

Zweifach koordinierter Phosphor(III) in Phosphor-Stickstoff-Verbindungen: vier Kristall- und Molekülstrukturen

Siegfried Pohl

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 29. Dezember 1978

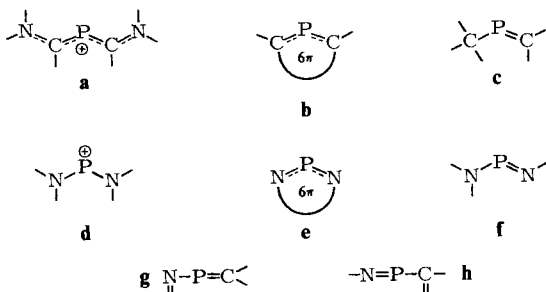
Die Kristall- und Molekülstrukturen der Verbindungen 1–4 wurden aus Röntgendiffraktometer-Einkristalldaten bestimmt. In den acyclischen Verbindungen betragen die P–N-Abstände 154.5 und 167.4 pm für 1 sowie 154.4 und 165.8 pm für 2 (Winkel N–P–N 108.4° bzw. 104.9°). Die cyclischen Verbindungen 3 und 4 enthalten jeweils gleich lange P–N-Bindungen (163.7 sowie 161.4 pm für 3 bzw. 4) als Folge delocalisierter $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkungen (Winkel N–P–N in 3 und 4 ca. 97°).

Two-Coordinated Phosphorus(III) in Phosphorus-Nitrogen Compounds: Four Crystal and Molecular Structures

The crystal structures of the compounds 1–4 were determined from single crystal X-ray data. The P–N bond lengths in the acyclic compounds were found to be 154.5 and 167.4 pm for 1 and 154.4 and 165.8 pm for 2 (angle N–P–N 108.4° and 104.9°, respectively). The cyclic compounds 3 and 4 exhibit equal P–N bond lengths (163.7 pm for 3 and 161.4 pm for 4) due to electron delocalization in the $p_\pi-p_\pi$ bonding systems (angle N–P–N 97° in both compounds).

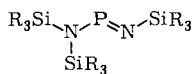
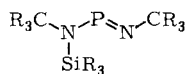
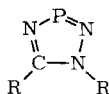
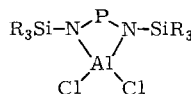
Unter Normalbedingungen beständige Verbindungen des Phosphors(III) der Koordinationszahl zwei sind noch nicht sehr lange bekannt. Bei den Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen konnten nach der Synthese der Phosphamethincyanine, die das Strukturelement **a** enthalten¹⁾, und der Darstellung von Derivaten des λ^3 -Phosphorins (**b**) (s. z. B. Lit.²⁾) kürzlich Phosphane vom Typ **c** isoliert werden³⁾. (Zu Röntgenstrukturanalysen aus der Reihe dieser Verbindungen s. Lit.^{4, 5)} für **a** und **b** bzw. Lit.⁶⁾ für **c**.)

Eine vergleichbare Entwicklung im Bereich der Phosphor-Stickstoff-Chemie setzte erst vor wenigen Jahren ein (siehe Lit.⁷⁾). Hier lassen sich die existierenden Verbindungen auf



Grund ihrer verschiedenen Strukturelemente schematisch mit **d–f** klassifizieren, eine Beschreibung, die die Analogie zu den entsprechenden Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen **a–c** aufzeigen soll.

Die cyclischen 1,2,3-Diazaphosphol-Derivate mit der Sequenz **g** oder **h** (s. Lit.⁸⁾) stehen nach diesem Schema somit zwischen beiden Gruppen. Da vollständige Röntgenstrukturanalysen von Verbindungen mit den Gruppierungen **d–f** bisher nicht existierten (zu vorläufigen Mitteilungen s. Lit.^{9,10}), haben wir die Strukturen der Verbindungen **1–4** bestimmt. Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

**1**(R = CH₃)**2****3****4**

Experimentelles, Strukturbestimmung

[Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan (**1**) wurde nach *Niecke und Flick*⁷⁾, (*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphan (**2**) nach *Scherer und Kuhn*⁷⁾, 1,5-Dimethyl-1*H*-1,2,4,3λ³-triazaphosphol (**3**) nach *Schmidpeter, Luber und Tautz*⁷⁾ sowie 4,4-Dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2λ²-phosphonia-4-aluminatacyclobutan (**4**) nach *Niecke und Kröher*⁷⁾ dargestellt.

Einkristalle der Verbindungen **1–4** wurden für die Strukturuntersuchungen in Markröhrchen eingeschlossen.

Tab. 1. Kristalldaten für **1–4**

	1	2	3	4
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pnma$	$P2_1/n$	$C222_1$
Gitterkonstanten (pm, ^a)				
<i>a</i>	663.7 (3)	1122.8 (3)	403.8 (2)	716.1 (3)
<i>b</i>	1145.3 (5)	1006.3 (3)	1017.5 (6)	1094.0 (4)
<i>c</i>	1193.3 (5)	1428.2 (5)	1324.0 (8)	2129.6 (7)
α	91.34 (2)			
β	95.69 (2)		95.81 (4)	
γ	105.36 (2)			
Zellvolumen [pm ³]	869.10 ⁶	1614.10 ⁶	541.10 ⁶	1668.10 ⁶
Zahl der Moleküle pro Elementarzelle	2	4	4	4
Dichte $d_{\text{rönt}}$ [g·cm ⁻³]	1.06	1.01	1.41	1.21
linearer Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	3.4	2.2	3.8	6.5
Kristalldimensionen [mm]	0.2 × 0.3 × 0.4	0.2 × 0.3 × 0.3	0.1 × 0.2 × 0.3	0.05 × 0.1 × 0.4

Tab. 2. Meßdaten und abschließende R-Werte für 1–4

	1	2	3	4
Meßtemperatur	$-130 \pm 3^\circ\text{C}$	$-10 \pm 5^\circ\text{C}^a)$	$-130 \pm 3^\circ\text{C}$	$20 \pm 1^\circ\text{C}$
$\sin\Theta_{\max}/\lambda[\text{\AA}^{-1}]$	0.639	0.617	0.572	0.550
Zahl der unabhängigen Reflexe	3821	1695	852	684
Zahl der beobachteten Reflexe ^{b)}	3567	1325	709	485
für beobachtete Reflexe ^{c)}				
R_1	0.029	0.063	0.061	0.053
R_2	0.034	0.064	0.055	0.041

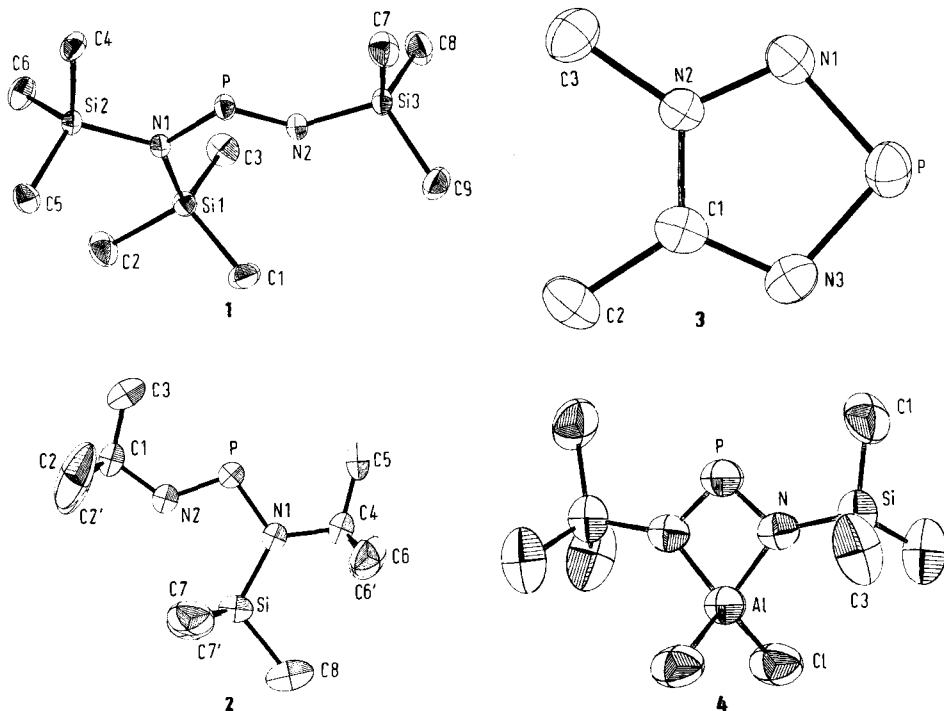
^{a)} Wegen einer Phasenumwandlung bei ca. -25°C , bei der der Einkristall nicht erhalten blieb, mußte die Messung oberhalb dieser Temperatur durchgeführt werden.

^{b)} Reflexe galten als beobachtet, wenn $I > 1.96 \sigma(I)$ war.

^{c)} R_1 , R_2 : ungewichteter bzw. gewichteter R-Wert; Definitionen von R_1 , R_2 und σ siehe Lit.¹³⁾.

Tab. 3. Atomparameter von 1–4 mit Standardabweichungen (SD)

Lageparameter				Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren						
		X(SD)	Y(SD)	Z(SD)	B11(SD)	B22(SD)	B33(SD)	B12(SD)	B13(SD)	B23(SD)
1	P	0.74720(7)	0.36425(4)	0.32694(4)	2.02(2)	1.32(2)	1.79(2)	0.44(1)	0.43(1)	-0.01(1)
	S11	0.94853(8)	0.29311(4)	0.13812(4)	1.09(2)	1.66(2)	1.69(2)	0.52(2)	0.43(2)	0.24(2)
	S12	0.65667(8)	0.10119(4)	0.20810(4)	1.68(2)	1.23(2)	1.51(2)	0.29(1)	0.06(1)	0.13(1)
	S13	0.14252(8)	0.35908(4)	0.68002(4)	2.08(2)	1.21(2)	1.93(2)	0.34(2)	0.33(2)	0.00(1)
	N1	0.78789(22)	0.24923(12)	0.25138(12)	1.65(5)	1.27(5)	1.62(5)	0.39(4)	0.16(5)	0.12(4)
	N2	0.65861(23)	0.48401(13)	0.27339(13)	2.02(5)	1.39(5)	2.11(5)	0.42(5)	0.21(5)	0.00(5)
	C1	0.21132(32)	0.39540(21)	0.16904(20)	1.77(8)	3.02(9)	3.21(10)	0.34(7)	0.54(7)	0.20(8)
	C2	0.80540(37)	0.34345(21)	0.02163(19)	3.38(10)	3.24(10)	1.91(8)	1.09(8)	0.32(7)	0.57(7)
	C3	0.99933(41)	0.14100(21)	0.06264(21)	4.12(12)	2.52(9)	3.45(11)	1.32(8)	1.77(9)	0.16(8)
	C4	0.46242(32)	0.11127(18)	0.38782(17)	2.19(8)	2.00(8)	2.38(8)	0.08(6)	0.76(7)	0.19(6)
	C5	0.84929(34)	0.02539(19)	0.35763(18)	2.70(9)	2.27(8)	2.74(9)	1.02(7)	0.19(7)	0.79(7)
	C6	0.49392(35)	-0.00924(19)	0.33932(18)	2.90(9)	2.31(8)	2.21(9)	-0.10(7)	-0.10(7)	-0.31(7)
	C7	0.26085(41)	0.35664(21)	0.55431(20)	4.14(11)	2.65(9)	3.13(10)	1.04(8)	1.54(9)	-0.07(8)
	C8	0.28915(39)	0.31101(20)	0.60522(20)	3.47(10)	2.20(9)	3.30(10)	1.07(8)	-0.07(8)	0.44(7)
	C9	0.86246(35)	0.27844(20)	0.66865(21)	2.63(9)	2.22(8)	3.42(10)	-0.10(7)	0.19(8)	-0.20(7)
2	S1	0.16422(13)	0.25000(0)	0.53301(10)	3.53(6)	5.25(8)	4.00(7)	0.00(0)	0.09(5)	0.00(0)
	P	0.39512(11)	0.25000(0)	0.42363(8)	2.51(5)	5.29(7)	2.97(5)	0.00(0)	-0.09(4)	0.00(0)
	N1	0.24784(32)	0.25000(0)	0.42551(24)	2.74(15)	4.22(19)	2.90(16)	0.00(0)	-0.39(12)	0.00(0)
	N2	0.42102(31)	0.25000(0)	0.53364(25)	3.03(16)	3.64(17)	3.10(15)	0.00(0)	-0.39(12)	0.00(0)
	C1	0.54132(43)	0.25000(0)	0.58109(32)	3.50(21)	4.75(25)	3.65(21)	0.00(0)	-1.16(16)	0.00(0)
	C2	0.55098(50)	0.37206(65)	0.64145(54)	5.72(36)	6.60(36)	15.16(50)	1.19(30)	7.66(36)	-5.71(36)
	C3	0.63660(58)	0.25000(0)	0.50945(61)	2.99(27)	38.69(145)	6.95(42)	-1.59(3)	-0.14(28)	1.79(9)
	C4	0.19423(42)	0.25000(0)	0.32921(34)	3.25(19)	5.62(27)	3.76(21)	0.00(0)	-0.56(17)	0.00(0)
	C5	0.29192(61)	0.25000(0)	0.25311(41)	5.17(30)	12.08(56)	2.92(22)	0.00(0)	-1.49(23)	0.00(0)
C6	0.11974(42)	0.12452(61)	0.31506(35)	5.10(28)	6.48(25)	6.89(25)	-1.11(20)	-1.45(19)	-1.50(21)	
C7	0.19399(53)	0.09733(60)	0.59598(43)	6.31(24)	7.74(32)	7.29(31)	-1.02(26)	2.13(23)	2.52(25)	
C8	-0.00101(70)	0.25000(0)	0.51367(69)	4.15(30)	11.18(63)	9.03(55)	0.00(0)	1.76(36)	0.00(0)	
<hr/>										
		X(SD)	Y(SD)	Z(SD)	B11(SD)	B22(SD)	B33(SD)	B12(SD)	B13(SD)	B23(SD)
3	P	0.29928(33)	0.35024(12)	0.42903(9)	3.05(6)	2.20(5)	3.04(6)	-0.21(6)	0.71(4)	-0.47(4)
	N2	0.55976(87)	0.15899(35)	0.36775(24)	1.79(18)	1.67(17)	1.87(19)	-0.49(15)	0.17(13)	0.02(14)
	N3	0.32753(84)	0.34747(36)	0.30664(24)	1.94(16)	2.39(17)	2.09(16)	-0.03(16)	0.14(13)	-0.27(14)
	N1	0.47952(90)	0.20936(33)	0.45529(25)	2.51(18)	2.31(16)	2.15(15)	-0.46(15)	0.31(13)	-0.14(13)
	C1	0.47923(108)	0.23462(39)	0.28598(27)	1.93(19)	2.55(21)	2.22(18)	-0.64(16)	-0.06(14)	0.06(14)
	C2	0.54763(143)	0.19872(54)	0.18303(34)	3.51(26)	3.43(23)	1.95(19)	-0.73(22)	0.21(20)	-0.14(17)
	C3	0.72515(134)	0.03164(49)	0.36510(38)	3.51(24)	2.42(22)	3.36(23)	0.10(19)	-0.24(21)	-0.13(17)
4	P	0.40340(48)	0.09000(0)	0.00000(0)	4.44(18)	5.72(22)	5.89(21)	0.00(0)	0.00(0)	0.67(33)
	CL	0.11207(31)	0.15900(22)	0.49443(17)	5.55(12)	6.15(14)	11.18(20)	-1.02(12)	-0.02(30)	0.63(19)
	AL	0.05230(46)	0.00000(0)	0.00000(0)	4.63(18)	4.56(20)	5.05(23)	0.00(0)	0.00(0)	-1.06(32)
	S1	0.29631(41)	-0.02105(30)	0.13173(19)	7.07(15)	5.26(18)	5.21(14)	0.05(19)	-0.02(14)	0.31(18)
	N1	0.25464(82)	-0.00704(73)	0.05695(26)	4.40(31)	5.90(39)	5.97(35)	-0.26(65)	0.09(31)	-0.07(46)
	C1	0.44004(134)	0.02970(102)	0.64723(44)	8.23(57)	8.79(76)	7.35(59)	2.95(72)	3.34(52)	1.05(66)
	C2	0.18652(296)	0.16316(103)	0.83441(47)	14.07(143)	9.73(76)	6.91(63)	0.46(107)	-0.54(91)	1.24(60)
	C3	0.19882(339)	0.11342(99)	0.17589(44)	16.65(161)	7.32(61)	6.76(61)	2.88(91)	-1.69(90)	-1.39(54)



Moleküle von 1–4 im Kristall (ohne H-Atome); Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

1 und 2 sind unter Normalbedingungen flüssig, 3 besitzt einen Schmelzpunkt von ca. 40°C. Die Daten für diese Verbindungen mußten daher bei tiefen Temperaturen gesammelt werden (s. Tab. 2). Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem computergesteuerten Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer (ω -2 Θ -scan-Methode, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler). Die Kristalldaten der Verbindungen sind in Tab. 1, Meßdaten und abschließende *R*-Werte in Tab. 2 zusammengestellt.

Die gemessenen Intensitäten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu Strukturfaktoren reduziert. Die Strukturen wurden nach direkten Methoden gelöst¹¹⁾. Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate wurde zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form $\exp[-1/4(B_{11}a^*{}^2h^2 + \dots + 2B_{12}a^*b^*hk + \dots)]$ durchgeführt (*R*-Werte s. Tab. 2). Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. Die Positionen der H-Atome konnten in 1, 3 und 4, in 2 nur teilweise ermittelt werden. Jedoch ließen sich nur in 1 und 3 die Ortsparameter dieser Atome (bei konstanten, isotropen *B*-Werten) sinnvoll verfeinern. In den letzten Zyklen der Verfeinerung waren alle Parameterverschiebungen kleiner als 0.1 σ . Die Atomformfaktoren für Cl, P, Si, Al, N, C und H wurden den International Tables¹²⁾ entnommen.

Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sowie die Positionsparameter der H-Atome können beim Autor angefordert werden.

In Tab. 3 sind die Atomparameter und in Tab. 4 die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel für 1–4 aufgeführt. Abb. 1 zeigt die Moleküle der einzelnen Verbindungen im Kristall.

Tab. 4. Wichtigste interatomare Abstände und Winkel (pm bzw. °) für **1–4** (mit Standardabweichungen)

1:	P–N1	167.4 (1)	N1–P–N2	108.4 (1)
	P–N2	154.5 (2)	P–N2–Si3	129.9 (1)
	N1–Si1	179.0 (2)	Si1–N1–P	118.7 (1)
	N1–Si2	177.6 (2)	Si2–N1–P	116.1 (1)
	N2–Si3	172.1 (1)	Si1–N1–Si2	125.2 (1)
2:	P–N1	165.8 (4)	N1–P–N2	104.9 (2)
	P–N2	154.4 (4)	P–N2–C1	124.4 (3)
	N1–C4	150.1 (6)	C4–N1–P	117.7 (2)
	N1–Si	180.0 (4)	Si–N1–P	117.4 (2)
	N2–C1	147.4 (6)	Si–N1–C4	124.9 (2)
3:	P–N1	163.8 (4)	N1–P–N3	96.9 (2)
	P–N3	163.6 (3)	P–N1–N2	106.9 (3)
	N1–N2	133.2 (5)	P–N3–C1	107.2 (3)
	N2–C1	134.2 (5)	N1–N2–C1	115.1 (3)
	N3–C1	134.1 (5)	N1–N2–C3	120.5 (4)
	C1–C2	146.5 (6)	C1–N2–C3	124.4 (4)
	N2–C3	146.0 (6)	N2–C1–N3	113.9 (4)
			N2–C1–C2	123.6 (4)
			N3–C1–C2	122.5 (4)
4:	P–N	161.4 (6)	N–P–N ^{a)}	97.4 (4)
	Al–N	189.0 (6)	Al–N–P	91.4 (3)
	Al–Cl	211.1 (3)	Al–N–Si	140.2 (4)
	N–Si	175.8 (6)	P–N–Si	128.4 (4)
	Al–P	251.4 (5)	N–Al–N ^{a)}	79.9 (3)

^{a)} Bezieht sich auf die Transformation $x, -y, -z$

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen **1–4** bilden im Festkörper isolierte Moleküle. Die vom Phosphor und den dieses Atom koordinierenden Stickstoffatomen ausgehenden σ -Bindungen liegen in **3** und **4** in einer Ebene. In **2** wird die Planarität dieses σ -Bindungsgerüsts durch die kristallographische Symmetrie bedingt. Die Analyse der thermischen Schwingungen deutet hier jedoch darauf hin, daß die Planarität sich lediglich aus einer Summe dynamisch oder statisch fehlgeordneter, nicht planarer Einzelmoleküle ergibt. Die in **1** beobachtete Abweichung ist signifikant. Der Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen durch N1, P, N2 und P, N2, Si3 beträgt 13° (s. Abb.).

In allen vier Verbindungen können die Doppelbindungsanteile als p_π - p_π -Wechselwirkungen beschrieben werden. In **3** sind die π -Bindungen im gesamten, in **4** über einen Teil des Ringes delokalisiert (s. u.). Die erwähnte Planarität ist Voraussetzung dafür.

In **1** und **2** ist die Formulierung von isolierten P–N-Doppelbindungen für die P–N_{imin}-Bindung bei einem Abstand von 154.5 pm gerechtfertigt. Vergleichbar kurze P–N-Abstände in Verbindungen mit Phosphor(III) wurden bisher nicht registriert (s. Lit.⁵⁾). Trotzdem sollten Anteile ylidischer Grenzstrukturen bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse von **1** und **2**, bedingt durch die unterschiedliche Elektronegativität von Phosphor und Stickstoff bei der vorliegenden Hybridisierung, nicht ausgeschlossen werden. In die gleiche Richtung weisen experimentelle Befunde wie die Reaktivität dieser Verbindungen (s. Niecke und Scherer⁷⁾).

Im Gegensatz zu **3** und **4** ist in **1** und **2** die exakte Planarität der σ -Bindungsgerüste von Phosphor und Imin-Stickstoff offensichtlich keine Voraussetzung für eine optimale p_{π} - p_{π} -Wechselwirkung. Da jedoch die nur für **1** genau anzugebenden Abweichungen nicht sehr groß sind und ein Einfluß von Packungseffekten im Kristall nicht auszuschließen ist, soll dieser Effekt hier nicht weiter diskutiert werden.

Die jeweils gleich langen P–N-Bindungen in **3** und **4** (163.7 bzw. 161.4 pm) sind mit den Werten in **1** und **2** nicht direkt vergleichbar. Bildet man in **1** und **2** jedoch die Mittelwerte aus den beiden unterschiedlichen P–N-Abständen, so stimmen diese Größen recht gut mit den Abständen in **3** und **4** überein.

Die verschiedenen Werte liegen alle in dem engen Bereich zwischen 160.5 und 163.7 pm (s. auch Tab. 4).

Auch in **4** mit formal kationischem Phosphor können damit für die P–N-Bindungen erhebliche Doppelbindungsanteile angenommen werden. Die positive Ladung ist erwartungsgemäß innerhalb der $\text{>N-P-N}<$ -Gruppierung delokalisiert.

Die Äquivalenz der P–N-Abstände im cyclischen Triazaphosphol **3** ergibt sich aus der Delokalisierung des 6π -Elektronensystems im Ring. Die Bindungsverhältnisse stimmen sehr gut mit denen in einem methyl-phenyl-substituierten Triazaphosphol überein, über dessen Struktur kürzlich berichtet wurde¹⁰⁾.

Den hier erhaltenen Daten entsprechen die analogen Werte in den Propylydenphosphan-, Phosphamethincyanin- und Phosphabenzol-Derivaten (s. **c**, **a**, **b** in der Einleitung) recht gut. Die mittleren P–C-Abstände liegen ebenfalls in einem engen Bereich (174–177 pm). Gleiches gilt in diesen Verbindungsklassen für die Bindungswinkel am Phosphor, die zwischen 102 und 104° liegen^{4–6)}, so daß der zweifach koordinierte Phosphor in Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen ein Strukturelement mit sehr konstanten Werten darstellt.

Etwas größer ist die Variationsbreite der Bindungswinkel am Phosphor in den hier untersuchten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen **1–4**. In den cyclischen Verbindungen **3** und **4** ist dieser Winkel mit ca. 97° erwartungsgemäß kleiner als in den acyclischen Verbindungen **1** und **2** (108.4 bzw. 104.9°).

Eine erhebliche Aufweitung des N–P–N-Winkels wird in Aminoiminophosphan-Derivaten wie **1** und **2** bei Koordination des Phosphors an ein Übergangsmetallatom beobachtet. Mit den dort registrierten Werten von 112–120°¹⁴⁾ sollten signifikante Änderungen in der Hybridisierung des Phosphors verbunden sein. Dagegen deuten erste Ergebnisse bei analogen Komplexen von Azaphosphol-Derivaten wie **3** darauf hin, daß sich hier die Bindungsverhältnisse gegenüber den freien Liganden nur sehr geringfügig verändern¹⁵⁾, ein Verhalten, das dem der Phosphabenzol-Derivate ähneln würde¹⁶⁾.

Eine Korrelation des Bindungswinkels am Phosphor mit der chemischen Verschiebung der ³¹P-Resonanz ist nicht erkennbar. Bei annähernd gleichen Bindungsdaten am Phosphor in **3** und **4** unterscheidet sich die Lage der Signale um ca. 130ppm (zu einer ausführlichen Zusammenfassung von Daten hierzu s. Lit.⁶⁾).

Intermolekulare Wechselwirkungen, wie sie besonders bei **4** in Form von $\text{P} \cdots \text{Cl}$ -Kontakten erwartet werden könnten, existieren nicht. Die entsprechenden Abstände liegen in allen Fällen über den Summen der van der Waals-Radien der betreffenden Atome.

In **3** konnte eine mögliche kristallographische Fehlordnung in der Besetzung der methylsubstituierten Ringpositionen 1, 5 (bzw. N2, C1) durch C bzw. N über die Analyse der thermischen Schwingungen weitgehend ausgeschlossen werden. Bei alternativer

Besetzung ergaben sich für eine der beiden Positionen bei den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren teilweise negative Werte in den Diagonalelementen.

Die hier nicht diskutierten Daten entsprechen den Erwartungen und können den Tabellen entnommen werden.

Den Herren Professoren *E. Niece*, Bielefeld, *O. J. Scherer*, Kaiserslautern, und *A. Schmidpeter*, München, danke ich für die Überlassung der untersuchten Substanzen sowie für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- ¹⁾ *K. Dimroth* und *P. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **76**, 433 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 384 (1964); *K. Dimroth* und *P. Hoffmann*, *Chem. Ber.* **99**, 1325 (1966).
- ²⁾ *G. Märkl*, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 846 (1966); *G. Märkl*, *F. Lieb* und *A. Merz*, *Angew. Chem.* **79**, 475 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 458 (1967); *P. de Koe* und *F. Bickelhaupt*, *Angew. Chem.* **79**, 533 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 567 (1967); *K. Dimroth* und *W. Mach*, *Angew. Chem.* **80**, 489 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 460 (1968); *A. I. Tomachev* und *E. S. Kozlov*, *J. Gen. Chem. USSR* **37**, 1826 (1967).
- ³⁾ *G. Becker*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 242 (1976); *G. Becker*, *O. Mundt*, *M. Rössler* und *E. Schneider*, ebenda **443**, 42 (1978).
- ⁴⁾ *R. Allmann*, *Chem. Ber.* **99**, 1332 (1966).
- ⁵⁾ *D. E. C. Corbridge*, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1974.
- ⁶⁾ *G. Becker* und *O. Mundt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 53 (1978).
- ⁷⁾ *E. Niece* und *W. Flick*, *Angew. Chem.* **85**, 586 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 585 (1973); *O. J. Scherer* und *N. Kuhn*, *Angew. Chem.* **86**, 899 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 811 (1974); *E. Niece* und *O. J. Scherer*, *Nachr. Chem. Techn.* **23**, 395 (1975); *O. J. Scherer* und *N. Kuhn*, *J. Organomet. Chem.* **82**, C3 (1974); *O. J. Scherer* und *N. Kuhn*, *Chem. Ber.* **107**, 212 (1974); *S. Fleming*, *M. K. Lupton* und *K. Jekot*, *Inorg. Chem.* **11**, 2534 (1972); *B. E. Maryanoff* und *R. O. Hutchins*, *J. Org. Chem.* **37**, 3475 (1972); *M. G. Thomas*, *R. W. Kopp*, *C. W. Schultz* und *R. W. Parry*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2646 (1974); *H. Nöth* und *R. Ullmann*, *Chem. Ber.* **109**, 1942 (1976); *O. J. Scherer* und *G. Schnabl*, ebenda **109**, 2996 (1976); *E. Niece* und *R. Kröher*, *Angew. Chem.* **88**, 758 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 692 (1976); *M. G. Thomas*, *C. W. Schultz* und *R. W. Parry*, *Inorg. Chem.* **16**, 994 (1977); *Y. Charbonnel* und *J. Barrans*, *Tetrahedron* **32**, 2039 (1976); *A. Schmidpeter*, *J. Luber* und *H. Tautz*, *Angew. Chem.* **89**, 554 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 546 (1977).
- ⁸⁾ *A. F. Vasilev*, *L. V. Vilkov*, *N. P. Ignatova*, *N. N. Melnikov*, *V. V. Negrebitskii*, *N. I. Shretsov-Shilovskii* und *L. S. Khaikin*, *J. Prakt. Chem.* **314**, 806 (1972); *J. Luber* und *A. Schmidpeter*, *Angew. Chem.* **91**, 88 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 111 (1976); *J. Luber* und *A. Schmidpeter*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 887.
- ⁹⁾ *S. Pohl*, *Angew. Chem.* **88**, 723 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 687 (1976); *S. Pohl*, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 1342, 1344 (1977).
- ¹⁰⁾ *J.-P. Legros*, *Y. Charbonnel*, *J. Barrans* und *J. Galy*, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **286**, 319 (1978).
- ¹¹⁾ Die Rechnungen wurden auf einer TR 440-Anlage und einem NOVA 1200-Rechner durchgeführt. Es wurden die Programme MULTAN von *G. Germain*, *P. Main* und *M. M. Woolfson*, ORFELS von *W. R. Busing*, *K. O. Martin* und *H. A. Levy*, ORTEP von *C. K. Johnson* sowie Teile des Syntax XTL-Programmsystems verwendet.
- ¹²⁾ *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- ¹³⁾ *S. Pohl* und *B. Krebs*, *Chem. Ber.* **108**, 2934 (1975).
- ¹⁴⁾ *S. Pohl*, *J. Organomet. Chem.* **142**, 185, 195 (1977).
- ¹⁵⁾ *A. Schmidpeter* und *S. Pohl*, unveröffentlicht.
- ¹⁶⁾ *H. Vahrenkamp* und *H. Nöth*, *Chem. Ber.* **106**, 2227 (1973).