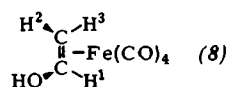
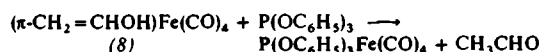


einige Tage bei -90°C . Bei -75°C erhält man das NMR-Spektrum^[13] von π -Vinylalkohol-tetracarbonylisen (8). Der Komplex zersetzt sich bereits oberhalb von -70°C .



Die NMR-Parameter schließen sich eng an die der übrigen Komplexe an: $\delta = 6.9$ (H^1), 2.8 (H^2), 2.35 ppm (H^3); $J_{12} = 10.0$, $J_{13} = 4.9$, $J_{23} = 3.0$ Hz.

Ein weiterer Strukturbeweis ist die Reaktion mit Triphenylphosphit, bei der quantitativ Acetaldehyd entsteht:

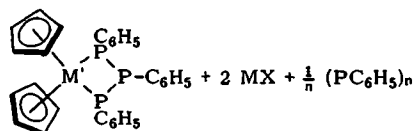
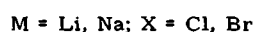
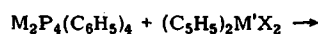


Eingegangen am 10. März 1972 [Z 614]

Bis(π -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphanato- P^1, P^3)-titan und -zirkonium^[1]

Von Kurt Issleib, Grete Wille und Frieder Krech^[*]

Die Umsetzungen der 1,4-Dialkalimetall-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphane mit Bis(π -cyclopentadienyl)-titan- oder -zirkonium-dihalogeniden führen nicht wie im Falle der Lithiumdialkylphosphide^[2] zu Verbindungen vom Typ $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MPR}_2]_2$, sondern liefern (im Gegensatz zu Angaben von H. Köpf^[3]) bei gleichzeitigem Abbau der P_4 -Kette die Bis(π -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphanato)-metall-Komplexe (1) und (2).



(1), $\text{M}' = \text{Ti}$

(2), $\text{M}' = \text{Zr}$

Die Metall-Phosphor-Vierringstruktur in (1) und (2) wird durch Molmassebestimmungen sowie ^{31}P -NMR-Daten bewiesen.

(1) bildet dunkelviolette, (2) orangefarbene Kristalle, die im festen und gelösten Zustand diamagnetisch [$-\chi_d$ bei $295^{\circ}\text{K} = -0.60$ und $-0.62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für (1) bzw. (2)], im festen Zustand relativ luftbeständig, in Lösung hingegen leicht oxidabel sind, (2) leichter als (1). Die Komplexe lösen sich monomolekular in Dioxan (kryoskopisch nach Beckman), sind in THF, Dioxan, Benzol und Toluol gut, in Petroläther und n-Hexan schwer löslich und zersetzen sich in Wasser und Alkoholen.

Die Massenspektren (70 eV) zeigen neben dem Molekülion ($m/e = 502$) als Fragmente u. a. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{PC}_6\text{H}_5)_2^+$,

[*] Prof. Dr. K. Issleib, Dr. G. Wille und Dr. F. Krech
Sektion Chemie der Universität
DDR-402 Halle, Weinbergweg

$(\text{PC}_6\text{H}_5)_3^+$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$, $(\text{PC}_6\text{H}_5)_2^+$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^+$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}^+$, C_6H_5^+ ($m/e = 394, 324, 262, 216, 185, 178, 113, 77$; $\text{M} = \text{Ti}$).

Die ^{31}P -NMR-Spektren von (1) und (2) [in THF, 85-proz. H_3PO_4 extern] entsprechen einem AX_2 -Typ, wie die Tabelle zeigt.

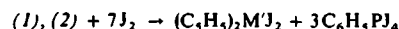
	δ (ppm)	J_{PP} (Hz)
(1)	$P_A = +180.9 \pm 1$ $P_B = -184.9 \pm 1$	323.0 ± 10
(2)	$P_A = +181.4 \pm 1$ $P_B = -90.7 \pm 1$	338.5 ± 10

Die gegenüber (2) größere chemische Verschiebung δP_B von (1) ist auf eine größere Elektronendelokalisierung $P_B \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$ zurückzuführen, was mit der leichteren Reduzierbarkeit von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{2+}$ übereinstimmt.

Zur Charakterisierung von (1) und (2) dienen Abbaureaktionen in Dioxan mit ätherischer HCl-Lösung und Jod. Die Zersetzung erfolgt sofort unter Farbänderung von Violett nach Rot bzw. von Orange nach Farblos.



Die Umsetzung mit Jod gestattet durch Hydrolyse des Oxidationsproduktes $\text{C}_6\text{H}_5\text{PJ}_4$ und Rücktitration des Jods die Bestimmung des Metall-Phosphor-Verhältnisses.



Arbeitsvorschrift:

Zu einer heißen Suspension von $\text{Na}_2\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 6$ Dioxan, $\text{Li}_2\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 4$ Dioxan, $\text{Na}_2\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2$ Dioxan oder $\text{K}_2(\text{PC}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2$ THF in Dioxan läßt man innerhalb 30 min die äquimolare Menge $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ oder $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrBr}_2$ in Dioxan tropfen. Es tritt sofort ein Farbumschlag nach Dunkelviolett bzw. Orange auf. Das Reaktionsgemisch wird 30 min unter Rückfluß gekocht und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand versetzt man mit Toluol. Nach Abtrennen des Alkalihalogenids über eine G4-Fritte wird die Lösung bis auf etwa 10 ml eingedunstet. Während des Aufbewahrens im Kühlschrank kristallisiert (1) bzw. (2) aus. Die Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Fp unter Argon für (1) $243\text{--}245^{\circ}\text{C}$ und für (2) $233\text{--}235^{\circ}\text{C}$; Ausbeute je nach Ansatz 43–60%. Sämtliche Arbeiten werden unter Argon ausgeführt. Die Lösungsmittelmengen richten sich nach dem Mengenverhältnis der Komponenten. Beispiel: 12.1 g $\text{Na}_2\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 6$ Dioxan in 80 ml Dioxan, 3 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in 100 ml Dioxan und 80 ml Toluol. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ wird hier aus dem Filtrat nach Einengen isoliert.

Eingegangen am 29. Februar 1972 [Z 624]

[1] Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, 66. Mitteilung. – 65. Mitteilung: K. Issleib u. F. Krech, Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 47 (1971).

[2] K. Issleib u. H. Häckert, Z. Naturforsch. 21b, 519 (1966).

[3] H. Köpf, Angew. Chem. 83, 914 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 840 (1971).