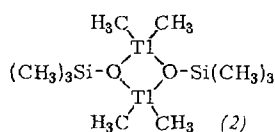


Die Verbindung bildet farblose sublimierbare Kristalle, $F_p = 98-100^\circ\text{C}$, die sich in organischen Lösungsmitteln mit doppeltem Molekulargewicht lösen. Sie entspricht damit den analogen Heterosiloxanen des Aluminiums, Galliums und Indiums [3-5].



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

[a] In Nujol.

[b] In 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 $b = 14,0\text{ Å}$ 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).

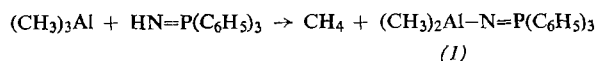
[5] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).

Metallorganische Derivate von Phosphin-iminen

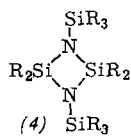
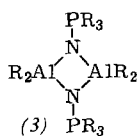
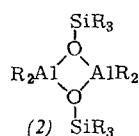
Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur, cand. chem. G. Kuhr und cand. chem. U. Krüger

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.



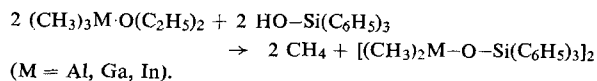
Die Verbindung (1) bildet farblose Kristalle, die an feuchter Luft langsam verwittern. Die Verbindung ist nach osmotrischen Molgewichtsbestimmungen in Benzol dimer. Ihr ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett der Phenylwasserstoffe und ein Singulett der Methylwasserstoffe, deren Flächenverhältnis 2,5:1 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 CCl_4 mit Tetramethylsilan als internem Standard. Negative Werte für niedrigere Feldstärken.

Eingegangen am 4. August 1965 [Z 46]

[1] Triphenylphosphinimin 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).

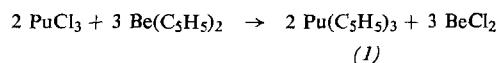
[3] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963); P. Geymayer u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 77, 618 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 592 (1965).

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 CCl_4 bei 880°C erhielten wir reines, smaragdgrünes PuCl_3 (isoliert durch Sublimation), das in einer Schmelze von $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei ca. 70°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 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°C zu sintern und zersetzt sich oberhalb 195°C .

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