

## Tetraorganoalkoxyphosphorane, $R_4POR'$ <sup>1)</sup>

Hubert Schmidbaur\*, Herbert Stühler und (teilweise) Wolfgang Buchner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 21. Dezember 1972

Trimethylmethylenphosphoran reagiert mit Methanol und Äthanol zu Methoxy- bzw. Äthoxytetramethylphosphoran, denen nach Molekülmasse-Bestimmungen, vor allem aber nach den  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren eine Struktur mit pentakoordinierten Phosphoratomen zukommt. Unterhalb von  $-65^\circ C$  können den fünf Liganden diskrete Positionen an einer trigonal-bipyramidalen Struktur zugewiesen werden. Erstmals werden Alkylgruppen in axialer Position gefunden.  $(CH_3)_4POCH_3$  und  $(CH_3)_4POC_2H_5$  zerfallen ab ca.  $130^\circ C$  in  $(CH_3)_3PO$  und Alkan. Diese Zersetzung tritt mit den Produkten aus  $(CH_3)_3P=CH_2$  und Isopropylalkohol und *tert*-Butylalkohol schon bei Raumtemperatur ein. Mit  $(CH_3)_3SiOH$  entsteht bei  $0^\circ C$  eine kristalline 1:1-Verbindung, die sich zu  $(CH_3)_3PO$ ,  $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$  und  $CH_4$  zersetzt.  $(CH_3)_3P=CH_2$  bildet mit Phenol ionisches  $(CH_3)_4P^{\oplus}OC_6H_5^{\ominus}$ . — Aus Methylenetriphenylphosphoran und Alkoholen entstehen ebenfalls Alkoxyphosphorane mit pentakoordinierten Zentralatomen (5–7). Ihr thermischer Zerfall führt überraschend zum Phosphin  $CH_3P(C_6H_5)_2$  und Alkylaryläthern, z. B. mit 5 zu Anisol (Gl. (12)). *tert*-Butylalkohol bildet mit  $(C_6H_5)_3P=CH_2$  kein Phosphoran mehr. Hier tritt lediglich noch der Protonenaustausch zwischen OH- und  $CH_3$ - sowie  $CH_2$ -Gruppe ein. Auch die Phosphorane 5–7 sind in Lösung teilweise in Umkehrung der Bildungsgleichung (6) dissoziiert und zeigen diesen Austausch.

### Tetraorganoalkoxyphosphoranes, $R_4POR'$ <sup>1)</sup>

Trimethylmethylenephosphorane reacts with methanol and ethanol to give methoxy- and ethoxytetramethylphosphorane, respectively. According to molecular weight determinations and  $^1H$ - as well as  $^{31}P$  n.m.r. investigations these two compounds have a pentacoordinate molecular structure. Below  $-65^\circ C$  the five ligands occupy discrete positions of a trigonal bipyramidal geometry. For the first time alkyl groups are found in an axial position.  $(CH_3)_4POCH_3$  and  $(CH_3)_4POC_2H_5$  decompose above ca.  $130^\circ C$  to yield  $(CH_3)_3PO$  and alkane. This type of decomposition is encountered with the products obtained from  $(CH_3)_3P=CH_2$  and isopropyl and *tert*-butylalcohol already at room temperature. With trimethylsilanol a crystalline 1:1 adduct is formed at  $0^\circ C$ , which decomposes to  $(CH_3)_3PO$ ,  $CH_4$ , and  $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ . The product formed with phenol is assigned an ionic structure  $(CH_3)_4P^{\oplus}OC_6H_5^{\ominus}$ . — Alkoxyphosphoranes with pentacoordinate phosphorus atoms (5–7) are also obtained from methylenetriphenylphosphorane and alcohols. Thermal decomposition in this case leads to the phosphine  $CH_3P(C_6H_5)_2$  and alkyl aryl ethers, e.g. anisol for 5 (eq. (12)). *tert*-Butylalcohol does not form a phosphorane with  $(C_6H_5)_3P=CH_2$ . Only a proton exchange process involving the OH,  $CH_3$ , and  $CH_2$  hydrogens is observed. The compounds 5–7 were also shown to dissociate in solution and to undergo this exchange, probably through the equilibrium according to eq. (6).

<sup>1)</sup> Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, XX. Mittel.; XIX. Mittel.: H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler und J. Weidlein, Chem. Ber. 106, 1226 (1973), vorstehend.

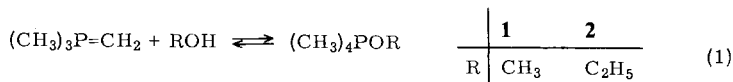
Die Literatur enthält bis heute keine Angaben, aus denen zweifelsfrei auf die Existenz reiner Alkoxytetraalkylphosphorane, R<sub>4</sub>POR', geschlossen werden könnte. Einschlägige Produkte wurden zwar oft in dieser Weise formuliert, jedoch noch nie isoliert und eindeutig charakterisiert<sup>2-7)</sup>. Man weiß deshalb zwar einiges über den thermischen Zerfall und gewisse chemische Reaktionen solcher als Zwischenprodukte<sup>2,5)</sup> postulierter Verbindungen, nicht aber über ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Struktur. Der Kenntnisstand über Vertreter der Zusammensetzungen R<sub>3</sub>P(OR')<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>P(OR')<sub>3</sub> ist demgegenüber beachtlich weit fortgeschritten<sup>8-15)</sup>.

Im folgenden berichten wir ausführlich über die Synthese der einfachsten Alkoxytetramethylphosphorane aus reinen, salzfreien Yliden<sup>16-18)</sup> und deren Eigenschaften, Stereochemie und thermischen Zerfall.

Die Reaktionen dieser Verbindungen mit Alkoholen führen zu neuartigen Phosphoniumsalzen<sup>19)</sup> mit komplexen, wasserstoffbrücken-verknüpften Anionen<sup>20)</sup>, die ebenso wie analoge Alkylthio- und Pseudohalogenverbindungen Gegenstand nachfolgender Mitteilungen sein werden.

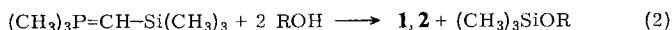
## Synthesen

1) Trimethylmethylenphosphoran reagiert in ätherischer Lösung mit äquimolaren Mengen Methanol oder Äthanol unter Bildung von Methoxy- bzw. Äthoxytetramethylphosphoran (**1**, **2**), die bei der destillativen Aufarbeitung in jeweils quantitativer Ausbeute erhalten werden.



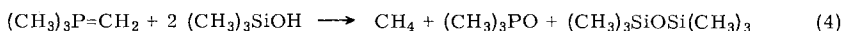
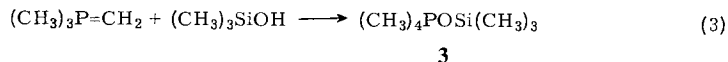
- 2) L. Hey und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1933**, 531.
- 3) M. Grayson und P. T. Keough, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3919 (1960).
- 4) A. Mondon, Ann. Chim. **603**, 115 (1957).
- 5) G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **88**, 1654 (1955).
- 6) U. Schöllkopf, Angew. Chem. **71**, 261 (1959).
- 7) C. B. Parisek, W. E. McEwen und C. A. Van der Werf, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5504 (1960).
- 8) Bennie C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelmann, R. L. Powell und D. W. White, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4004 (1971).
- 9) F. Ramirez, Accounts Chem. Res. **1**, 168 (1968).
- 10) F. Ramirez, Pure Appl. Chem. **9**, 337 (1964).
- 11) F. Ramirez, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 2443.
- 12) D. Gorenstein und F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. **92**, 634 (1970).
- 13) E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4115 (1969).
- 14) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, Angew. Chem. **83**, 691 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 687 (1971).
- 15) F. H. Westheimer, Accounts Chem. Res. **1**, 70 (1968).
- 16) H. Schmidbaur und W. Tronich, Angew. Chem. **79**, 412 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 448 (1967).
- 17) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).
- 18) R. Köster, D. Simić und M. A. Graßberger, Liebigs Ann. Chem. **789**, 211 (1970).
- 19) H. Schmidbaur und H. Stühler, Angew. Chem. **84**, 166 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 145 (1972).
- 20) H. Schmidbaur und H. Stühler, unveröffentlicht.

Die gleichen Produkte sind auch ausgehend von Trimethyl(trimethylsilylmethylen)-phosphoran zugänglich<sup>19,21-23</sup>). Bei der Umsetzung mit der doppelmolaren Menge der gleichen Alkohole entsteht, als Nebenprodukt der vorgelagerten Entsilysierungsreaktion<sup>16</sup>), Methoxytrimethyl- bzw. Äthoxytrimethylsilan (Gl. (2)).

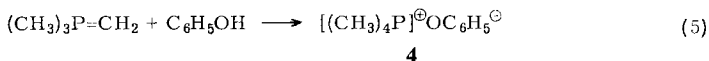


Mit Isopropylalkohol und *tert*-Butylalkohol wurden nach den gleichen Methoden keine stabilen Produkte erhalten. Die bei den Umsetzungen mit  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  bei tiefen Temperaturen ( $\sim -30^\circ\text{C}$ ) gebildeten Reaktionsmischungen zersetzen sich beim Aufwärmen langsam und bei Destillationsversuchen schnell. Im letzten Fall entsteht dabei unter Alkan-Abspaltung Trimethylphosphinoxid (siehe dazu weiter unten). Tieftemperaturkristallisationsversuche führen zur „Disproportionierung“ unter Bildung von Ylid und alkoholreicheren Addukten. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigen einen unvollständigen Reaktionsverlauf an und beweisen, daß mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  keine Alkoxytetramethylphosphorane mit penta-koordinierten Phosphoratomen entstehen. (Siehe auch dazu weiter unten.)

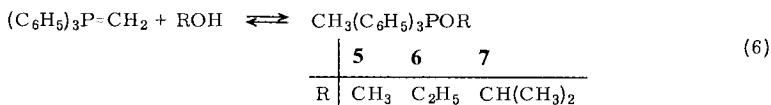
Mit Trimethylsilanol<sup>24</sup>) entsteht aus  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  ein farbloses, kristallines, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlösliches 1:1-Produkt **3**. Diese Substanz zersetzt sich aber beim Erwärmen rasch zu  $\text{CH}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ , wobei ein Mol des Ylids zurückerhalten wird. Bei 1:2-Ansätzen verläuft der Zerfall analog nach Gl. (4).



Phenol addiert sich ebenfalls glatt an  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  unter Bildung eines kristallinen Produkts der gewünschten Zusammensetzung (dem vermutlich eine ionische Struktur **4** zukommt, s. u.).



2) Methylentriphenylphosphoran<sup>25</sup>) bildet mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  farblose Kristalle (**5–7**), die sich bei tiefen Temperaturen aus Äther gewinnen lassen.  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  geht keine entsprechende Reaktion ein; im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gelben Reaktionsgemischs ist nur der protonenkatalysierte Austausch der  $\text{H}_2\text{CP}$ - und  $\text{HO}$ -Wasserstoffatome feststellbar (s. u.).



21) N. E. Miller, Inorg. Chem. **4**, 1458 (1965).

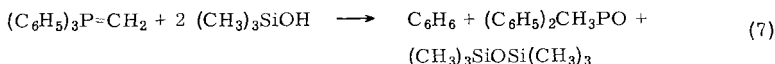
22) N. E. Miller, J. Am. Chem. Soc. **87**, 360 (1965).

23) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).

24) L. H. Sommer, E. W. Pietrusza und F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2286 (1946).

25) U. a. H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, Chem. Ber. **105**, 1084 (1972).

Mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH tritt dagegen Zersetzung ein; und zwar analog Gl. (4) unter Bildung von Benzol, Methylidiphenylphosphinoxid und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Gl. (7). Dieser Zerfall ist sogar schon bei tiefen Temperaturen ( $\geq -78^\circ\text{C}$ ) wirksam.

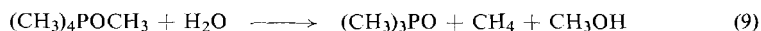
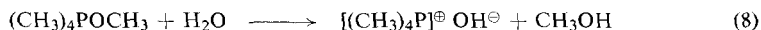


### Eigenschaften

Die einfachen *Alkoxytetraalkylphosphorane* **1** und **2** sind farblose, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Bei tiefen Temperaturen sind sie kristallisierbar. Ihre Löslichkeit ist auch in wenig polaren Lösungsmitteln sehr gut. In Benzol wird kryoskopisch das einfache Formelgewicht gefunden. Mit Halogenkohlenwasserstoffen tritt Reaktion ein, ebenso wie mit Carbonylverbindungen und Nitrilen. Mit Alkoholen entstehen Addukte (s. u.).

Die Hydrolyse in reinem Wasser führt zu zwei verschiedenen Produktpaaren, die in Gl. (8) und (9) formuliert sind. Eine Säuretitration der wäßrigen Lösung zeigt, daß dabei die Solvolyse zum Tetramethylphosphoniumhydroxid überwiegt.

Ein teilweiser Verlauf nach Gl. (9) wird dann völlig unterdrückt, wenn zuerst in überschüssigem Alkohol gelöst und dann erst hydrolysiert wird. Acidimetrische Titrationsen ergeben dann das theoretische Äquivalentgewicht.

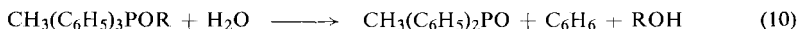


*Tetramethylphosphonium-trimethylsilanolat* (**3**) kann nur bei 0°C oder tiefer als kristalline, farblose Verbindung gehalten werden. Die Eigenschaften (nicht flüchtig, schwerlöslich in unpolaren Lösungsmitteln) deuten auf eine ionische Struktur hin. Weitere Untersuchungen verboten sich hier wegen der großen Zersetzlichkeit.

Das *Tetramethylphosphonium-phenolat* (**4**) ist ebenfalls nicht unzersetzt flüchtig, nicht ohne Zersetzung schmelzbar und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN etc. tritt Zersetzung ein. Von Methanol wird **4** vermutlich unter Adduktbildung aufgenommen, wie dies auch für **1** und **2** beobachtet wurde<sup>19, 20</sup>. Diese Adduktbildung ist bei **4** reversibel. Über die Struktur solcher Addukte wird getrennt berichtet.

Die *Alkoxyethyltriphenylphosphorane* **5–7** sind farblose, kristalline Festkörper, deren Lösungen in Diäthyläther, Benzol etc. gelb gefärbt sind. Die Intensität dieser Farbe nimmt in der Reihenfolge **4** < **5** < **6** zu. Daraus ist zu schließen, daß diese Substanzen in Lösung in Umkehrung der Bildungsgleichung (6) dissoziieren. Molekülmasse-Bestimmungen waren deshalb nicht möglich. Das sich in Lösung bildende tiefgelbe (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> rekombiniert beim Abkühlen wieder mit den Alkoholen zu den Alkoxyphosphoranen. Nur mit dem am schwächsten aciden *tert*-Butylalkohol wird diese Addition nicht mehr beobachtet (s. o.). Mit dieser Vorstellung in bester Übereinstimmung ist die Tatsache, daß die Verbindungen **5–7** beim Erwärmen i. Vak. ab 80°C rasch Alkohol verlieren, so daß schließlich fast reines Ausgangs-ylid zurückbleibt.

Die Substanzen zersetzen sich beim Erhitzen unter Normaldruck ab  $\sim 80^\circ\text{C}$  unter teilweisem Schmelzen (s. u.). Ihre Titration nach Hydrolyse in Alkohol ergibt die berechneten Äquivalentgewichte (analog Gl. (8)). Die Zersetzung mit Wasser liefert dagegen Benzol, Methylphenylphosphinoxid und Alkohol.



## NMR-Spektren und Struktur

### Methoxytetramethylphosphoran (1)

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1** erscheint bei Raumtemperatur für Lösungen in Benzol- $d_6$  nach Protonenentkopplung ein scharfes Signal bei  $\delta +88$  ppm gegen ext. 85proz. Phosphorsäure. Dieser Wert, der gegenüber dem von  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^\oplus$ -Salzen etc. um über 100 ppm nach höherem Feld verschoben ist, ist ein einwandfreies Indiz für das Vorliegen pentakoordinierter Phosphoratome. [Die Vergleichswerte für  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  betragen  $\delta +71$  bzw.  $+89$  ppm<sup>26, 27</sup>].

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich unter den gleichen Bedingungen ( $30^\circ\text{C}$ , Benzollösung) nur zwei Singulets vom Flächenverhältnis 4:1. Ihre Zuordnung zu den  $\text{PCH}_3$ - und  $\text{OCH}_3$ -Gruppen ist zwar problemlos, jedoch überrascht das völlige Fehlen der denkbaren  $^1\text{H}$ -C- $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -C-O- $^{31}\text{P}$ -Wechselwirkungen und die scheinbare Strukturäquivalenz der vier Methylgruppen am Phosphoratom (Abb. 1a). Vom  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  ist seit einiger Zeit bekannt<sup>16, 17</sup>, daß bei Gegenwart von Spuren protonenaktiver Substanzen ein rascher Protonenaustausch induzierbar ist, der zur NMR-Äquivalenz aller elf Wasserstoffatome des Moleküls führt. Dieser Prozeß scheint auch hier noch wirksam zu sein und das Löschen der genannten Kopplungsvorgänge zu bedingen. Da der Vorgang vermutlich wenigstens teilweise nach Gl. (1) bzw. deren Umkehrung verläuft, muß hierbei auch eine im Produkt evtl. vorhandene strukturelle Nichtäquivalenz der  $\text{CH}_3(\text{P})$ -Gruppen im NMR-Spektrum entfallen.

Dieser Prozeß wird ebenso wie die möglicherweise überlagerten Pseudorotationsvorgänge am pentakoordinierten Phosphoratom bei sehr tiefen Temperaturen so stark verlangsamt, daß schließlich bei  $-60^\circ\text{C}$  aus den Spektren eine eindeutige Aussage über die Molekülstruktur möglich wird (Abb. 1b, c).

Toluol-Lösungen weisen nun drei Signalgruppen auf, die sich zwangslos den drei Typen unterschiedlich gebundener Methylgruppen an einer trigonal-bipyramidalen Struktur zuordnen lassen. Die Intensitätsverteilung 1:3:1 macht dies zweifelsfrei möglich. Die Verbindung **1** ist damit unseres Wissens der erste Fall, bei dem Alkylreste gleichzeitig sowohl in äquatorialen als auch in axialen Positionen gebunden sind. Für die Methoxygruppe ist erwartungsgemäß eine axiale Stellung indiziert.

Das Signal der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe und die Resonanz der drei strukturäquivalenten phosphorständigen Methylgruppen sind durch Kopplung zum Zentralatom zu Dubletts aufgespalten. Die Kopplung zur vierten, vermutlich axialen  $\text{PCH}_3$ -Gruppe ist auch bei  $-90^\circ\text{C}$  noch nicht klar erkennbar, obwohl bereits eine starke Signal-

<sup>26</sup> D. B. Denney und S. T. D. Gaugh, J. Am. Chem. Soc. **87**, 138 (1965).

<sup>27</sup> M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, S. 425, Interscience, New York 1967.

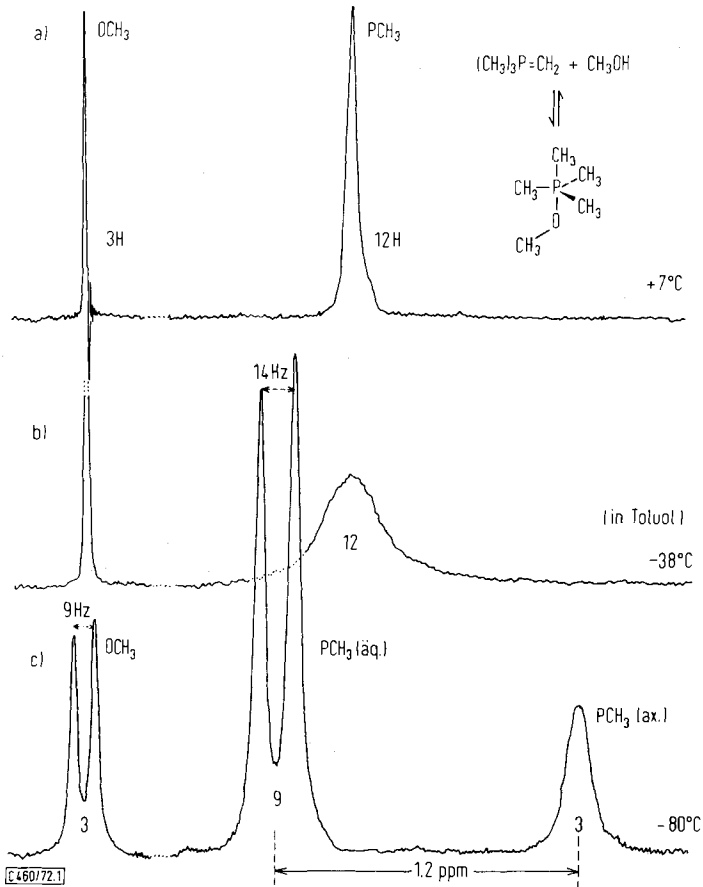


Abb. 1.  $^1H$ -NMR-Spektren von  $(CH_3)_4POCH_3$  (1) in Toluol  
 a) bei  $+7^\circ C$ , b) bei  $-38^\circ C$  und c) bei  $-80^\circ C$

verbreiterung sichtbar ist. Eine weitere Temperaturniedrigung verbot sich aus apparativen Gründen und wegen der dann unvermeidbaren Kristallisation der Lösungen.

Bemerkenswert ist die große Differenz der chemischen Verschiebung äquatorialer und axialer  $PCH_3$ -Gruppen, die vor allem aus der starken Hochfeldverschiebung der letzteren resultiert. Dies steht in Einklang mit den theoretischen Vorstellungen, wonach den axialen Substituenten in trigonal-bipyramidalen Molekülen mit Hauptgruppenelementen als Zentralatomen hohe Elektronendichte zugewiesen wird<sup>28-30</sup>. Derartiges geht vor allem aus dem Konzept der Dreizentren-Vierelektronen-Bindung hervor<sup>29</sup>).

<sup>28</sup>) R. R. Holmes, Accounts Chem. Res. **5**, 296 (1972).

<sup>29</sup>) R. E. Rundle, Rec. Chem. Progr. **23**, 195 (1962).

<sup>30</sup>) J. I. Musher, Angew. Chem. **81**, 68 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 54 (1969).

Wird dem Alkoxyphosphoran **1** etwas  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  beigemischt, so tauchen dessen Signale bei  $30^\circ\text{C}$  wegen des Protonenaustausches nicht separat auf, sondern werden in die beiden Singulets integriert (Abb. 1a). Bei  $-90^\circ\text{C}$  aber sind die beiden Signalgruppen getrennt, und es zeigt sich, daß die Resonanz des ylidischen Carbanions ( $-\text{CH}_2^\ominus$ ) gegenüber der von  $\text{PCH}_3(\text{ax.})$  in **1** nicht mehr sehr stark nach höherem Feld verschoben ist.

Aus diesem Grund sehen wir auch davon ab, eine Struktur vom Typ der „Turnstile-Intermediate“ mit in die Betrachtungen einzubeziehen, die prinzipiell auch eine 1:3-Verteilung der  $\text{PCH}_3$ -Gruppen ergäbe<sup>14</sup>). Eine tetragonale Monopyramide ist dagegen mit Sicherheit auszuschließen.

#### Äthoxytetramethylphosphoran (2)

Diese Substanz verhält sich NMR-spektroskopisch praktisch wie **1**, so daß sich eine detaillierte Beschreibung erübrigt (Abb. 2a–c). Wieder liegt die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz mit  $\delta +91$  ppm im Bereich echt pentakoordinierter Phosphorverbindungen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind lediglich durch die Triplet/Quartett-Struktur des Alkoxyrestes etwas verändert. Bei  $-75^\circ\text{C}$  zeigt hier das Quartett der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe die erwartete  $^1\text{H}$ -C-O- $^{31}\text{P}$ -Dublettisierung, das Signal der  $\text{CH}_3\text{C}$ -Gruppe bleibt ein einfaches Triplet. Die 1:3-Aufteilung der  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Reste ist offensichtlich. Auch hier entfällt aber bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen die  $^{31}\text{P}$ -Kopplung zur axialen Methylgruppe.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Reaktionsgemischen aus  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  und Isopropylalkohol bzw. *tert*-Butylalkohol. Die chemische Verschiebung der Phosphoresonanz ist mit  $\delta +40$  ppm im ersteren Fall (ohne Lösungsmittel gegen 85proz. Phosphorsäure ext. bei  $+20^\circ\text{C}$ ) ein Mittelwert zwischen den Extremen für penta- und tetrakoordinierte Phosphoratome und zeigt an, daß das Gleichgewicht im Sinne der Gl. (1),  $[\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C}]$ , hier nur etwa zur Hälfte nach rechts verschoben ist. Im zweiten Fall werden sogar nur noch  $\delta -6$  ppm gefunden. Daraus geht hervor, daß *tert*-Butylalkohol praktisch kein pentakoordiniertes Alkoxyphosphoran mehr bildet. Die Protonenresonanzen entsprechen den Bedingungen des raschen Austausches (s. o.). Beim Abkühlen der Proben tritt Disproportionierung zu Alkohol-Addukten ein (s. u.).

NMR-Untersuchungen an den Trimethylsiloxy- und Phenoxy-Verbindungen sind bei raschem Arbeiten möglich. Bei Raumtemperatur tritt aber schnell Zersetzung ein. Für **3** wird in Benzol ein sehr breites  $\text{CH}_3\text{P}$ -Signal und ein  $\text{CH}_3\text{Si}$ -Singulett beobachtet, für **4** in Methylenchlorid das Multipllett der Phenylgruppe und ein  $\text{CH}_3\text{P}$ -Dublett, jeweils im richtigen Intensitätsverhältnis.

#### Alkoxyethyltriphenylphosphorane (5–7)

Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz weist den beiden einfachen Vertretern dieser Reihe, **5** und **6**, mit  $\delta$ -Werten von  $+67.2$  bzw.  $+67.4$  ppm (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) wieder eine pentakoordinierte Struktur zu. Ein Vergleichswert für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  beträgt  $\delta +54$  ppm<sup>31</sup>). Die  $^1\text{H}$ -Spektren entsprechen den Bedingungen des raschen Protonenaustausches. Letzterer kann durch Probenkühlung nicht ausreichend verlangsamt werden, da die Löslichkeiten bei tiefen Temperaturen nicht ausreichend sind.

<sup>31</sup>) D. B. Denney, D. Z. Denney und L. A. Wilson, Tetrahedron Lett. 1968, 85.

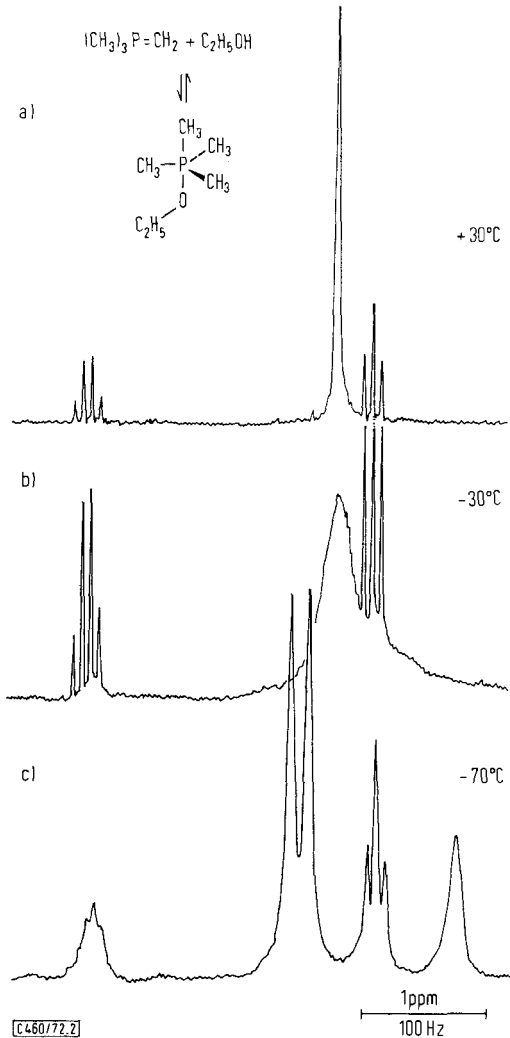


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>POC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**2**) in Toluol  
 a) bei +30°C, b) bei -30°C und c) bei -70°C

Für die Isopropoxy-Verbindung **7** wurde auch bei <sup>1</sup>H-Entkopplung keine scharfe Phosphorresonanz gefunden. Die Protonenresonanz entsprach den Erwartungen.

Lösungen von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> und *tert*-Butylalkohol in Benzol ergeben die P-Resonanz des reinen Ylids ( $\delta$  -20.2 ppm). Damit werden die obigen Beobachtungen bestätigt, daß diese beiden Komponenten nicht in der erwarteten Weise reagieren.

#### Infrarotspektren

Von den meisten der hier beschriebenen Verbindungen wurden Infrarot-, teilweise auch Raman-Spektren aufgenommen. Sie bestätigen qualitativ das Vorliegen der



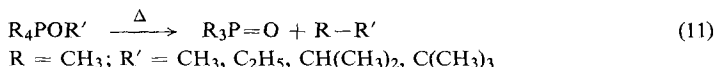
geforderten Struktureinheiten, wie  $\text{PCH}_3$ ,  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$  etc., und lassen die Abnahme der Intensitäten oder das Verschwinden der „Ylid-Bande“  $\nu\text{P}=\text{C}$  erkennen. Detaillierte Aussagen über die Struktur- und Bindungsverhältnisse scheinen jedoch bisher noch nicht möglich, da die Symmetrie der recht komplizierten Moleküle sehr niedrig ist (maximal  $\text{C}_3$ ). Deshalb wird hier auf eine Diskussion verzichtet.

### Massenspektren

Die Alkoxytetraalkylphosphorane zeigen in ihren Massenspektren keine Molekülionen, sondern lediglich Fragmente, die den Verbindungen entsprechen, die auch beim thermischen Zerfall entstehen. Bei **1** sind dies z.B. Trimethylphosphinoxid und Folgeprodukte. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die Verbindungen nicht als eine Mischung von Ylid und Alkohol in den Gasraum entlassen werden, sondern als leicht fragmentierende Phosphorane. Andernfalls sollten die Ionen der Ylide auftauchen (Gl. (1)). Bei anderen pentakoordinierten Phosphoranen wurde ähnliches massenspektroskopisches Verhalten gefunden<sup>7,32,33</sup>.

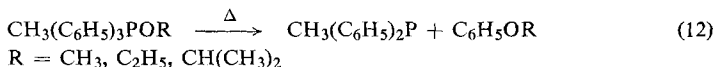
### Thermischer Zerfall

Beim Erwärmen unter Normaldruck zerfallen die Alkoxytetraorganophosphorane in unterschiedlicher Weise. Bei den ausschließlich alkyl-substituierten Homologen führt die thermische Zersetzung einheitlich zu Alkan und Trialkylphosphinoxid. Dieser Zerfallsmodus ist in der Literatur mehrfach dokumentiert für den „Alkoholat-Abbau“ von Phosphoniumsalzen und verwandte Reaktionen<sup>1,34,35</sup>. Er trifft offenbar auch dann zu, wenn die  $\text{R}_4\text{POR}'$ -Verbindungen nicht isoliert werden und ist auch der Grund dafür, daß bei Isolierungsversuchen nur die genannten Spaltprodukte erhalten wurden:



Früher war bereits geklärt worden, welche Reste R vom Phosphoratom abgespalten werden, wenn dafür verschiedene Liganden zur Wahl stehen<sup>1,34,35</sup>. Deshalb wird hier nicht darauf eingegangen.

Die gemischt alkyl-/aryl-substituierten Verbindungen **5–7** zerfallen ganz anders und liefern neben Triorganophosphinen Aryläther, also die Produkte einer nucleophilen aromatischen Substitution.



Dieser Verlauf des thermischen Abbaus wurde bisher nur selten beobachtet<sup>36</sup> und stellt eine interessante neue Möglichkeit der „Reduktion“ von Phosphoniumsalzen zu Phosphinen sowie eine einfache Synthese für Aryläther dar. Der kürzlich beschriebene Zerfall von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{POC}_6\text{H}_5$  führt merkwürdigerweise zwar auch zu

<sup>32</sup> T. A. Blazer, R. Schmutzler und J. K. Gregor, Z. Naturforsch. B **24**, 1081 (1969).

<sup>33</sup> R. G. Lavell, R. D. Leary und A. J. Tomlinson, Inorg. Chem. **11**, 2578 (1972).

<sup>34</sup> G. W. Fenton und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1929**, 2343.

<sup>35</sup> J. Meisenheimer und L. Lichtenstadt, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926).

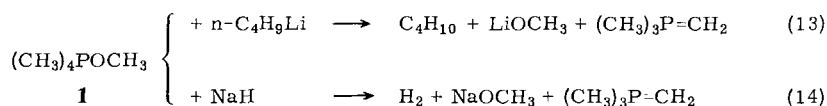
<sup>36</sup> M. Grayson und P. T. Keough, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4803 (1959).

<sup>37</sup> G. A. Razuvaev und N. A. Osanova, J. Organomet. Chem. **38**, 77 (1972).

Triphenylphosphin, daneben aber zu Phenol und nur zu sehr wenig Diphenyläther. Hierfür wurde ein Arin-Mechanismus formuliert<sup>37)</sup>. Nähere Untersuchungen über mechanistische Fragen lagen nicht im Rahmen dieser Arbeit. In den oben genannten Beispielen haben wir dafür keine Parallelen gefunden.

### Reaktionen mit Alkoxytetraalkylphosphoranen

(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>POCH<sub>3</sub> wurde in ätherischer Lösung mit Butyllithium und mit Natriumhydrid umgesetzt. Die dabei erhaltenen Produkte (Gl. (13) und (14)) deuten an, daß **1** in diesen Fällen wie ein Methanol-Addukt von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> reagiert. Letzteres wird bei beiden Reaktionen wieder in Freiheit gesetzt, während die CH<sub>3</sub>OH-Komponente in ihr Alkalisalz übergeführt wird.



Denkbare andere Produkte, vor allem (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> oder (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PH, wurden nicht gefunden. **1** und **2** bilden mit Alkoholen<sup>19)</sup> definierte, salzartige Addukte mit H-Brücken-verknüpften Hydrogenalkoholat-Anionen.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt durch den *Verband der Chemischen Industrie* und, durch Chemikalienspenden, von der Firma *Bayer AG*.

### Experimenteller Teil

Wegen der Empfindlichkeit der Substanzen gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff wurden alle Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Über die verwendeten Spektrometer siehe in l. c.<sup>1)</sup>.

*Methoxytetramethylphosphoran (1)*: Zu einer Lösung von 3.60 g Trimethylmethylenphosphoran in 20 ml Diäthyläther wird unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 1.28 g Methanol in 20 ml Äther getropft (je 40 mmol). Nach 2stdg. Rühren bei 20°C werden bei 20°C/12 Torr flüchtige Anteile entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp. 48°C/30 Torr, Schmp. —46 bis —44°C, Ausb. 4.25 g (87%).

C<sub>5</sub>H<sub>15</sub>OP (122.2) Ber. C 49.16 H 12.38  
 Gef. C 49.00 H 11.93  
 Äquiv.-Gew. 125 (acidimetr. in CH<sub>3</sub>OH),  
 Mol.-Masse 122 (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

*Thermischer Zerfall*: 2.62 g **1** (21.4 mmol) werden in einem Kolben, der mit einer Gasbürette verbunden ist, auf 140°C erhitzt, bis nach 2 h die Gasentwicklung beendet ist. Es werden 462 ml Äthan entwickelt (ber. 479 ml). Aus dem Rückstand erhält man durch Vakuumsublimation bei 90°C/1 Torr 1.7 g Trimethylphosphinoxid (86%) (IR, NMR). Bei den Reaktionen mit Butyllithium und Natriumhydrid in Äther werden ebenfalls in der Gasbürette die entsprechenden Mengen gasförmiger Produkte gefunden sowie ätherunlösliche Alkalialkoholat-Niederschläge und ein Vakuumdestillat von reinem (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> (90%) (IR, NMR), Sdp. 121°C.

Äthoxytetramethylphosphoran (**2**) entsteht analog **1** aus 2.98 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  und 1.53 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (je 33.2 mmol) in 40 ml Äther. Ausb. 4.1 g (91%), Sdp.  $50^\circ\text{C}/30$  Torr, Schmp.  $> -78^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{OP}$  (136.2) Ber. C 52.91 H 12.58  
Gef. C 52.35 H 12.62 Äquiv.-Gew. 135 (acidimetr. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ )

Beim thermischen Zerfall (ab  $125^\circ\text{C}$ ) wurden wieder äquivalente Mengen Gas und  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  gefunden.

Isopropylalkohol und tert-Butylalkohol ergeben bei  $0^\circ\text{C}$  mit äquivalenten Mengen  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  in Äther flüssige Reaktionsgemische, die weder bei der destillativen Aufarbeitung noch bei Tieftemperaturkristallisationsversuchen definierte Produkte freigeben. In den NMR-Spektren lassen sich Protonenaustauschreaktionen und eine nur geringfügige Änderung der Phosphorresonanz feststellen (s. o.).

Beim Erhitzen von 1.60 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  und 1.32 g  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  (je 17.8 mmol) ohne Lösungsmittel auf ca.  $50^\circ\text{C}$  unter der Gasbürette entstehen 387 ml Neopentan (IR, NMR) (ber. 398 ml) und, nach Sublimation, 1.50 g  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  (91.5%).

Tetramethylphosphonium-trimethylsilanolat (**3**): 1.6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  in 15 ml Äther werden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 1.6 g Trimethylsilanol (je 17.8 mmol) in 10 ml Äther versetzt. Unter Rühren läßt man in 2 h auf  $-10^\circ\text{C}$  kommen und filtriert dann rasch (max.  $0^\circ\text{C}!$ ). Nach Waschen mit vorgekühltem Äther und Trocknen i. Vak. bei  $-10^\circ\text{C}$  Ausb. 2.6 g (81%), langsame Zers. ab  $0^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{OPSi}$  (180.3) Ber. C 46.63 H 11.74 Gef. C 45.20 H 11.95

Der Zerfall führt zu Hexamethyldisiloxan, Trimethylphosphinoxid, Methan und Trimethylmethylenphosphoran, die Mengen sind aber nicht voll stöchiometrisch. Einheitlich ist der Zerfall beim Molverhältnis 1:2. 0.8 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  (8.9 mmol) wurden mit 1.66 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  (17.8 mmol) unter der Gasbürette erwärmt ( $50^\circ\text{C}$ ). Dabei entwickeln sich 186 ml Gas (ber. 199). Im Vak. lassen sich 1.3 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  abpumpen (90%) und 0.6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  absublimeren (mindestens 73%).

Tetramethylphosphonium-phenolat (**4**): Wie für **1** und **2** beschrieben, entstehen aus 1.6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  und 1.7 g Phenol (je 17.8 mmol) in  $2 \times 20$  ml Äther nach 3 h 3.2 g **4** (95%) als ätherunlöslicher Niederschlag. Nur unter Zersetzung schmelzend bei  $71-75^\circ\text{C}$  (Braunfärbung), löslich in  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OP}$  (184.2) Ber. C 65.20 H 9.30 Gef. C 64.40 H 9.74

Alkoxymethyltriphenylphosphorane **5-7**: Zu einer Lösung von frisch bereitetem, salzfreiem Methyltriphenylphosphoran, das i. Vak. bei  $0^\circ\text{C}$  von allen Verunreinigungen durch Methylphenylphosphinoxid befreit wurde, in 30 ml Äther wird langsam und unter Rühren die äquivalente Menge des Alkohols, ebenfalls gelöst in (5 ml) Äther, gegeben. Die immer noch schwach gelben Lösungen müssen gegebenenfalls durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit werden. Bei Kühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  fallen die Produkte in Form farbloser Kristalle aus der praktisch völlig entfärbten Lösung aus. Nach Trocknen i. Vak. sind diese Substanzen auch bei  $20^\circ\text{C}$  farblos. (Mit tert-Butylalkohol wurde keine entsprechende Verbindung erhalten.)

**5**: Ansatz 2.1 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$  und 0.244 g  $\text{CH}_3\text{OH}$  (je 7.6 mmol), Ausb. 1.4 g (60%) Zers. ab  $\sim 82^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{OP}$  (308.4) Ber. C 77.89 H 6.86  
Gef. C 77.67 H 6.61 Äquiv.-Gew. 315

Tab. NMR-Spektren  
(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>POCH<sub>3</sub> (1)

| Kern  | Lösungsmittel,<br>Temp.       | Standard   | δ (ppm)   | J(Hz)   |              |
|---|-------------------------------|--|---|---|--------------|
| <sup>1</sup> H  | ohne Lösungsmittel<br>30°C    | TMS ext.   | δCH <sub>3</sub> P -1.04, s, 12 H<br>δCH <sub>3</sub> O -2.79, s, 3 H   | —   |              |
|   | Toluol<br>7°C                 | CH <sub>3</sub> von<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | δCH <sub>3</sub> P +1.75, s, 12 H, br<br>δCH <sub>3</sub> O -1.39, s, 3 H   | —   |              |
|   | Toluol<br>-80°C               | CH <sub>3</sub> von<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | δCH <sub>3</sub> P <sub>ax</sub> +3.25, s, 3 H, br<br>δCH <sub>3</sub> P <sub>äq</sub> +1.42, d, 9 H<br>δCH <sub>3</sub> O -1.38, d, 3 H                                    | J(HCP) 14<br>J(HCOP) 8.5  |              |
|   | <sup>31</sup> P               | Benzol-d <sub>6</sub><br>30°C  | 85 proz.<br>Phosphorsäure ext.  | δP +88.0, s   | H-entkoppelt |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> POC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (2)     |                               |  |   |   |              |
| <sup>1</sup> H  | ohne Lösungsmittel<br>30°C    | TMS ext.   | δCH <sub>3</sub> P -1.04, s, 12 H<br>δCH <sub>2</sub> -3.03, q, 2 H<br>δCH <sub>3</sub> C -0.76, t, 3 H   | J(HCCH) 7   |              |
|   | Benzol<br>30°C                | TMS ext.   | δCH <sub>3</sub> P -0.76, s, 12 H<br>δCH <sub>2</sub> -2.83, q, 2 H<br>δCH <sub>3</sub> C -0.65, t, 3 H   | J(HCCH) 7   |              |
|   | ohne Lösungsmittel<br>-70°C   | TMS ext.   | δCH <sub>3</sub> P <sub>ax</sub> +0.33, s, 3 H, br<br>δCH <sub>3</sub> P <sub>äq</sub> -1.68, d, 9 H<br>δCH <sub>3</sub> C -0.70, t, 3 H<br>δCH <sub>2</sub> -2.10, dq, 2 H | J(HCP) 14<br>J(HCCH) 7<br>J(HCOP) 9   |              |
| <sup>31</sup> P   | Benzol-d <sub>6</sub><br>30°C | 85 proz.<br>Phosphorsäure ext.                                       | δP +92.0, s   | H-entkoppelt  |              |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> POSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3) |                               |  |   |   |              |
| <sup>1</sup> H  | Benzol<br>30°C                | TMS ext.   | δCH <sub>3</sub> Si +0.30, s, 9 H<br>δCH <sub>3</sub> P -0.93, s, 12 H, br  |   |              |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> POC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (4)     |                               |  |   |   |              |
| <sup>1</sup> H  | Methanol<br>30°C              | TMS ext.   | δCH <sub>3</sub> P -1.35, d, 12 H<br>δC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6.4, m, 5 H  | J(HCP) 14.5   |              |
| CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> POR (5-7) |                               |  |   |   |              |
| CH <sub>3</sub><br>(5)  | <sup>1</sup> H                | Benzol-d <sub>6</sub><br>30°C  | TMS ext.  | δCH <sub>3</sub> P -1.62, s, 3 H, br<br>δCH <sub>3</sub> O -1.93, s, 3 H<br>δC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6.60, m, 15 H                                   |              |
|   | <sup>31</sup> P               | Benzol-d <sub>6</sub><br>30°C  | 85 proz.<br>Phosphorsäure   | δP +67.2, s   | H-entkoppelt |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>(6)                                    | <sup>1</sup> H                | Benzol-d <sub>6</sub><br>30°C  | TMS ext.  | δCH <sub>3</sub> P -1.57, s, 3 H, br<br>δCH <sub>3</sub> C -0.15, t, 3 H<br>δCH <sub>2</sub> -2.02, q, 2 H<br>δC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6.60, m, 15 H | J(HCCH) 7    |
|   | <sup>31</sup> P               | Benzol-d <sub>6</sub><br>30°C  | 85 proz.<br>Phosphorsäure   | δP +67.4, s   | H-entkoppelt |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH<br>(7)                               | <sup>1</sup> H                | Benzol-d <sub>6</sub><br>30°C  | TMS ext.  | δCH <sub>3</sub> P -1.37, s, 3 H<br>δCH <sub>3</sub> C -0.15, d, 6 H<br>δCH -2.58, septett, 1 H<br>δC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6.47, m, 15 H            | J(HCCH) 6    |
|   | <sup>31</sup> P               | Benzol-d <sub>6</sub><br>30°C  | kein scharfes Signal auffindbar   |   |              |

6: Ansatz 2.7 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> und 0.450 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (je 9.7 mmol), Ausb. 1.6 g (51%), Zers. ab ~75°C.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>OP (322.4) Ber. C 78.23 H 7.19  
Gef. C 76.22 H 6.84 Äquiv.-Gew. 329

7: Ansatz 1.4 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> und 0.306 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH (je 5.1 mmol), Ausb. 1.1 g (67%), Zers. ab ~70°C.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>OP (336.4) Ber. C 78.55 H 7.49  
Gef. C 78.32 H 7.29 Äquiv.-Gew. 338

Die drei Verbindungen lösen sich bei Raumtemp. in Äther und Benzol mit gelber Farbe, die eine partielle Dissoziation in Ylid und Alkohol andeutet. Die Farbintensität nimmt von **5** nach **7** zu. Aus diesem Grunde wurden keine Molekülmasse-Bestimmungen durchgeführt.

Beim Erhitzen i. Vak. geben alle drei Verbindungen Alkohol ab, und es hinterbleibt schließlich das gelbe, feste  $(C_6H_5)_3P=CH_2$  (Maximal-Temp.  $100^\circ C$  bei 0.1 Torr).

Bei der Hydrolyse von **5** entstanden  $CH_3OH$ ,  $C_6H_6$  und Methyl-diphenylphosphinoxid.  $C_{13}H_{13}OP$  (216.2) Ber. C 72.22 H 6.06 Gef. C 71.86 H 6.02. — Die IR- und NMR-Spektren entsprechen denen authent. Proben.

*Thermische Zersetzung von 5 bei Normaldruck:* 3.1 g werden 2 h auf  $140^\circ C$  erhitzt und die flüchtigen Anteile *anschließend* i. Vak. in eine Kühlfalle kondensiert. Die fraktionierte Destillation liefert dann 1.4 g Methyl-diphenylphosphin (67%) und 0.95 g Anisol (87%). Für beide Substanzen lagen Vergleichsproben vor (IR, NMR).

Mit überschüssigem Äthanol kann **5** in **6** übergeführt werden, wobei Methanol freigesetzt wird. Dazu ist es ausreichend, ersteres in Äther mit der dreifachen Menge  $C_2H_5OH$  zu versetzen und bei tiefer Temp. zu kristallisieren.

**6** und **7** liefern bei der thermischen Zersetzung ab  $140^\circ C$  bzw.  $150-160^\circ C$  neben Methyl-diphenylphosphin Äthylphenyläther bzw. Isopropylphenyläther (NMR-Vergleich nach Destillation).

*Hydrolyse von 1:* In einem mit einer Gasbürette verbundenen Reaktionsgefäß werden unter Stickstoff zu 50 ml Wasser langsam und unter Rühren 0.491 g (4.01 mmol) **1** getropft. Dabei entwickeln sich ca. 30 ml Gas (33% nach Gl. (9)). Die wäßr. Lösung wird anschließend mit 1 N HCl gegen Phenolphthalein titriert, Verbrauch 23.75 ml (ca. 60% nach Gl. (8)). Aus der Lösung kann nach Einengen i. Vak. durch Sublimation Trimethylphosphinoxid gewonnen werden. Dabei verbleibt als Rückstand Tetramethylphosphonium-chlorid. Die letztgenannten Produkte wurden durch IR- und NMR-Spektren identifiziert, aber keine Ausbeuten bestimmt. Die Hydrolyse von **2** verläuft analog.

Werden die Hydrolysereaktionen aber in Methanol bzw. Äthanol vorgenommen, so wird kein Gas entwickelt, und bei der Titration findet man das nach Gl. (8) erwartete Äquivalentgewicht.