

Notiz über die Trimethylphosphinoxid-Komplexe von Ameisensäure und Essigsäure

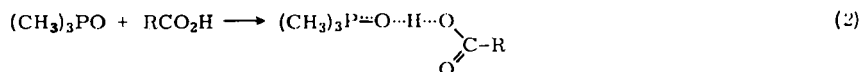
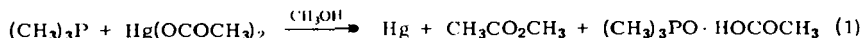
Hubert Schmidbaur* und Karl-Heinz Rätlein

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 4. Juli 1973

Bei Untersuchungen¹⁾ über Trimethylphosphin-Komplexe von Quecksilber(II)-Salzen traten im Falle des Acetats in Methanol unerwartet Zersetzungsreaktionen auf, die unter Quecksilberabscheidung zu Essigsäure-methylester, Essigsäure und Trimethylphosphinoxid führten. Dabei wurde beobachtet, daß die beiden zuletzt genannten Produkte eine überraschend stabile 1:1-Verbindung eingehen, die sogar bei destillativer Aufarbeitung als einheitliches Material anfiel (Gl. (1)).

Da bisher über Phosphinoxid-Addukte von Carbonsäuren nur wenige Angaben existieren²⁾, haben wir dieses Produkt und den analogen Ameisensäure-Komplex auch auf anderem Wege dargestellt und beide etwas näher charakterisiert.



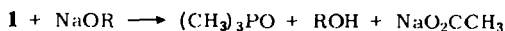
1: R = CH₃

2: R = H

Es ergab sich, daß die Substanzen auch ganz einfach aus (CH₃)₃PO und den Carbonsäuren erhältlich sind (Gl. (2)).

Die im Experimentalteil beschriebenen analytischen und spektroskopischen Daten zeigen zweifelsfrei, daß es sich bei diesen kristallisier- und destillierbaren Verbindungen, **1** und **2**, in Lösung um H-Brückenverknüpfte Monomere handelt. Das Phosphoratom behält dabei seine Koordinationszahl vier unverändert bei, und die Wasserstoffbrücke zwischen der P=O- und der CO₂H-Gruppe ist das einzige verbindende Element. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Phosphinoxid-Komplexen starker Säuren kommt es noch nicht zur vollständigen Protonenübertragung, die zu den Hydroxytrimethylphosphonium-carboxylaten [(CH₃)₃POH][⊕]RCOO[⊖] führen würde³⁻⁵⁾.

Durch starke Basen wie Natriumhydroxid und -methylat wird aus **1** das Phosphinoxid in Freiheit gesetzt, und es entstehen dadurch Natriumacetat und Wasser bzw. Methanol:



(R = H, CH₃)

1) H. Schmidbaur und K.-H. Rätlein, Chem. Ber. 106, 2491 (1973).

2) H. R. Hays und D. J. Peterson, in Organic Phosphorus Compounds (G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausgeber), Bd. 3, S. 341, J. Wiley, New York 1972.

3) D. Hudzi, J. Chem. Soc. 1962, 5128.

4) R. A. Potts, Inorg. Chem. 9, 1284 (1970).

5) R. H. Pickard und J. Kenyon, J. Chem. Soc. 89, 262 (1906).

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden zum Ausschluß von Feuchtigkeit unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbereitet.

Der Trimethylphosphinoxid-Essigsäure-Komplex 1

a) *Aus Quecksilber(II)-acetat und Trimethylphosphin*: Zu 5.21 g $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, gelöst in 50 ml Methanol, werden 1.24 g $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ pipettiert (je 16.34 mmol) und das Reaktionsgemisch 10 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend kann von einem Gemisch von 2.71 g metallischem Quecksilber (13.5 mmol) und 0.73 g Quecksilber(I)acetat (1.4 mmol) durch Dekantieren getrennt werden. Die flüssige Phase ergibt nach Abziehen von CH_3OH und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ i. Vak. 1.88 g **1** (76%). Bei der Reinigung durch Vakuumdestillation tritt eine teilweise Zersetzung in die Komponenten ein. Essigsäure entweicht in die vorgeschaltete Kühlfalle, während $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ in den untersten Bereich der Destillationsapparatur sublimiert. Das flüssige, farblose Destillat (ca. 50%) stellt aber reines **1** dar. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ wurde im Methanoldestillat NMR-spektroskopisch nachgewiesen: τ CH_3O 6.78, τ CH_3C 8.64 (1:1, TMS ext.).

b) *Aus $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$* : 0.57 g $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ (6.2 mmol) werden in 1.2 ml $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ gelöst und überschüss. Essigsäure anschließend wieder i. Vak. entfernt, bis die Sublimation des Phosphinoxids beginnt (40°C/0.2 Torr). Es verbleiben 0.76 g **1** (81%). Schmp. -7 bis -5°C, Sdp. 42°C/0.25 Torr (Zers.).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ (152.1) Ber. C 39.48 H 8.61

Gef. C 40.40 H 8.78 Mol.-Masse 158 (kryoskop. in Benzol)

Der Ameisensäure-Komplex 2: 0.74 g $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ (8.1 mmol) werden in 0.61 g HCO_2H (ein Überschuß von 13.3 mmol) gelöst und das Gemisch destilliert. Ausb. 0.82 g (73%), Schmp. -13 bis -12°C, Sdp. 63°C/0.5 Torr.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ (138.1) Ber. C 34.79 H 8.03

Gef. C 34.8 H 8.18 Mol.-Masse 135 (kryoskop. in Benzol)

NMR-Spektren (in Benzol bzw. CH_2Cl_2 gegen TMS bzw. H_3PO_4 ext., 30°C)

		1	2
^1H	τ OH (s, 1H)	-2.50	-3.30
	τ CH (s, 1H)	-	2.37
	τ CH_3 (s, 3H)	8.27	-
	τ PCH_3 (d, 9H)	9.22	9.32
	$J(\text{HCP})$	13.3	13.4
^{31}P	δ P(ppm) (dezett)	-44.8	-46.0

δ P liegt damit für **1** und **2** im Bereich tetrakoordinierter Phosphoratome. Der Vergleichswert für $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ beträgt -41.0 ppm. Die noch stärkere Tieffeldverschiebung entspricht der „Protonierung“ der P=O-Bindung am Sauerstoff.

IR-Spektren (gemessen als kapillare Flüssigkeiten zwischen KBr)

In den IR-Spektren sind die auf das Gerüst des $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ -Anteils zurückgehenden Schwingungen gut identifizierbar. Indiz für die H-Brücke zum P=O-Strukturelement ist die Verschiebung von $\nu(\text{P}=\text{O})$ von 1160 und 1180 cm^{-1} beim freien Oxid^{6,7)} nach 1146 (**1**) bzw.

⁶⁾ J. Goubeau und W. Berger, Z. Anorg. Allg. Chem. **304**, 147 (1960).

⁷⁾ F. Schindler und H. Schmidbauer, Chem. Ber. **100**, 3655 (1967); F. Schindler, H. Schmidbauer und G. Jonas, ebenda **98**, 3345 (1965).

1127 cm^{-1} (2). Umgekehrt verändert sich $\nu(\text{C}=\text{O})$ der freien (dimeren!) Carbonsäuren von 1739/1683^{8a)} nach 1755/1711 cm^{-1} bei 1 und von 1754/1672^{8b)} nach 1735/1710 cm^{-1} bei 2.

Für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}\cdot\text{HO}_2\text{CCCl}_3$ wurde entsprechend $\nu\text{C}=\text{O}$ bei 1760 cm^{-1} angegeben³⁾, $\nu(\text{C}-\text{O})$ bei 1270 cm^{-1} . Letzteres liegt für 1 bei 1274, für 2 bei 1211/1186 cm^{-1} .

Die Absorptionen der Wasserstoffbrücke schließlich deuten besonders überzeugend das Vorliegen starker H-Brücken an: $\nu_{\text{as}}(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ für 1 bei 1884 und für 2 bei 1900 cm^{-1} lassen sogar auf einen relativ kurzen O \cdots O-Abstand (2.50–2.65 Å) schließen⁹⁾. $\nu_{\text{s}}(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ liegt bei 393 (1) bzw. 399 cm^{-1} (2). Die genannten Banden zeigen die typische breite Form.

Reaktionen von 1 mit NaOH und NaOCH₃

Gibt man zu einer benzolischen Lösung von 1 in kleinen Portionen festes NaOH bzw. NaOCH₃, so beobachtet man im NMR-Spektrum der Lösung das allmähliche Verschwinden der Acetat-Signale (δCH_3). Gleichzeitig erscheint bei praktisch unveränderten Resonanzen des $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ neu das Signal des Wassers und des Methanols, die trotz ihrer Konzentrationsabhängigkeit durch Vergleichsspektren leicht identifizierbar sind. Bei stöchiometrischem Einsatz der Komponenten besteht der Bodenkörper schließlich aus reinem Natriumacetat.

8) 8a) K. Nakamoto und S. Kishida, J. Chem. Phys. 41, 1554 (1964). — 8b) S. Kishida und K. Nakamoto, ebenda 41, 1558 (1964).

9) W. C. Hamilton und J. A. Ibers, Hydrogen Bonding in Solids, S. 83, Benjamin, New York und Amsterdam 1968.