

Auf diese Weise wurden bisher gewonnen:

Pyrrol-2-carbonitril, Ausbeute 45%;

Äthyl-3-cyan-2,4-dimethylpyrrol-5-carboxylat,  $F_p \approx 177^\circ\text{C}$ , Ausbeute 46%;

3-Äthyl-2,4-dimethylpyrrol-5-carbonitril,  $F_p = 134^\circ\text{C}$ , Ausbeute 57%;

2,3,4-Trimethylpyrrol-5-carbonitril,  $F_p = 139^\circ\text{C}$ , Ausbeute 50%;

Indol-3-carbonitril,  $F_p = 181^\circ\text{C}$ , Ausbeute 65%;

2-Äthoxy-1-methylindol-3-carbonitril,  $F_p = 126^\circ\text{C}$ , Ausbeute 96%.

Die Umsetzung von 3,4-Dimethyl-2,5-dihydropyrrol-2-on ergibt mit 15% Ausbeute das 2-Äthoxy-3,4-dimethylpyrrol-5-carbonitril,  $F_p = 90^\circ\text{C}$ .

Die Synthese scheint bei säureempfindlichen Verbindungen etwas günstiger zu sein als die Nitrilsynthese mit Cyansäure-ester<sup>[2]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

Man löst 1,5 mol Äthoxycarbonylimino-triphenylphosphoran mit 1,5 mmol  $\text{BF}_3$ -Äther in ca. 50 ml Tetrahydrofuran, gibt 1 mmol der heterocyclischen Verbindung zu und kocht etwa 4 Std. unter Rückfluß. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand an Silicagel oder Aluminiumoxid mit Äther/Petroläther chromatographiert, wobei das Triphenylphosphinoxid an der Säule zurückbleibt.

Eingegangen am 12. Februar 1968 [Z 731]

[\*] D. vor der Brück, A. Tapia, R. Riechel und Prof. Dr. H. Plieninger  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* 2, 635 (1919); L. Horner u. A. Gross, *Liebigs Ann. Chem.* 591, 117 (1955).

[2] D. Martin u. S. Rackow, *Chem. Ber.* 98, 3662 (1965).

## ESR-Untersuchungen an stickstoffbindenden Titan-Alkalimetall-Systemen<sup>[1]</sup>

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[1\*)</sup>

In früheren Mitteilungen<sup>[2,3]</sup> berichteten wir über die Bildung negativ geladener Übergangsmetallkomplexe mit Alkalimetall-Gegenionen bei der Reduktion von Übergangsmetallsalzen mit Alkalinaphthaliden in Tetrahydrofuran. Wir beschreiben jetzt den ESR-spektroskopischen Beweis für die Existenz einer Übergangsmetall-Alkalimetall-Wechselwirkung nach Reduktion von Dicyclopentadienyltitan-dichlorid ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ) mit Alkalinaphthalid.

Die reduzierten Übergangsmetallkomplexe sind zum Teil in der Lage, Stickstoff zu binden und unter milden Bedingungen zu reduzieren<sup>[4]</sup>. Auch mit der hier beschriebenen Titan-Verbindung beobachtet man, besonders nach der Reduktion mit Lithiumnaphthalid (LiNp), eine zeitabhängige Stickstoff-Aufnahme, die bei  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]_t = 0 = 3 \times 10^{-2}$  mol/Liter,  $\text{LiNp}:\text{Ti} = 6$  (mol/mol) und 1 atm  $\text{N}_2$  nach 2, 4 und 16 Stunden zu einem Molverhältnis  $\text{NH}_3:\text{Ti} = 0,5, 0,7$  bzw. 0,96 führt.

Reduziert man  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  unter Argon, so gibt die Lösung das in Abbildung 1a gezeigte ESR-Spektrum. Bei einem Molverhältnis  $3 < \text{Li}:\text{Ti} < 4$  ist dies das einzige Signal, das man beobachtet. Seine Intensität hat ein Maximum bei  $\text{Li}:\text{Ti} = 3,5$  und ist nahezu 0 bei  $\text{Li}:\text{Ti} = 4$ . Oberhalb davon erscheint das Signal des LiNp. Das in Abbildung 1a gezeigte ESR-Spektrum verschwindet, wenn das Argon durch Stickstoff ersetzt wird. Arbeitet man von vornherein unter Stickstoff, d. h. unter Bedingungen, unter denen das System  $\text{N}_2$  aufnimmt, so tritt das Spektrum überhaupt nicht auf.

Die in Abbildung 1a vorherrschende Hyperfeinaufspaltung hat das Intensitätsverhältnis 1:2:1, was für eine Wechselwirkung zwischen dem (den) ungepaarten Elektron(en) des Titans und zwei äquivalenten Protonen im Komplex spricht. Die verhältnismäßig große Kopplungskonstante (Tabelle 1) deutet auf Ti-H-Bindungen. Jede der drei Linien ist weiter aufgespalten in vier äquidistante Linien gleicher Intensität. Im vorliegenden System kann die Ursache dafür nur die Wechselwirkung mit einem Li-Kern (Kernspin  $I = 3/2$ ) sein.

Außerdem beobachtet man eine verhältnismäßig schwache Wechselwirkung mit aromatischen Protonen, die jede der bisher erwähnten 12 Linien in eine ungerade Zahl sehr enger Linien aufspaltet, doch ist die Auflösung hier nur bei  $T \leq 0^\circ\text{C}$  gut. Diese Protonen gehören zu Cp-Ringen, die bei der Reduktion mit LiNp nicht eliminiert werden. Das Spektrum läßt schließlich deutliche Unterschiede in der Linienbreite sowohl in der durch Wasserstoff als auch in der durch Lithium verursachten Hyperfeinaufspaltung erkennen, die wahrscheinlich auf Anisotropien des g-Wertes und der Hyperfeintensoren zurückgehen, aber noch nicht quantitativ gedeutet werden konnten.

Ein sehr ähnliches Spektrum erhält man bei der Reduktion mit NaNp (Abb. 1b zeigt den bei hohem Feld liegenden Teil des Spektrums).

Während die 1:2:1-Wasserstoffaufspaltung in beiden Spektren die gleiche ist, ist die Kopplungskonstante der 1:1:1:1-Natriumaufspaltung ( $I_{\text{Na}} = 3/2$ ) beträchtlich größer als bei der Aufspaltung durch Lithium (Tabelle 1). Infolgedessen fallen die vierte und neunte Linie des Spektrums in Abbildung 1a beim Spektrum in Abbildung 1b im Zentrum zusammen.

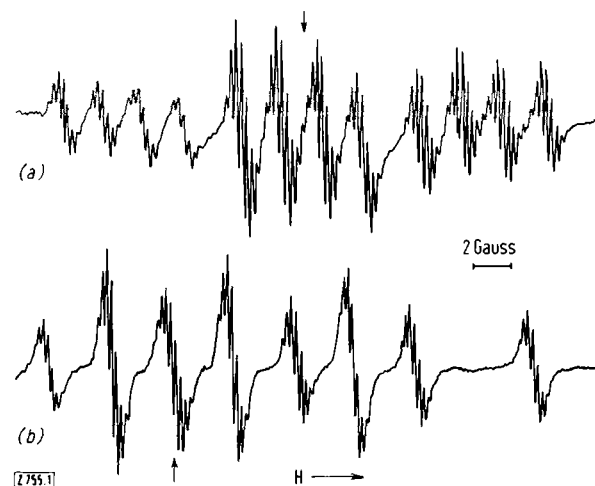


Abb. 1. ESR-Spektren der Reaktionslösungen von (a)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{LiNp}$  und (b)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{NaNp}$  bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Argon in Tetrahydrofuran. Die Pfeile weisen auf die Zentren der Spektren.

Tabelle 1. ESR-Parameter der aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und Alkalinaphthalid gebildeten Komplexe.

Alkali-naphthalid	g-Wert	T ( $^\circ\text{C}$ )	$a_{\text{H}} (1:2:1)$ (Gauß)	$a_{\text{H}} (\text{aromat.})$ (Gauß)	$a_{\text{Alkalimetall}}$ (Gauß)
LiNp	1,9938	20	9,5	—	2,5
		0	9,8	0,27	2,4
		-40	9,6	0,27	2,3
		-80	9,5	0,25	2,1
NaNp	1,9938	20	9,5	0,23	6,3
		-40	9,8	0,23	6,7

Die zweite Ableitung einer der Liniengruppen (Abb. 2) zeigt, daß die aromatische Hyperfeinstruktur aus einer ungeraden Linienzahl besteht. Man erkennt neun Linien, deren Intensitätsverteilung darauf schließen läßt, daß zehn Protonen,

d.h. zwei Cp-Ringe, die Ursache dieser Hyperfeinaufspaltung sind. (Die erste und elfte Linie, deren Intensität nur 0,4/100 der zentralen Linie beträgt, sind nicht zu erkennen [1].)

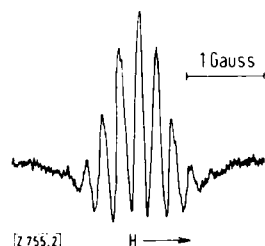
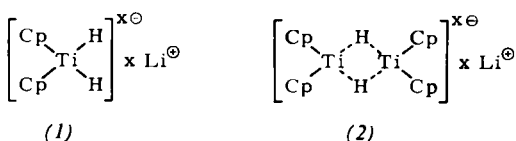


Abb. 2. Zweite Ableitung der letzten bei hohem Feld liegenden Liniengruppe aus dem Spektrum der Abbildung 1b.

Die beim Molverhältnis  $3 < \text{Li}:\text{Ti} < 4$  erhaltene Reaktionslösung ist nur schwach paramagnetisch, und eine rohe doppelte Integration [5] der ESR-Spektren ergibt, daß nur 10 bis 20 % des insgesamt vorhandenen Titans ein ungepaartes Elektron besitzen.

Die ESR-Daten sind mit den Strukturen (1) und (2) vereinbar, in denen  $x$  wie in den früher beschriebenen Komplexen [2,3] die Zahl der negativen Ladungen ist. Wahrscheinlich befinden sich mehrere Komplexe mit verschiedenem  $x$  im Gleichgewicht, und nur ein Komplex ist ESR-aktiv.



Einen Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{H}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cp}_2$ , d.h. eine Struktur analog (2) mit  $x = 0$ , hat Brintzinger als Produkt der Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  in Tetrahydrofuran angenommen [6], diesen Vorschlag jedoch kürzlich [7] zugunsten einer mit (1) analogen Struktur zurückgezogen. Auch in unserem Fall ist eine dimere Struktur mit zwei  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Zentren unwahrscheinlich, da es keinen Hinweis für die Existenz eines Triplett-Zustandes gibt (keine „Halbfeld-Linie“ [8], keine Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Matrix bei niedrigen Temperaturen [9]). Andererseits weist die Tatsache, daß bei der Reduktion unter Stickstoff das Verhältnis  $\text{NH}_3:\text{Ti} = 1$  (d.h.  $\text{N}_2:\text{Ti} = 0,5$ ) nicht überschritten werden kann, auf einen Komplex mit zwei Ti-Atomen. Am wahrscheinlichsten ist daher die Struktur (2) mit  $x = 1$ , d.h. mit nur einem ungepaarten Elektron, für die ESR-aktive Spezies.

Die außerordentlich großen Kopplungskonstanten der Alkalimetalle (Tabelle 1) zeigen, daß sich 2,4 und 2,0 % der Spindichte des ungepaarten Elektrons am Li bzw. Na befinden und daß diese Metalle verhältnismäßig fest an das Titan gebunden sein müssen, vermutlich in der inneren Koordinationssphäre. Dem entspricht die Tatsache, daß die Alkalimetall-Aufspaltung kaum temperaturabhängig ist, d.h. nur eine schwache oder keine ionische Dissoziation vorliegt.

Hinsichtlich der Stickstoffbindung nehmen wir an, daß der Mechanismus dem ähnelt, den wir kürzlich für andere reduzierte Metallkomplexe beschrieben haben [4]; die negativen Ladungen der Komplexe werden zur Reduktion der  $\text{N}_2$ -Molekel verbraucht.

Eingegangen am 14. Februar 1968 [Z 755]

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé u. Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S.A.  
CH-8045 Zürich, Binzstraße 39 (Schweiz)

[1] 2. Mitteilung über ESR-Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen. – 1. Mitteilung: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Z. physik. Chem. N.F. 56, 223 (1967).

[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. organometallic. Chem. 9, 325 (1967).

[3] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 897 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 873 (1967).

[4] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 898 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 873 (1967).

[5] W. A. Tolkatschev u. A. J. Michailov, Pribery y tehnika eksper. 6, 95 (1964).

[6] H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 88, 4305, 4307 (1966).

[7] H. Brintzinger, J. Amer. chem. Soc. 89, 6871 (1967).

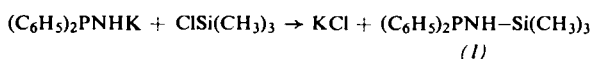
[8] A. Carrington u. A. D. McLachlan: Introduction to Magnetic Resonance. Harper and Row, New York 1967.

[9] N. Hirota, J. Amer. chem. Soc. 89, 32 (1967).

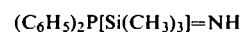
## Neue Synthese von *P,P*-Diphenyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)phosphinamid

Von O. Schmitz-DuMont und W. Jansen[\*]

Das Kaliumsalz des Diphenylphosphinamids [1] reagiert, suspendiert in wasserfreiem Äther, mit Trimethylsilicium-chlorid unter Bildung von *P,P*-Diphenyl-*N*-trimethylsilyl-phosphinamid (1).



Die entstehende ätherische Lösung wird vom KCl abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus flüssigem  $\text{NH}_3$  um. Man erhält (1) mit 60 % Ausbeute als stark doppelbrechende, farblose Nadelchen,  $\text{Fp} = 41$  bis  $42^\circ\text{C}$ , sehr leicht löslich in Äther, Dioxan, Benzol, wenig löslich in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-70^\circ\text{C}$ . IR-Spektrum in KBr:  $\bar{\nu}(\text{N-H}) = 3230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{Si-N-P}) = 908 \text{ cm}^{-1}$ . Die Struktur



wird durch das Fehlen der  $\text{P=N}$ -Bande, die in der Nähe von  $1300 \text{ cm}^{-1}$  liegen müßte, und durch die Umsetzung von (1) mit Schwefel ausgeschlossen, die zu

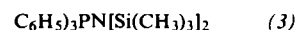


führt [IR in  $\text{CHCl}_3$ :  $\bar{\nu}(\text{N-H}) = 3355 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{Si-P-N}) = 908 \text{ cm}^{-1}$ ].

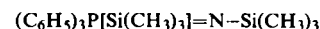
In flüssigem Ammoniak ergibt (1) mit Kaliumamid das in Äther lösliche Kaliumsalz (2).



Dieses Salz setzt sich in ätherischer Lösung mit Trimethylsilicium-chlorid zur Bis(trimethylsilyl)-Verbindung (3) um.



In (3) sind beide Trimethylsilyl-Gruppen an Stickstoff gebunden. Die Struktur



ist auszuschließen, da im IR-Spektrum die  $\text{P=N}$ -Bande fehlt und da (3) mit Schwefel zu



reagiert.

Die Verbindung (3), welche bereits von H. Nöth und L. Meinel [2] auf anderem Wege erhalten wurde, läßt sich durch Lösen in wenig Benzol und Aufkondensieren von  $\text{NH}_3$  bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisieren. Sie bildet farblose, doppelbrechende Blättchen,  $\text{Fp} = 49-50^\circ\text{C}$ , löst sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in flüssigem  $\text{NH}_3$ . Im IR-Spektrum (in KBr) treten statt der einen  $\text{Si-N-P}$ -Schwingung bei  $908 \text{ cm}^{-1}$  zwei sehr starke Banden bei  $864$  und  $918 \text{ cm}^{-1}$  auf,