

Synthese von Imidodiphosphaten des Aluminiums, Galliums, Indiums, Zinns und Titans¹⁾

Ahmed Mazzah, Hans-Jürgen Gosink, Johannes Liebermann und Herbert W. Roesky *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 22. Mai 1990

Key Words: Metal chelates / Tetrachloroimidodiphosphates of Al, Ga, In, Sn, Ti / Metallaheterocycles

Synthesis of Imidodiphosphates of Aluminum, Gallium, Indium, Tin, and Titanium¹⁾

$\text{Me}_3\text{SiN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ (**1**) and $\text{Me}_3\text{SnN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ (**2**) are synthesized from $\text{NaN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ and Me_3SiCl or Me_3SnCl , respectively. Treatment of **1** with AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , Me_2SnCl_2 , and TiCl_4 yields $\text{Al}(\text{OPCl}_2\text{NPCl}_2\text{O})_3$ (**3**), $\text{Ga}(\text{OPCl}_2\text{NPCl}_2\text{O})_3$ (**4**), $\text{In}(\text{OPCl}_2\text{NPCl}_2\text{O})_3$ (**5**), $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OPCl}_2\text{NPCl}_2\text{O})_2$ (**6**), and $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPCl}_2\text{NPCl}_2\text{O})_2$ (**7**), respectively. Reaction of $\text{LiN}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ with TiCl_4 leads to $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$ (**8**). NMR spectra demonstrate that the tetrachloroimidodiphosphate ligand coordinates through the oxygen atoms towards the metal atom.

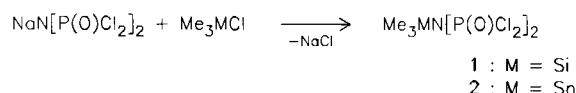
Metallchelate sind nützliche Katalysatoren bei organischen Reaktionen²⁾. Ihr Einsatz kann abhängig sein von der Natur des Metalls, der Oxidationsstufe und der Art des Liganden. Kürzlich beobachteten wir, daß bei der Reaktion des Heterocyclus $\text{Cl}_3\text{MoNPPh}_2\text{NPPh}_2\text{N}$ mit $t\text{BuOH}$ und Ph_3SiOH in THF die Stickstoff- und Chlor-Atome am Molybdän-Atom durch Sauerstoff-Atome ersetzt werden³⁾. Die entsprechende Vanadium-Verbindung, $\text{Cl}_2\text{VNPPh}_2\text{NPPh}_2\text{N}$, reagiert mit $t\text{BuOH}$ unter Reaktion zum Vanadyl-Komplex $\text{OV}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$ ⁴⁾. Auch hier wird wie beim Molybdän die Koordinationssphäre des Metall-Atoms durch Sauerstoff-Atome abgesättigt. In quantitativer Ausbeute erhält man den Vanadyl-Komplex bei der Reaktion von $\text{Na}[\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O}]$ ⁴⁾ mit $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$. Wir waren daran interessiert zu untersuchen, ob man die letztgenannte Reaktion auch auf das Tetrachloroimidodiphosphat übertragen kann. Natrium-tetrachloroimidodiphosphat, $\text{NaN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$, ist seit einigen Jahren bekannt⁵⁾. Diese Verbindung ist jedoch unlöslich in organischen Lösungsmitteln, und Reaktionen mit Metallhalogeniden würden zu schwerlöslichen Reaktionsprodukten führen, deren Auf trennung äußerst schwierig wäre. Es war deshalb naheliegend, im $\text{NaN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ anstelle des Natrium-Ions als Abgangsgruppen Trimethylsilyl- oder Trimethylstannyl-Reste einzuführen.

Ausgangsverbindungen

Die Existenz von (Trimethylsilyl)tetrachloroimidodiphosphat (**1**) wurde 1984 von Heubel et al.⁶⁾ als intermediaire Zwischenstufe bei der Reaktion von Tetrachloroimidodiphosphat mit Hexamethyldisilazan postuliert. Sie stützten ihre Annahme durch ein ^{31}P -NMR-Spektrum, in dem sie zwei Signale bei Raumtemperatur für **1** [$\delta = +0.6$ (d) und -11.5 (d)] beobachten.

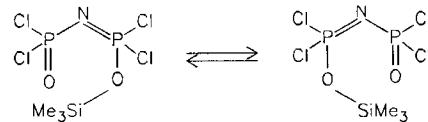
Wir haben für die Darstellung von **1** und **2** $\text{NaN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ mit Chlortrimethylsilan und Chlortrimethylstannan in CH_2Cl_2 umgesetzt.

Aus dem Produktgemisch kann **1** als klare, leicht bräunliche viskose Flüssigkeit isoliert werden.



Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** weisen jeweils ein Singulett auf. Bei Raumtemperatur beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein breites Singulett ($\delta = -9.5$), das erst bei -50°C in ein AB-Muster aufspaltet. Die Bindungsverhältnisse lassen sich daher am besten durch einen reversiblen Austauschprozeß der Silyl-Gruppe zwischen zwei Phosphoryl-Sauerstoff-Atomen beschreiben (Schema 1).

Schema 1



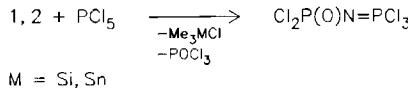
Gestützt wird die Annahme durch die deutliche Tieffeldverschiebung des Signals im ^{29}Si -NMR-Spektrum [$\delta = 39.0$ (s)] im Vergleich zu Stickstoff-substituierten Silyl-Gruppen⁷⁾. Auch dies weist auf eine Bindung der Trimethylsilyl-Gruppe an die Sauerstoff-Atome hin.

Die Beobachtungen von Heubel et al.⁶⁾ können daher nicht für **1** zutreffen.

Für die Darstellung von (Trimethylstannyl)tetrachloroimidodiphosphat (**2**) wird $\text{NaN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ mit Me_3SnCl in CH_2Cl_2 mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt.

Im ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum erkennt man jeweils ein Singulett mit den zu erwartenden Satelliten. Die Kopplungskonstanten ^{13}C , ^{117}Sn und ^{13}C , ^{119}Sn [$J(\text{C},\text{Sn}) = 462$; $J(\text{C},\text{Sn}) = 484$ Hz] liegen zwischen denen im Me_3SnCl [$J(\text{C},\text{Sn}) = 380$ Hz] und Me_2SnCl_2 [$J(\text{C},\text{Sn}) = 566$ Hz]⁸⁾ gefundenen Werten. Eine massenspektrometrische Charak-

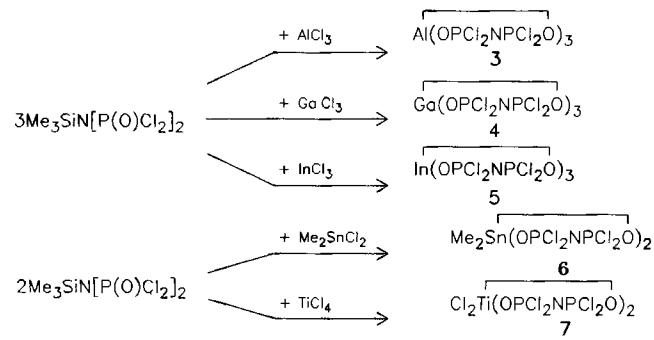
terisierung von **1** und **2** gelang nicht. Die Verbindungen **1** und **2** wurden durch eindeutig verlaufende chemische Reaktionen charakterisiert. Hierzu läßt man **1** und **2** mit PCl_5 reagieren.



Unter Me_3SiCl - oder Me_3SnCl - und POCl_3 -Abspaltung entsteht das bekannte $\text{Cl}_2\text{P(O)NPCl}_3$ ⁹⁾. Die Reaktionsprodukte werden durch ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-Spektren charakterisiert und stimmen mit Literaturwerten überein^{8,9)}.

Synthese von Metall-tetrachloroimidodiphosphaten der 3. und 4. Gruppe des Periodensystems

Die Reaktionen von $\text{Me}_3\text{SiN[P(O)Cl}_2\text{]}_2$ (**1**) mit AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , Me_2SnCl_2 und TiCl_4 führen unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung zu den Metall-tetrachloroimidodiphosphaten **3**–**7**.



Verbindungen **3**–**7** entstehen in Ausbeuten zwischen 50 und 60% als farblose bis hellgelbe Pulver, die zumeist nur in DMF gut löslich sind. Vorversuche mit **7** zeigen, daß die Verbindung beim Erwärmen unter Eliminierung von P(O)Cl_3 reagiert. In weiteren Untersuchungen soll versucht werden, ob auf diese Weise die ersten Metalloxid-Phosphazene zugänglich sind.

Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **3**–**7**

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **3**–**7** zeigen alle ein lagekonstantes Singulett, das gegenüber der Ausgangsverbindung **1** ($\delta = -9.5$) nach höheren Feldstärken verschoben ist (Tab. 1).

Tab. 1. ^{31}P -NMR-chemische Verschiebungen und IR-Daten für **3**–**7**

Verbindung	^{31}P -NMR ($\text{P}=\text{N}$)	IR [cm^{-1}] ($\text{P}=\text{N}$)
3	–18.3	1350
4	–18.3	1360
5	–18.4	1350
6	–18.3	1330
7	–18.4	1340
		790
		785
		770–785
		790

A. Mazzah, H.-J. Gosink, J. Liebermann, H. W. Roesky

Tieftemperaturmessungen an **6** und **7** bis -70°C ergeben keine Aufspaltung des Resonanzsignals. Wir nehmen dennoch für **7** eine *cis*-oktaedrische Geometrie an, die infolge des schnellen Ligandenaustauschs auf der NMR-Zeitskala nicht sichtbar wird. Gestützt wird unsere Annahme durch die Verbindung $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$ (**8**), die wir aus dem Lithium-Salz der Tetraphenylimidodiphosphorsäure¹⁰⁾ und TiCl_4 hergestellt haben. **8** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem mit einer Kopplungskonstanten $^2J(\text{P},\text{P}) = 4.7$ Hz; dies weist auf eine *cis*-Anordnung der Liganden hin. Die Bindung des Liganden über die Sauerstoff-Atome an das Metall-Atom kann man aus dem ^{27}Al -NMR-Spektrum von **3** entnehmen. Man findet ein scharfes Singulett ($\delta = -2.3$) mit einer geringen Halbwertsbreite (15 Hz). Dies spricht für eine hochsymmetrische, oktaedrische Umgebung des Aluminium-Atoms, wie ein Vergleich mit dem ähnlich gebauten strukturbekannten Tris(acetylacetonato)aluminium zeigt ($\delta = 0$, Halbwertsbreite 93 Hz)⁸⁾. In den IR-Spektren von **3**–**7** sieht man recht lagekonstant die Absorptionen der $\text{P}=\text{N}$ - und $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungen (Tab. 1).

Die massenspektrometrischen Untersuchungen von **3**–**7** ergeben nicht die Molekül-Ionen, aber die Fragmente $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ und $[\text{M}^+ - \text{Ligand}]$ (Ligand = Tetrachloroimidodiphosphat) werden mit relativ hohen Intensitäten beobachtet.

Diese Arbeit wurde durch die Hoechst AG, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die VW-Stiftung und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. A. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche werden in ausgeheizten Apparaturen unter Verwendung von trockenem Stickstoff als Inertgas durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel werden nach bekannten Methoden sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. – IR: Bio-Rad Digilab FTS 7; es werden nur ausgewählte charakteristische Bänder angegeben. – NMR: Bruker WP 80 SY, AM 250. – MS: Finnigan MAT 8230; L = $\text{N}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des hiesigen Instituts. – Die Ausgangsverbindungen $\text{NaN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ ⁹⁾ und $\text{LiN}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ ¹⁰⁾ werden nach Literatur-Vorschriften hergestellt.

(Trimethylsilyl)tetrachloroimidodiphosphat (**1**): 11.6 g (42.5 mmol) $\text{NaN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ werden in 60 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dazu gibt man 4.6 g (42.5 mmol) frisch destilliertes Me_3SiCl . Die Reaktionsmischung wird 4 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend filtriert man den entstandenen Niederschlag ab. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. entfernt. Man erhält 11.6 g (84%) einer viskosen, leicht bräunlichen Flüssigkeit. – IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 1360$ – 1300 cm^{-1} sst (br.), 1260 sst, 1110 sst, 970 sst, 850 sst, 790 sst (Sch.). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.48$ (s). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.2$ (s). – ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -9.5$ (s). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 39.0$ (s).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{P}_2\text{Si}$ (323.0) Ber. Cl 43.9 N 4.3 P 19.2
Gef. Cl 44.3 N 4.3 P 19.8

(Trimethylstannylyl)tetrachloroimidodiphosphat (**2**): 13.7 g (50.0 mmol) $\text{NaN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dazu gibt man eine Lösung aus 10.0 g (50.0 mmol) Me_3SnCl und 30 ml CH_2Cl_2 . Man erhitzt die Reaktionsmischung 5 d unter Rückfluß.

Imidodiphosphate des Aluminiums, Galliums, Indiums, Zinns und Titans

Anschließend wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und vom Filtrat vorsichtig das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 16.5 g (80%) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit. — IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 1350 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ sst (br., Sch), 1215 sst, 1175 sst, 790 – 770 sst (br., Sch). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 0.72$ (Satelliten) [d, $^2J(\text{H},\text{Sn}) = 66 \text{ Hz}$; d, $^2J(\text{H},\text{Sn}) = 68 \text{ Hz}$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.6$ (Satelliten) [d, $J(\text{C},\text{Sn}) = 462 \text{ Hz}$; d, $J(\text{C},\text{Sn}) = 484 \text{ Hz}$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -11.6 \text{ (s)}$. — $^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 69.4 \text{ (s)}$.

C₃H₉Cl₄NO₂P₂Sn (414.5) Ber. C 8.7 H 2.2 Cl 34.3 N 3.4
Gef. C 8.8 H 2.4 Cl 35.0 N 3.4

Chemische Charakterisierung von 1 und 2: 1.7 g (5.2 mmol) 1 versetzt man mit 20 ml CCl₄. Dazu werden 1.1 g (5.4 mmol) PCl₅ gegeben, und die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Produktgemisch NMR-spektroskopisch untersucht. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CCl₄/CDCl₃): $\delta = 2.1 \text{ (s, POCl}_3\text{)}$; $-4.3 \text{ [d, }^2J(\text{P},\text{P}) = 19 \text{ Hz, Cl}_3\text{P]}$ und $-11.3 \text{ [d, }^2J(\text{P},\text{P}) = 20 \text{ Hz, OPCl}_2\text{]}$ von Cl₂P(O)NPCl₃; $-80.8 \text{ (s, PCl}_5\text{)}$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CCl₄/CDCl₃): $\delta = 30.1 \text{ (s, Me}_3\text{SiCl)}$.

0.7 g (3.6 mmol) 2 werden mit 20 ml CCl₄ versetzt. Dazu gibt man 0.8 g (3.9 mmol) PCl₅ und erhitzt das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß. Anschließend wird das Produktgemisch NMR-spektroskopisch untersucht. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CCl₄/C₆D₆): $\delta = 2.2 \text{ (s, POCl}_3\text{)}$; $-4.8 \text{ [d, }^2J(\text{P},\text{P}) = 18 \text{ Hz, Cl}_3\text{P]}$ und $-12.8 \text{ [d, }^2J(\text{P},\text{P}) = 19 \text{ Hz, OPCl}_2\text{]}$ von Cl₂P(O)NPCl₃; $-80.8 \text{ (s, PCl}_5\text{)}$.

Aluminium-tris(tetrachloroimidodiphosphat) (3): 0.2 g (1.6 mmol) AlCl₃ werden in 10 ml MeNO₂ gelöst. Dazu tropft man bei Raumtemp. eine Lösung aus 1.5 g (4.7 mmol) 1 und 20 ml MeNO₂. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Anschließend röhrt man die Reaktionsmischung 10 h bei Raumtemp. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit wenig MeNO₂ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.8 g (63%) eines weißen Pulvers, Schmp. > 250°C. — IR (Nujol, NaCl): $\tilde{\nu} = 1350 \text{ cm}^{-1}$ sst (Sch), 1240 sst, 790 st. — $^{31}\text{P-NMR}$ (DMF/C₆D₆): $\delta = -18.3 \text{ (s)}$. — $^{27}\text{Al-NMR}$ (DMF/C₆D₆): $\delta = -2.3 \text{ (s, }h_{1/2} = 15 \text{ Hz)}$. — MS (EI): $m/z \text{ (%) = 739 (17 [M}^+ - \text{Cl}], 526 (100 [M}^+ - \text{L}]}$.

AlCl₃N₃O₆P₆ (776.3) Ber. Al 3.5 Cl 54.8 N 5.4 P 23.9
Gef. Al 3.3 Cl 54.1 N 5.3 P 23.9

Gallium-tris(tetrachloroimidodiphosphat) (4): 0.3 g (1.6 mmol) GaCl₃ werden in 10 ml CCl₄ gelöst. Dazu wird unter Eiskühlung eine Lösung von 1.6 g (4.8 mmol) 1 in 10 ml MeNO₂ getropft. Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. und röhrt 12 h. Der entstandene hellgraue Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit wenig CCl₄ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.7 g (52%) eines hellgrauen Pulvers, Schmp. 218°C. — IR (Nujol, NaCl): $\tilde{\nu} = 1360 \text{ cm}^{-1}$ sst (Sch), 1210 sst, 790 st. — $^{31}\text{P-NMR}$ (DMF/C₆D₆): $\delta = -18.3 \text{ (s)}$. — MS (EI): $m/z \text{ (%) = 783 (6 [M}^+ - \text{Cl}], 568 (80 [M}^+ - \text{L}], 354 (100 [M}^+ - 2\text{L} + \text{Cl}]}$.

Cl₁₂GaN₃O₆P₆ (819.0) Ber. Cl 51.9 N 5.1 P 22.7
Gef. Cl 50.9 N 4.8 P 22.2

Indium-tris(tetrachloroimidodiphosphat) (5): 0.3 g (1.2 mmol) InCl₃ werden in 40 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Anschließend tropft man eine Lösung aus 1.2 g (3.7 mmol) 1 und 15 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemp. zu. Die Reaktionsmischung erhitzt man 14 h unter Rückfluß. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.5 g (50%) eines weißen Pulvers, Schmp. > 250°C. — IR (Nujol, KBr): $\tilde{\nu} = 1350 \text{ cm}^{-1}$ sst (Sch), 1210 sst, 785 st, 590 sst. — $^{31}\text{P-NMR}$ (DMF/C₆D₆): $\delta = -18.4 \text{ (s)}$. — MS (EI): $m/z \text{ (%) = 827 (2 [M}^+ - \text{Cl}], 234 (100 [L}^+ - \text{O}]}$. Cl₁₂InN₃O₆P₆ (864.1) Ber. Cl 49.2 N 4.9
Gef. Cl 47.9 N 4.9

Dimethylzinn-bis(tetrachloroimidodiphosphat) (6): Zu einer Lösung aus 0.7 g (3.0 mmol) Me₂SnCl₂ und 20 ml CH₂Cl₂ wird bei Raumtemp. eine Lösung aus 2.1 g (6.5 mmol) 1 und 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluß erhitzt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.2 g (63%) eines weißen Pulvers, Schmp. 155°C. Das Produkt ist gut löslich in DMF, schwer löslich in CH₂Cl₂, THF und Acetonitril. — IR (Nujol, NaCl): $\tilde{\nu} = 1330 \text{ cm}^{-1}$ sst (Sch), 1210 sst, 1150 sst, 785 – 770 sst (br., Sch). — $^1\text{H-NMR}$ ([D₇]DMF): $\delta = 1.08 \text{ (Satelliten)}$ [d, $^2J(\text{H},\text{Sn}) = 106 \text{ Hz}$; d, $^2J(\text{H},\text{Sn}) = 110 \text{ Hz}$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₇]DMF): $\delta = 20.2 \text{ (Satelliten)}$ [d, $J(\text{C},\text{Sn}) = 864 \text{ Hz}$; d, $J(\text{C},\text{Sn}) = 886 \text{ Hz}$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (DMF/C₆D₆): $\delta = -18.3 \text{ (s)}$. — $^{119}\text{Sn-NMR}$ (DMF/C₆D₆): $\delta = -169 \text{ (s)}$. — MS (EI): $m/z \text{ (%) = 632 (5 [M}^+ - \text{Me}], 398 (20 [M}^+ - \text{L}], 205 (100 [MeSnCl}_2^+]$.

C₂H₆Cl₈N₂O₄P₂Sn (648.3) Ber. C 3.7 H 0.9 Cl 43.7 N 4.3
Gef. C 3.9 H 1.0 Cl 43.1 N 4.5

Dichlorotitan-bis(tetrachloroimidodiphosphat) (7): In einem 100-ml-Zweihalskolben werden 15 ml CHCl₃ vorgelegt. Dazu wird gleichzeitig eine Lösung von 1.4 g (4.4 mmol) 1 in 10 ml CHCl₃ und eine Lösung von 0.4 g (2.2 mmol) TiCl₄ in 10 ml CHCl₃ bei -60°C getropft. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. Anschließend wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.6 g (45%) eines gelben Pulvers, Schmp. > 250°C. Das Produkt ist gut löslich in DMF, schwer löslich in CH₂Cl₂ und Acetonitril. — IR (Nujol, NaCl): $\tilde{\nu} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1150 – 1095 sst (br., Sch), 790 st. — $^{31}\text{P-NMR}$ (DMF/C₆D₆): $\delta = -18.4 \text{ (s)}$. — MS (EI): $m/z \text{ (%) = 582 (70 [M}^+ - \text{Cl}], 368 (35 [M}^+ - \text{L}], 155 (100 [POCl}_2^+]$.

Cl₁₀N₂O₄P₄Ti (618.3) Ber. N 4.5 P 20.0
Gef. N 4.5 P 19.6

Dichlorotitan-bis(tetraphenylimidodiphosphat) (8): 0.3 g (15 mmol) TiCl₄ werden unter Kühlung in einem Eisbad zunächst in 5 ml Toluol gelöst und anschließend mit 100 ml Et₂O versetzt. Zu dieser Lösung tropft man bei 20°C eine Suspension von 0.64 g (1.5 mmol) frisch hergestelltem LiN[P(O)Ph₂]₂ in 50 ml Et₂O. Der anfallende Feststoff wird abfiltriert und mit MeCN extrahiert. Beim Entfernen des MeCN i. Vak. fällt 8 zunächst in Pulverform an. Sie wird aus MeCN umkristallisiert; Ausb. (72%), Zers.-P. 130°C. — IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1590 st, 1430 st, 1210 sst, 1170 st, 1120 sst, 1005 st, 985 st, 720 st, 685 st, 545 sst, 500 st, 325 st. — $^{31}\text{P-NMR}$ (MeCN/CD₃CN): $\delta = 30.6 \text{ (d), 30.0 (d), }^2J(\text{P},\text{P}) = 4.7 \text{ Hz}$. — MS (EI): $m/z \text{ (%) = 915 (95 [M}^+ - \text{Cl}]$.

C₄₈H₄₀Cl₂N₂O₄P₄Ti (951.5) Ber. C 60.6 H 4.2 Cl 7.5
Gef. C 60.2 H 4.4 Cl 7.3

CAS-Registry-Nummern

1: 92595-79-4 / 2: 128389-56-0 / 3: 128389-58-2 / 4: 128389-59-3 / 5: 128389-60-6 / 6: 128389-61-7 / 7: 128389-62-8 / 8: 128389-63-9 / Na[N[P(O)Cl₂]₂]: 89505-43-1 / LiN[P(O)Ph₂]₂: 128389-57-1 / Me₂SiCl: 75-77-4 / Me₃SnCl: 1066-45-1 / AlCl₃: 7446-70-0 / GaCl₃: 13450-90-3 / InCl₃: 10025-82-8 / Me₂SnCl₂: 753-73-1 / TiCl₄: 7550-45-0

¹⁾ Frau Professor Marianne Baudler zum 70. Geburtstag gewidmet.

²⁾ M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986; M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **106** (1986) 1.

³⁾ M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, H.-G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, M. C. R. Symons, A. Abu-Raqabah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2387.

⁴⁾ M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, M. Noltemeyer, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.

- ⁵⁾ R. De Jaeger, J. Belky, T. Abouchakra, J. Heubel, *Rev. Chim. Miner.* **20** (1983) 463.
⁶⁾ J. Heubel, T. Abouchakra, E. Puskaric, R. De Jaeger, S. P. Narula, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **511** (1984) 212.
⁷⁾ L. Riesel, A. Claussnitzer, C. Ruby, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433** (1977) 200.
⁸⁾ R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, S. 279, Academic Press, London 1978.
⁹⁾ L. Riesel, A. Pfützner, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **511** (1984) 33.
¹⁰⁾ E. Fluck, F. L. Goldmann, *Chem. Ber.* **96** (1963) 3091.

[176/90]