

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 ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch bewiesen. Verbindung (1b) zeigt im ^{31}P -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: CH_3CH_2 bei $\delta = 1,30$ ($\text{J}_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 18 H), PCH_2P bei $\delta = 2,93$ ($\text{J}_{\text{PAH}} = 15,6$ Hz, $\text{J}_{\text{PBH}} = 20,0$ Hz, 6 H) und POCH_2 bei $\delta = 4,15$ ($\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz, $\text{J}_{\text{PH}} = 7,9$ 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, $O=P\alpha[CH_2P\beta O_3H_2]_3$ mit quantitativer Ausbeute. Die Säure zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale für $P\alpha$ bei -37,8 ppm und $P\beta$ 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 ($F_p = 190^\circ C$) sowie ein Tri- und Hexa-natriumsalz. 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. Mäler*, 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 $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CN}$ oder $-\text{COOR}$ 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].

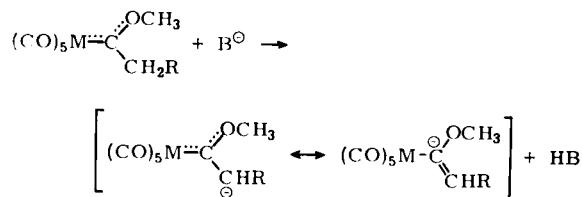
Die röntgenographisch ermittelten Bindungsverhältnisse des Carbenrestes im Pentacarbonyl-methoxyphenylcarben-chrom(0)^[3] legen den Vergleich mit Benzoesäuremethylester nahe^[4]. Auch die Umsetzungen verschiedener Carben-Komplexe mit Ammoniak oder Aminen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit der Komplexe mit 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.

$(CO)_5MC(CH_3)OCH_3$ ($M = Cr, Mo, W$) und $\pi\text{-CH}_3C_3H_4$
 $(CO)_2MnC(CH_3)OCH_3$ ^[4] wurden bei Raumtemperatur in
 $[O\text{-D}]\text{-Methanol}$ (99 % D) gelöst. Bei Zugabe katalytischer
Mengen Natriummethylat^[6] sieht man anhand des $^1H\text{-NMR}$
Spektrums, daß die Protonen der $C\text{-CH}_3$ -Gruppe im kom-
plex gebundenen Carben sofort ausgetauscht werden. Der
Austausch verläuft so schnell, daß er $^1H\text{-NMR}$ -spektrosko-
pisch 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.

Äthylmethoxycarbén-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-Triplets 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 $(CO)_5MC(CH_2R)OCH_3$ 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 $C-CH_2R$ -Gruppe deuterierten Verbindungen isoliert werden.

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

Ein gegangen 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. Geib 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 E.-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.

