

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^[11].)

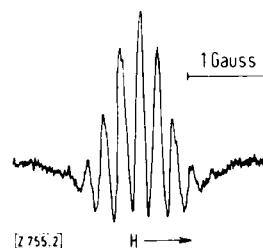
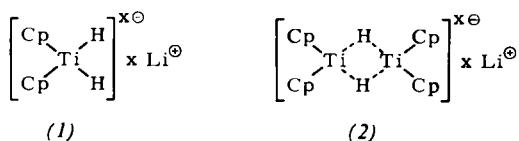


Abb. 2. Zweite Ableitung der letzten bei hohem Feld liegenden Liniengruppe aus dem Spektrum der Abbildung 1b.

Die beim Molverhältnis $3 < \text{Li:Ti} < 4$ 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 *Brügel* als Produkt der Reaktion von Cp_2TiCl_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 Ti^{III} -Zentren unwahrscheinlich, da es keinen Hinweis für die Existenz eines Triplet-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 N_2 -Moleköl verbraucht.

Ein eingegangen am 14. Februar 1968 [Z 755]

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

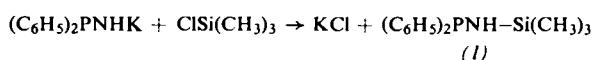
[1] 2. Mitteilung über ESR-Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen. – 1. Mitteilung: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Z. physik. Chem. N.F. 56, 223 (1967).

- [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, Pribory y technika eksper. 6, 95 (1964).
- [6] H. Brügel, J. Amer. chem. Soc. 88, 4305, 4307 (1966).
- [7] H. Brügel, 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 NH_3 um. Man erhält (1) mit 60 % Ausbeute als stark doppelbrechende, farblose Nadelchen, $\text{Fp} = 41$ bis 42°C , sehr leicht löslich in Äther, Dioxan, Benzol, wenig löslich in flüssigem NH_3 bei -70°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 P=N-Bande, die in der Nähe von 1300 cm^{-1} liegen müßte, und durch die Umsetzung von (1) mit Schwefel ausgeschlossen, die zu



führt [IR in CHCl_3 : $\bar{\nu}(\text{N-H}) = 3355 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{Si-P-N}) = 908 \text{ cm}^{-1}$].

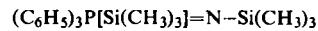
In flüssigem Ammoniak ergibt (1) mit Kaliumamid das in Äther lösliche Kaliumsalz (2).



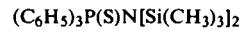
Dieses Salz setzt sich in ätherischer Lösung mit Trimethylsilicium-chlorid zur Bis(trimethylsilyl)-Verbindung (3) um.



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



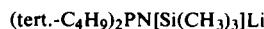
ist auszuschließen, da im IR-Spektrum die P=N-Bande fehlt und da (3) mit Schwefel zu



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 NH_3 bei -20°C kristallisieren. Sie bildet farblose, doppelbrechende Blättchen, $\text{Fp} = 49$ – 50°C , löst sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in flüssigem NH_3 . Im IR-Spektrum (in KBr) treten statt der einen Si-N-P-Schwingung bei 908 cm^{-1} zwei sehr starke Banden bei 864 und 918 cm^{-1} auf,

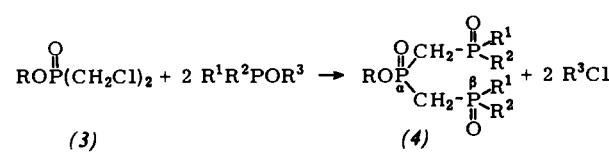
die den asymmetrischen Schwingungen Si—N—P und Si—N—Si zugeordnet werden können. Das kürzlich beschriebene^[3] Lithiumsalz



reagiert mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ anders als (2) zu



sow-Reaktion eingehen. Hierbei erhält man die Bis(phosphonylmethyl)-, Bis(phosphinylmethyl)- und Bis(oxophosphinomethyl)phosphinate (4) mit sehr guten Ausbeuten.



	R	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	Ausb. (%)	³¹ P-NMR (ppm) [a]	¹ H-NMR (δ) [b]
					ClCH ₂	POCH ₂
(3a)	CH ₃	74–78/0,05	1,4878 [d]	79,5		3,75 (8,6)
(3b)	C ₂ H ₅	104–106/1,0	1,4809 [e]	86,0	–39,7	3,72 (8,6)
(3c)	n-C ₄ H ₉	85–93/0,05	1,4758	93,0	–37,8	3,74 (8,6)

[a] Gegen 85-proz. H_3PO_4 als externen Standard. — [b] Gegen Tetramethylsilan als internen Standard in CDCl_3 . In Klammern: Kopplungskonstanten J_{PH} (Hz). — [c] POCH₂-Gruppe. — [d] Lit. [4]: Kp = 79 bis 80 °C/0,03 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4885$. — [e] Lit. [2,5]: Kp = 104–106 °C/1,5 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4780$.

	R	R ¹	R ²	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	Ausb. (%)	³¹ P-NMR (ppm) [a]		
							P_{α}	P_{β}	$\alpha : \beta$
(4a)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	146–153/10 ^{–3}	1,4610	72,5	–37,3	–20,0	1:2
(4b)	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	Öl [b]	1,4580	93,0	–37,4	–20,4	1:2
(4c)	C ₄ H ₉	iso-C ₃ H ₇ O	iso-C ₃ H ₇ O	Öl [b]	1,4475	75,5	–37,3	–18,5	1:2
(4d)	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ O	C ₄ H ₉ O	Öl [b]	1,4558	98,8	–37,4	–20,7	1:2
(4e)	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ O	C ₆ H ₅	Öl [b]	1,5318	86,0	–38,8	–33,6	1:2
(4f)	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Fp = 246–250 °C		83,0			

[a] Gegen 85-proz. H_3PO_4 als externen Standard. — [b] Zersetzt sich bei der Destillation.

Offenbar ist das im Kaliumsalz (2) am Phosphor befindliche einsame Elektronenpaar derart in das Resonanzsystem der beiden Phenylreste einbezogen, daß es für eine Anlagerung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ am Phosphor nicht mehr zur Verfügung steht.

Eingegangen am 19. Februar 1968 [Z 743]

[*] Prof. Dr. O. Schmitz-Dumont und Dr. W. Jansen
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] O. Schmitz-Dumont, B. Ross, H. Klieber u. W. Jansen, Angew. Chem. 79, 869 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 875 (1967).

[2] H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 237 (1967).

[3] O. J. Scherer u. G. Schieder, Angew. Chem. 80, 83 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 75 (1968).

Die Verbindung (4f) entsteht, indem bei der Reaktionstemperatur von 170 °C Äthylen abgespalten wird. Die gleiche Spaltung beobachtet man bei anderen Phosphinsäureestern^[6].

Die Struktur der Verbindungen (4a)–(4f) wurde ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopisch bewiesen. Im ¹H-NMR-Spektrum enthält (4a) Signale für CH₃ bei δ = 1,30 (Triplet, J_{HH} = 7 Hz, 15 H), PCH₂P bei δ = 2,80 (Quartett, J_{PαH} = 18,5 Hz, J_{PβH} = 20,3 Hz, 3,94 H), P_αOCH₂ bei δ = 4,18, P_βOCH₂ bei δ = 4,21 (in beiden Fällen J_{HH} = 7 Hz, J_{PH} = 7,8 Hz, Gesamtwaterstoff 10,13 H).

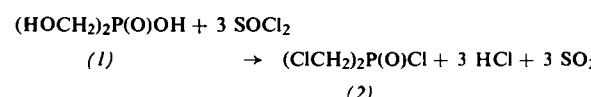
Durch Hydrolyse von (4a) mit konz. HCl unter Rückfluß erhält man die freie Säure HO(O)P_α[CH₂P_β(O)(OH)₂]₂·2 H₂O. Sie ist ein viskoses Öl, das nicht kristallisiert, gibt jedoch ein kristallines Cyclohexylammoniumsalz vom Fp = 205,2 °C. Beim Titrieren verhält sie sich als vierbasige Säure mit Sprüngen bei pH = 5,2 (drei Äquivalente) und pH = 8,8 (ein Äquivalent). Das fünfte Proton läßt sich erst nach Zufügen von NaCl titrieren. Die Säure zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Signale bei –37,3 ppm (P_α) und –17,5 ppm (P_β) im Intensitätsverhältnis 1:2, und im ¹H-NMR-Spektrum Signale für PCH₂P bei δ = 3,15 (Quartett, J_{PαH} = 18,2 Hz, J_{PβH} = 20,3 Hz, 4 H) und für OH + H₂O bei δ = 5,68 (Singulett, 8,75 H). Gegenüber Metallionen ist die Säure ein ausgezeichneter Chelatbildner.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 751a]

Darstellung und Eigenschaften von Bis(phosphonylmethyl)phosphinaten und von Bis(dihydroxyphosphonylmethyl)phosphinsäure^[1]

Von Ludwig Maier^[*]

Bis(hydroxymethyl)phosphinsäure (1) läßt sich mit SOCl_2 ^[2] oder PCl_5 ^[3] mit ausgezeichneten Ausbeuten zu Bis(chlormethyl)phosphinsäurechlorid (2) chlorieren.



Veresterung von (2) mit Alkoholen in Gegenwart eines tertiären Amins führt mit guten Ausbeuten zu Bis(chlormethyl)phosphinaten (3)^[4], die bei mehrstündigem Erhitzen auf 170–180 °C mit dreiwertigen Phosphorestern (Phosphiten, Phosphoniten oder Phosphiniten) eine Michaelis-Arbu-

[*] Dr. Ludwig Maier

Monsanto Research SA
CH-8045 Zürich, Binzstraße 39 (Schweiz)

[1] 32. Mitteilung über organische Phosphorverbindungen. — 31. Mitteilung: L. Maier, Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] L. Maier, Schweizer Patentanmeldung 18134/1966; A. W. Frank u. I. Gordon, Canad. J. Chem. 44, 2593 (1966).

[3] B. E. Ivanov, V. G. Trutnev u. I. M. Shermerhorn, U.S.S.R. Patent 187779; Chem. Abstr. 67, 11588g (1967).

[4] V. E. Bel'skii, I. V. Berezowskaya, B. E. Ivanov, A. R. Panteeva, V. G. Trutnev u. I. M. Shermerhorn, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 171, 613 (1966).

[5] K. Moedritzer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4381 (1961).

[6] Übersicht: H. G. Henning u. G. Hilgetag, Z. Chem. 7, 169 (1967).