

FRITZ SCHINDLER, HUBERT SCHMIDBAUR und GERHARD JONAS

**Hexaalkyl-phospha-alumoxane — Isostere der
Hexaalkyl-disiloxane¹⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 24. April 1965)

Trialkyl-phosphinoxide reagieren mit Aluminium-trialkylen unter Bildung stabiler 1:1-Addukte, deren Isosteriebeziehung zu den entsprechenden Hexaalkyl-disiloxanen aus kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen klar erkennbar wird.

In Fortführung umfangreicher Untersuchungen über Organoheterosiloxane²⁾ haben wir uns jetzt Systemen zugewandt, in denen die Siliciumatome des anorganischen Si—O—Si-Skeletts nicht nur partiell²⁾, sondern vollständig durch Heteroatome ersetzt sind. Besonders interessant erschienen die *Isosteren* der Siloxane, Verbindungen, in denen die Siliciumatome der Siloxankette abwechselnd durch die Nachbarn des Siliciums im Periodensystem, nämlich Aluminium und Phosphor, substituiert werden:



Diese formale Substitution kann ohne Änderung von Zahl und Anordnung der organischen Liganden vorgenommen werden und führt zu sowohl isoelektronischen wie auch isosteren Gebilden.

Obgleich russische Autoren über Versuche zur Darstellung hochmolekularer Verbindungen dieses Typs schon vor einigen Jahren berichteten³⁾, waren die Grundglieder dieser Reihe bisher nicht beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird über die präparativen und spektroskopischen Untersuchungen an den vier einfachsten Gliedern dieser Verbindungsklasse als Modellsubstanzen berichtet.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Hexaalkyl-phospha-alumoxane des Typs $R_3POAlR'_3$ lassen sich durch Umsetzung von Trialkyl-phosphinoxiden mit Aluminium-trialkylen im Molverhältnis 1:1 leicht und in hohen Ausbeuten darstellen.

So reagieren Triäthyl-phosphinoxid und Aluminium-triäthyl in absol. Benzol nach Gl. (1):



1: R = C₂H₅

2: R = CH₃

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: *F. Schindler, H. Schmidbaur und G. Jonas, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 153 (1965).*

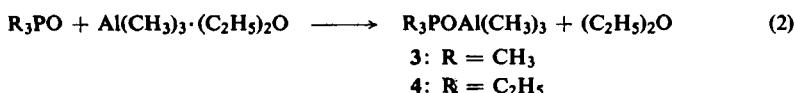
²⁾ Eine zusammenfassende Übersicht findet sich bei: *H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 201 (1965).*

³⁾ *K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov und A. A. Kazakova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1959, 466, C. A. 53, 17561 (1959); A. A. Zhdanov und K. A. Andrianov, Vysokomol. Soedineniya 6, 940 (1964).*

Die schwach exotherme Reaktion verläuft bereits bei Raumtemperatur rasch und vollständig. Gebildetes $(C_2H_5)_3POAl(C_2H_5)_3$ (1) ist nach Abziehen des Lösungsmittels am Ölumpenvakuum destillierbar; die farblose Flüssigkeit kristallisiert bei tieferen Temperaturen.

Analog läßt sich durch Umsetzung von $(CH_3)_3PO$ mit $Al(C_2H_5)_3$ auch $(CH_3)_3POAl(C_2H_5)_3$ (2) darstellen. Die physikalischen Konstanten beider Verbindungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Aufgrund ihrer stärkeren Donoreigenschaften sind die Trialkyl-phosphinoxide auch befähigt, aus Aluminium-trialkyl-ätheraten den koordinativ gebundenen Äther quantitativ zu verdrängen, z. B. nach der Gleichung:



Destillierbares 3 bildet bei Normalbedingungen farblose Kristalle. — Analog Gl. (2) konnte schließlich auch $(C_2H_5)_3POAl(CH_3)_3$ (4) gewonnen werden.

Auch wenn bei der Darstellung von 1–4 die einzelnen Komponenten in der Reaktion jeweils im Überschuß vorliegen, bilden sich nur die 1:1-Addukte. Nicht umgesetztes Aluminiumalkyl bzw. Trialkyl-phosphinoxid kann unverändert zurückgewonnen werden.

Tab. 1. Physikalische Konstanten der Hexaalkyl-phospha-alumoxane

Nr.	Formel	Schmp.	Sdp./1Torr
3	$(CH_3)_3POAl(CH_3)_3$	+ 89°	117°
2	$(CH_3)_3POAl(C_2H_5)_3$	- 23°	121°
4	$(C_2H_5)_3POAl(CH_3)_3$	+ 7°	123°
1	$(C_2H_5)_3POAl(C_2H_5)_3$	- 13°	142°

Die Hexaalkyl-phospha-alumoxane — farblose Flüssigkeiten bzw. Kristalle — sind lediglich in polarisierbaren, protoneninaktiven und halogenfreien organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, gut und ohne Zersetzung löslich. Gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind sie im Vergleich zu den reinen Aluminiumalkylen überraschend stabil. Oxydation bzw. Hydrolyse tritt nur relativ langsam ein. Die Hydrolysereaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



Gebildetes Trialkyl-phosphinoxid kann aus dem Hydrolysat durch Sublimation zurückgewonnen werden.

KERNRESONANZSPEKTREN

Aus der Möglichkeit zur Spin-Spin-Wechselwirkung der Protonen mit den ¹³C-Kohlenstoff- und den Phosphoratomen waren für die Protonenresonanzspektren der Hexaalkyl-phospha-alumoxane interessante Ergebnisse zu erwarten. Zusammen mit den Werten der chemischen Verschiebungen sollten sich daraus wichtige Hinweise auf die Bindungsbeziehungen der Isosterenpaare ergeben.

Um die Kopplungskonstanten $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P})$, $J(^1\text{H-C-C-}^{31}\text{P})$, $J(^1\text{H-C-C-}^1\text{H(Al)})$ und $J(^1\text{H-C-C-}^1\text{H(P)})$ zu bestimmen, wurden die NMR-Spektren der Verbindungen 1, 2 und 4 in Reinsubstanz aufgenommen. — Zahl, Multiplizität und Flächenverhältnisse der Signale entsprachen in allen Fällen den Erwartungen. Dieses Ergebnis ist ein wertvoller Beweis für die Zusammensetzung der Verbindungen, wie er aus analytischen Untersuchungen nicht zweifelsfrei geführt werden konnte (s. u.).

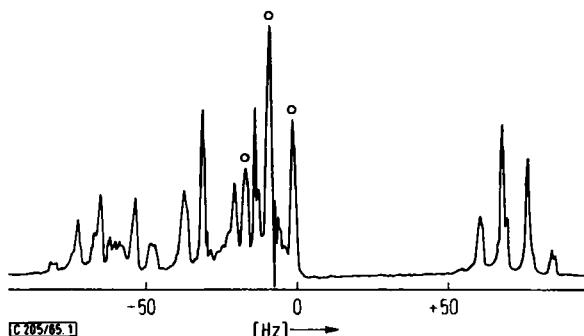


Abbildung 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hexaäthyl-phospha-alumoxans 1 (Reinsubstanz; o = Al-ständige Methylgruppe)

Während die Spektren der Phosphormethylverbindungen (Abbildung 2) recht übersichtlich das scharfe Dublett der *P*-Methylprotonen neben den Signalen der *Al*-Alkylprotonen zeigen, ergeben sich für die Phosphoräthyverbindungen (1 und 4) erwartungsgemäß zunächst völlig unübersichtliche Multipletts (Abbildung 1). In Übereinstimmung mit Arbeiten von Hendrikson und Mitarbb. über Phosphor-alkylverbindungen⁴⁾ lassen sich diese aber gut als $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Systeme analysieren. Dazu werden die in Reinsubstanz aufgenommenen Spektren näherungsweise nach erster Ordnung mit Hilfe bekannter Verfahren⁵⁾ aufgelöst. — Obwohl das *P*-Äthyl-Multiplett im Falle des Hexaäthyl-phospha-alumoxans (1; Abbild. 1) zusätzlich durch die Tripletsignale der *Al*-Äthylgruppe überlagert ist, können diese leicht vom ersteren unterschieden werden.

Die Werte der Kopplungskonstanten $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P})$ und $J(^1\text{H-C-C-}^{31}\text{P})$ (Tab. 2) haben, verglichen mit den Trialkyl-phosphinoxiden, im Falle der Addukte geringfügig, aber deutlich zugenommen. Die Umhybridisierung des Sauerstoffatoms in Richtung zunehmenden p-Charakters ist für diesen Effekt verantwortlich zu machen.

Zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen mußten die Spektren wegen der hohen Reaktivität der Verbindungen gegenüber CCl_4 in benzolischer Lösung aufgenommen werden. Da in diesem stark anisotropen Lösungsmittel die chemischen Verschiebungen andererseits sehr stark konzentrationsabhängig sind, wurden sicherheitshalber sämtliche Verbindungen bei übereinstimmenden Konzentrationen von

4) J. B. Hendrikson, M. L. Maddox, J. J. Sims und H. D. Kaesz, *Tetrahedron* [London] **20**, 449 (1964).

5) P. T. Narasimhan und M. T. Rogers, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5984 (1960); vgl. auch: H. Schmidbaur und F. Schindler, *J. organomet. Chem.* **2**, 466 (1964).

2.35 Mol-% vermessen. Als innerer Standard diente eine stets gleichbleibende Menge Cyclohexan (Tabb. 2 und 3).

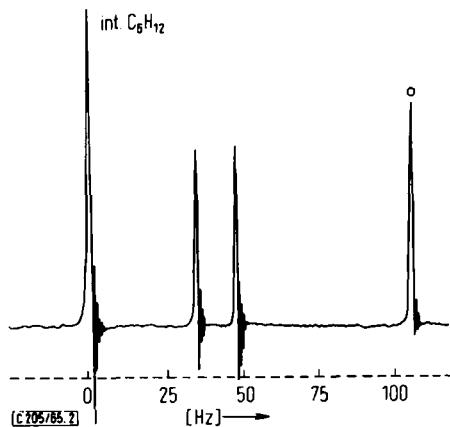


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektrum des Hexamethyl-phospho-alumoxans 3
(2.35 Mol-% in Benzol; Cyclohexan als innerer Standard; o = Al-ständige Methylgruppe)

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Hexaalkyl-phospho-alumoxane und einiger Vergleichssubstanzen.
(Alle Angaben in Hz; Konz. 2.35 Mol-% in benzol. Lösung gegen Cyclohexan als inneren Standard bzw. Reinsubstanz)

Nr.	Formel	$\delta\text{CH}_3\text{P}$	$\delta\text{CH}_3\text{Al}$	$\delta\text{CH}_2\text{Al}$	$J(^1\text{H}^31\text{P})$	$J(^1\text{H}^31\text{P})$	$J(^1\text{H}^31\text{H})$
3	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	+42.0	+107.0	—	13.5	—	—
	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	+28.0	—	—	13.0	—	—
2	$(\text{CH}_3)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	+112.0	—	—	—	—
4	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+39.0	-7.0	+72.5	13.5	—	8.0
1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	+47.0	+106.0	—	11.5	16.5	8.0
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+45.5	-8.0	+71.5	11.5	16.5	7.5 (P) 8.3 (Al)
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$	+31.0	—	—	11.3	16.1	8.0
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	—	+18.5	+67.0	—	—	8.0

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten der Hexaalkyl-phospho-alumoxane und ihrer isosteren Hexaalkyl-disiloxane (Bedingungen wie Tab. 2)

Nr.	Formel	$\delta\text{CH}_3\text{P}$	$\delta\text{CH}_3\text{Al}$	δ	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	$J(^1\text{H}^31\text{P})$	$J(^1\text{H}^31\text{Al})$	\bar{J}	$J(^1\text{H}^31\text{CSi})$
3	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	+42.0	+107.0	+74.5	—	127	108.5	117.8	—
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—	+76.5	—	—	—	118.0
1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+45.5	-8.0	+16.8	—	—	—	—	—
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—	—	+24.0	—	—	—	—
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	+47.0	+106.0	+76.5	—	—	109.0	—	—
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—	+76.0(Me) +24.5(Et)	—	—	—	—
2	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+39.0	-7.0	+16.0	—	127.5	—	—	—

Für die Al-Methyl-Protonensignale der Addukte zeigt sich beim Vergleich mit den reinen Aluminium-trialkylverbindungen (Tab. 2) die erwartete starke Verschiebung nach *niedrigeren* Feldern, da die Abschirmung der aluminiumständigen Methylprotonen durch die Einführung des stark elektronegativen Sauerstoffatoms verringert wird. Die Signale der P-Methyl-Protonen sind dagegen gegenüber den reinen Trialkylphosphinoxiden deutlich nach *höheren* Feldern verschoben.

Beim Vergleich des arithmetischen Mittels $\bar{\delta}$ aus den chemischen Verschiebungen der *P*-Methyl- und *Al*-Methyl-Protonen des Hexamethyl-phospha-alumoxans mit der chemischen Verschiebung der *Si*-Methyl-Protonen im isosteren Hexamethyl-disiloxan (Tab. 3) stellt man eine verblüffende Übereinstimmung der beiden Werte fest. Der gleiche Befund ergibt sich beim Vergleich der $^{1}\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten, wo abermals das Mittel \bar{J} aus $J(^{1}\text{H}\text{-}^{13}\text{C-}\text{Al})$ und $J(^{1}\text{H}\text{-}^{13}\text{C-}\text{P})$ des Hexamethyl-phospha-alumoxans mit der Konstante $J(^{1}\text{H}\text{-}^{13}\text{C-}\text{Si})$ des entsprechenden Disiloxans auffallend gut übereinstimmt (Tab. 3). Wir werten diesen Befund als eine Bestätigung der geforderten Isosteriebeziehung.

Zwar weniger überzeugend, aber immerhin aus den NMR-Daten erkennbar, ist diese Isosteriebeziehung im Fall des Hexa*äthyl*-phospha-alumoxans. Für die unsymmetrisch substituierten Phospha-alumoxane (2 und 4) erscheinen derartige einfache Überlegungen nicht mehr gerechtfertigt, jedoch ergeben sich auch hier beim Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Disiloxane interessante Übereinstimmungen, die wohl nicht nur zufällig sind (Tab. 3).

Eine Bestimmung der Werte $\delta\text{CH}_2(\text{P})$ für 1 und 4 war bei den *in Lösung* aufgenommenen Spektren nicht mehr möglich. Durch den Einfluß des Lösungsmittels rücken die in Reinsubstanz ohnehin schon stark kontrahierten *P*-Äthyl-Multiplets (Abbild. 1) so stark zusammen, daß hier Kopplungsvorgänge zweiter Ordnung dominieren ($\Delta\delta \approx J(\text{HCCH})$) und eine Auflösung der Spektren nach erster Ordnung vereitelt wird.

INFRAROTSPEKTREN

Zur weiteren Charakterisierung der Siloxan-Isosteren 1–4 haben wir ihre Infrarotspektren im Bereich von 3000 bis 650/cm aufgenommen (Tab. 4). Im Mittelpunkt der

Tab. 4. Infrarotbanden der Hexaalkyl-phospha-alumoxane (cm^{-1}) und ihre Zuordnung

$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Zuordnung
2960 Sch	3000 Sch	2980 Sch	3000 Sch	
2920 ast	2930 ast	2920 ast	2940 Sch	
2860 ast	2870 ast	2800 Sch	2880 ast	νCH_3 u. CH_2
		2800 Sch	2800 Sch	
	2720 Sch		2730 Sch	
	1460 st	1458 st	1463 st	
1420 st	1426 Sch	1405 st	1410 st	
	1415 st	1390 Sch	1388 Sch	
1368 m	1365 m			$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3\text{P}$
1318 st	1315 ast	1275 st	1278 st	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3\text{P}$
1304 ast	1300 ast	1243 schw		
1175 Sch	1223 Sch	1167 Sch	1175 Sch	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3\text{Al}$
	1180 Sch			
1155 ast	1152 ast	1143 ast	1155 ast	$\nu_{\text{as}}\text{PO}$
1055 m	1053 m			
	982 st	1043 st,	1045 st	
	933 Sch	1030 m	1032 Sch	
	915 Sch	1013 m	1013 Sch	
		1003 Sch	1005 Sch	
		985 Sch	983 st	
			940 st	
			910 m	$\nu\text{C-C}$
945 ast	947 ast	785 ast	786 ast	$\rho\text{CH}_3\text{P}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$
863 ast	862 ast	775 ast	775 ast	
760 st	757 st	725 Sch	727 m	$\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$
	695 Sch		695 Sch	$\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$
690 ast/br.	<650 ast/br.	685 ast/br.	<650 ast/br.	$\rho\text{CH}_3\text{Al}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Al}$

Diskussion mußten hier die Valenzschwingungen des Al—O—P-Gerüstes stehen, deren Frequenzen sich deutlich von denen der Komponenten unterscheiden sollten.

Es wurden bereits mehrfach infrarotspektroskopische Untersuchungen an analogen Addukten vom Typ $Y_3PO \cdot E^nX_n$ (Y = Halogen, Organyl; X = Halogen) durchgeführt⁶⁻⁸. Auch hier stand vor allem die Lage der PO-Valenzschwingung zur Diskussion, die im Falle einer P—O—Al-Bindung eine wesentliche Beeinflussung aufzeigte. In Tab. 5 seien nun die PO-Valenzschwingungen der Hexaalkyl-phospha-alumoxane mit jenen der Komponenten und einiger schon bekannter ähnlicher Verbindungen verglichen.

Tab. 5. Asymm. PO-Valenzschwingungen der Hexaalkyl-phospha-alumoxane und einiger Vergleichssubstanzen

Nr.	Verbindung	$\nu_{as}PO$ (cm ⁻¹)	Verbindung	$\nu_{as}PO$ (cm ⁻¹)
3	$(CH_3)_3POAl(CH_3)_3$	1155	$(Me_3PO)_2ZnJ_2$ ⁶⁾	1120, 1135
	$(CH_3)_3PO$ ⁷⁾	1174	$(Me_3PO)_2CoCl_2$ ⁶⁾	1100, 1125
2	$(CH_3)_3POAl(C_2H_5)_3$	1152	$(Me_3PO)_2UCl_4$ ⁷⁾	1050
4	$(C_2H_5)_3POAl(CH_3)_3$	1143	$[(C_2H_5)_3PO]_2UCl_4$ ⁷⁾	1055
	$(C_2H_5)_3PO$ ⁷⁾	1160	$Cl_3POAlCl_3$ ⁸⁾	1225
1	$(C_2H_5)_3POAl(C_2H_5)_3$	1155	Cl_3PO ⁷⁾	1295

Gegenüber den reinen Trialkyl-phosphinoxiden zeigt die ν PO-Schwingung der Hexaalkyl-phospha-alumoxane eine geringfügige, aber deutliche Verschiebung nach niedrigeren Wellenzahlen. Diese Frequenzverringerung wurde bereits mehrfach bei Phosphinoxid-Addukten festgestellt und im Sinne einer Abnahme der P=O-Bindungsordnung bei Beteiligung der Phosphinoxide an einer koordinativen Bindung interpretiert⁶⁻⁸. Das Ausmaß dieser Frequenzverschiebung hängt offensichtlich vom induktiven Effekt der jeweils am Aluminiumatom vorhandenen Substituenten ab: Im Falle der Aluminiumalkyladdukte ist die Beanspruchung der vordem am Sauerstoff lokalisierten freien Elektronenpaare nicht mehr so stark wie bei den Aluminiumhalogenidverbindungen; die Frequenzänderung ist bei ersteren nur mehr sehr gering (ca. 10—20/cm).

Dieser IR-spektroskopische Befund steht gut in Einklang mit den Änderungen der Kopplungskonstanten $J(^1H-C-^31P)$ und $J(^1H-C-C-^31P)$ im NMR-Spektrum (s. o.). Beides sind Hinweise auf das Vorliegen einer P—O—Al-Bindung.

Wir danken dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. Max Schmidt, für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemischen Industrie — für Sachbeihilfen und die Gewährung eines Liebig-Stipendiums an F. S. zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. H. Schumann danken wir für die Aufnahme der Infrarotspektren.

⁶⁾ F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bannister, J. chem. Soc. [London] 1960, 2199.

⁷⁾ P. Gans und B. C. Smith, J. chem. Soc. [London] 1964, 4172.

⁸⁾ E. W. Wartenberg und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 329, 269 (1964).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: Trimethyl- und Triäthyl-phosphinoxid wurden durch Umsetzung von Phosphoroxidchlorid mit äther. Grignard-Lösung in guten Ausbeuten dargestellt⁹⁾ und durch Vakuumsublimation gereinigt. Aluminium-triäthyl war im Handel erhältlich (Fluka); Aluminium-trimethyl-ätherat wurde durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen einer äther. Lithiummethylösung von bekanntem Gehalt mit einer Ätherlösung von Aluminiumtrichlorid unter Reinstickstoff dargestellt und durch Destillation bei 65°/10 Torr gereinigt. — Die Reinheit aller Ausgangsmaterialien wurde NMR-spektroskopisch überprüft. Das als Lösungsmittel verwendete thiophenfreie Benzol wurde nach dem Trocknen über Natrium zusätzlich mit Aluminium-triäthyl unter Rückfluß gekocht und davon unter Reinstickstoff abdestilliert.

Umsetzungen: Sämtliche Umsetzungen mußten unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Reinstickstoff in vorher ausgeflammtten Apparaturen durchgeführt werden. Zur Darstellung der *Hexaalkyl-phospha-alumoxane* ist nachstehende allgemeine Vorschrift in Verbindung mit Tab. 6 geeignet:

In einem Zweihalskolben wird *Trialkyl-phosphinoxid* unter Stickstoff in absol. Benzol unter magnetischem Rühren suspendiert und innerhalb von 30 Min. mit einer absol. benzol. Lösung von *Aluminium-trialkyl* bzw. dessen *Ätherat* tropfenweise versetzt. Die schwach exotherme Reaktion wird durch halbstdg. Kochen unter Rückfluß beendet, das Lösungsmittel i. Ölumpenvak. abgezogen und der Rückstand destilliert.

Tab. 6. Ansätze zur Darstellung der Hexaalkyl-phospha-alumoxane

Aluminiumalkyl (Formel) g	Trialkyl-phosphinoxid (Formel) g	Benzol (ccm)	Produkt (Formel) g	% d. Th.
Al(C ₂ H ₅) ₃ 3.04	(C ₂ H ₅) ₃ PO 5.39	80	(C ₂ H ₅) ₃ POAl(C ₂ H ₅) ₃ (1) 4.76	72
Al(C ₂ H ₅) ₃ 4.75	(CH ₃) ₃ PO 2.13	60	(CH ₃) ₃ POAl(C ₂ H ₅) ₃ (2) 3.82	80
Al(CH ₃) ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O 6.21	(CH ₃) ₃ PO 2.65	70	(CH ₃) ₃ POAl(CH ₃) ₃ (3) 3.59	76
Al(CH ₃) ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O 5.02	(C ₂ H ₅) ₃ PO 3.06	50	(C ₂ H ₅) ₃ POAl(CH ₃) ₃ (4) 3.85	82

Die Ausbeuten sind jeweils auf den im Unterschluß vorliegenden Reaktionspartner bezogen.

Hydrolysereaktion: 0.415 g (1.67 mMol) *Hexaäthyl-phospha-alumoxan* wurden unter Reinstickstoff vorsichtig mit überschüss. Wasser in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler zersetzt. Die Substanz reagierte stark exotherm unter Aufblähen. Überschüssiges Wasser wurde i. Ölumpenvak. abgezogen und der farblose Rückstand sublimiert. Ab 40° sublimierten bei 1 Torr 0.187 g (80%) farblose Kristalle, die durch Schmp. und Misch-Schmp. als *Triäthyl-phosphinoxid* identifiziert werden konnten. Der farblose Rückstand wurde qualitativ als *Al(OH)₃*, das entwickelte Gas als Äthan identifiziert.

Analysen und Mol.-Gewichte: Zur Analyse von Aluminium wurden die Substanzen mit absol. Cyclohexan bedeckt und langsam mit Methanol (p. a.) versetzt. Es wurde mit Wasser und verd. Salzsäure aufgenommen, das Lösungsmittel verkocht und Aluminium komplexometrisch nach Schwarzenbach ermittelt.

⁹⁾ A. B. Burg und W. Mc Kee, J. Amer. chem. Soc. 73, 4590 (1951).

C,H-Analysen führten — in verschiedenen Laboratorien — wegen unkontrollierter Verbrennungsreaktionen im Rohr immer wieder zu wenig verlässlichen Werten. Desgleichen kam es bei Aufschlüssen zur Phosphorbestimmung in der Wurtzschmitt-Bombe auch bei mehrfacher Variation der Behandlung regelmäßig zu Explosionen oder es wurde eine nur ungenügende Umsetzung erreicht. In Anbetracht der klaren Verhältnisse bei den NMR-Spektren (s. o.) scheint dieser Mangel nicht erheblich.

Die Bestimmungen der *Mol.-Gewichte* wurden teils osmometrisch teils kryoskopisch durchgeführt. Sie lassen die sonst übliche Genauigkeit vermissen, da bei der Einwaage trotz sorgfältigsten Arbeitens geringfügige Hydrolyse nicht vermeidbar war.

Tab. 7. Analysen und Mol.-Gewichte der Hexaalkyl-phospha-alumoxane

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	AI
1	C ₁₂ H ₃₀ AlOP	Ber. 248.4 Gef. 246 ^{a)}	10.85 10.39
2	C ₉ H ₂₄ AlOP	Ber. 206.3 Gef. 240 ^{a)}	13.10 12.88
3	C ₆ H ₁₈ AlOP	Ber. 164.2 Gef. 188 ^{b)}	16.45 16.53
4	C ₉ H ₂₄ AlOP	Ber. 206.3 Gef. 243 ^{b)}	13.10 13.58

^{a)} osmometr. in Benzol.

^{b)} kryoskop. in Benzol.

Infrarot- und Kernresonanzspektren: Die *IR-Spektren* der flüssigen Substanzen wurden im Bereich 3000—650/cm mit dem Gerät Perkin-Elmer Nr. 221 bei kapillarer Schichtdicke zwischen NaCl-Platten aufgenommen; *Hexamethyl-phospha-alumoxan* wurde fein in Nujol verrieben.

Die Aufnahme der *NMR-Spektren* erfolgte am Gerät A 60 der Firma Varian Ass., Palo Alto, Kalifornien, bei 60 MHz. Die Temperatur betrug 35°; es gelten die üblichen Fehlergrenzen. Die Konzentration der Substanzen in benzolischer Lösung betrug genau 2.35 Mol-%; als interner Standard wurde eine stets gleichbleibende Menge Cyclohexan verwendet.

[205/65]