

Wie die Bis(chlormethyl)phosphinoxide^[1] geht auch Tris(chlormethyl)phosphinoxid bei mehrstündigem Erhitzen auf 170 °C mit dreiwertigen Phosphorestern (Phosphiten, Phosphoniten oder Phosphiniten) eine Michaelis-Arbusow-Reaktion ein und liefert Tris(phosphonylmethyl)-, Tris(phosphinylmethyl)- und Tris(oxophosphinomethyl)phosphinoxide (1) mit guten Ausbeuten.

Die Verbindungen (1a)–(1e) besitzen ein außergewöhnliches Adsorptionsvermögen. So erstarrt z.B. eine 2-proz. Lösung von (1b) in Benzol, die in der Wärme bereitet wurde, beim Erkalten vollständig, so daß kein Benzol abgegossen werden kann.

Die Struktur der Verbindungen (1a)–(1g) wurde ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopisch bewiesen. Verbindung (1b) zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum Signale für P_α bei –34,0 ppm und P_β bei –21,0 ppm (Intensitätsverhältnis 1:3). Auch das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein: CH₃CH₂ bei δ = 1,30 (J_{HH} = 7,0 Hz, 18 H), PCH₂P bei δ = 2,93 (J_{PαH} = 15,6 Hz, J_{PβH} = 20,0 Hz, 6 H) und POCH₂ bei δ = 4,15 (J_{HH} = 7 Hz, J_{PH} = 7,9 Hz, 12,1 H).

Die Hydrolyse von (1b) mit konz. HCl unter Rückfluß sowie die thermische Zersetzung von (1c) bei 190 °C liefert Tris(dihydroxyphosphonylmethyl)phosphinoxid, O=P_α[CH₂P_βO₃H₂]₃ mit quantitativer Ausbeute. Die Säure zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Signale für P_α bei –37,8 ppm und P_β bei –15,3 ppm. Sie gibt bei der Titration zwei Sprünge bei pH = 4,4 (drei Äquivalente) und pH = 10,7 (drei Äquivalente). Die Säure bildet ein kristallines Cyclohexylammoniumsalz (Fp = 190 °C) sowie ein Tri- und Hexanatriumsalz. Sie ist ein ausgezeichneter Chelatbildner.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 751c]

[*] Dr. Ludwig Maier
Monsanto Research SA
CH-8045 Zürich, Binzstraße 39 (Schweiz)

[1] 34. Mitteilung über organische Phosphorverbindungen. – 33. Mitteilung: L. Maier, Angew. Chem. 80, 401 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 5 (1968).

[2] A. Hoffman, J. Amer. chem. Soc. 52, 2995 (1930).

[3] M. Reuter u. F. Jakob, DBP 1064511 (1960); Chem. Abstr. 55, 11302c (1961).

[4] M. I. Kabachnik u. E. N. Isvetkov, Proc. Acad. Sci. USSR, Sect. Chem. (English Translation) 143, 211 (1962).

Wasserstoff-Deuterium-Austausch an Alkoxyalkylcarben-Übergangsmetall-Komplexen

Von C. G. Kreiter^[*]

Substituenten der Art –NO₂, –CHO, –COCH₃, –CN oder –COOR steigern im Methan die Reaktionsfähigkeit der verbleibenden H-Atome. Ein Maß für die Reaktionsfähigkeit gibt der Vergleich von Kupplungsreaktionen aktiver Methylenverbindungen^[1] oder der Austausch der am C-Atom gebundenen Protonen gegen Deuterium^[2].

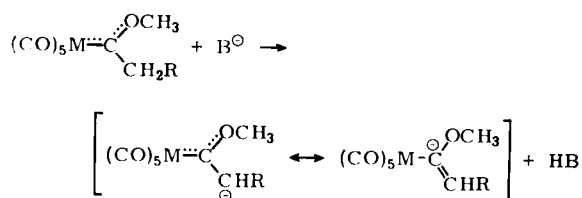
Die röntgenographisch ermittelten Bindungsverhältnisse des Carbenrestes im Pentacarbonyl-methoxyphenylcarben-chrom(0)^[3] legen den Vergleich mit Benzoesäuremethylester nahe^[4]. Auch die Umsetzungen verschiedener Carben-Komplexe mit Ammoniak oder Aminen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit der Komplexe mit Estern^[5]. Wir haben untersucht, ob die Protonen einer Methylgruppe, die den RO–C(M)–Rest trägt, wie durch eine RO–C(O)–Gruppe aktiviert werden.

(CO)₅MC(CH₃)OCH₃ (M = Cr, Mo, W) und π-CH₃C₅H₄–(CO)₂MnC(CH₃)OCH₃^[4] wurden bei Raumtemperatur in [O–D]-Methanol (99 % D) gelöst. Bei Zugabe katalytischer Mengen Natriummethylat^[6] sieht man anhand des ¹H-NMR-Spektrums, daß die Protonen der C–CH₃-Gruppe im komplex gebundenen Carben sofort ausgetauscht werden. Der Austausch verläuft so schnell, daß er ¹H-NMR-spektroskopisch nicht verfolgt werden kann. Unter gleichen Bedingun-

gen zeigt nur Nitromethan einen nahezu ebenso rasch verlaufenden H/D-Austausch. Aceton und Acetonitril tauschen ihre Methylprotonen um Größenordnungen langsamer gegen Deuterium aus^[2]. In [O–D]-Methanol ohne Natriummethylat oder bei Gegenwart von etwas [D₂]-Schwefelsäure ist an den Methoxymethylcarben-Komplexen kein Austausch zu beobachten.

Äthylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) besitzt aktivierte Methylenprotonen, die gleichfalls sehr rasch durch Deuterium ersetzt werden. Man beobachtet das Verschwinden des Methylenprotonen-Signals und das Zusammenfallen der drei Komponenten des Methylprotonen-Tripletts zu einem etwas verbreiterten Singulett.

Wir nehmen an, daß der H/D-Austausch durch die leichte Bildung eines Anions ermöglicht wird. Eine Stabilisierung wäre durch Abgabe der negativen Ladung in das „leere“ p_z-Orbital des Carben-C-Atoms denkbar. Methanolische Lösungen äquivalenter Mengen von (CO)₅MC(CH₂R)OCH₃ und Natriummethylat werden tiefrotbraun und scheiden bei



Raumtemperatur bald die entsprechenden Metall-hexacarbonyle aus. Aus den Lösungen in [O–D]-Methanol mit kleiner Methylat-Konzentration können die an der C–CH₂R-Gruppe deuterierten Verbindungen isoliert werden.

Die Alkoxygruppe wird unter Basenkatalyse ebenfalls langsam ausgetauscht. Äthoxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) reagiert mit überschüssigem Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu Pentacarbonyl-methoxy-methylcarben-chrom(0).

Eingegangen am 8. März 1968 [Z 750]

[*] Dr. C. G. Kreiter
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] S. Hünig u. O. Boes, Liebigs Ann. Chem. 579, 28 (1953).

[2] K. F. Bonhoeffer, K. H. Gelb u. O. Reitz, J. chem. Physics 7, 664 (1939).

[3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965).

[4] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[5] U. Klabunde u. E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 89, 7141 (1967); U. Klabunde, Dissertation, Northwestern University, Evanston 1967; J. A. Connor u. E. O. Fischer, Chem. Commun. 1967, 1024.

[6] S. Oae, W. Tagaki u. A. Ohno, J. Amer. chem. Soc. 83, 5036 (1961).

1,2-Naphthalinoxid

Von E. Vogel und F.-G. Klärner^[*]

Zum Verständnis der Chemie von Arenoxid-Oxepin-Gleichgewichtssystemen war es wünschenswert, über „eingefrorene“ Arenoxide als Vergleichssubstanzen zu verfügen. Bei dem kürzlich dargestellten 8,9-Indan- und 9,10-Tetralinoxid^[1] vermag die als Klammer wirkende Tri- bzw. Tetramethylenkette die Arenoxid-Oxepin-Isomerisierung so weit zu unterbinden, daß die Oxepinform spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist.

