

Bildung und Eigenschaften von Acylphosphinen. I

Monosubstitutionsreaktionen an substituierten Disilylphosphinen mit Pivaloylchlorid¹⁾

Von G. BECKER

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Pivaloylchlorid reagiert mit substituierten Bis(trimethylsilyl)phosphinen bei Temperaturen zwischen -30°C und -10°C unter Ersatz einer Silylgruppe durch den Acylrest. Die hier zuerst auftretende Keto-Form ist thermisch instabil und lagert sich kurz unterhalb Zimmertemperatur in die Enol-Form um. Dabei wandert die Silylgruppe vom Phosphor zum Sauerstoff der Carbonylgruppe. Die dabei gebildeten Verbindungen (stabil bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit) haben durch Ausbildung einer P–C-Doppelbindung eine ungewöhnliche Struktur mit zweibändigem Phosphor der Oxydationsstufe 3. Die spektroskopischen Eigenschaften werden diskutiert.

Formation and Properties of Acylphosphines. I. Mono Substitution Reactions of Substituted Disilylphosphines with Pivalic Chloride

Abstracts. Between -30°C and -10°C one trimethylsilyl group of substituted bis(trimethylsilyl)phosphines is replaced by the acyl moiety in the reaction with pivalic chloride. The keto forms are thermally labile and rearrange with migration of the silyl group from phosphorus to oxygen just below room temperature. The new compounds (enol forms) are stable in the absence of moisture and air and show an unusual structure with a P–C double bond. The spectroscopic properties are discussed.

Carbonsäurephosphide (Acylphosphine) sind im Gegensatz zu Carbonsäureamiden nur schwierig darzustellen; ihre Chemie ist demzufolge noch wenig untersucht. Neben den seit längerem bekannten Methoden der Umsetzung von Carbonsäurehalogeniden mit Phosphiden [1], der Addition reaktiver P–H-Bindungen an die C=C-Bindung in Ketenen [2] und den noch wenig untersuchten Reaktionen zwischen aromatischen Carbonsäurehalogeniden und Phosphin in Pyridin [3] hat sich in den letzten Jahren die Spaltung der polaren Si–P-Bindung in Silylphosphinen als erfolgreich zur Einführung der Phosphinogruppe erwiesen [4–6]. Die Reaktionen verlaufen aber nur dann eindeutig, wenn in Dialkyl-/aryltrimethylsilylphosphinen nur eine Silylgruppe am Phosphor substituiert werden kann [4, 5].

¹⁾ Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung, Düsseldorf, 7.–10. April 1975.

Umsetzungen von z. B. Tris(trimethylsilyl)phosphin mit drei substituierbaren Silylgruppen sind viel komplizierter. So gelingt es in der Reaktion mit Acetylchlorid nur unter genauer Einhaltung der experimentellen Bedingungen, Triacetylphosphin in guter Ausbeute zu erhalten. Das Auftreten von Vinylverbindungen, hervorgerufen durch eine Wanderung des Wasserstoffes an der zur Carbonylgruppe benachbarten Methylgruppe, läßt sich nicht immer vermeiden [6]. Aus Mangel an α -ständigem C—H verlaufen deshalb die Reaktionen mit Pivaloylchlorid übersichtlicher. Hier gelingt die schrittweise Substitution von Silyl- durch Acylgruppen [7].

Zur Vereinfachung der eben geschilderten, zum Teil recht kompliziert verlaufenden Reaktionen am Tris(trimethylsilyl)phosphin wurden andere Wege beschritten. Es wird über die Umsetzungen zwischen P-alkyl-/aryldisilylphosphinen mit nur zwei substituierbaren Silylgruppen und Pivaloylchlorid berichtet.

Ausgangsverbindungen

Bislang sind allerdings nur einige Disilylphosphine $R-P[-Si(CH_3)_3]_2$ beschrieben worden. Zu ihrer Darstellung wird am vorteilhaftesten die Reaktion zwischen Trimethylchlorsilan und des durch Lithinierung des Phosphins in polaren Lösungsmitteln dargestellten, jedoch nicht in Substanz isolierten Dilithiumphosphids herangezogen [$R = C(CH_3)_3, C_6H_{11}, C_6H_5$]. Eine zweite, direktere Methode ergibt sich aus der Reaktion des kürzlich von FRITZ und HÖLDERICH beschriebenen und aus Tris(trimethylsilyl)phosphin leicht zugänglichen $LiP[Si(CH_3)_3]_2 \cdot 1,8 THF$ mit Alkylhalogeniden [8] [$R = CH_3$].

Klärung des Reaktionsablaufs

Die Reaktionen zwischen Pivaloylchlorid **1** und Disilylphosphinen der Formel $R-P[-Si(CH_3)_3]_2$ **2** mit den Substituenten Methyl **2a**, tert. Butyl **2b**, Cyclohexyl **2c** und Phenyl **2d** im Molverhältnis 1:1 wurden zuerst zur Klärung des Reaktionsablaufs und der Konstitution der gebildeten Verbindungen eingehend NMR-spektroskopisch in den Lösungsmitteln Cyclopentan und Monoglyme untersucht. Die Verbindungen **2a, c, d** beginnen schon bei $-30^\circ C$ bis $-10^\circ C$ zu reagieren. Nur bei **2b** wird selbst im polaren Monoglyme eine Temperatur von mindestens $+10^\circ C$ zum Reaktionsbeginn benötigt. Auch dann läuft die Reaktion nur langsam ab.

Ein typischer Reaktionsablauf ist in Abb. 1 für **2d** [Phenyl-bis(trimethylsilyl)phosphin] wiedergegeben. Nach vorsichtiger Vermischung der Reaktionspartner in Lösung bei $-78^\circ C$ wird erwartungsgemäß bei $-25^\circ C$ unter Bildung von Trimethylchlorsilan **3** eine Silylgruppe durch einen Acylrest langsam substituiert, Gl. (1).

Der zweite Silylrest verbleibt in **4** noch am Phosphor, zu erkennen an einer P—Si—CH-Kopplung von etwa 4 Hz wie in der Ausgangsverbindung (vgl.

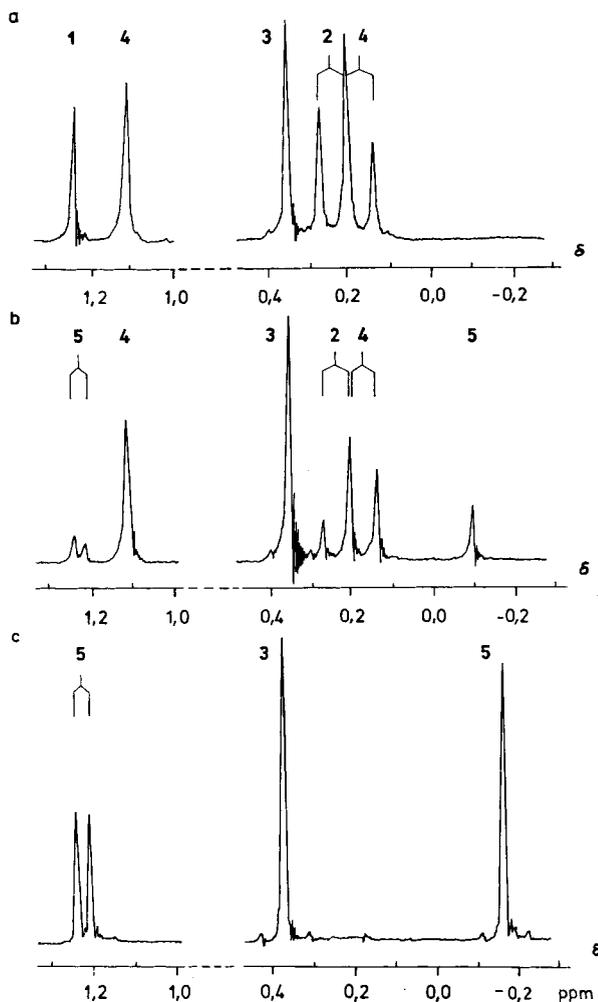
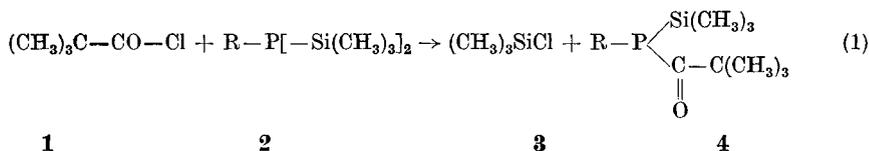


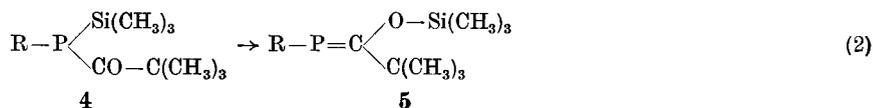
Abb. 1 ^1H -NMR-Spektren der Reaktion zwischen **1** (Pivaloylchlorid) und **2** [Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin] in Cyclopentan. a) zu Beginn bei -25°C ; b) nach 2,5 h bei $+10^\circ\text{C}$; c) nach 24 h bei $+25^\circ\text{C}$

Tab. 1d). Eine Verbreiterung des entsprechenden tert. Butylsignals vom Acylrest zeigt eine nur schwache Kopplung mit dem Phosphorkern an.



Bei Temperaturerhöhung und fortschreitender Reaktion nimmt **2** langsam ab. Es zeigt sich aber auch, daß das Primärprodukt **4** thermisch nicht beständig ist und umlagert. Dabei wird das Trimethylsilyldoublett zum Singulett, das verbrei-

terte tert.-Butylsingulett der Acylgruppe zum Dublett. Angesichts der niederen Reaktionstemperatur ist eine tiefgreifende Umlagerung in der Molekel etwa unter Änderung der Oxydationsstufe des Phosphors unwahrscheinlich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum steht in Einklang mit einer Wanderung der Trimethylsilylgruppe vom Phosphor zum Sauerstoff unter Ausbildung einer P–C-Doppelbindung, Gl. (2).



Verbindung **4** wird im folgenden auch als Keto-Form, **5** als Enol-Form bezeichnet. Wie zu erwarten, zeigt sich hinsichtlich der Substitutionsgeschwindigkeit ein deutlicher Unterschied in den beiden verwendeten Lösungsmitteln. Die erste Trimethylsilylgruppe wird im polaren Monoglyme schneller als in Cyclopentan abgespalten. Andererseits ist in beiden Fällen die Umlagerungsgeschwindigkeit noch hinreichend gering, um die Keto-Form gegenüber Ausgangsprodukt und Enol-Form genügend anzureichern, damit sie spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden kann. Es war im günstigen Fall von **4a** sogar möglich, auf Grund einer hohen Substitutions- und niederen Umlagerungsgeschwindigkeit nach Ausführen der Reaktion bei -30°C und anschließendem Abkondensieren der flüchtigen Reaktionspartner bei ebenfalls -30°C ein Gemisch von 50% beider Isomere $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch zu untersuchen. Entsprechende Messungen bei **4c** und **4d** scheiterten bisher an zu geringen Konzentrationen der Keto-Form. Die Keto-Form **4b** ist wegen zu hoher Reaktionstemperatur noch unbekannt.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß Spuren Säure, die mit dem Acylhalogenid leicht eingeschleppt werden können, sowohl die Substitution als auch die Umlagerung in die Enol-Form beschleunigen. Dafür spricht, daß bei Wiederholung der gleichen Reaktion recht unterschiedliche Beständigkeit der Keto-Form gefunden wird.

Eigenschaften und Reaktionen

In allen Fällen konnten in präparativen Ansätzen die umgelagerten Monosubstitutionsprodukte **5** in hohen Ausbeuten isoliert werden. Als Lösungsmittel eignet sich das unpolare Cyclopentan besser als Monoglyme, da hier die Bildung des Disubstitutionsproduktes bei 20°C nur sehr langsam abläuft. Die bei Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit äußerst beständigen Verbindungen können über lange Zeit hinweg bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, ohne daß sie polymerisieren. Bei Zutritt von Luft tritt spontane Selbstentzündung ein. Vorsichtige Alkoholyse führt die Verbindungen in die entsprechenden Alkyl-/arylmonoacylphosphine über. Mit überschüssigem Pivaloylchlorid in Monoglyme werden die Diacylphosphine gebildet. Da diese Untersuchungen noch im Gange sind, kann erst in Kürze darüber berichtet werden [7].

NMR-spektroskopische Untersuchungen

 ^1H -NMR-Spektren

Die an den Reaktionsgemischen gemessenen und in Tab. 1 zusammengetragenen ^1H -NMR-Daten gelten innerhalb geringer Abweichungen auch für die reinen Verdünnungen **2** und **5**. Folgende Punkte verdienen besondere Erwähnung: Die Kopplung des Phosphors mit den Protonen der tert. Butylgruppe des Acylrestes in den Enol-Formen **5** (1,8–2,1 Hz) ist ähnlich groß wie die ebenfalls über vier Bindungen

Tabelle 1 ^1H -NMR-Daten, gemessen an den Reaktionsgemischen (Fehlergrenze: $\pm 0,02$ ppm/ $\pm 0,1$ Hz)

a: R = CH_3 ; L.M.: Cyclopentan; Meßtemp.: 0°C

		2	4	5
P– CH_3	$\text{J}_{\text{P–CH}}$	1,7 Hz	3,5 Hz	<0,3 Hz
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$	0,98 ppm	1,02 ppm	1,23 ppm
C– $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P...CH}}$		0,4 Hz	1,9 Hz
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$		1,12 ppm	1,13 ppm
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P–Si–CH}}$	4,5 Hz	3,8 Hz	—
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$	0,30 ppm	0,17 ppm	0,28 ppm

b: R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; L.M.: Monoglyme; Meßtemp.: 30°C

		2	4	5
P– $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P...CH}}$	11,8 Hz	*)	10,4 Hz
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$	1,29 ppm		1,22 ppm
C– $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P...CH}}$		*)	2,1 Hz
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$			1,19 ppm
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P–Si–CH}}$	4,0 Hz	*)	—
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$	0,30 ppm		0,38 ppm

*) Keto-Form noch unbekannt.

e: R = C_6H_{11} (**); L.M.: Cyclopentan; Meßtemp.: -20°C

		2	4	5
C– $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P...CH}}$		<0,4 Hz	1,8 Hz
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$		1,08 ppm	1,10 ppm
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P–Si–CH}}$	4,3 Hz	3,5 Hz	—
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$	0,26 ppm	0,20 ppm	0,34 ppm

d: R = C_6H_5 (**); L.M.: Cyclopentan; Meßtemp.: -20°C

		2	4	5
C– $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P...CH}}$		<0,4 Hz	1,8 Hz
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$		1,10 ppm	1,23 ppm
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{J}_{\text{P–Si–CH}}$	4,7 Hz	4,6 Hz	—
	$\delta \text{ } ^1\text{H}$	0,23 ppm	0,15 ppm	–0,24 ppm

**) Der Substituent R wurde nicht ausgewertet.

auftretende in 1,2,3-Phosphadiazolen sowjetischer Autoren (1,5 Hz) [9]. Die Größe der Kopplungskonstanten zwischen Phosphor und daran gebundener Methylgruppe ist starken Schwankungen unterworfen. Sie steigt von 1,7 Hz im Disilylphosphin **2a** auf 3,5 Hz in der Keto-Form **4a**, in der Enol-Form **5a** tritt keine Kopplung mehr auf. Dementsprechend zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5a** auch nur die durch die tert. Butylgruppe des Acylrestes bewirkte Aufspaltung des Signals in ein Dezett. Ein schneller Austausch der Methylgruppe unter Lösung der P—C-Bindung ist auszuschließen, da in der analogen tert. Butylverbindung **5b** ein solches Phänomen nicht auftritt und im ^{13}C -NMR-Spektrum von **5a** eine Kopplung mit dem Kohlenstoff der Methylgruppe gefunden wird. Da Wechsel im Vorzeichen von $J_{\text{P-C-H}}$ (z. B. beim Übergang von Trimethylphosphin zum Tetramethylphosphoniumion [10]) bekannt sind und für Triäthylphosphin aus den ^1H -NMR-Spektren ein Wert von $-0,06 \pm 0,5$ Hz berechnet [11] wurde, muß hier eine zufällige Kopplungskonstante von 0 Hz angenommen werden.

^{31}P -NMR-Spektren

Wie die ^1H - zeigen auch die ^{31}P -NMR-Spektren das Auftreten der nur bei Temperaturen unter 10°C einige Zeit beständigen Keto-Formen **4**. Zum Nachweis läßt man bei laufender Kontrolle durch das ^1H -NMR-Spektrum bei Temperaturen um -10°C die Reaktion bis zur Bildung von genügend Keto-Form voranschreiten, stoppt die Reaktion durch Temperaturniedrigung um 10 bis 20°C und zeichnet dann das Spektrum auf. Neben den Signalen der Ausgangsverbindungen **2a**, **c**, **d** finden sich um etwa 100 ppm zu Tieffeld verschoben die ^{31}P -NMR-Signale der Keto-Formen **4a**, **c**, **d** (Tab. 2).

Tabelle 2 $\delta^{31}\text{P}$ in ppm, gemessen an den Reaktionsgemischen
(ext. Standard 85%ige H_3PO_4 ; negativ nach tieferem Feld, Fehlergrenze $\pm 1,0$ ppm)

R	2	Diff.	4	Diff.	5	Meßtemp.
a: CH_3	+195,5	(124,5)	+71,0	(191,0)	-120,0	-30°C
b: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+109,5				-176,0	$+30^\circ\text{C}$
c: C_6H_{11}	+139,0	(94,0)	+45,0	(198,5)	-153,5	-30°C
d: C_6H_5	+137,0	(104,0)	+33,0	(168,0)	-135,0	-20°C

2: Silylphosphin; 4: Keto-Form; 5: Enol-Form.

Es sei hier erwähnt, daß die Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale bei Substitution von Trimethylsilyl- durch Acylgruppen allgemein zu gelten scheint. So kommt die ^{31}P -NMR-Resonanz in den noch unveröffentlichten Verbindungen [7] Triacetyl- und Tripivaloylphosphin bei $-63,5$ und $-51,0$ ppm zu liegen ($[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$: $+251$ ppm).

Beendigung der Reaktion durch Erwärmen auf Zimmertemperatur läßt die Signale von **2** und **4** verschwinden. Im Bereich unter -100 ppm erscheinen die mit zunehmender Umlagerung größer werdenden Resonanzen der Enol-Formen **5**. Im Vergleich mit den Keto-Formen kommt es durch das Auftreten des zweibindigen Phosphors zu einer abermaligen Tieffeldverschiebung von 150 bis 200 ppm (Tab. 2).

Eine starke Verschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanzen zu niederen Werten scheint für Phosphine mit zweibindigem Phosphor charakteristisch zu sein. Sie findet sich in den λ^3 -Phosphorinen ($\delta^{31}\text{P} = -175 \rightarrow -180$ ppm [12]), mit einigen Ausnahmen in den Phosphamethin-cyaninen (Benzthiazol-: $\delta^{31}\text{P} = -20 \rightarrow -25$ ppm; Chinolin-: $\delta^{31}\text{P} = -45 \rightarrow -70$ ppm; aber Benzimidazol-: $\delta^{31}\text{P} = +100 \rightarrow +115$ ppm [21]), den 1.2.3-Phosphadiazolen ($\delta^{31}\text{P} = -225$ ppm [9]) und den kürzlich von NIECKE [13] entdeckten P(III)-Phosphazenen ($\delta^{31}\text{P} = -325,5$ ppm). Bei den zuletzt erwähnten Verbindungen ist allerdings auch zu beachten, daß in den P–N-Verbindungen schon der dreibindige Phosphor eine starke Tieffeldverschiebung zeigt.

^{13}C -NMR-Spektren

Zur weiteren Charakterisierung der P–C-Doppelbindung in den Enol-Formen **5** wurden die ^{13}C -NMR-Spektren herangezogen. Völlig überraschend findet man die Resonanz des P=C-Kohlenstoffs in allen untersuchten Verbindungen bei sehr tiefem Feld (Tab.3).

Danach müssen hier ganz andere Bindungsverhältnisse als in den „Doppelbindungen“ der Phosphor-Ylene (-Ylide) mit fünfwertigem Phosphor vorliegen. In

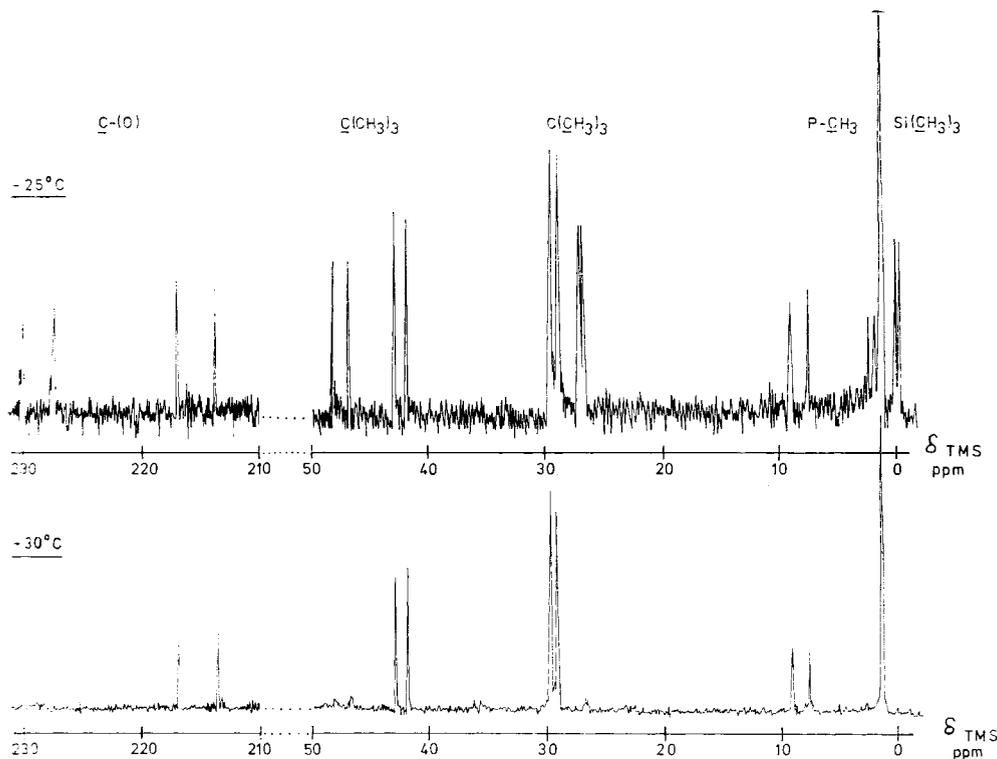


Abb. 2 ^{13}C -NMR-Spektren von Methyl-pivaloyl-trimethylsilylphosphin
bei -25°C : Gemisch von Keto- **4a** und Enol-Form **5a**;
bei $+30^\circ\text{C}$: nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Enol-Form **5a**

Tabelle 3 ^{13}C -NMR-Daten einiger Acylsilylphosphine; linker Wert: $J_{\text{P}\dots\text{C}}$ /rechter Wert: δ ^{13}C
 (Chem. Verschiebung rel. ext. TMS, positiv nach tieferem Feld; Fehlergrenze: $J \pm 1$ Hz; $\delta \pm 1,0$ ppm)

R	Isomeres	P—C—O	P—C (R)	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	Meßtemp.
a: CH ₃	4 Keto-Form	61,0 Hz/229,0 ppm	13,0 Hz/2,0 ppm ¹⁾	33,0 Hz/46,0 ppm	6,0 Hz/27,0 ppm	9,0 Hz/0,0 ppm	−25 °C
	5 Enol-Form	66,0 Hz/215,5 ppm	38,0 Hz/9,0 ppm	25,0 Hz/42,0 ppm	15,0 Hz/29,0 ppm	— /1,0 ppm	
b: C(CH ₃) ₃	5 Enol-Form	76,5 Hz/213,0 ppm	37,0 Hz/31,0 ppm ²⁾	25,0 Hz/43,0 ppm	^{3)/} 30,0 ppm	— /−4,0 ppm	+20 °C
c: C ₆ H ₁₁	5 Enol-Form	70,5 Hz/212,0 ppm	— ⁴⁾	24,0 Hz/42,0 ppm	13,0 Hz/29,0 ppm	— /0,0 ppm	+20 °C
d: C ₆ H ₅	5 Enol-Form	74,0 Hz/216,0 ppm	— ⁴⁾	26,0 Hz/43,0 ppm	14,0 Hz/30,0 ppm	— /1,0 ppm	+20 °C

1) Methylgruppe 2) tert. Butylgruppe

3) Zwischen den Methylkohlenstoffen der beiden tert. Butylgruppen kann nicht unterschieden werden (13,0 Hz bzw. 15,0 Hz).

4) Gruppe R nicht ausgewertet.

letzteren muß auf Grund von Photoelektronenspektren und NMR-Untersuchungen die P=C-Bindung sehr stark nach P⁺-C⁻ polarisiert sein. Für Trimethylmethylphenphoran wird z. B. mit -7 ppm ein Wert gefunden, der denen carb-anionischer Verbindungen wie Methylithium sehr nahe kommt [14].

In den hier untersuchten Verbindungen des dreiwertigen Phosphors findet man Verschiebungen von etwa +220 ppm und kommt damit in einen Bereich, der bei noch tieferem Feld als der der gängigen organischen Carbonylverbindungen liegt. Von Vorteil für die Interpretation der Werte ist die Tatsache, daß auf Grund der größeren thermischen Stabilität der Keto-Form **4a** ein direkter Vergleich zwischen beiden Isomeren **4a** und **5a** möglich ist (Abb. 2).

Zuerst zu den Werten der Carbonylgruppe in der Keto-Form: Trotz der größeren Elektronegativität des Stickstoffs (3,07) gegenüber dem Phosphor (2,06) [15] finden sich die ¹³C-Resonanzen der Carbonsäureamide mit Werten zwischen 160 und 180 ppm [16] doch bei höherem Feld als die der Carbonsäurephosphide **4**. Ganz offensichtlich wird in den Carbonsäureamiden die durch die Elektronegativität des Stickstoffs hervorgerufene Entschirmung des Kohlenstoffs durch Rückbindung vom Stickstoff zum Kohlenstoff wieder vermindert. Ein entsprechender Effekt scheint in den Carbonsäurephosphiden nicht möglich zu sein, so daß sich die ¹³C-Signale bei um 40 bis 60 ppm tieferen Werten finden. Die entsprechenden Werte von Triacetyl- und Tripivaloylphosphin (212,5 bzw. 220,0 ppm) bestätigen dies [17]. Die beiden Isomeren **4a** und **5a** unterscheiden sich in der Lage ihrer ¹³C-NMR-Signale des sp²-hybridisierten Kohlenstoffs um nur 11,5 ppm, wobei die Resonanz der Keto-Form bei tieferem Feld gefunden wird. Dies läßt den vorsichtigen Schluß zu, daß trotz der Umorientierung in der Molekel die Entschirmung des Kohlenstoffs nicht grundlegend geändert wird. Damit bliebe der P-C-Doppelbindung eine Polarität mit positiviertem Kohlenstoff, wie er schon in der Carbonylgruppierung vorhanden war, erhalten. Für eine eingehende Diskussion dieses Punktes ist das Untersuchungsmaterial noch nicht umfangreich genug. Auch wäre ein direkter Vergleich mit den noch unbekanntenen Werten silylierter Carbonsäureamide erforderlich.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß sich in den Verbindungen der Gruppe **a** (Tab. 3) beim Übergang von der Keto- zur Enol-Form die Kopplungskonstante $J_{P-C(O)}$ nur geringfügig von 61,0 auf 66,0 Hz ändert, obwohl vorher der Phosphor mit dem Carbonylkohlenstoff nur über eine Einfach-, nach der Umlagerung aber über eine Doppelbindung verknüpft ist. Sehr große Änderungen finden sich hingegen in der Kopplung zum benachbarten Kohlenstoff des Restes R = CH₃ (13,0 auf 38,0 Hz). Detaillierte Untersuchungen darüber sind im Gange.

Versuche mit anderen Acylhalogeniden.

Substitutionsreaktionen mit anderen Acylhalogeniden verliefen bisher wenig erfolgreich. Mit Acetylchlorid treten instabile Zwischenstufen auf, die wie im zu Anfang kurz erwähnten Fall des Tris(trimethyl)silylphosphins unter HCl-Eliminierung zu Vinylverbindungen zerfallen. Der intermediär gebildete Halogenwasserstoff spaltet wahllos noch vorhandene Si-P-Bindungen, so daß eine Reihe verschieden substituierter primärer und sekundärer Phosphine bis hin zum RPH₂ nachge-

wiesen werden können. Auch mit Benzoylchlorid kommt es bei tiefen Temperaturen zur Bildung der Keto-Formen, die sich bei Zimmertemperatur in die Enol-Formen umlagern. Diese sind jedoch nur kurze Zeit beständig und polymerisieren unter Bildung harziger Produkte, deren Konstitution noch unbekannt ist. Dabei verschwindet das für die P—C-Doppelbindung charakteristische ^{31}P -NMR-Signal bei tiefem Feld.

Diskussion

In den hier beschriebenen Reaktionen führt die Substitution einer Trimethylsilyl- durch eine Acylgruppe in P-alkyl-/aryldisilylphosphinen zu Verbindungen des zweibindigen Phosphors der Oxydationsstufe 3. Aus Mangel an kristallinem Material konnte bisher keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Es sei hier aber erwähnt, daß die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen an Diacylphosphinen (Dipivaloylphosphin) [18] und ihren Salzen (Aluminium-dibenzoylphosphid) [19] vorhanden sind. Sie zeigen, daß die Verbindungen im Festkörper in der Enol-Form resp. als Chelat vorliegen. Man findet einen zweibindigen Phosphor und verkürzte PC- bzw. verlängerte CO-Abstände.

Als Beweis für die Struktur der in dieser Mitteilung beschriebenen Enol-Formen 5 lassen sich zusammenfassend folgende spektroskopisch und experimentell gewonnenen Fakten anführen:

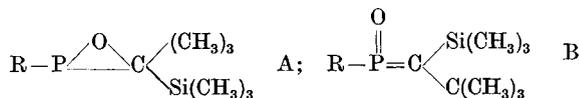
1. Die zuerst auftretende Keto-Form lagert sich ohne weitere Einwirkung von Acylhalogenid um. ^1H - (Abb. 1) und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 2) zeigen an, daß sich während dieser Umlagerung die Gesamtzahl von Protonen und Kohlenstoffen nicht ändert. Dies wurde eindeutig an der Methylverbindung 4a bewiesen, wo nach Abpumpen aller flüchtigen Reaktionspartner bei -30°C sich das so erhaltene, reine Isomergemisch bei Zimmertemperatur völlig in die Enol-Form umlagert. Inzwischen ist es außerdem gelungen, durch Umsetzung silylierter Lithiumphosphide mit Acylhalogeniden bei tiefer Temperatur die reine Keto-Form darzustellen. Ein Erwärmen auf Zimmertemperatur führt auch hier zur Bildung der Enol-Form [7].

2. Auf Grund der kryoskopisch in Benzol gefundenen Molekulargewichte sowie der Massenspektren, wo nur die Molekelmasse des Monomeren gefunden wird, scheidet die Bildung von Di- und Polymeren aus. Dagegen sprechen auch die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren, die alle 1. Ordnung sind. Für Assoziate wären möglicherweise Spektren höherer Ordnung zu erwarten. Die Zunahme der Kopplung zwischen den Protonen der tert. Butylgruppe des Acylrestes und dem Phosphor von $\sim 0,5$ Hz in der Keto-Form auf etwa 1,8 Hz in der Enol-Form ist ein weiteres Indiz für das Monomere.

3. Die starke Tieffeldverschiebung der Phosphor- und Kohlenstoff-NMR-Resonanzen zeigt ungewöhnliche Bindungsverhältnisse an. Auf die für zweibindigen Phosphor charakteristische Tieffeldverschiebung wurde schon hingewiesen. Die ^{13}C -Resonanzen finden sich in einem Bereich zwischen Übergangsmetallcarbenkomplexen [20] und Carbeniumionen [15] auf der Tieffeldseite und den allgemein bekannten Carbonylverbindungen und ihren Derivaten [15] auf der

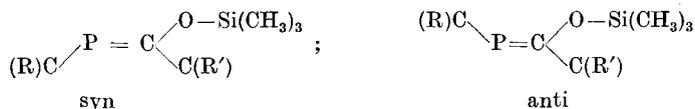
Hochfeldseite. In der P—C-Doppelbindung stellt also der Kohlenstoff den positiveren Bindungspartner dar.

4. Die niedrige Reaktionstemperatur macht weitgehende Umorientierungen in der Molekel unwahrscheinlich. Strukturen wie A und B können daher weitgehend ausgeschlossen werden,



zumal eine vorsichtige Methanolyse der Enol-Form unter Bildung von Methoxytrimethylsilan wieder zum Acylphosphin $\text{R}-\text{P}(\text{H})-\text{CO}-\text{R}$ mit dreibindigem Phosphor zurückführt (s oben).

5. In den Enol-Formen **5** sollten hinsichtlich der P—C-Doppelbindung Isomere möglich sein. In Anlehnung an die Nomenklatur bei organischen Ket- und Aldoximen sei vorgeschlagen, die Bezeichnung *syn* zu verwenden, wenn die Kohlenstoffatome der Reste R und R' auf der gleichen Seite, *anti*, wenn sie auf verschiedenen Seiten der Doppelbindung stehen.



In allen hier untersuchten Fällen gibt es keinen spektroskopischen Hinweis für das Vorliegen eines *syn/anti*-Isomerengemisches der Enol-Formen. Selbst wenn sich bei der Umlagerung eine zweite, instabile Form bilden sollte, kann sie sich offenbar sehr rasch — eventuell in einer Rückreaktion von Gl. (2) über die Keto-Form — in die stabilere umlagern. Bislang ist noch unbekannt, welche der beiden *syn/anti*-Isomeren in den hier untersuchten Verbindungen vorliegt.

6. Aus den IR-Spektren der Enol-Form **5** lassen sich weitere Hinweise auf die Struktur ziehen. Es fehlt völlig die C=O-Valenzschwingung, dafür sind im Bereich von 770 cm^{-1} eine mittelstarke Si—O und im Bereich um 1060 cm^{-1} eine starke bis sehr starke C—O-Valenzschwingung zu finden [21]. Die allen Substanzen gemeinsame sehr starke Bande bei 1200 cm^{-1} könnte der C=P-Valenzschwingung zugeordnet werden. Eine abschließende Diskussion ist beim Vorliegen von nur 4 Verbindungen nicht möglich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem Reinstargon ausgeführt.

Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen **5a–d** (Enol-Formen). Zur Lösung des substituierten Bis(trimethylsilyl)phosphins in Cyclopentan wird unter Rühren bei 0°C langsam eine Lösung der stöchiometrischen Menge Pivaloylchlorid im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Ein geringer Überschuß an Säurehalogenid stört nicht. Bei Einsatz der Verbindung **2a, c, d** tritt oft eine schwache Gelbfärbung auf, die später wieder verschwindet und auf die Keto-Form zurückzuführen ist. **2b** reagiert erst ab $+10^\circ\text{C}$. Anhand einer entnommenen Probe wird der Reaktionsablauf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kontrolliert. Nach beendeter Reaktion werden Lösungsmittel und überschüssiges

Säurechlorid abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird über eine 20 cm Vigrux-Kolonne, an die die Destillationsblase angeschmolzen ist, fraktioniert. Ausbeute: nahezu quantitativ. Analysenwerte s. Tab. 4; IR-Spektren s. Tab. 5, Massenspektren s. Tab. 6.

Tabelle 4 Elementaranalyse: Si und P; Molekulargewichte kryoskopisch in Benzol

		5 a	5 b	5 c	5 d
P	ber.	15,2%	12,5%	11,3%	11,6%
	gef.	15,0%; 14,8%	12,6%; 12,5%	11,1%; 11,0%	11,7%; 11,4%
Si	ber.	13,7%	11,4%	10,3%	10,5%
	gef.	13,5%; 13,4%	11,5%; 11,3%	10,3%; 10,2%	10,4%; 10,2%
MG	ber.	204	246	272	266
	gef.	201, 204	243, 247	275, 274	269, 266

Tabelle 5 IR-Spektren

5 a:	2971 (ss), 2964 (sh), 2934 (s), 2914 (s), 2907 (sh), 2872 (m), 1483 (m), 1465 (w), 1425 (w), 1394 (m), 1366 (sh), 1358 (m), 1286 (ss), 1274 (s), 1257 (ss), 1248 (ss), 1204 (ss), 1134 (w), 1116 (sh), 1070 (ss), 1020 (w), 896 (ss), 871 (ss), 847 (ss), 830 (s), 768 (m), 757 (m), 695 (m), 629 (m), 551 (w), 476 (w)
5 b:	2998 (m), 2960 (s), 2935 (sh), 2901 (m), 2866 (m), 1484 (m), 1466 (m), 1448 (w), 1415 (w), 1395 (m), 1365 (m), 1315 (sh), 1276 (ss), 1268 (sh), 1261 (ss), 1205 (ss), 1184 (m), 1063 (s), 1024 (w), 1013 (w), 885 (ss), 849 (ss), 835 (s), 821 (m), 775 (m), 763 (m), 696 (w), 687 (w), 637 (w), 626 (w), 605 (w), 550 (w)
5 c:	2969 (s), 2954 (s), 2929 (ss), 2904 (sh), 2869 (sh), 2853 (s), 1481 (m), 1465 (w), 1449 (m), 1411 (w), 1394 (w), 1366 (sh), 1358 (w), 1316 (sh), 1274 (ss), 1256 (ss), 1251 (sh), 1206 (ss), 1185 (m), 1176 (sh), 1066 (s), 1045 (vw), 1031 (vw), 1018 (vw), 999 (w), 890 (ss), 881 (ss), 846 (ss), 832 (s), 775 (m), 758 (m), 738 (w), 694 (w), 634 (w), 560 (w), 521 (vw), 496 (w)
5 d:	3079 (w), 3064 (w), 2969 (s), 2959 (sh), 2934 (m), 2909 (m), 2874 (m), 1482 (m), 1465 (w), 1460 (sh), 1446 (vw), 1437 (m), 1411 (vw), 1395 (w), 1368 (w), 1361 (m), 1316 (sh), 1275 (s), 1266 (s), 1256 (s), 1210 (s), 1186 (vw), 1162 (vw), 1095 (vw), 1065 (s), 1034 (w), 1018 (w), 1005 (w), 878 (ss), 851 (sh), 847 (s), 832 (s), 776 (m), 759 (m), 744 (s), 705 (s), 695 (m), 635 (w), 556 (vw), 526 (w), 465 (w), 448 (w), 411 (w)

Tabelle 6 Massenspektren mit genauer Massenbestimmung, Molekülmasse und charakteristische Bruchstücke

5 a R = CH ₃	²⁸ SiPOC ₉ H ₂₁ (M)	ber. 204,11057 gef. 204,10993	5 b R = C(CH ₃) ₃	²⁸ SiPOC ₁₁ H ₂₇ (M)	ber. 246,15707 gef. 246,15688
	²⁸ SiPOC ₈ H ₁₈ (M-CH ₃)	ber. 189,08675 gef. 189,08646		²⁸ SiPOC ₈ H ₁₉ * (M-C ₂ H ₅)	ber. 190,09341 gef. 190,09428
	²⁸ SiPOC ₆ H ₁₄ (M-C ₃ H ₇)	ber. 161,05482 gef. 161,05516		²⁸ SiPOC ₅ H ₁₃ (M-C ₄ H ₉)	ber. 189,08617 gef. 189,08646
				²⁸ SiPOC ₇ H ₁₆ (M-C ₄ H ₁₁)	ber. 175,07098 gef. 175,07081
5 c R = C ₆ H ₁₁	²⁸ SiPOC ₁₄ H ₃₀ (M)	ber. 272,17237 gef. 272,17253	5 d R = C ₆ H ₅	²⁸ SiPOC ₁₁ H ₂₃ (M)	ber. 266,12408 gef. 266,12558
	²⁸ SiPOC ₁₃ H ₂₆ (M-CH ₃)	ber. 257,14938 gef. 257,14906		²⁸ SiPOC ₁₃ H ₂₀ (M-CH ₃)	ber. 251,10273 gef. 251,10211
	²⁸ SiPOC ₁₁ H ₂₂ (M-C ₃ H ₇)	ber. 229,11890 gef. 229,11776		²⁸ SiPOC ₉ H ₁₉ * (M-C ₄ H ₉)	ber. 197,05455 gef. 197,05516
	²⁸ SiPOC ₈ H ₁₈ * (M-C ₆ H ₁₀)	ber. 190,09393 gef. 190,09428			
	²⁸ SiPOC ₇ H ₁₆ (M-C ₆ H ₁₁)	ber. 189,08675 gef. 189,08646			
	²⁸ SiPOC ₇ H ₁₆ (M-C ₇ H ₁₃)	ber. 175,07003 gef. 175,07081			

In allen Fällen noch kleinere Bruchstücke
*) entstanden durch β -Eliminierung

Siedepunkte:	5a (R = CH ₃):	63°C/5 Torr
	5b (R = C(CH ₃) ₃):	45°C/5 · 10 ⁻³ Torr
	5c (R = C ₆ H ₁₁):	51–55°C/5 · 10 ⁻³ Torr
	5d (R = C ₆ H ₅):	60–62°C/5 · 10 ⁻³ Torr

5b tiefgelbe, **5a, c, d** farblose Flüssigkeiten.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. SCHEER für die Aufnahme der Massen-, Herrn H. DOMNICK für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Literatur

- [1] K. ISSLEIB, K. MOHR u. H. SONNENSCHNEIDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **408**, 266 (1974) und frühere Arbeiten; E. LINDNER u. A. THASITIS, *Z. anorg. allg. Chem.* **409**, 35 (1974) und frühere Arbeiten.
- [2] Zusammenfassung in: E. N. TSVETKOV u. M. I. KABACHNIK, *Russ. Chem. Rev.* **40**, 97 (1971).
- [3] E. PLAZEK u. R. TYKA, *Rocz. Chem.* **33**, 549 (1959).
- [4] H. J. BECKER, D. FENSKE u. E. LANGER, *Chem. Ber.* **106**, 177 (1973).
- [5] H. KUNZEK, M. BRAUN, E. NESENER u. K. RÜHLMANN, *J. Organomet. Chem.* **49**, 149 (1973).
- [6] G. BECKER, Vortrag auf der gemeinsamen Tagung des Vereins Österr. Chemiker und der Ges. Deutscher Chemiker, Wien, 17.–20. Mai 1972, *Allg. Prakt. Chem.* **23**, 73 (1972).
- [7] G. BECKER, zur Veröffentlichung vorbereitet.
- [8] G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **422**, 104 (1976).
- [9] A. F. VASIL'EV, L. V. VILKOV, N. P. IGNATOVA, N. N. MEL'NIKOV, V. V. NEGREBETSKII, N. I. SHVETSOV-SHILOVSKII u. L. S. KHAIKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **183**, 95 (1968).
- [10] H. ELSNER u. H. DREESKAMP, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 619 (1969).
- [11] S. L. MANATT, G. L. JUVINALL, R. I. WAGNER u. D. D. ELLEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2689 (1966).
- [12] Zusammenfassung in: K. DIMROTH, Phosphorus-Carbon Double Bonds, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, (1973).
- [13] E. NIECKE u. W. FLICK, *Angew. Chem.* **85**, 586 (1973).
- [14] H. SCHMIDBAUR, W. BUCHNER u. D. SCHEUTZOW, *Chem. Ber.* **106**, 1251 (1973).
- [15] ALLRED-ROCHOW-Werte aus: F. A. COTTON u. G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*; Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [16] G. C. LEVY u. G. L. NELSON: *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, 1972.
- [17] G. BECKER, unveröffentlicht.
- [18] G. BECKER u. H. P. BECK, Vortrag auf dem 2nd IUPAC-Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds, Prag, 9.–13. Sept. 1974, Bound of Abstracts 112, zur Veröffentlichung vorbereitet.
- [19] G. BECKER u. H. P. BECK, zur Veröffentlichung vorbereitet.
- [20] C. G. KREITER u. V. FORMACZEK, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972).
- [21] F. HÖFLER u. E. HENGGE, *Monatsh. Chem.* **103**, 1513 (1972).

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1975.

Anschr. d. Verf.: Dr. GERD BECKER, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., BRD-75 Karlsruhe, Englerstr. 11