

Zustand weitgehend ionisch aufgebaut sein muß. Eine ausgeprägte symmetrische PC_4 -Valenzschwingung bei 660 cm^{-1} , die nur im Raman-Effekt zu beobachten ist, und eine entsprechend starke antisymmetrische IR-Schwingung bei 783 cm^{-1} , die im Raman-Spektrum frequenzgleich mit sehr geringer Intensität auftritt, sind hierfür ebenso bezeichnend wie die Abwesenheit einer charakteristischen PF -Bande. Wird jedoch der $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ -Dampf bei 10^{-6} Torr auf eine auf -160°C gekühlte AgCl -Scheibe niedergeschlagen und hiervon ohne Aufwärmen ein IR-Spektrum gemessen, so beobachtet man neue Banden, die mit großer Wahrscheinlichkeit einer molekularen Verbindung oder ihren Aggregaten zuzuschreiben sind. Beim Erwärmen erscheint wiederum das Spektrum der ionischen Form.

Außer Wasser, worin Dissoziation eintritt, eignet sich für (1) nur CH_2Cl_2 als Lösungsmittel; aber selbst darin zersetzt sich die Verbindung. Frische Lösungen zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Dublett bei $\delta = -2.2\text{ ppm}$ (TMS) mit $^2\text{J}(\text{HCP}) = 15\text{ Hz}$. Dieses Bild ist auch bei -85°C unverändert. Offenbar fällt eine HCPF -Kopplung einem raschen Fluorid-Ligandenaustausch ebenso zum Opfer wie die Unterscheidbarkeit eventuell verschieden gebundener Methylgruppen. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum weist erwartungsgemäß nur ein Singulett-Signal bei -4.0 ppm gegen CF_3COOH ext. auf, was einen beträchtlichen „Fluorid“-Charakter andeutet.

Die molekulare Natur einer R_4PF -Verbindung tritt viel deutlicher bei dem aus $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und HF hergestellten Tri(n-butyl)methyl-fluorophosphoran $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{PF}$ (2) hervor, das als farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeit ($\text{Fp} = 11\text{--}13^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 74\text{ bis }76^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$) auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist und dort einfaches Formelgewicht zeigt. Ähnliche Eigenschaften besitzt das analog zugängliche Triphenylmethyl-fluorophosphoran $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{PF}$ (3), $\text{Fp} = 116\text{ bis }118^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 150^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$. Auch diese Verbindungen weisen aber selbst in unpolaren Lösungsmitteln keine HCPF -Kopplung auf, da der intermolekulare Fluorplatzwechsel offenbar nur außerordentlich geringe Aktivierungsbarrieren zu überwinden hat.

Eingegangen am 27. Oktober 1971 [Z 556a]

- [1] R. Schmutzler in V. Gutmann: Halogen Chemistry. Academic Press, New York 1969, Bd. II, S. 31.
- [2] Literaturübersicht: G. P. Schiemenz, J. Becker u. J. Stöckigt, Chem. Ber. 103, 2077 (1970).
- [3] G. Urban u. R. Dötzer, DAS 1191813 (1965); Chem. Abstr. 63, 14909d (1965).
- [4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968); Angew. Chem. 79, 412 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 448 (1967).
- [5] R. Köster, D. Simic u. M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. 739, 211 (1970).
- [6] H. Schmidbaur, Advan. Organometal. Chem. 9, 260 (1970).
- [7] Vgl. H. Schmidbaur in: 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 129.
- [8] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, Chem. Ber. 102, 4136 (1969). Massenspektren: H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

Tetramethyl-methoxy-phosphoran und verwandte Verbindungen

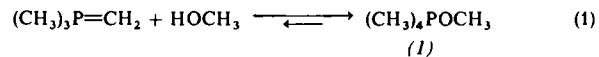
Von Hubert Schmidbaur und Herbert Stühler^[*]

Obwohl Verbindungen des Typs $\text{R}_n\text{P}(\text{OR}')_{5-n}$ seit langem bekannt sind und gerade in den letzten Jahren intensiv

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H. Stühler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

studiert wurden, fehlen bisher zuverlässige Angaben über die Existenz einfacher Tetraalkyl-alkoxy-phosphorane, ganz zu schweigen von einer Kenntnis ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse. In klassischen Arbeiten von Ingold et al.^[1] werden zwar die Einwirkung von Alkoholat auf Phosphoniumsalze und die dabei auftretenden Abbaureaktionen – eine P-Analogie zum Hofmann-Abbau! – im Detail verfolgt, die Phosphoniumalkoholate selbst entzogen sich aber hier wie in anderen Untersuchungen^[2] der Isolierung. Hingegen läßt die Fülle der Information über Prototypen der Formeln $\text{P}(\text{OR}')_5$, $\text{RP}(\text{OR}')_4$, $\text{R}_2\text{P}(\text{OR}')_3$ und $\text{R}_3\text{P}(\text{OR}')_2$ kaum noch zu wünschen übrig.

Es hat sich jetzt gezeigt, daß Tetramethyl-methoxy-phosphoran (1) und seine Homologen ausgehend von den reinen, salzfreien Yliden^[3] und Alkoholen leicht und in quantitativer Ausbeute zugänglich sind. So entsteht (1) durch Addition von wasserfreiem Methanol an Trimethyl-methoxyphosphoran in Diäthyläther oder Benzol bei Raumtemperatur als farblose, destillierbare Flüssigkeit ($\text{Fp} = -46\text{ bis }-44^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 48^\circ\text{C}/30\text{ Torr}$), die sich erst oberhalb 130°C langsam zersetzt.



Die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich und reagiert mit Halogenkohlenwasserstoffen, Carbonylverbindungen und Nitrilen. Kryoskopisch in Benzol wird einfaches Molekulargewicht gefunden. Im Massenspektrum treten nur Zerfallsprodukte auf, überwiegend $(\text{CH}_3)_3\text{PO}^\oplus$ und seine Abkömmlinge. Dies überrascht insoweit nicht, als auch bei Polyalkoxyphosphoraten ähnliche Beobachtungen gemacht wurden^[4].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum toluolischer Lösungen zeigt unter Normalbedingungen nur zwei Singulett-Signale im erwarteten Flächenverhältnis, von denen das größere ganz schwach verbreitert ist. Bei tieferer Temperatur tritt die erwartete Dublettaufspaltung ein ($^2\text{J}(\text{HCP}) = 14\text{ Hz}$). Offenbar befinden sich bei Raumtemperatur gerade noch ausreichende Mengen der Ausgangskomponenten mit (1) im Gleichgewicht, weshalb an der $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ -Gruppe ein auf der NMR-Zeitskala rascher Protonenaustausch stattfinden kann. Damit in Einklang ist der Befund, daß bei Zusatz von überschüssigem Methanol ebenfalls eine Verlangsamung des Prozesses zu beobachten ist. In keinem Fall trat eine Kopplung $^3\text{J}(\text{HCOP})$ in Erscheinung. Diese Wechselwirkung entfällt, weil zusätzlich zum Prozeß nach Gl. (1) noch ein Austausch der Methoxygruppen zwischen den $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ -Resten möglich ist, ähnlich dem der Fluoratome von $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ ^[5].

Das IR-Spektrum von flüssigem (1) ist wegen der für jede der möglichen Strukturen anzunehmenden niedrigen C_s -Symmetrie recht kompliziert. Es läßt jedoch einen ionischen Aufbau $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^\oplus \text{OCH}_3^\ominus$ ebenso ausschließen wie eine nennenswerte Konzentration an freiem Ylid und Methanol, wie sie Gl. (1) vermuten lassen könnte. Es zeigen sich im Gegenteil echte Analogien zum (kovalent aufgebauten) $(\text{CH}_3)_4\text{SbOCH}_3$ ^[6].

(1) bildet mit Methanol im großen Überschuß ein farbloses, kristallines Addukt der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ von unbekannter Struktur ($\text{Fp} = 62\text{--}64^\circ\text{C}$).

Aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und Äthanol entsteht das farblose, destillierbare Tetramethyl-äthoxy-phosphoran ($\text{Kp} = 50^\circ\text{C}/30\text{ Torr}$), das sich bei spektroskopischen Untersuchungen

ähnlich (1) verhält. Die Reaktionsprodukte aus Isopropanol sowie tert.-Butanol zerfallen schon bei Raumtemperatur langsam unter Phosphinoxidbildung. Ähnliches wird im Falle von Trimethylsilanol beobachtet. Mit den zuletzt genannten Alkoholen entstehen aber wiederum recht stabile alkoholreichere Addukte $(\text{CH}_3)_4\text{POC}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{POC}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

Addition von Phenol an $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ergibt kristallines $(\text{CH}_3)_4\text{POC}_6\text{H}_5$ ($\text{Fp} = 71\text{--}75^\circ\text{C}$, Zers.), das in CH_2Cl_2 schon bei 25°C ein NMR-Spektrum mit einem Dublett für die $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ -Gruppe zeigt. Mit steigender Acidität des Alkohols wird somit der analog Gl. (1) verlaufende Protonenaustausch zurückgedrängt. Mit zunehmender Stabilisierung des Ylids wird er hingegen wieder beschleunigt: Das durch Addition von CH_3OH an $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ erhaltenen farblos-kristalline Triphenyl-methyl-methoxyphosphoran weist in Lösung bereits wiederum ganz schwach die gelbe Farbe des Ausgangs-Ylids auf, und das CH_3P -Dublett im ^1H -NMR ist zum Singulett kollabiert.

Eingegangen am 27. Oktober 1971 [Z 556b]

- [1] G. W. Fenton u. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1929, 2342; L. Hey u. C. K. Ingold, ibid. 1933, 531.
 [2] z. B.: J. Dodonow u. H. Medox, Ber. Dt. Chem. Ges. 61, 907 (1928); D. D. Coffmann u. C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3496 (1929); L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wipper u. G. Hassel, Chem. Ber. 91, 52 (1958); M. Grayson u. P. T. Keough, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4803 (1959); 82, 3919 (1960).
 [3] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Angew. Chem. 79, 412 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 448 (1967); Chem. Ber. 101, 595 (1968).
 [4] B. C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelmann, R. L. Powell u. D. W. White, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4004 (1971).
 [5] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, Angew. Chem. 84, 165 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 2 (1972).
 [6] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, Chem. Ber. 102, 4136 (1969).

Zur Natur des „Silicium-β-Effekts“ in Allyltrimethylsilan^[1]

Von Ulrich Weidner und Armin Schweig^[1]

Allylsilane, $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, weisen ungewöhnliche spektrale Eigenschaften und hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen auf; außerdem können sie wie andere β-funktionelle Alkylsilane leicht unter Lösen der Si—C-Bindung fragmentiert werden^[2]. Zwei qualitative Modelle, pd-Konjugation und Si—C-Hyperkonjugation, wurden zur Deutung dieses „Silicium-β-Effekts“ herangezogen^[2]. Im folgenden diskutieren wir anhand der Photoelektronen(PE)-Spektren von Trimethylvinylsilan (1) und Trimethylallylsilan (2) und von quantenchemischen Näherungsrechnungen (CNDO/2-Methode)^[3] ein klares Argument für die Si—C-Hyperkonjugation.

Abbildung 1 zeigt die PE-Spektren von (1) und (2)^[4], in Abbildung 2 sind die gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien (IP) und die relativen Intensitäten der jeweils beiden ersten Banden ① und ② ③ angegeben. Durch Vergleich mit anderen Vinylsilanen konnten wir wahrscheinlich machen, daß das HOMO in (1) das π-MO mit einem Knoten zwischen dem Äthylen-π-System und dem Me_3Si -Substituenten darstellt^[5]. Die Bande ② ③ geht auf Ionisation des $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}$ -σ-Ankopplungs-MO und eines

zweiten, in der Me_3Si -Gruppe lokalisierten σ-MO zurück. Als charakteristischer Unterschied zwischen (2) und (1) kann die Verschiebung von ① um 0.8 eV^[6] angesehen werden. Das Maximum der Bande ② ③ von (2) bleibt nahezu unverändert. Diese Bande wird durch Ionisation zweier im σ-Gerüst der Me_3SiCH_2 -Gruppen lokalisierter MOs hervorgerufen^[8].

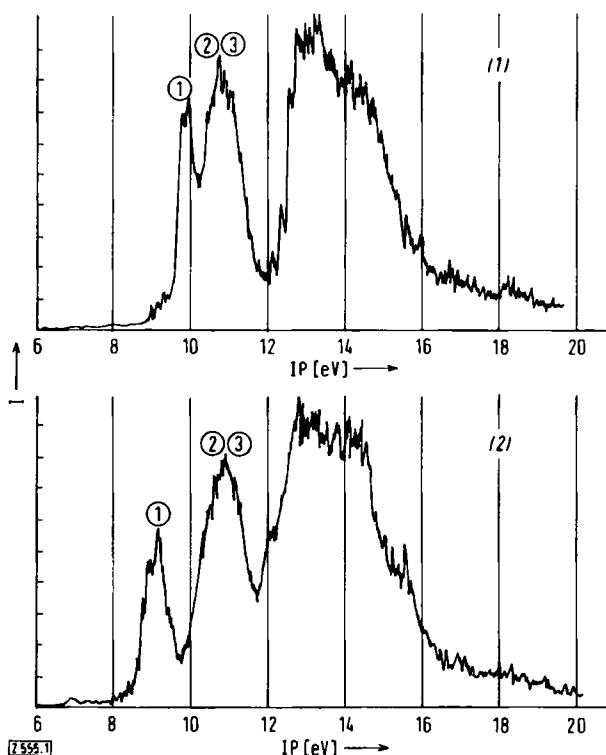


Abb. 1. Photoelektronenspektren von Trimethylvinylsilan (1) und Trimethylallylsilan (2).

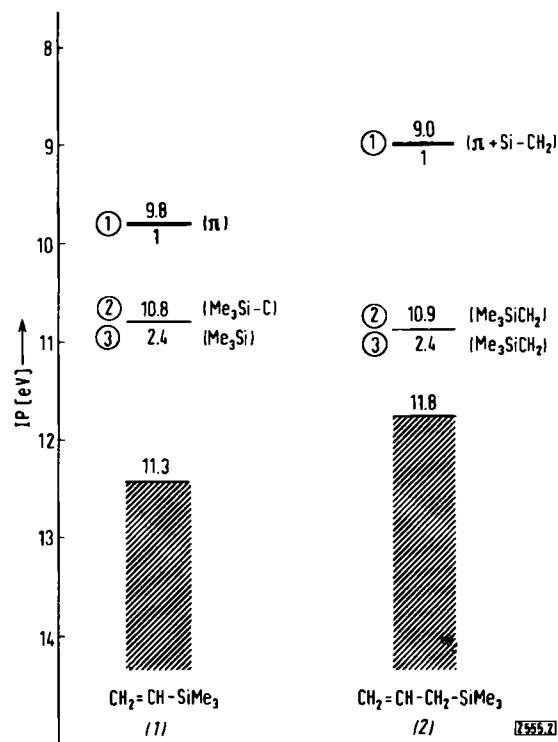


Abb. 2. Vertikale Ionisierungspotentiale (Zahlen über den Niveaus in eV), relative Intensitäten (Zahlen unter den Niveaus) und Zuordnung der Banden ① und ② ③ in den Spektren von Abb. 1.

[*] cand. rer. nat. U. Weidner und Prof. Dr. A. Schweig
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität
 355 Marburg, Biegenstraße 12