

## Addukte von Titantetrachlorid und Phosphorylverbindungen

VON MARGOT BECKE-GOEHRING und ADOLF SLAWISCH

Mit 2 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

$\text{TiCl}_4$  bildet mit Phosphorylverbindungen, in denen die  $\text{O}=\text{P}$ -Gruppe mit N, Cl und/oder Phenylresten verbunden ist, Komplexe vom Typ  $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{L})_2$  oder  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{L}$ . Verschiedene derartige Verbindungen wurden untersucht. Auf Grund der  $^{31}\text{P}$  KMR-Spektren und der IR-Spektren wurde festgestellt, daß die Bindung des Liganden in folgender Weise er-

folgt:  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \text{Ti} - \text{O} - \text{P} \diagdown \\ | \end{array}$ . Die Phosphorylverbindung wirkt als einzähniger Ligand mit O als

Donatoratom. Das am Phosphor gebundene Cl oder N bildet keine Bindung zum Ti aus. Die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , die zwei  $\text{O}=\text{P}$ -Gruppen enthält, wirkt dagegen als zweizähniger Ligand. In diesem Fall ist der Typ des Adduktes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$ . Titan besitzt in allen Verbindungen die Koordinationszahl 6.

### Summary

$\text{TiCl}_4$  reacts with phosphoryl compounds in which the  $\text{O}=\text{P}$  group is linked to N, Cl, and/or phenyl forming complexes of the types  $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{L})_2$  and  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{L}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR and IR spectra of various compounds of these types have shown that there is a  $\begin{array}{c} | \\ \diagup \text{Ti} - \text{O} - \text{P} \diagdown \\ | \end{array}$  bonding, the phosphoryl compound acting as a monodentate ligand with O as the donor atom; no Cl or N to Ti bonds are formed. The compound  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , however, behaves as a two dentate ligand yielding a  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$  adduct.

Es ist bekannt, daß Titantetrachlorid als Elektronen-Akzeptor mit Elektronendonatoren sehr gut unter Komplexbildung reagieren kann. Besonders zahlreich sind die Addukte zwischen  $\text{TiCl}_4$  und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen. Schon sehr frühzeitig<sup>1)</sup> wurde entdeckt, daß Phosphorylchlorid mit  $\text{TiCl}_4$  ein Addukt  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3$  zu bilden vermag<sup>2)</sup>, etwas später wurde dann auch ein Addukt  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$  beschrieben<sup>3)</sup>.

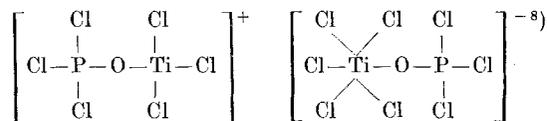
<sup>1)</sup> R. WEBER, Ann. Physik **132**, 452 (1867); A. WEHRLIN u. E. GIRAUD, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **85**, 288 (1877).

<sup>2-3)</sup> s. S. 296.

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3$  existiert in drei Modifikationen<sup>4)</sup>, sieht gelb aus und schmilzt bei 104 °C<sup>5)</sup>.  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$  sieht ebenfalls gelb aus und schmilzt bei 105 °C.

Analog dem Phosphoryltrichlorid bildet auch Triphenylphosphinoxid ein Addukt mit  $\text{TiCl}_4$  von der Zusammensetzung  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ <sup>6)</sup>. Diese gelbe Komplexverbindung schmilzt bei 350 °C.

Über die Natur der Addukte mit  $\text{OPCl}_3$  hat man versucht, durch Leitfähigkeitsmessungen der Lösungen von  $\text{TiCl}_4$  in Phosphoroxytrichlorid Aufschluß zu erhalten<sup>7)</sup>. Diese Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß in Lösung sehr wahrscheinlich Ionen folgender Art vorliegen:



I

Die Struktur des festen  $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3)_2$  konnte röntgenographisch aufgeklärt werden<sup>4)</sup>; sie kann durch die Abb. 1 wiedergegeben werden. Die Struktur der festen Substanz steht nicht im Widerspruch zu dem ionischen Verhalten in Lösungen.

Auch die Struktur des festen  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$  wurde untersucht<sup>9)</sup><sup>10)</sup>. Die Struktur ist durch Abb. 2 wiederzugeben.

Die Untersuchungen zeigten also, daß Titan in den festen Addukten immer die Koordinationszahl 6 besitzt. In jedem Fall sind die Phosphorylgruppen über den Sauerstoff an das Titan gebunden. Im Falle von  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$  sitzen die  $\text{OPCl}_3$ -Gruppen cis-ständig.

Die Struktur des festen  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$  war durch die Röntgenstrukturuntersuchung zwar geklärt, aber über den Bau dieser Substanz in Lösungen

<sup>2)</sup> I. LINDQVIST, "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds", S. 37, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963.

<sup>3)</sup> M. BAAZ, V. GUTMANN u. M. Y. A. TALAAT, *Mh. Chem.* **91**, 548 (1960); J. C. SHELDON u. S. Y. TYREE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2290 (1959); D. S. PAYNE, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 620 (1956); D. I. TSEKHOVOLSKAYA, *Ž. neorgan. Chim.* **9** (6), 1387 (1964), zit. nach *Chem. Abstr.*: **61**, 5184e (1964); B. A. VOITOVICH, *Žur. neorg. Chim.* **5**, 1981 (1960), zit. nach *Chem. Abstr.*: **55**, 8142d; P. O. KINELL, I. LINDQVIST u. M. ZACKRISSON, *Acta chem. scand.* **13**, 1159 (1959); V. GUTMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **269**, 279 (1952); A. WEHRLIN u. E. GIRAUD, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **85**, 288 (1877); K. DEHNICKE u. K. U. MEYER, *Z. anorg. allg. Chem.* **331**, 121 (1964).

<sup>4)</sup> C. I. BRÄNDÉN u. I. LINDQVIST, *Acta chem. scand.* **14**, 726 (1960).

<sup>5)</sup> W. L. GROENEVELD et al., *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 950 (1953).

<sup>6)</sup> J. C. SHELDON u. C. Y. TYREE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4775 (1958).

<sup>7)</sup> Vgl. V. GUTMANN u. F. MAIRINGER, *Mh. Chem.* **92**, 720 (1961).

<sup>8)</sup> H. BAAZ, V. GUTMANN u. L. HÜBNER, *Mh. Chem.* **92**, 272 (1961).

<sup>9)</sup> C. I. BRÄNDÉN, *Acta chem. scand.* **17**, 759 (1963).

<sup>10)</sup> C. I. BRÄNDÉN, *Acta chem. scand.* **16**, 1806 (1962).

kann aus diesen Strukturuntersuchungen noch kein eindeutiger Schluß gezogen werden. Hier hatten GUTMANN und Mitarbeiter<sup>11)</sup> die Formel  $[\text{POCl}_2]_2[\text{TiCl}_6]$  vorgeschlagen.

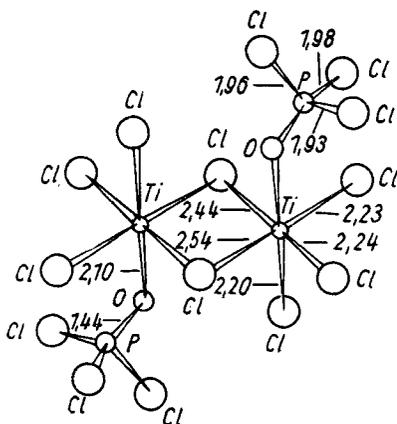


Abb. 1. Struktur von festem  $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3)_2$

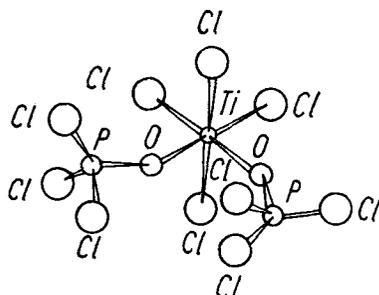
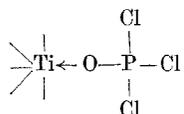
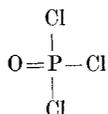


Abb. 2. Struktur von festem  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$

Über den Bau der Substanz in Lösungen mußte das kernmagnetische Resonanzspektrum der  $^{31}\text{P}$ -Kerne Auskunft geben. Wir untersuchten die chemische Verschiebung in chloroformischer Lösung gegen 84proz. Phosphorsäure als äußeren Standard, und wir fanden nur ein einziges Resonanzmaximum bei einer chemischen Verschiebung von  $-16,6 \cdot 10^{-6}$ . Diese chemische Verschiebung steht in ausgezeichnetem Einklang mit der in Abb. 2 gegebenen Formel für die feste Substanz. Sie weist auf Phosphor der Koordinationszahl 4 hin. Interessant ist der Unterschied der chemischen Verschiebung gegenüber der, die an freiem  $\text{OPCl}_3$  beobachtet wurde. Während freies  $\text{OPCl}_3$  eine chemische Verschiebung von  $-2,2 \cdot 10^{-6}$  aufweist, findet man für das an  $\text{TiCl}_4$  gebundene  $\text{OPCl}_3$  eine solche von  $-16,6 \cdot 10^{-6}$ . Dies zeigt, daß die Phosphor-Kerne im freien  $\text{OPCl}_3$  wesentlich stärker elektronisch abgeschirmt sind als in der Komplexverbindung. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der  $\pi$ -Bindungsanteil der  $\text{P}=\text{O}$ -Bindung im freien  $\text{OPCl}_3$  größer ist als beim im Komplex gebundenen  $\text{OPCl}_3$ . Die folgenden Formelbilder geben dies schematisch wieder:



$$\delta = -16,6 \cdot 10^{-6}$$



$$\delta = -2,2 \cdot 10^{-6}$$

<sup>11)</sup> V. GUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 179 (1952).

Mit diesem Ergebnis steht im Einklang, daß  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$  im Infrarot-Spektrum bei  $1205 \text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande aufweist, die der  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe zuzuordnen ist, während die  $\text{P}=\text{O}$ -Bande im freien  $\text{OPCl}_3$  bei  $1295 \text{ cm}^{-1}$  liegt<sup>12)</sup>. Es zeigt sich also, daß die  $\text{P}=\text{O}$ -Bande in der Komplexverbindung um etwa  $90 \text{ cm}^{-1}$  nach kleineren Frequenzen verschoben ist.

Um die an  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$  gefundenen Ergebnisse zu stützen, stellten wir die Verbindungen  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ <sup>13)</sup> (Fp.  $125^\circ\text{C}$ ) und  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  (Fp.  $168-170^\circ\text{C}$ ) her. Auch von diesen Substanzen wurde

wieder das kernmagnetische Resonanzspektrum der  $^{31}\text{P}$ -Kerne in chloroformischer Lösung bei Zimmertemperatur gemessen. Tab. 1 gibt das Ergebnis wieder.

Tabelle 1  
Vergleich  
der chemischen Verschiebungen  
der  $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektren  
(bezogen auf 85proz. Phosphorsäure)

	$\delta \cdot 10^6$
$\text{OPCl}_3$	- 2,2
$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OPCl}_3$	-16,6
$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	-34,0
$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	-49,2
$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	-42,7
$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	-55,9

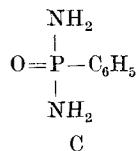
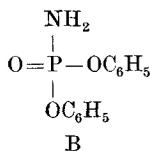
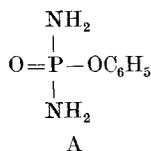
Man sieht, daß  $\delta$  durch die Komplexbindung nach negativeren Werten verschoben wird. Durch die Adduktbildung wird die elektronische Abschirmung des Phosphors geringer.

Im Infrarot-Spektrum liegt die  $\text{P}=\text{O}$ -Bande in der Komplexverbindung von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  bei  $1225 \text{ cm}^{-1}$

und ist gegenüber ungebundenem  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  um  $50 \text{ cm}^{-1}$  nach kleineren Frequenzen verschoben. Die analoge Verschiebung in der Komplexverbindung mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  beträgt  $41 \text{ cm}^{-1}$  (die Bande liegt bei  $1195 \text{ cm}^{-1}$ ).

Leider konnte das kernmagnetische Resonanzspektrum der schon früher<sup>6)</sup> hergestellten Verbindung  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  nicht vermessen werden, da sich die Verbindung in keinem der üblichen Lösungsmittel ausreichend löste. Aber auch bei dieser Verbindung beobachtet man im Infrarot-Spektrum wieder die Verschiebung der  $\text{P}=\text{O}$ -Bande, sie beträgt hier  $68 \text{ cm}^{-1}$  nach kleineren Frequenzen; d. h. die Bande liegt in der Komplexverbindung bei  $1122 \text{ cm}^{-1}$ , während sie im freien  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ <sup>12)</sup> bei  $1190 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird.

Wir untersuchten nun die Komplexbildung von  $\text{TiCl}_4$  mit Phosphorylamiden, und zwar mit den Verbindungen A, B und C.



<sup>12)</sup> L. W. DAASCH u. D. C. SMITH, *Analytic. Chem.* **23**, 853 (1951).

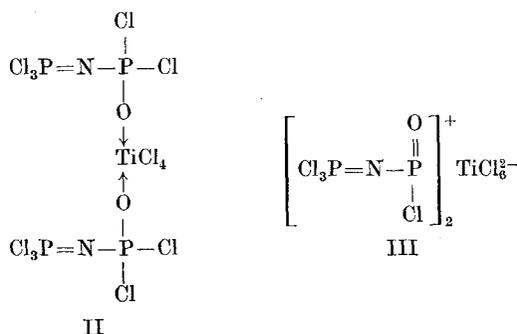
<sup>13)</sup> Soeben ist die Herstellung dieser Verbindung von V. GUTMANN und E. WYCHERA, *Mh. Chem.* **96**, 3, 834 (1965) veröffentlicht worden.

Mit  $\text{TiCl}_4$  konnten wir folgende Addukte herstellen:  $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{A}]_2$ ,  $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{B}]_2$ ,  $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}]_x$ . Die Addukte mit A und B erwiesen sich als nicht kristallisierbare sirupöse, rote Substanzen, das Addukt mit C war ein gelber Festkörper. Der Bau dieser Addukte dürfte analog dem des  $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3]_2$  sein, wie er in Abb. 1 dargestellt ist. Das Infrarot-Spektrum der Substanzen steht mit dieser Auffassung im Einklang. Die P—N-Bande liegt bei  $760 \text{ cm}^{-1}$  sowohl im Addukt wie in den freien Verbindungen A und B. Die P=O-Bande ist dagegen bei den Addukten etwas nach kleineren Frequenzen verschoben.

Als ein anderes Derivat des Phosphoryltrichlorids kann man die Verbindung  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{N}=\text{PCl}_3$  ansehen<sup>14</sup>). Es zeigte sich, daß auch von dieser Verbindung mit  $\text{TiCl}_4$  ein Addukt zu erhalten ist<sup>15</sup>). Dieses Addukt besitzt die Zusammensetzung  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OP}_2\text{NCl}_5$ .

Auch von diesem Addukt wurde wieder das kernmagnetische Resonanzspektrum der  $^{31}\text{P}$ -Kerne vermessen. Während das Ausgangsprodukt  $\text{OP}_2\text{NCl}_5$  zwei Resonanz-Peaks zeigte mit  $+0,1 \cdot 10^{-6}$  und  $+14,2 \cdot 10^{-6}$ <sup>16</sup>), weist das Addukt der Substanz an  $\text{TiCl}_4$  zwei Resonanzmaxima bei  $-4 \cdot 10^{-6}$  und  $+4 \cdot 10^{-6}$  auf. Das kernmagnetische Resonanzspektrum von  $\text{OP}_2\text{NCl}_5$  ist früher ausführlich gedeutet worden. Die beiden Resonanzmaxima sind infolge der Spin-Spin-Kopplung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne Dubletts, von denen das positivere dem Phosphoratom zugeschrieben worden ist, der das Sauerstoffatom trägt<sup>16</sup>).

Nach der Adduktbildung verschieben sich die Resonanzmaxima gegenüber der Ausgangssubstanz um  $-4,1 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $-10,1 \cdot 10^{-6}$ . Das bedeutet, daß die Elektronendichte an beiden Phosphoratomen durch die Adduktbildung verringert wird. An dem Phosphoratom, das den Sauerstoff trägt,



<sup>14</sup>) M. BECKE-GOEHRING, TH. MANN u. H.-D. EULER, Chem. Ber. **94**, 193 (1961); M. BECKE-GOEHRING, A. DEBO, E. FLUCK u. W. GOETZE, Chem. Ber. **94**, 1383 (1961).

<sup>15</sup>) W. GOETZE, Dissertation, Heidelberg 1962.

<sup>16</sup>) E. FLUCK, Chem. Ber. **94**, 1388 (1961).

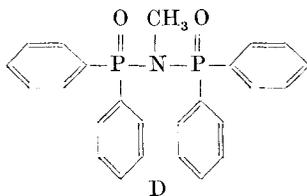
wird sie aber am stärksten verringert. Dies spricht entweder für eine Struktur der Verbindung entsprechend Formel II, oder für eine ionische Struktur entsprechend Formel III.

Einen näheren Aufschluß darüber, welche der Strukturen wirklich vorliegt, sollte man mit Hilfe des Infrarot-Spektrums gewinnen können.

Wenn Struktur II vorliegen würde, so sollte sich die  $P=O$ -Bande des  $NP_2Cl_5O$  im Addukt nach kleineren Frequenzen verschieben, während bei dem Vorliegen von Struktur III eine Verschiebung in Richtung größerer Frequenzen zu erwarten wäre. Vergleicht man die im experimentellen Teil gegebenen Infrarot-Spektren von Addukt und Ausgangsverbindung, so sieht man, daß Formel II recht wahrscheinlich ist.

Zur Adduktbildung mit  $TiCl_4$  wurde nun eine Verbindung herangezogen, die zwei Phosphorylgruppen ( $-P=O$ ) enthielt. Wir stellten die Verbindung D her, indem wir Diphenylphosphorylchlorid,  $(C_6H_5)_2P(O)Cl$  mit Heptamethyldisilazan,  $[(CH_3)_3Si]_2N-CH_3$ , reagieren ließen. Die Ausbeute beträgt etwa 50% an D. Die Substanz D ist ein weißer Festkörper vom Schmelzpunkt  $219^\circ C$ . Setzt man D mit  $TiCl_4$  im Molverhältnis 1:1 um, so entsteht ein gelber Festkörper, der bei  $225-227^\circ C$  im geschlossenen Rohr unter Zersetzung schmilzt. Diese Substanz hat die Zusammensetzung des Adduktes:  $TiCl_4 \cdot D$ .

Wir untersuchten die Ausgangsverbindung D, wie auch die Komplexverbindung  $TiCl_4 \cdot D$  auf das  $^{31}P$ -kernmagnetische Resonanzspektrum hin. Dabei fanden wir für D eine chemische Verschiebung von  $-27 \cdot 10^{-6}$  und für die Komplexverbindung eine solche von  $-43 \cdot 10^{-6}$ . Die Infrarot-Spektren von D und der Komplexverbindung  $TiCl_4 \cdot D$  sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.



An diesem Spektrum interessiert besonders die  $P=O$ -Bande, die von  $1212\text{ cm}^{-1}$  in D offensichtlich auf mindestens  $1190\text{ cm}^{-1}$  verschoben worden ist. Es interessiert ferner die sehr starke Bande bei  $882$  bzw.  $898\text{ cm}^{-1}$ , die der  $P-N-P$ -Bindung zuzuschreiben ist. Man sieht, wie diese Bande bei der Adduktbildung verschoben worden ist.

Auf Grund der Daten halten wir Formel IV für das Addukt für wahrscheinlich.



**3.  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ :** Die Darstellung erfolgt ebenso wie unter 1. beschrieben, nur setzt man 43,05 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  und 11,4 g  $\text{TiCl}_4$  um. Man erhält ein gelbes Öl, das in der Kälte unter Rühren nach einiger Zeit fest wird. Die Ausbeute beträgt 71% d. Th. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 168–170 °C (unter Zersetzung).

Analyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{P}_2\text{O}_2\text{Ti}$  (662,98)

ber.: C 43,47%; H 3,04%; Cl 32,08%; P 9,34%; Ti 7,22%;

gef.: C 43,8%; H 3,1%; Cl 32,6%; P 11,2%; Ti 6,9%.

Infrarot-Spektrum: (in  $\text{cm}^{-1}$ )

3400 br. (schw.), 3085 scharf (schw.), 1590 scharf (schw.), 1483 scharf (schw.), 1440 scharf (st.), 1388 scharf (schw.), 1339 br. (s. schw.), 1320 br. (s. schw.), 1195–1180 br. (s. st.), 1148–1125 br. (s. st.), 1095 scharf (s. st.), 1036 scharf (schw.), 1012 br. (schw.), 990 br. (m.), 758 scharf (mit Schulter, m.), 730 scharf (st.), 705 scharf (m.), 692 scharf (st.), 621 scharf (m.), 597 scharf (st.), 581 scharf (st.), 562 br. (schw.), 550 br. (schw.), 525 scharf (s. st.), 507 scharf (schw.), 457 br. (schw.), 448 scharf (schw.), 427 scharf (schw.).

Bei der alkalischen Hydrolyse des Adduktes entsteht  $\text{TiO}_2$  neben Diphenylphosphinat und Chlor-Ionen.

**4.  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OP}_2\text{NCl}_5$ :** Die Darstellung erfolgt ebenso wie unter 1. beschrieben<sup>15</sup>. Man setzt 85 g doppelt destilliertes  $\text{OP}_2\text{NCl}_5$  in 300 ml absolutem  $\text{CCl}_4$  gelöst ein und tropft unter Rühren 30 g frisch destilliertes  $\text{TiCl}_4$  zu, das in 80 ml absolutem  $\text{CCl}_4$  gelöst war. Die Lösung wird gelb und bald beginnt sich ein gelber Niederschlag zu bilden. Dieser wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, je zweimal mit absolutem  $\text{CCl}_4$  und Petroläther 40°/60° gewaschen und im Hochvakuum vom anhaftenden Lösungsmittel befreit. Ausbeute: 114 g = 49,6% bezogen auf das eingesetzte  $\text{P}_2\text{NOCl}_5$ . Die eingesetzten Substanzmengen entsprachen dem Molverhältnis  $\text{P}_2\text{NOCl}_5:\text{TiCl}_4 = 2:1$ .

Die Verbindung ist hygroskopisch und spaltet beim Stehenlassen an der Luft langsam  $\text{HCl}$  ab. Schließlich wird sie weiß. Sie hydrolysiert mit Wasser unter Trübung. In Wasser entsteht eine klare Lösung bei Zusatz von Weinsäure und Natriumacetat. Sie ist unlöslich in Petroläther 40°/60° und schwer löslich in Äther,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , Cyclohexan. Sie ist löslich bei Erwärmung in Benzol, Toluol (Möglichkeit zum Umkristallisieren). Sie ist weiter löslich in Nitrobenzol, Dioxan, Aceton, Tetrachloräthan und leicht löslich in Chloroform. Die umkristallisierte Verbindung schmolz bei 123–124 °C.

Analyse:  $\text{N}_2\text{P}_4\text{O}_2\text{Cl}_{14}\text{Ti}$  (728,21)

ber.: P 17,01%; N 3,85%; Cl 68,17%; Ti 6,58%;

gef.: P 17,02%; N 3,90%; Cl 68,40%; Ti 6,03%.

Molekulargewichtsbestimmung: berechnet 728,21, gefunden 444,4 (kryoskopisch Nitrobenzol), 551 (kryoskopisch Benzol).

Infrarot-Spektrum von  $\text{NP}_2\text{Cl}_5\text{O}^{15}$ :

2110 scharf (schw.), 1801 br. (s. schw.), 1750 br. (s. schw.), 1720 scharf (s. schw.), 1360–1310 br. (s. st.), 1265 scharf (s. st.), 781 scharf (st.).

Infrarot-Spektrum von  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OP}_2\text{NCl}_5$ :

3150 br. (m.), 2110 br. (schw.), 1610 scharf (schw.), 1330 br. (s. st.), 1155 s. br. (auf beiden Seiten zwei breite Schultern, beinahe symmetrisch, vielleicht nicht aufgelöste drei Banden), 850 breite Schulter der Bande bei 787, 787 br. (st.), 600 br. (st.), 541 br. (m.), 450 br. (schw.), 428 br. (s. schw.).

**5.  $\text{TiCl}_4 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ :** Man kann dieses Addukt ebenso herstellen wie unter 1. beschrieben, nur muß man hier Benzol als Lösungsmittel verwenden, und man setzt 50,8 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  mit 11,4 g  $\text{TiCl}_4$  um. Man erhält ein gelbes Pulver in einer Ausbeute von 98% d. Th.

Die Substanz ist analytisch identisch mit der früher<sup>6)</sup> beschriebenen Substanz.

Infrarot-Spektrum: (in  $\text{cm}^{-1}$ )

3090 schw. (mit Schulter), zwischen 1690 und 2000 mehrere sehr kleine Banden, 1595 scharf (m.), 1490 scharf (m.), 1440 scharf (st.), 1405 br. (s. schw.), 1340 scharf (schw.), 1320 scharf (schw.), 1122 br. (s. st.), 1058 br. (s. st.), 1025 scharf (s. st.), 1000 scharf (s. st.), 850 br. (schw.), 760 scharf (m.), 728 scharf (st.), 692 scharf (st.), 620 scharf (kl.), 540 br. (st.), 458 scharf (m.), 445 Schulter, 437 scharf (st.).

**6.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ :** In einem 500 ml fassenden Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr und einem Tropftrichter versehen ist, werden 250 ml trockenes Tetrahydrofuran und 60,3 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  gebracht. Man läßt dann unter Rühren 25,6 g Heptamethyldisilazan bei Zimmertemperatur eintropfen. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch drei Stunden zum Sieden. Dann wird das Lösungsmittel abgedampft und aus diesem durch fraktionierte Destillation das gebildete  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  gewonnen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbliche, zähe Masse (60,2 g).

Das Rohprodukt wird mit etwa 200 ml trockenem Aceton ausgekocht und heiß auf einer Fritte gesammelt. Man erhält eine weiße, feste Masse, die aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert werden kann. Man erhält 27 g reines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 219°C.

Analyse:  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NP}_2\text{O}_2$  (431,41)      MG 416,4 (ebul.)

ber.: C 69,60%; H 5,37%; N 3,25%; P 14,36%.

gef.: C 69,3%; H 5,4%; N 3,2%; P 14,3%.

Infrarot-Spektrum: (in  $\text{cm}^{-1}$ )

3450 br. (schw.), 3070 scharf (schw.), 1595 scharf (schw.), 1482 scharf (schw.), 1440 scharf (m.), 1320 br. (schw.), 1212 scharf (st.), 1190 scharf (m.), 1161 scharf (schw.), 1123 scharf (st.), 1104 scharf (m.), 1070 scharf (st.), 1030 scharf (schw.), 997 scharf (schw.), 882 scharf (st.), 760 scharf (m.), 750 scharf (m.), 732 scharf (st.), 723 scharf (m.), 712 scharf (m.), 700 scharf (m.), 694 scharf (m.), 688 scharf (m.).

Das  $^{31}\text{P}$ -kernmagnetische Resonanzspektrum der Lösung der Substanz in Benzol zeigt eine chemische Verschiebung von  $-27 \cdot 10^{-6}$  (mit 85proz. Phosphorsäure als Standard).

**7.  $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ :** In einem 1 Liter fassenden Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Trockenrohr, Rührer und Tropftrichter versehen ist, bringt man 10 g der nach Vorschrift 6. hergestellten Substanz. Unter Rühren gibt man so lange Benzol zu, bis sich die Verbindung restlos gelöst hat (etwa 700 ml). Nun werden bei Zimmertemperatur unter Rühren 6,3 g  $\text{TiCl}_4$  eingetropt. Die Lösung färbt sich sofort gelb und gleichzeitig fällt ein gelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren drei Stunden lang am Rückfluß gekocht. Man saugt dann noch in der Hitze das Lösungsmittel vom Niederschlag ab, kocht den Niederschlag noch einmal mit 100–200 ml Benzol

aus und saugt wieder ab. Das zurückbleibende, sehr hygroskopische Pulver, wird zwei Tage lang im Hochvakuum getrocknet. Es schmilzt im geschlossenen Rohr bei 225—227° unter Zersetzung. Ausbeute 43% d. Th.

Analyse:  $C_{25}H_{23}NP_2O_2Cl_4Ti$  (621,22)

ber.: Cl 22,82%; Ti 7,71%; N 2,25%; P 9,97%; C 48,33%; H 3,73%;

gef.: Cl 22,26%; Ti 7,73%; N 2,42%; P 10,34%; C 50,61%; H 3,89%.

Infrarot-Spektrum: (in  $cm^{-1}$ )

3070 scharf (mit Schulter), 1595 scharf (m.), 1485 scharf (schw.), 1440 scharf (st.), 1320 scharf (schw. mit Schulter), zwischen 1190 und 1120 starke, breite Bande, besteht aus mehreren, nicht aufgelösten Banden, 1104 scharf (st.), 1075 br. (m.), 1030 scharf (m.), 1000 scharf (m.), 970 br. (schw.), 898 br. (st.), 760 Schulter von 750, 750 br. (st.), 736 br. (st.), 690 br. (st.), 648 scharf (m.), 618 br. (schw.), 563 scharf (st.), 540 br. (st.), 518 scharf (st.), 497 scharf (m.), 483 br. (m.), 460 Schulter von 443, 443 br. (m.).

8.  $[TiCl_4 \cdot OP(NH_2)_2OC_6H_5]_2$ : In der gleichen Apparatur, wie sie unter 7. beschrieben wurde, löst man 20 g  $OP(NH_2)_2OC_6H_5$  in 600 ml symm. Dichloräthan. Unbeschadet eines noch vorhandenen Niederschlages setzt man unter kräftigem Rühren innerhalb von 6 Stunden 21,8 g  $TiCl_4$ , das in etwa 200 g symm. Dichloräthan gelöst ist, zu. Die Lösung färbt sich intensiv dunkelrot und ein feiner, gelber Niederschlag scheidet sich aus. Man saugt die Lösung durch eine G4-Fritte ab und zieht das symm. Dichloräthan bis zu einem Drittel seines Volumens ab.

Hierauf versetzt man die Lösung mit niedrig siedendem Petroläther. Es bilden sich zwei Schichten, die obere Schicht enthält Petroläther, symm. Dichloräthan und etwa noch vorhandenes überschüssiges  $TiCl_4$ , die untere Schicht besteht aus einem tiefroten Öl. Man trennt im Scheidetrichter unter Feuchtigkeitsausschluß. Anschließend zieht man aus dem roten Öl die Reste des Lösungsmittels und des  $TiCl_4$  bei 0,2 mm Hg ab. Es bleibt eine zähe, rote, nicht kristallisierbare, nur wenig hygroskopische Substanz zurück, die unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff bzw. Hexan ist, die sich in Benzol, Chloroform und symm. Dichloräthan löst.

Analyse:  $C_{12}H_{16}N_4P_2O_4Cl_8Ti_2$  (721,65) MG 645 (kryoskop.)

ber.: Cl 39,30%; Ti 13,27%; N 7,76%; P 8,58%; C 19,97%;

gef.: Cl 38,8%; Ti 13,4%; N 7,5%; P 8,2%; C 19,28%.

9.  $[TiCl_4 \cdot OP(NH_2)(OC_6H_5)_2]_2$ : Wie unter 7. beschrieben, setzt man 20 g  $OP(NH_2)(OC_6H_5)_2$ , das in 600 ml symm. Dichloräthan aufgeschlämmt wurde, mit 15,2 g  $TiCl_4$  um. Die Reaktionszeit soll wieder 6—8 Stunden betragen. Die Lösung färbt sich tiefrot und ein fein verteilter, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher, gelber Rückstand scheidet sich aus. Die Lösung wird durch eine G4-Fritte gesaugt, auf 1/3 ihres Volumens eingedampft und mit niedrig siedendem Petroläther versetzt. Die Lösung trennt sich dann in zwei Schichten. Die rote, ölige Schicht wird unter Feuchtigkeitsausschluß im Scheidetrichter abgetrennt, mit Benzol aufgenommen, durch eine G4-Fritte gesaugt, und das Benzol wird anschließend im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Aus der so gewonnenen Substanz werden Lösungsmittelreste und etwaige Reste von  $TiCl_4$  innerhalb von zwei Tagen im Vakuum von 0,2 mm Hg abgezogen, bei 40—60°C. Es bleibt dann eine tiefrote, nicht kristallisierbare, sehr hydrolyseempfindliche Substanz zurück, die unlöslich in Petroläther, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff ist, aber gut löslich in Benzol und symm. Dichloräthan. Ausbeute: etwa 80% d. Th.

Analyse:  $C_{24}H_{24}N_2P_2O_6Cl_8Ti_2$  (877,83) MG 808 (kryoskopisch)

ber.: Cl 32,31%; Ti 10,91%; N 3,19%; P 7,05%;

gef.: Cl 32,0%; Ti 11,2%; N 2,9%; P 6,7%.

10.  $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{OP}(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ : Die Darstellung der Verbindung erfolgt wie unter 7. und 8. beschrieben. Man setzt 20 g  $\text{OP}(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$  mit 24,2 g  $\text{TiCl}_4$  um. Bei dieser Umsetzung erhält man ein gelbes Pulver, das in Petroläther, Hexan und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist. In Benzol ist die Substanz nur schwer löslich. Leicht löslich ist sie in symm. Dichloräthan. Die Substanz schmilzt nicht bis 250 °C.

Analyse:  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{POCl}_4\text{Ti})_x$  (345,83)

ber.: Cl 41,00%; Ti 13,85%; N 8,10%; P 8,95%;

gef.: Cl 41,5%; Ti 14,3%; N 7,8%; P 8,5%.

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1966.