

Die Reaktionen von Phosphor-yliden mit überschüssigem Alkohol und mit Alkanthiol

Hubert Schmidbaur* und Herbert Stühler

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

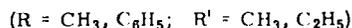
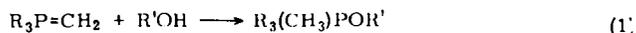
Eingegangen am 8. Oktober 1973

Die aus äquimolaren Mengen von Yliden und Alkoholen zugänglichen, kovalent gebauten Alkoxytetraalkylphosphorane $R_4P^{\ominus}OR'$ mit pentakoordinierten Phosphoratomen werden durch Addition von überschüssigem Alkohol in die Produkte **1–7** verwandelt, in welchen Phosphonium-Kationen R_4P^{\oplus} den wasserstoffbrückenverknüpften Hydrogenalkoholat-Anionen vom Typ $[R'O \cdots H \cdots OR']^{\ominus}$, $[H_2(OR')_3]^{\ominus}$ und $[H_3(OR')_4]^{\ominus}$ gegenüberstehen. Der Strukturvorschlag stützt sich auf NMR-, IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen. Aus Yliden und Alkanthiolen entstehen nur die salzartigen Phosphonium-alkanthiolate $R_4P^{\oplus}RS^{\ominus}$.

The Reactions of Phosphorus Ylids with Excess Alcohol and Alkanethiol

The alkoxytetraalkylphosphoranes of the formula $R_4P^{\ominus}OR'$, obtained from equimolar amounts of ylid and alcohol, which contain pentacoordinate phosphorus atoms, are converted into ionic products (**1–7**) by addition of excess alcohol. In these compounds phosphonium cations R_4P^{\oplus} are accompanied by hydrogen-bonded hydrogenalkoholate anions of the types $[R'O \cdots H \cdots OR']^{\ominus}$, $[H_2(OR')_3]^{\ominus}$, and $[H_3(OR')_4]^{\ominus}$. This structure is proposed on the basis of n.m.r., i.r., and Raman-spectroscopic data. With ylids and alkanethiols only salt-like products $R_4P^{\oplus}RS^{\ominus}$ are formed.

Durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von Triorganoalkylydenphosphoranen und Alkoholen gelang vor kurzem erstmals die Synthese der auf anderen Wegen bisher unzugänglichen Tetraorganoalkoxyphosphorane^{1,2)}, z. B.:



Die Produkte dieser Säure/Base-Reaktionen von Yliden mit Alkoholen sind zweifelsfrei als kovalente Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors mit trigonal-bipyramidaler Geometrie anzusprechen²⁾.

¹⁾ H. Schmidbaur und H. Stühler, *Angew. Chem.* **84**, 166 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 145 (1972).

²⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner, *Chem. Ber.* **106**, 1238 (1973), dort auch einschlägige Literatur.

Bei diesen Versuchen war jedoch beobachtet worden^{1,2)}, daß bei Abweichungen von der exakten Stöchiometrie, vor allem mit überschüssigem Alkohol, Folgeprodukte mit völlig veränderten Eigenschaften entstehen. Über die Zusammensetzung und die Natur dieser neuen Substanzen wird hier berichtet.

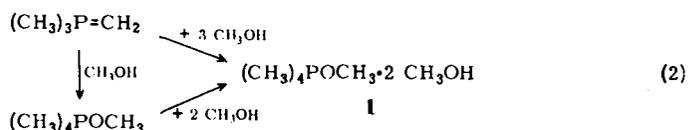
Über die Produkte analoger Umsetzungen mit Alkanthiolen lagen bisher kaum Informationen vor. Lediglich *Bestmann* und *Arnason*³⁾ machen für einen Fall detaillierte Angaben. Danach entsteht aus Methyltriphenylphosphoran und Äthanthiol eine Substanz der Zusammensetzung $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSC}_2\text{H}_5$, deren allgemeine Eigenschaften ein ionisches Strukturprinzip vermuten lassen. Mögliche Folgeprodukte werden noch nicht erwähnt.

Auch in der *Arsenreihe* ist über entsprechende Reaktionen nichts bekannt⁴⁾. Vom fünfwertigen *Antimon* gelang jedoch vor kurzem die Synthese von Derivaten des Typs R_4SbSR , die wieder die typischen Merkmale kovalenter Verbindungen mit penta-koordiniertem Zentralatom zeigen⁵⁾. Diese Verbindungen sind von geringer thermischer Stabilität.

Zu Vergleichszwecken wurden daher auch die Umsetzungen von Yliden mit Thiolen an vier Beispielen studiert.

1. Reaktion von Trimethylmethylen- und Triäthyläthylidenphosphoran mit Alkoholen

Reines, salzfreies *Trimethylmethylenphosphoran*^{6,7)} addiert ein Äquivalent wasserfreies *Methanol* zu flüssigen, destillierbarem Methoxytetramethylphosphoran, $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$ ^{1,2)}. Wird Methanol jedoch im Überschuß eingesetzt, so entsteht ein in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliches, kristallines Produkt, dessen Zusammensetzung nach Entfernen des Lösungsmittels und des restlichen Alkohols im Vakuum bei 20° einem Molverhältnis $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ von 1:3 entspricht (1). Das gleiche Material entsteht aus $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$ und Methanol. Bei Ansätzen in einem Verhältnis zwischen 1:1 und 1:3 wird entsprechend die Bildung des genannten 1:3-Komplexes neben $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$ registriert, in keinem Fall aber ergaben sich bisher Anhaltspunkte für zusätzliche definierte Produkte.



Mit *Äthanol* wird zwar ebenfalls ein 1:3-Addukt (2) erhalten, im System $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ existiert aber auch noch eine 1:4-Verbindung 3.

Isopropylalkohol und *tert-Butylalkohol* schließlich ergeben demgegenüber nur die 1:2-Produkte 4 bzw. 5.

³⁾ H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962). Siehe dazu auch: C. T. Eyles und S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1966**, 67.

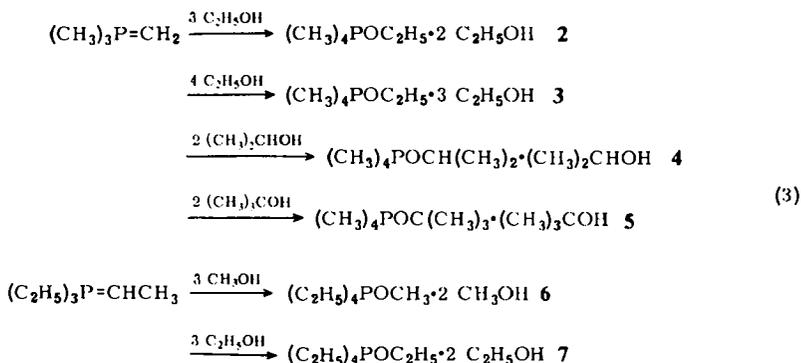
⁴⁾ G. O. Doak und L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth, Wiley-Interscience, New York 1970.

⁵⁾ H. Schmidbaur und K. H. Mitschke, Chem. Ber. **104**, 1837 (1971).

⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

⁷⁾ R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).

Triäthyläthylidenphosphoran^{6,7)} reagiert sowohl mit Methanol als auch mit Äthanol wieder nur zu den 1:3-Addukten **6** bzw. **7**:



Am P-Atom arylierte Alkoxyphosphorane²⁾, z. B. vom Typ $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), addieren keinen zusätzlichen Alkohol.

2. Eigenschaften der Produkte

Bei den Addukten **1–7** handelt es sich durchwegs um tiefschmelzende, farblose, hygroskopische Produkte, die teilweise im Vakuum ohne Veränderung der Zusammensetzung destillierbar sind. Die Löslichkeit in unpolaren Solventien ist für **1** sehr gering, für alle anderen erstaunlich gut. In Alkoholen und THF sind alle Substanzen löslich. Mit Halogenkohlenwasserstoffen tritt Reaktion ein. Aromatische Kohlenwasserstoffe eignen sich besonders für NMR-Messungen, aber ebenfalls mit Ausnahme von **1**, für das diesbezüglich noch kein brauchbares Lösungsmittel gefunden wurde. Die thermische Zersetzung der Substanzen führt, unter Freisetzung des Alkohols, wie bei den Alkoxytetraalkylphosphoranen²⁾ zu Alkan und Trialkylphosphinoxid.



3. Spektren und Struktur

Den wichtigsten Hinweis auf die Natur der neuen Addukte lieferte die ³¹P-NMR-Spektroskopie. Hatte die starke Hochfeldverschiebung der Signale der Ausgangsmaterialien für diese zweifelsfrei eine Pentakoordination der Zentralatome erkennen lassen^{2, 8)}, so zeigt die bei den Alkoholkomplexen gefundene drastische Tieffeldverschiebung jetzt eine erneute Verringerung der Koordinationszahl an. Die beobachteten Werte von 0 bis –25 ppm liegen in dem Bereich, der charakteristisch ist für tetrakoordinierte Zentralatome mit Onium-Charakter, wie er auch noch bei den Yliden zutrifft^{9, 10)}. Daraus folgt, daß die Addition von Alkohol an Alkoxyphospho-

⁸⁾ M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, S. 425, Interscience, New York 1967.

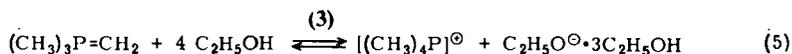
⁹⁾ H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973).

¹⁰⁾ G. A. Gray, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5092 (1973), und **95**, 7736 (1973).

rane eine Abdissoziation des Alkoholatrestes vom Phosphoratom bedingt. Den entstehenden Phosphonium-Kationen stehen dann die an ein, zwei oder drei Alkoholmoleküle gebundenen Alkoholat-Ionen gegenüber. Aus diesem Salzcharakter erklären sich auch sofort die meisten der gefundenen Substanzeigenschaften. In den *Infrarotspektren* finden sich in allen Fällen die für solche Phosphonium-Kationen typischen Banden. Der Linienreichtum bei einigen Substanzen und die vor allem bei Nujolverreibungen beobachtete Verbreiterung der Absorptionen machten aber häufig eine verlässliche Zuordnung problematisch. Von 1 wurde deshalb zusätzlich ein *Raman-Spektrum* aufgenommen, das vor allem die Lokalisierung von ν_{PC_4} sicherstellte. Die Daten für den langwelligen Bereich dieser Spektren sind von 1 im exp. Teil zusammengestellt.

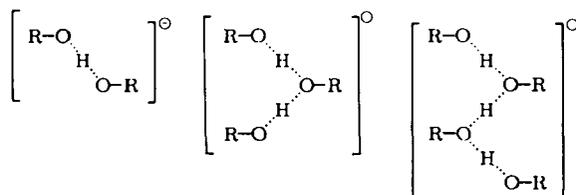
Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ stehen mit dem ionischen Strukturvorschlag in vollem Einklang, wenn man berücksichtigt, daß Protonenaustauschvorgänge die Verhältnisse etwas komplizieren. Da letztere jedoch aus anderen Untersuchungen her gut bekannt sind²⁾ und sich durch Variation der Temperatur beeinflussen lassen, können diese Effekte ausgeklammert werden.

Die Verbindung 3 stellt wegen ihrer günstigen Lösungseigenschaften hierfür ein geeignetes Beispiel dar. Für diese Substanz ist das folgende Gleichgewicht zu berücksichtigen, das bei tiefer Temperatur fast vollständig nach rechts verschoben wird:



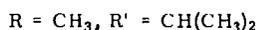
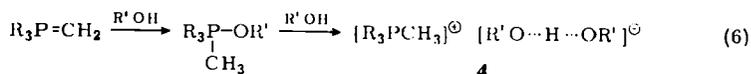
Während bei 30°C die Wasserstoffatome des Kations und der alkoholischen OH-Gruppen noch einem raschen Austausch unterliegen, der eine getrennte Registrierung im NMR-Spektrum ebenso unmöglich macht wie die Beobachtung der $^1\text{H-C}^{31}\text{P}$ -Kopplung, ist letztere bei -20°C bereits deutlich zu erkennen. Bei noch tieferen Temperaturen erscheint das OH-Signal getrennt bei ca. $\tau = 0$ ppm, ist aber noch außerordentlich breit, wie es für H-Brücken-gebundene Protonen zu erwarten ist. Der Protonenaustausch unter den Alkoholatresten führt zur NMR-Äquivalenz dieser Gruppen, die sich z. B. im Falle von 3 in einem einzigen Satz von Triplett und Quartett äußert. Die Intensitäten der Signale entsprachen in allen Fällen den Erwartungen.

Die für die anionische Komponente angenommenen Wasserstoffbrücken zwischen Alkoholmolekülen und dem Alkoholat-Ion, für die in den *IR-Spektren* die charakteristischen Absorptionen gefunden wurden, sind in Lösung vermutlich strukturell nicht festgelegt. In den Kristallen der Verbindungen dürften sie jedoch mit denen vergleichbar sein, die bei den Hydrogenfluorid-Ionen HF_2^{\ominus} , $\text{H}_2\text{F}_3^{2\ominus}$ etc. vorliegen:

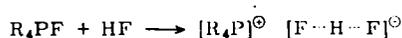


Der Energiegewinn aus diesen Wasserstoffbrücken ist offenbar zusammen mit der Gitterenergie der entstehenden Salze verantwortlich dafür, daß auf Alkoholzusatz zu den Alkoxyphosphoranen die nur schwache P · O-Bindung gelöst wird und das Phosphoratom seinen Onium-Charakter wiedererhält.

Der Sachverhalt der Gl. (2) und (3) kann demnach jetzt z. B. für **4** im Sinne von Gl. (6) präzisiert werden, in der die Phosphoniumsalz-Natur der Produkte zum Ausdruck kommt:



In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß bei den Tetraorganofluor-phosphoranen¹¹⁾ eine starke Tendenz zur Addition von Fluorwasserstoff beobachtet worden ist¹²⁾. Die Produkte werden auch dort als Phosphonium-hydrogenfluoride formuliert:



Im übrigen existieren auch im System *Alkali*alkoholat/Alkohol, wie seit langem bekannt ist, je nach der Natur der Komponenten bestimmte Addukte, von denen z. B. der Komplex $\text{NaOC}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ¹³⁾ wegen seiner Analogie zu **2** (das jetzt als $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^{\oplus}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot 2\text{HOC}_2\text{H}_5]^{\ominus}$ zu formulieren ist) ein besonders interessantes Beispiel darstellt.

Daneben ist es in diesem Zusammenhang bedeutungsvoll, daß auch bei kinetischen Messungen des Reaktionsverlaufs von Substitutionsprozessen mit Alkoholat in Alkohol deutlich Hinweise auf eine *doppelte* Solvatation des nucleophilen Agens, im Sinne von $\text{RO}^{\ominus} \cdot 2\text{ROH}$, gefunden werden¹⁴⁾.

4. Reaktion von Trimethylmethylenphosphoran mit Alkanthiolen

Die Schwefelanaloga der Alkohole liefern mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2$ in allen Fällen nach Gl. (7) nur Produkte, die als salzartige Phosphonium-thiolate anzusprechen sind.



	8	9	10	11
R	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃

Es handelt sich durchwegs um farblose, nichtflüchtige Substanzen, die in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind. Mit Halogenkohlenwasserstoffen, Carbonylverbindungen, Alkoholen und Wasser tritt Zersetzung ein, ebenso beim trockenen

¹¹⁾ H. Schmidbaur, K. H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler und J. Weidlein, Chem. Ber. **106**, 1226 (1973).

¹²⁾ G. P. Schiemenz, J. Becker und J. Stöckigt, Chem. Ber. **103**, 2077 (1970).

¹³⁾ A. Geuther und O. Fröhlich, Liebigs Ann. Chem. **202**, 288 (1880); P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1960**, 4270.

¹⁴⁾ C. R. Howie, J. K. Lee und R. L. Schowen, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5286 (1973).

Erhitzen. Die Infrarotspektren können bei den einfachen Beispielen den bekannten Absorptionen des $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^{\ominus}$ -Ions und den Thiolat-Ionen zugeordnet werden (8, 11). NMR-Spektren konnten wegen zu geringer Löslichkeit nicht erhalten werden.

Überschüssiges Thiolat wird von den Primärprodukten der Reaktion nach Gl. (7) nicht aufgenommen, sondern bei der Aufarbeitung entsprechender Ansätze zurückgewonnen. Dieser Befund ist als Konsequenz der geringen Bildungstendenz von Wasserstoffbrücken zwischen Schwefelatom zu interpretieren, da ja die Addition von zusätzlichen Alkoholen an $\text{R}_4\text{POR}'$ -Verbindungen über Wasserstoffbrücken $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ ihren entscheidenden Stabilitätsbeitrag erhält.

Diese Arbeiten wurden in dankenswerter Weise vom *Verband der Chemischen Industrie* und, durch Chemikalienspenden, von der Fa. *Bayer AG*, Leverkusen, unterstützt.

Experimenteller Teil

Tetramethylphosphonium-dihydrogentrimethylat (1): Zu einer ätherischen Lösung von 2.4 g Trimethylmethylenphosphoran (26.6 mmol) werden unter Rühren und Kühlung langsam 2.56 g Methanol (79.8 mmol), ebenfalls gelöst in Äther, getropft. Das ausfallende farblose Addukt wird nach dreistündigem Rühren abfiltriert und i. Vak. feststoffdestilliert. Ausb. 3.92 g (79%), Schmp. 62–64°C, Sdp. 73°C/24 Torr; wenig löslich in Tetrahydrofuran; Zersetzung mit Wasser, Halogenkohlenwasserstoffen, Acetonitril und Aceton; unlöslich in Benzol, Toluol und Diäthyläther.

$\text{C}_7\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$ (186.2) Ber. C 45.15 H 12.45

Gef. C 45.40 H 11.80 Äquiv.-Masse 186 (acidimetr. in CH_3OH)

IR (Nujol, cm^{-1}): 1305 Sch, 1292 st ($\delta\text{CH}_3\text{P}$); 1040 m, b (νCO); 992 sst, b, 860 sw ($\rho\text{CH}_3\text{P}$); 771 st ($\nu_{\text{as}}\text{PC}_4$); 743 sw. Für $\nu(\text{OHO})$ außerordentlich breite Bandenzüge zwischen 2600 und 1600 cm^{-1} ohne ausgeprägte Maxima. Die Intensitäten hängen stark ab von der Probenpräparation und verändern sich schlagartig durch Spuren von Feuchtigkeit. — Raman (Kristallpulver, cm^{-1}): 1076 sw, 1048 sw (νCO); 990 sw ($\rho\text{CH}_3\text{P}$); 960 ssw; 776 m ($\nu_{\text{as}}\text{PC}_4$); 738 sw, 668 sw; 643 sst ($\nu_s\text{PC}_4$); 276 m, b (δPC_4); 240 m, b.

Tetramethylphosphonium-dihydrogentriäthylat (2) und *-trihydrogentetraäthylat* (3): Wie für 1 angegeben, entsteht 2 aus 1.6 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (17.8 mmol) und 2.45 g Äthanol (53.5 mmol), allerdings ohne sofort auszukristallisieren. Ausb. 2.4 g (59%), Schmp. 41–43°C, Sdp. 73°C/30 Torr; löslich in Äther und Benzol, sonst wie bei 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}$ (228.3) Ber. C 52.61 H 12.80

Gef. C 52.29 H 12.49 Äquiv.-Masse 236 (acidimetr. in CH_3OH)

Mit 3.2 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (71.2 mmol) oder einem Überschuß dieser Komponente, der später i. Vak. entfernt wird, werden aus 1.6 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (17.8 mmol) nach Destillation 4.1 g 3 (85%) erhalten. Schmp. 28–32°C, Sdp. 74°C/30 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ (274.4) Ber. C 52.16 H 12.86

Gef. C 52.60 H 12.77 Äquiv.-Masse 275 (acidimetr. in CH_3OH)

Tetramethylphosphonium-hydrogendiisopropylat (4) und *-hydrogendi-tert-butylat* (5): Zu einer auf -78°C gekühlten ätherischen Lösung von 1.55 g $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (17.2 mmol) werden unter Rühren 2.1 g Isopropylalkohol bzw. 3.16 g *tert*-Butylalkohol (je 34.4 mmol) in Äther getropft. Nach 2 h wird filtriert, mit kaltem Äther gewaschen und i. Vak. bei 0°C getrocknet.

4: Ausb. 2.92 g (80%), Schmp. 34–37°C (Zers.).

5: Ausb. 3.16 g (77%), Schmp. 32–35°C (Zers.).

Wegen Schwierigkeiten bei der Analyse der zersetzlichen, oberhalb 10°C nicht lagerfähigen Substanzen wurde ihre Zusammensetzung durch die Integrale der NMR-Spektren kontrolliert. Äquivalentmasse-Bestimmungen ergaben wegen der teilweisen Zersetzung zu Phosphinoxiden²⁾ zu hohe Werte.

Tetraäthylphosphonium-dihydrogentrimethylat (6) und -dihydrogentriäthylat (7): Wie oben beschrieben, aus 1.67 g (C₂H₅)₃PCHCH₃ (11.4 mmol) und 1.1 g CH₃OH bzw. 1.57 g C₂H₅OH (je 34.2 mmol).

6: Ausb. 2.49 g (82.5%), Schmp. 3–5°C, Sdp. 65°C/6 Torr.

C₁₁H₃₁O₃P (242.3) Ber. C 54.52 H 12.81

Gef. C 54.48 H 12.78 Äquiv.-Masse 237 (acidimetr. in CH₃OH)

7: Ausb. 2.72 g (84%), Schmp. –26 bis –22°C, Sdp. 81°C/9.5 Torr.

C₁₄H₃₇O₃P (284.4) Ber. C 59.12 H 13.11

Gef. C 60.10 H 13.12 Äquiv.-Masse 280 (acidimetr. in CH₃OH)

³¹P-NMR-Spektren (H-entkoppelt, 85proz. Phosphorsäure)

2 (in Benzol) bei 30°C: δ –21.2 ppm

3 (in Toluol) bei –20°C: δ –24.2 ppm

bei 30°C: δ –5.9 ppm

4 (in Benzol) bei 10°C: δ –3.5 ppm

bei 30°C: δ –5.2 ppm

6 (in Toluol) bei 30°C: δ –38.4 ppm

7 (in Toluol) bei 30°C: δ –36.2 ppm

1 ist in geeigneten Lösungsmitteln unlöslich, 5 ist zersetzlich.

¹H-NMR-Spektren (TMS ext.)

2 (in Benzol) bei 30°C: τCH₃P + OH 7.13, br.s, 14H; CH₂ 6.30, q, 6H, J(HCCH) = 7 Hz; CH₃C 9.11, t, 9H.

3 (in Toluol) bei 30°C: τCH₃P + OH 6.90, br.s, 15H; CH₂ 6.55, q, 8H, J(HCCH) = 7 Hz; CH₃C 9.08, t, 12H. – Bei –40°C: τCH₃P 8.60, d, ca. 12H, J(HCP) = 15 Hz; CH₂ 6.25, q, 8H; CH₃ 8.76, t, 12H; OH ~0, sehr breit (3 ppm).

4 (wie 2): τCH₃P + OH 7.61, s, 13H; CH₃C 9.13, d, 12H, J(HCCH) = 6 Hz; CH 6.30, sept., 2H.

5 (wie 2): τCH₃P + OH 8.20, s, 13H; CH₃C 9.02, s, 18H.

6 (in Toluol) bei 30°C: τCH₃CP 9.2, d, 12H, J(HCCP) = 18 Hz; CH₂P + OH 6.3, br.s, 10H. – Bei –60°C: τCH₃CP 9.2, br.dt¹⁵⁾, 12H, J(HCCH) = 7 Hz; CH₂P¹⁶⁾ 7.9, br.dq¹⁷⁾, 8H; CH₃O 6.6, s, 9H.

7 (wie 6) bei 30°C: τCH₃CP 9.2, d, 12H, J(HCCP) = 18 Hz; CH₂P + OH 6.3, s, 10H; CH₃CO 8.7, t, 9H, J(HCCH) = 6 Hz; CH₂O 6.5, q, 6H. – Bei –60°C: τCH₃CP 9.2, br.dt¹⁵⁾, 12H, J(HCCH) = 7 Hz; CH₂P¹⁶⁾ 7.85, br.dq¹⁷⁾, 8H; CH₃CO 8.6, t, 9H; CH₂O 6.4, q, 6H.

Darstellung der Tetramethylphosphonium-thiolate 8–11: Zu einer ätherischen Lösung von Trimethylmethylenphosphoran wird unter Rühren und Eiskühlung die äquivalente Menge des frisch über Phosphorpentoxid destillierten Alkanthiols getropft. Die sofort ausfallenden

¹⁵⁾ Nach P-Entkopplung t.

¹⁶⁾ Bei –60°C war τOH in beiden Fällen wegen zu starker Verbreiterung nicht lokalisierbar.

¹⁷⁾ Nach P-Entkopplung q.

Produkte werden nach zweistündigem Rühren abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und der Produkte macht das Arbeiten unter Stickstoff erforderlich (Tabelle).

IR-Banden von **8** (in Nujol, cm^{-1}): 1327 m, 1314 st, 1303 st Sch, 1294 st ($\delta\text{CH}_3\text{P}$, S); 995 sst, b, 968 st, 959 st, 938 m ($\rho\text{CH}_3\text{P}$, S); 787 st Sch, 782 st ($\nu_{\text{as}}\text{PC}_4$); 705 st (νCS). Die Schwingungen des $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ -Kations finden sich auch, teilweise überlagert, bei **9–11**. νCS wird für diese Verbindungen versuchsweise bei 715 (**9**), 642 (**10**) und 605 cm^{-1} (**11**) zugeordnet¹⁸. Banden für SH-Schwingungen treten nicht auf.

Ansätze, Ausbeuten und Analysen der Thiolate **8–11**

[(CH ₃) ₄ P]SR	R	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
		8	9	10	11
(CH ₃) ₃ PCH ₂	g	1.6	0.8	0.8	0.8
	mmol	17.8	8.9	8.9	8.9
RSH	g	0.86	1.12	0.68	0.8
	mmol	17.8	8.9	8.9	8.9
Ausb.	g	2.3	1.7	1.4	1.5
	%	93	90	95	94
Zers.- Temp.	°C	160–165	75–78	56–61	98–101
Summenformel		C ₅ H ₁₅ PS	C ₁₁ H ₁₉ PS	C ₇ H ₁₉ PS	C ₈ H ₂₁ PS
Mol.-Masse		(138.2)	(214.3)	(166.3)	(180.3)
C Ber.		43.45	61.65	50.57	53.29
Gef.		43.15	61.50	50.42	53.19
H Ber.		10.94	8.94	11.52	11.74
Gef.		10.66	9.96	11.40	11.71
S Ber.		23.19	14.96	–	17.78
Gef.		22.93	14.90	–	17.67

*Thermische Zersetzung von (CH₃)₄P[⊕]H₂(OCH₃)₃[⊖] (**1**):* 1.62 g (8.7 mmol) **1** werden unter einer Gasbürette langsam auf 155–190°C erhitzt. Ein Rückflußkühler sorgt für eine Kondensation nichtflüchtiger Anteile. Es entwickeln sich in 6 h 185 ml Äthan (GC) (Ausb. 95%), und aus dem Rückstand erhält man nach Destillation 0.51 g Methanol (95%) und nach Kristallisation 0.60 g (CH₃)₃PO (75%). Diese Produkte wurden durch IR- und NMR-Vergleichsspektren identifiziert, die Ausbeuten sind nicht optimiert.

¹⁸ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966.