12)	184.2(8)
C(5)—O(5)	113.6(6)		
C(1)—Cr—C(2)	90.0(2)	N(1)—P—N(2)	112.3(2)
C(1)—Cr—C(3)	179.1(2)	N(1)—P—Cr	115.1(2)
C(1)—Cr—C(4)	90.1(2)	N(2)—P—Cr	132.7(2)
C(1)—Cr—C(5)	89.8(2)	P—N(1)—C(6)	131.8(3)
C(1)—Cr—P	90.5(2)	P—N(2)—Si	159.4(3)
C(2)—Cr—C(3)	90.6(2)	N(1)—C(6)—C(7)	110.2(4)
C(2)—Cr—C(4)	178.8(2)	N(1)—C(6)—C(8)	105.5(4)
C(2)—Cr—C(5)	91.6(2)	N(1)—C(6)—C(9)	109.1(4)
C(2)—Cr—P	89.4(2)	C(7)—C(6)—C(8)	109.3(5)
C(3)—Cr—C(4)	89.4(2)	C(7)—C(6)—C(9)	110.9(5)
C(3)—Cr—C(5)	89.4(2)	C(8)—C(6)—C(9)	111.8(5)
C(3)—Cr—P	90.2(2)	N(2)—Si—C(10)	109.0(3)
C(4)—Cr—C(5)	89.7(2)	N(2)—Si—C(11)	109.1(3)
C(4)—Cr—P	89.4(2)	N(2)—Si—C(12)	110.0(3)
C(5)—Cr—P	179.0(2)	C(10)—Si—C(11)	106.9(3)
Cr—C(1)—O(1)	178.9(5)	C(10)—Si—C(12)	111.1(4)
Cr—C(2)—O(2)	179.7(5)	C(11)—Si—C(12)	110.8(4)
Cr—C(3)—O(3)	179.1(5)		
Cr—C(4)—O(4)	179.4(5)		
Cr—C(5)—O(5)	179.6(5)		

Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

Die Struktur von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NSiR}_3)\text{N}(\text{H})\text{CR}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) (II) zeigt eine nahezu unverzerrte Chrompentacarbonyl-Gruppe mit einem über den Phosphor an das zentrale Metallatom koordinierten Aminoiminophosphin-Liganden. Die Abweichungen von den idealen Oktaederwinkeln am Chrom betragen maximal 1.6° (s. Tab. 2), während in $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) (I) Änderungen bis zu 5° registriert wurden [6]. Die grösseren Verzerrungen in der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe in I sind die Folge einer sterischen Wechselwirkung zwischen dieser Gruppe und dem Bis(trimethylsilyl)amino-Rest des Phosphin-Liganden. Die Reduzierung der sterischen Hinderung in II gegenüber I kommt auch in der *trans*-Konfiguration im Phosphin-Liganden zum Ausdruck (in I: *cis*-Konfiguration, s. l.c. [6]). Damit verbunden ist eine Verringerung des N—P—N-Winkels auf 112.3° . Die Atome C(6), N(1), P, Cr, N(2) und Si liegen nahezu in einer Ebene (Abweichungen von der mittleren Ebene: C(6): +0.8, N(1) -0.4, P -1.4, Cr +0.8, N(2) -0.4 und Si +0.6 pm). Der Phosphor ist wie in I trigonal planar koordiniert. Mit 230.4 pm wurde in II die bisher kleinste Cr—P-Bindungs-länge in Chrompentacarbonyl-phosphin-Komplexen gefunden. Ähnlich kurze Abstände wurden lediglich in I

TABELLE 3

BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN DEN P=N-X-EINHEITEN (X = C, Si) ACYCLISCHER PHOSPHAZENE MIT LOKALISIERTEN P=N-BINDUNGEN

Verbindung	Nr. in Fig. 3	P=N (pm)	N-X (pm)	P=N-X (°)	X	Lit.
Pentacarbonyl(bis(trimethylsilyl)amino-t-butyliminophosphin)chrom(0)	1	151.9(4)	146.3(6)	143.2(3)	C	6
Pentacarbonyl(t-butylamino-trimethylsilyliminophosphin)chrom(0)	2	150.5(4)	169.9(4)	159.4(3)	Si	diese Arbeit
Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphin	3	154.5(2)	172.1(2)	129.9(1)	Si	13
Trimethylsilyl(t-butyl)amino-t-butyliminophosphin	4	154.4(4)	147.4(6)	124.4(3)	C	12
Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran	5	151.5(3)	170.3(3)	146.8(2)	Si	14
2, cis 4-t-Butylimino-bis(trimethylsilyl)amino-1,3,2λ ⁵ ,4λ ⁵ -dithiadiphosphetan	6	152.9(2)	147.1(4)	136.4(2)	C	15
1,3-Trimethylsilyl-2,trans 4-trimethylsilylimino-2,4-trimethylsilylamino-1,3,2λ ⁵ ,4λ ⁵ -diazadiphosphetidin ^c	7a	150.5(4)	167.3(5)	145.8(3)	Si	16
	7b	152.1(4)	167.9(5)	144.2(3)		
p-Bromphenylimino(triphenyl)phosphoran	8	156.7(6)	141.7(11)	124.2(5)	C ^a	17
Methylimino(diphenylfluoro)phosphoran	9	164.1(2)	146.9(4)	119.1(2)	C	18
4-Nitroso-5-triphenylphosphoraniminobenzo 1,2-c : 3,4-c'-difurazan	10	163.0(5)	132.1(8)	130	C ^a	19
1,3,5-Trinitro-2,4,6-tris(triphenylphosphoranimino)benzol ^b	s. Text	153.5(9)	132.2(13)	140	C ^a	20
		155.3(9)	133.7(13)	134	C ^a	
		158.5(9)	135.8(13)	137	C ^a	

^a Kohlenstoffatome sp²-hybridisiert. ^b Drei P=N-C-Einheiten im Molekül. ^c Jeweils zwei Werte aus verschiedenen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

(232.7 pm) und im (CO)₅Cr-Komplex des Triphenylphosphits [10] (230.9 pm) beobachtet.

Da in I und II der Phosphor die gleiche Umgebung aufweist, kann auch gleiches σ-Donor- und π-Akzeptorverhalten für dieses Atom in beiden Verbindungen angenommen werden. Die Verringerung des Cr-P-Abstandes in II sollte daher allein auf die angeführten sterischen Faktoren (s.o.) zurückzuführen sein.

In I und im Triphenylphosphit-Komplex wurde eine Verkürzung der zur Cr-P-Bindung trans-ständigen Cr-C-Bindungslänge gegenüber den Mittelwerten der

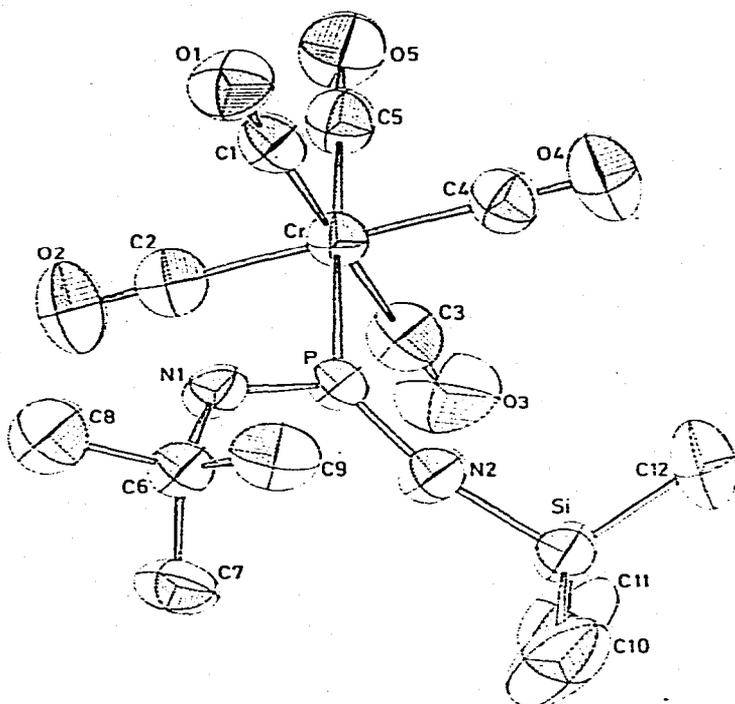


Fig. 2. Molekül von II mit den Schwingungsellipsoiden der Atome (50%ige Wahrscheinlichkeitsverteilung).

Cr—C-Abstände in *cis*-Stellung um etwa 3 pm beobachtet [6,10]. Eine Verallgemeinerung dieses Befundes ist jedoch offensichtlich nicht zulässig, da in II keine signifikanten Unterschiede der entsprechenden Werte registriert wurden (Cr—C_{trans}: 189.1 pm, Cr—C_{cis} (Mittelwert): 189.5 pm).

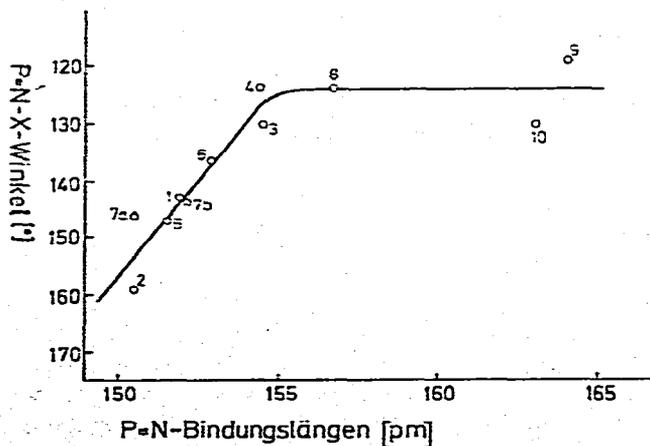


Fig. 3. Korrelation zwischen Länge der P=N-Bindung und Grösse des P=N-X-Winkels (X = C, Si) in acyclischen Phosphazenen (zur Numerierung vergl. Tab. 3).

Die Verbesserung der π -Akzeptoreigenschaften des Phosphors in den Aminoiminophosphinen gegenüber dem Triphenylphosphin [10] und dem 2,4,6-Triphenylphosphorin [11] in Chrompentacarbonyl-Komplexen wird durch die Verkürzung der Cr—P- und die Verlängerung der Cr—C-Abstände angezeigt (s. Tab. 3 der vorhergehenden Arbeit). Jedoch weist wie in I auch in II die Verringerung des P—N_{imin}-Abstandes im koordinierten gegenüber den freien Liganden von 154.5 pm [12,13] auf 150.5 pm darauf hin, dass insgesamt die Donoreigenschaften des Phosphors in II überwiegen sollten, d.h. bei Ausbildung der Cr—P-Bindung die Elektronendichte am Phosphor abnimmt.

Verbunden mit der kürzesten, bisher in Monophosphazenen beobachteten P—N_{imin}-Bindungslänge (150.5 pm) ist ein sehr grosser Winkel am Imin-Stickstoff (159.4°).

In Ergänzung zu Tab. 3 verdeutlicht Fig. 3, dass innerhalb eines begrenzten Bereiches eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Verringerung des P=N-Abstandes und der Aufweitung des Bindungswinkels am Imin-Stickstoff angenommen werden kann. (Die Verbindung 11 aus Tab. 3 ist nicht in Fig. 3 aufgenommen worden. Die grosse Streuung in den Längen der chemisch äquivalenten P=N-Bindungen in diesem Molekül ist wahrscheinlich auf die starke sterische Beanspruchung zurückzuführen). Ein ähnlicher Zusammenhang ist in cyclischen Phosphazenen erkannt und von Craig und Paddock mit der Überlagerung von σ - und π -Bindungseinflüssen begründet worden [21]. Jedoch ist in den Cyclophosphazenen mit delokalisierten π -Bindungen eine experimentelle Unterscheidung zwischen σ - und π -Bindungseffekten nicht möglich.

Die in Tab. 3 zusammengestellten Daten zeigen, dass vom σ -Gerüst des Imin-Stickstoffs keine bindungsverkürzenden Einflüsse ausgehen. In den Verbindungen 1, 4, 6 und 9 (nach Tab. 3) ist der Stickstoff an ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom gebunden, zu dem keine π -Rückbindungen möglich sind. Hier sollten allein Einflüsse der σ -Bindungen zu beobachten sein. Während der Winkel am Imin-Stickstoff in den vier Verbindungen zwischen 119° und 143° variiert, liegen die N—C-Abstände in dem engen Bereich zwischen 146.3 und 147.4 pm.

In den Verbindungen 2, 3, 5 und 7 ist der Imin-Stickstoff an ein Si-Atom gebunden. Die N—Si-Bindungslängen liegen zwischen 167.3 und 172.1 pm und sind damit gegenüber der nach Shoemaker und Stevenson korrigierten Summe der Kovalenzradien (180 pm) stark verkürzt. Die Bindungswinkel der Stickstoffatome liegen in diesen Verbindungen zwischen 130° und 159°. Da jedoch die Vergrösserung des P—N—Si-Winkels nicht mit einer Verringerung des N—Si-Abstandes einhergeht (s. Tab. 3), kann auch hier ein bindungsverkürzender Einfluss des σ -Gerüsts vom Imin-Stickstoff ausgeschlossen werden. Die in Fig. 3 dargestellte Beziehung zwischen der Länge der P—N_{imin}-Bindung und der Grösse des Winkels am Imin-Stickstoff kann damit allein auf π -Bindungseffekte zurückgeführt werden. Wahrscheinlich ist mit der Aufweitung des Winkels eine verstärkte Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die P=N-Bindung verbunden (s. auch i.c. [22]). Damit gehen möglicherweise auch in den Cyclophosphazenen entgegen den Berechnungen von Craig und Paddock [21] die bindungsverkürzenden Einflüsse bei grossen Winkeln am Imin-Stickstoff allein von den π -Bindungen aus. Die breite Streuung der Werte in Fig. 3 zeigt, dass sterische Faktoren und Substituenteneinflüsse erhebliche Abweichungen von der hier abgeleiteten Beziehung bedingen können.

Die nicht diskutierten Abstände und Winkel entsprechen den Erwartungen (s. Tab. 2). Sämtliche intermolekulare Kontakte liegen nicht unter den Summen der Van der Waals-Radien der beteiligten 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) 2123.
- 2 O.J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 898; *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 E. Niecke, G. Ringel und S. Pohl, in Vorbereitung.
- 5 E. Niecke und G. Ringel, noch unveröffentlicht.
- 6 S. Pohl, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 195.
- 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 und H.A. Levy, ORTEP von C.K. Johnson sowie Teile des Syntex-XTL-Programm-Systems 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 H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 265.
- 11 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2227.
- 12 S. Pohl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 687.
- 13 S. Pohl, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 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 S. Pohl, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3122.
- 16 S. Pohl, in Vorbereitung.
- 17 M.J.E. Hewlins, *J. Chem. Soc. B*, (1971) 942.
- 18 G.W. Adamson und J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1452.
- 19 T.S. Cameron und C.K. Prout, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2285.
- 20 T.S. Cameron und C.K. Prout, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2281.
- 21 D.P. Craig und N.L. Paddock, *Binding in Phosphonitrilic Derivatives*; in: *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. II, Academic Press, London 1971, S. 319–324.
- 22 D.P. Craig und N.L. Paddock, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4118.