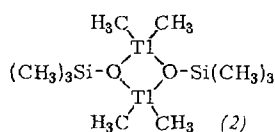


Die Verbindung bildet farblose sublimierbare Kristalle,  $F_p = 98-100^\circ\text{C}$ , die sich in organischen Lösungsmitteln mit doppeltem Molekulargewicht lösen. Sie entspricht damit den analogen Heterosiloxanen des Aluminiums, Galliums und Indiums [3-5].



	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOHgCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOTi(CH}_3)_2$
Sublimations-Temp.	$50^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$	$90^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$
IR [a]	$\nu(\text{Si}-\text{C})$ 673 $\text{cm}^{-1}$	668 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{M}-\text{C})$ 552 $\text{cm}^{-1}$	533 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{M})$ 903/484/470/312 $\text{cm}^{-1}$	922/408/311 $\text{cm}^{-1}$
NMR [b]	$\delta \text{CH}_3\text{Si}$ -2,0 Hz	+7,2 Hz
	$\delta \text{CH}_3\text{M}$ -45,0 Hz [c]	-51,5 Hz [d]
	J ( $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ )Si 117 Hz	116 Hz
	J ( $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ ) 6,65 Hz	6,6 Hz
	J ( $^1\text{H}-\text{C}-\text{M}$ ) 196,5 Hz	371/368 Hz

[a] In Nujol.

[b] In  $\text{CCl}_4$  bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

[c] Von  $^1\text{H}-\text{C}-^{199}\text{Hg}$ -Satelliten begleitet.

[d] Durch  $^1\text{H}-\text{C}-^{203}\text{Tl}$ - und  $^1\text{H}-\text{C}-^{205}\text{Tl}$ -Koppelung vollständig in zwei Dubletts aufgespalten.

Eingegangen am 4. August 1965 [Z 45]

[1] F. Schindler, H. Schmidbaur u. U. Krüger, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Oktober 1965.

[2] Kristallographische Untersuchungen haben gezeigt, daß (1) tetragonale Kristalle bildet, deren Elementarzelle bei den ungefähren Dimensionen von  $a = 9,1$  und  $b = 14,0$  Å acht Moleküle enthält (E. Hellner u. A. Dittmar, persönliche Mitteilung).

[3] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 169, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 152, 201 (1965).

[4] H. Schmidbaur, J. organomet. Chemistry 1, 28 (1963).

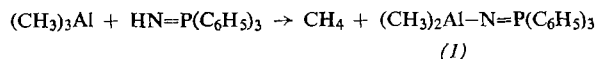
[5] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).

## Metallorganische Derivate von Phosphin-iminen

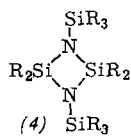
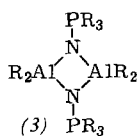
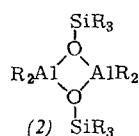
Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur, cand. chem. G. Kuhr und cand. chem. U. Krüger

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Triphenylphosphin-imin [1] reagiert schon bei Raumtemperatur mit Trimethylaluminium in Diäthyläther unter Methanentwicklung. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich in hohen Ausbeuten Triphenylphosphinimino-dimethylaluminium (1) isolieren, wenn man nach Abziehen des Äthers den Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.



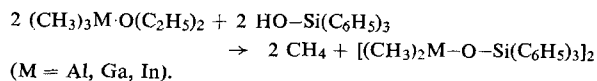
Die Verbindung (1) bildet farblose Kristalle, die an feuchter Luft langsam verwittern. Die Verbindung ist nach osmotrischen Molgewichtsbestimmungen in Benzol dimer. Ihr  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett der Phenylwasserstoffe und ein Singulett der Methylwasserstoffe, deren Flächenverhältnis 2,5:1 dem theoretisch geforderten entspricht. Das IR-Spektrum läßt ebenso wie das NMR-Spektrum Analogien zu den isoelektronischen Alumosiloxanen (2) [2] erkennen. Für (1) ist daher die Struktur (3) anzunehmen,



so daß nunmehr drei isostrukturelle Isostere mit den Grundgerüsten (2) [2], (3) und (4) [3] bekannt sind.

Aus Triphenylphosphin-imin und Gallium- oder Indiumtrimethyl lassen sich ähnlich Triphenylphosphinimino-dimethylgallium (5) bzw. -indium (6) erhalten, von denen (5) ebenfalls dimer ist, (6) aber eine etwas geringere Assoziation zeigt. In ihren spektroskopischen Daten entsprechen sie weitgehend der Aluminium-Verbindung (1).

Die für vergleichende spektroskopische Untersuchungen wichtigen Isosteren (7)-(9) sind alle dimer und entstehen aus dem Trimethylmetall-Äther-Addukt und Triphenylsilanol unter Methanentwicklung:



	$F_p [^\circ\text{C}]$	$^1\text{H-NMR [Hz] [a]$	
		$\delta \text{CH}_3$	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$
(1) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$	272	+80,3	-448
(5) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]_2$	238	+52,5	-444
(6) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{In}(\text{CH}_3)_2]_{1,5}$	230-232	+50,0	-445
(7) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$	196-198	+71,5	-449
(8) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]_2$	177-182	+34,4	-447
(9) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{In}(\text{CH}_3)_2]_2$	154-157	+26,8	-446

[a] Bei 60 MHz in  $\text{CCl}_4$  mit Tetramethylsilan als internem Standard. Negative Werte für niedrigere Feldstärken.

Eingegangen am 4. August 1965 [Z 46]

[1] Triphenylphosphin-imin ist isoster mit Triphenylsilanol.

[2] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 169, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 152, 201 (1965); J. organomet. Chemistry 1, 28 (1963).

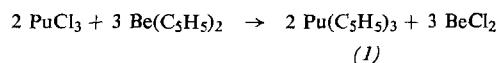
[3] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963); P. Geymayer u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 77, 618 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 592 (1965).

## Tri-cyclopentadienyl-plutonium

Von Prof. Dr. F. Baumgärtner, Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. B. Kanellakopulos und Dipl.-Chem. P. Laubereau

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München und Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg

Durch Umsetzen von Plutonium mit Chlor und  $\text{CCl}_4$  bei  $880^\circ\text{C}$  erhielten wir reines, smaragdgrünes  $\text{PuCl}_3$  (isoliert durch Sublimation), das in einer Schmelze von  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  bei ca.  $70^\circ\text{C}$  zu Tri-cyclopentadienyl-plutonium (1) weiterreagierte.



Die moosgrüne Verbindung (1) ist der erste reine Cyclopentadienylkomplex eines Transurans. Nach Absublimieren des überschüssigen  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  konnte er im Hochvakuum bei  $140-165^\circ\text{C}$  an einem wassergekühlten Finger mit mehr als 60 % Ausbeute isoliert werden. Das völlig chloridfreie Produkt ist extrem luftempfindlich und monomer löslich in Benzol. Es wird von argon-gesättigtem Wasser unter Gasentwicklung und Bildung eines blauen Rückstandes, von luftfreier 1 N HCl und von halbkonzentrierter Salpetersäure unter Bildung der blauen Lösung des  $\text{Pu}^{3+}$  angegriffen.

Bei Raumtemperatur läßt sich die Verbindung unter Schutzgas wochenlang unverändert aufbewahren.  $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  beginnt ab  $180^\circ\text{C}$  zu sintern und zersetzt sich oberhalb  $195^\circ\text{C}$ .

Die IR-Spektren, aufgenommen an polykristallinen Proben in Nujol/Hostafion, bewiesen das Vorhandensein von symme-

trischen Fünfringen [charakteristische Banden bei 779/793  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{CH}}$ ), 841  $\text{cm}^{-1}$ , 1007  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}}$ ), 1447  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{CC}}$ ), 3100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ )]. Aus der Lage und Intensität der Banden sowie aus dem Fehlen einer deutlichen Absorption bei 1100  $\text{cm}^{-1}$  läßt sich auf einen stark ionischen Charakter der Bindung zwischen dem Metall und den Cyclopentadienyl-Resten schließen.

Eingegangen am 7. August 1965 [Z 47]

## IR-Spektroskopische Untersuchungen an Triphenylphosphinmethylenen

Von Prof. Dr. W. Lüttke und Dipl.-Chem. K. Wilhelm

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Für das Verständnis der Wittig-Reaktion ist es wichtig, den Bindungszustand der Triphenylphosphinmethylen zu kennen, wobei vor allem interessiert, ob die Substanz besser durch die Ylenformel (1) oder durch die Ylidformel (2) beschrieben wird. Der Bindungszustand der Phosphor-Methy-



lenkohlenstoff-Bindung sollte sich aus der Lage der P-C-Valenzfrequenz im Schwingungsspektrum des Triphenylphosphinmethylen im Vergleich zu derjenigen des Triphenylmethylphosphonium-Ions (P-CH<sub>3</sub>-Einfachbindung) zu erkennen geben.

Wir haben die IR-Spektren von Triphenylmethylphosphonium-jodid (3), Triphenylphosphinmethylen (4), Triphenylphenacylphosphonium-bromid (5) und Triphenylphosphinbenzoylmethylen (6) untersucht. Um in der Vielzahl der Banden [(4) hat 37 Atome und somit 105 Normalschwingungen] die P-C-Valenzfrequenz zu erkennen, wurden die Verbindungen (3)–(6) in der Methylengruppe mit <sup>13</sup>C oder D markiert. Dadurch werden die Frequenzen derjenigen Schwingungen, bei denen sich die markierten Atome nennenswert mitbewegen, verschoben, während die Frequenzen aller übrigen Schwingungen des Moleküls praktisch konstant bleiben [1]. Die markierten Verbindungen wurden in kristalliner Form dargestellt und unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß als Suspension in Nujol spektroskopiert. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Aus diesen Daten geht hervor, daß der Bindungsgrad der Phosphinmethylen (4) und (6) nur wenig höher liegt als der

Tabelle 1. P-C-Valenzfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Verbindungen (3)–(6).

		<sup>12</sup> C	<sup>13</sup> C	D
(3)	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}_3\text{J}^{\ominus}$	787	776	763
(4)	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2$	899	884	832
(5)	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{PhBr}^{\ominus}$	823	—	784
(6)	$\text{Ph}_3\text{PCH}-\text{CO}-\text{Ph}$	887	857	?

Tabelle 2. Valenzfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Verbindungen mit Einfach- oder Doppelbindungen zwischen Phosphor und Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff.

	X = O [2]	X = NH [3]	X = CH <sub>2</sub>
P=X	1270–1170	1350–1200	900
	X = OH [4]	X = NH <sub>2</sub> [5]	X = CH <sub>3</sub>
P-X	950–1000	870–750	790–775

Bindungsgrad der entsprechenden quartären Salze (3) und (5).

Für P-O- und P-N-Valenzschwingungen findet man sehr große Unterschiede zwischen Verbindungen mit Einfach- und Doppelbindungen im Gegensatz zu den P-C-Valenzschwingungen (Tabelle 2). Der auffällig geringe Frequenzunterschied zwischen den P-C-Valenzschwingungen der Phosphinmethylen und der entsprechenden quartären Salze zeigt, daß die Phosphor-Methylenkohlenstoff-Bindung in den Phosphinmethylenen nur einen recht geringen Doppelbindungscharakter haben kann. Mit der Formel für den zweiatomigen harmonischen Oszillator berechnet man aus den P-C-Valenzfrequenzen folgende Kraftkonstanten: (3): 3,6  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ , (4): 4,9  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ . An Hand der von H. Siebert [6] angegebenen Regeln ergibt sich daraus für (4) in grober Abschätzung ein Bindungsgrad von etwa 1,3. Kennzeichnet man die Phosphinmethylen also durch Mesomerie zwischen der Ylenform (1) und der Ylidform (2), so überwiegt nach dem schwingungsspektroskopischen Befund die Ylidform (2).

Eingegangen am 2. August 1965 [Z 43]

- [1] R. Kübler, W. Lüttke u. S. Weckherlin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 650 (1960); S. Weckherlin u. W. Lüttke, ibid. 64, 1228 (1960); R. Kübler u. W. Lüttke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 2 (1963); S. Weckherlin u. W. Lüttke, Tetrahedron Letters 1964, 1711; G. Schroeder, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1964.
- [2] M. Halman u. S. Pinchas, J. chem. Soc. (London) 1958, 3264.
- [3] W. Wiegräbe, Dissertation, Universität München, 1964.
- [4] L. C. Thomas u. R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta 20, 467 (1964).
- [5] H. Sisler u. N. L. Smith, J. org. Chemistry 26, 611 (1961).
- [6] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Oxydation in der organischen Chemie

Am 23. und 24. März 1965 fand im Manchester College of Science and Technology ein Symposium über Oxydationen in der organischen Chemie statt. Die Beiträge stammten hauptsächlich aus der Industrie.

Aus den Vorträgen:

#### Oxydation mit Koordinationsverbindungen

J. P. Candlin, G. A. Gamlen und J. K. MacKay, Runcorn, Cheshire (England)

Bedingung für einen Elektronenübergang von oder zu einem Metallion ist die Erhaltung der Energie. So muß z. B. die Energie, die zur Umlagerung des Komplexes aufgebracht wird, damit ein Elektronenübergang stattfinden kann, wieder

bei der Einstellung des Endzustandes freigesetzt werden. Diese Bedingung wird in Lösung, wegen der großen Zahl an möglichen Energieniveaus, leicht erfüllt. Das Elektron, welches übertragen wird, muß sich in einem von den anderen Elektronen des Systems ungestörten, meist einem angeregten Zustand befinden.

Wenn elektronegative Liganden die Elektronen der koordinativen  $\sigma$ -Bindung stark beanspruchen, kann das Zentralatom Elektronen von außen aufnehmen, wodurch die niedrige Valenzstufe stabilisiert wird.

Besonders wirkungsvoll ist jedoch die Übernahme von Elektronen in unbesetzte oder antibindende Orbitale. Je niedriger die Energie des unbesetzten Orbitals am Liganden ist, desto stärker ist die Elektronenübernahme. So stabilisieren elektronegative Liganden mit unbesetzten Orbitalen des  $\pi$ -Typs, z. B. CO und PF<sub>3</sub>, niedrige Valenzstufen besonders gut.