

Acyl- und Alkylidenphosphane. XVIII [1, 2]

Monoacetyl- und Diacetylphosphan

Von G. BECKER

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Triacetylphosphan **3a** reagiert mit Methanol **4** oder Benzylalkohol **6** unter Spaltung von P—C(O)-Bindungen zu einem Gemisch von Diacetyl- **2a** und Monoacetylphosphan **1a**. Die thermisch instabile Verbindung **1a** zersetzt sich vollständig innerhalb weniger Stunden bei +20°C; aber auch **2a** dismutiert langsam im Laufe von Tagen zu Triacetylphosphan **3a** und weiteren unbekanntem Verbindungen. Nach NMR-spektroskopischen Befunden sind im Monoacetylphosphan **1a** die beiden aciden Wasserstoffatome an den Phosphor gebunden. Beim Diacetylphosphan **2a** stellt sich sowohl in der reinen Flüssigkeit als auch in Lösungen ein Gleichgewicht zwischen dem Keto-Tautomeren **K-2a** mit einer PH- und dem Enol-Tautomeren **E-2a** mit einer O—H—O-Gruppe ein; im Vergleich zum Acetylaceton **8a** ist es stärker zum Keto-Tautomeren hin verschoben. Wie bei 1,3-Diketonen begünstigen eine niedrige Temperatur und eine kleine Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels das Enol-Tautomere **E-2a**. Die ¹H-NMR-Resonanz des enolischen Wasserstoffatoms wird mit einem δ -Wert von 18,3 ppm bei sehr tiefem Feld beobachtet.

Acyl- and Alkylidenphosphines. XVIII. Monoacetyl- and Diacetylphosphine

Abstract. When triacetylphosphine **3a** is treated with methanol **4** or benzyl alcohol **6** P—C(O) bonds are cleaved and a mixture of diacetyl- **2a** and monoacetylphosphine **1a** is formed. The thermally labile phosphine **1a** decomposes completely within a few hours at +20°C; but **2a** also reacts slowly within days to give triacetylphosphine **3a** and further unknown compounds. As it is found by nmr-spectroscopic studies the acidic hydrogen atoms of monoacetylphosphine **1a** are both bound to phosphorus. In liquid diacetylphosphine **2a** or in solutions of this compound, however, there exists an equilibrium between the keto tautomer **K-2a** with a PH and the enol tautomer **E-2a** with an O—H—O group; compared with pentane-2,4-dione **8a** the keto tautomer predominates in **2a**. As in 1,3-diketones a low temperature and a small dielectric constant of the solvent increase the amount of enol tautomer **E-2a** present. The ¹H-nmr resonance of the enolic hydrogen atom is observed at very low field ($\delta = 18,3$ ppm).

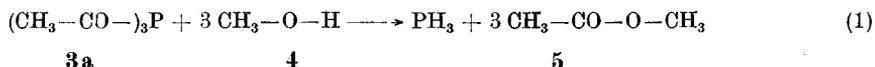
Synthese

Monoacetyl- **1a**¹⁾ und Diacetylphosphan **2a** sind zwei seit langem gesuchte [3], aber bisher nicht zugängliche Verbindungen, um deren Darstellung sich verschiedene Arbeitskreise [4, 5, s. auch 6] vergeblich bemüht haben. In vorausgegangenen Publikationen [1, 7] berichteten wir über die unterschiedliche Reaktivität verschiedener Acylhalogenide gegenüber Tris(trimethylsilyl)phosphan. Mit 2,2-Di-

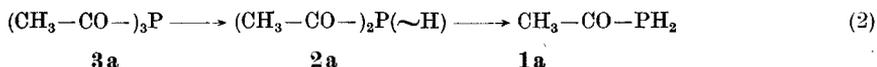
¹⁾ Die ähnlichen 2,2-Dimethylpropionyl-Derivate werden von den Acetylphosphanen durch den nachgestellten Buchstaben **b** unterschieden.

methylpropionylchlorid konnten die thermisch sehr beständigen Acyl-Derivate [2, 2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-trimethylsilyl- und 2' 2'-Dimethylpropionyl-[2, 2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan erhalten werden [7]; die anschließenden Umsetzungen mit Alkoholen führten unter Substitution der Trimethylsilylgruppen durch Wasserstoffatome zu Mono(2, 2-dimethylpropionyl)- **1b** [8] und zu Bis(2, 2-dimethylpropionyl)phosphan **2b** [9, 10]. Mit den elektrophileren Verbindungen Acetylchlorid oder -bromid hingegen wird rasch Triacetylphosphan **3a** gebildet [1]. Da das Monoacyl-Derivat [1-(Trimethylsiloxy)äthyliden]-trimethylsilylphosphan bisher nicht nachgewiesen und das thermisch instabile Isomeregemisch aus (E)- und (Z)-Acetyl-[1-(trimethylsiloxy)äthyliden]phosphan nicht rein isoliert werden konnte, mußten wir bei der Synthese des Monoacetyl- **1a** und des Diacetylphosphans **2a** vom Triacetylphosphan **3a** [1] ausgehen.

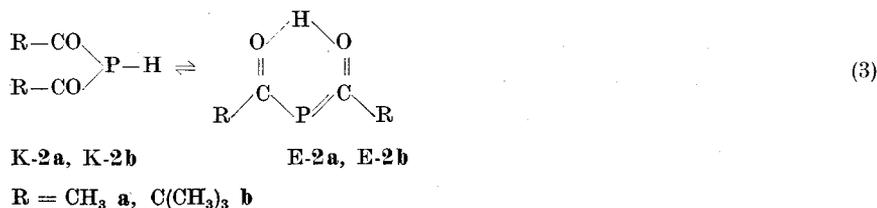
Auf Grund der unterschiedlichen Elektrophilie der Acylreste setzen sich Acylphosphane entweder schon bei Raumtemperatur oder erst beim Erwärmen mit Alkoholen um [11–14]. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen tritt zwischen Triacetylphosphan **3a** und Methanol **4** im Überschuß bereits bei +20°C Reaktion ein. Sie führt unter Spaltung aller P—C(O)-Bindungen zu Phosphorwasserstoff (1) und wird wie die Umsetzungen mit ähnlichen Carbonyl-Verbindungen durch Spuren Säure stark beschleunigt. Wird aber der Alkohol **4** bei einem



Molverhältnis von nur 1:1,5 im Unterschluß eingesetzt, so zeigen die zur Kontrolle aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren die Bildung der gesuchten Zwischenverbindungen **2a** und **1a** (Abb. 1) (2). Bei der Interpretation dieser Spektren ist aller-



dings zu beachten, daß das seit längerem bekannte Bis(2, 2-dimethylpropionyl)phosphan [9, 10] in Lösung als Gemisch seiner Keto-Enol-Tautomeren K-**2b** und E-**2b** vorliegt und daß auch beim Diacetylphosphan mit der gleichen Tautomerie zwischen K-**2a** und E-**2a** zu rechnen ist.



Die im Acetylbereich bei chemischen Verschiebungen δ von 2,06 und 1,90 ppm (Tab. 1; Lösungsmittel Benzol) auftretenden Resonanzen der Phosphane K-**2a** und **1a** werden durch Kopplungen mit den Atomen der PH- und PH₂-Gruppe zu einem Dublett (³J_{PH} = 4,0 Hz) von Dubletts (⁴J_{HH} = 0,8 Hz) bzw. einem Dublett

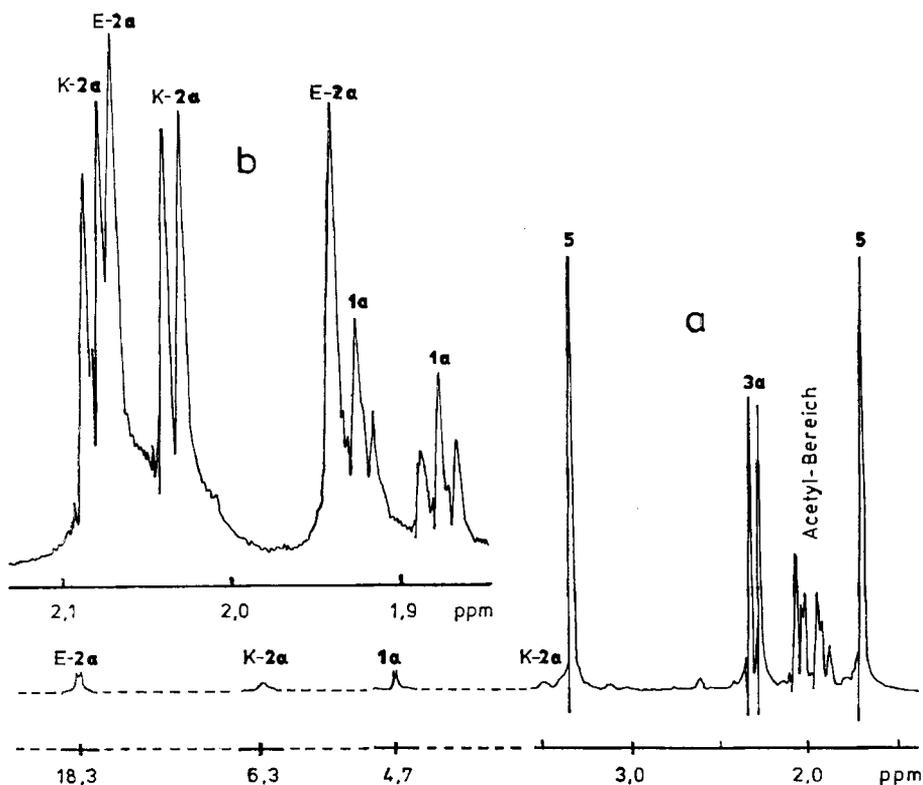


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von Triacetylphosphan **3a** mit Methanol **4** im Molverhältnis 1:1,5.

a) Übersichtsspektrum b) Ausschnitt aus dem Acetyl-Bereich. Meßfrequenz 90 MHz, Monoacetylphosphan **1a**, Keto-K-**2a** und Enol-Tautomeres E-**2a** des Diacetylphosphans, Triacetylphosphan **3a**, Methylacetat **5**. Das Signal des Lösungsmittels Benzol wurde nicht eingezeichnet.

($^3J_{\text{PH}} = 4,2 \text{ Hz}$) von Triplets ($^4J_{\text{HH}} = 0,9 \text{ Hz}$) aufgespalten. Die von den Wasserstoffatomen am Phosphor hervorgerufenen Absorptionen sind im 60-MHz-NMR-Spektrum teilweise vom Signal des Lösungsmittels oder der Methoxygruppe des gebildeten Methylacetats **5** verdeckt; im 90-MHz-NMR-Spektrum können sie aber auf Grund der charakteristischen Feinstruktur leicht erkannt werden. Das ebenfalls im Acetylbereich bei $\delta = 2,0 \text{ ppm}$ mit einem großen $^3J_{\text{PH}}$ -Wert zu beobachtende Dublett rührt vom Enol-Tautomeren des Diacetylphosphans E-**2a** her. Überraschenderweise stellt man beim Vergleich der Kopplungen, die im Triacetylphosphan [1] über eine Einfachbindung, im (Z)-Acetyl-[1-(trimethylsiloxy)-äthyliden]phosphan [1] über eine Doppelbindung und in E-**2a** über eine partielle Doppelbindung vermittelt werden, fest, daß sich der hier mit 10,9 Hz gemessene Wert auch als das Mittel der an den beiden verwandten Verbindungen mit 4,4 und 17,5 Hz beobachteten Konstanten ergibt. Die Resonanz des enolischen Wasserstoffatoms ist mit 18,5 ppm sehr stark zu tiefem Feld verschoben und durch das Phosphoratom zu einem Dublett ($^3J_{\text{PH}} = 3,3 \text{ Hz}$) aufgespalten.

Tabelle 1 ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Acetylphosphane. Chem. Verschiebungen δ (ppm); Kopplungskonstanten J (Hz)

	^{31}P	^1H			
	δ	CH_3 $\delta/{}^3J_{\text{PH}}/{}^4J_{\text{HH}}$	PH $\delta/{}^1J_{\text{PH}}$	OHO $\delta/{}^3J_{\text{PH}}$	L.M. ^{a)}
PH_3	-240,0	- / - /	1,55/182,0	- / -	B [23, 24]
$\text{CH}_3\text{-CO-P} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ 1a	-106,0	2,38/4,2/0,9 1,90	3,87/217,0 3,52	- / -	RS B
$\text{CH}_3\text{-CO-P} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_3\text{-CO} \end{matrix}$ K-2a	-2,0	2,46/4,0/0,8 2,06	5,23/245,0 4,90	- / -	RS ^{b)} B ^{b)}
$(\text{CH}_3\text{-CO-})_3\text{P}$ 3a	+64,0	2,50/4,4/- 2,31	- / -	- / -	Cp [1] B
$\begin{matrix} \text{O} & \text{H} & \text{O} \\ \parallel & & \\ \text{C} & \text{P} & \text{C} \\ / & & \backslash \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{matrix}$ E-2a	+73,0	2,32/10,9/0,3 ^{c)} 2,00	- / - - / -	18,3/3,3 18,5	RS ^{b)} B ^{b)}

a) Lösungsmittel (L.M.): Benzol (B), Cyclopentan (Cp), Reinsubstanz (RS)

b) Gemisch der Keto-Enol-Tautomeren c) bei guter Auflösung des NMR-Gerätes

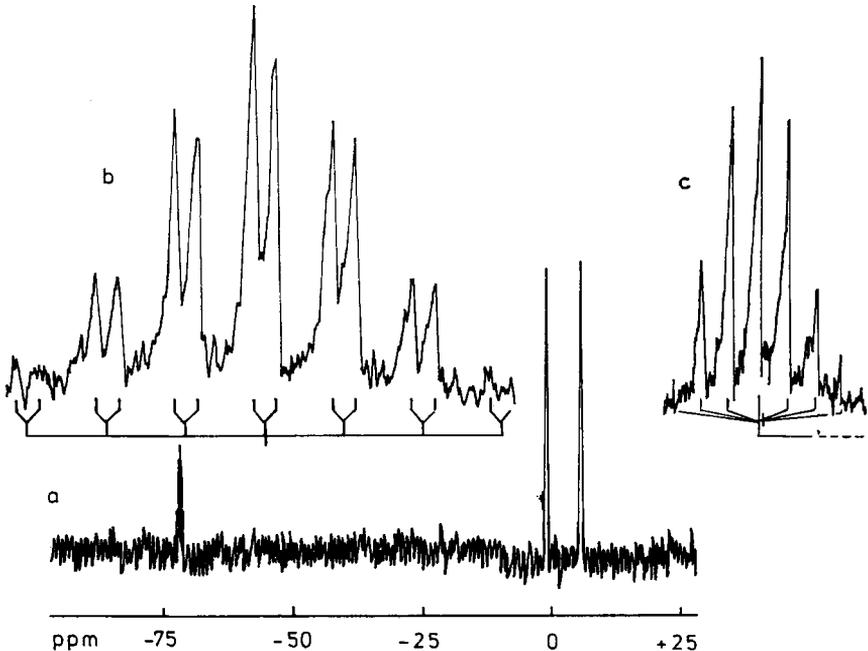


Abb. 2 ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches der Keto-Enol-Tautomeren **K-2a** und **E-2a** des Diacetylphosphans. Meßfrequenz 36,43 MHz; ohne Lösungsmittel. a) Übersichtsspektrum b) Signal vom Enol-Tautomeren **E-2a** c) Tieffeldbereich des Signals vom Keto-Tautomeren **K-2a**. Im Gegensatz zu Tab. 1 und zum Text geben hier positive δ -Werte eine chem. Verschiebung zu höherem Feld an.

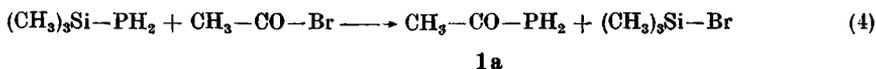
Die für das ^1H -NMR-Spektrum getroffene Zuordnung der Resonanzen wird durch die Feinstruktur der ^{31}P -NMR-Signale gestützt. Neben den Absorptionen von **1a** und **K-2a** bei $-106,0$ und $-2,0$ ppm fällt insbesondere die mit $+73,0$ ppm zu tieferem Feld verschobene und zu einem Septett von Dubletts aufgespaltene Resonanz von **E-2a** auf (Abb. 2). Ähnliche Tieffeldwerte zeigen auch das Enol-Tautomere des Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans **E-2b** ($\delta = 51,0$ ppm) [10] sowie dessen Derivate Chrom-tris[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid] (50,8) [10], Nickel-bis[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid] · 1,2-Dimethoxyäthan (50,0) [10, 15] und Natrium- (42,2) bzw. Lithium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · 1,2-Dimethoxyäthan (52,6) [10]. Da auch Lithium-dibenzoylphosphid · 1,2-Dimethoxyäthan [16] und Aluminium-tris(dibenzoylphosphid) [17] mit 64,0 und 67,5 ppm etwa gleiche chemische Verschiebungen aufweisen, ist dieser Bereich zwischen 40 und 80 ppm für die Enol-Tautomeren der Diacylphosphate und die 2-Phospha-1,3-dionate charakteristisch.

Eine abschließende Reaktion von Triacetylphosphan **3a** mit einem Unterschuß an Methanol- d_1 , $\text{CH}_3\text{—O—D}$ bestätigt die getroffenen Zuordnungen. Die zur PH-, PH_2 - und O—H—O-Gruppe gehörenden ^1H -NMR-Resonanzen treten nicht mehr auf. Da sich bei einem Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium die Kopplungskonstanten entsprechend dem magnetogyrischen Verhältnis beider Kerne um den Faktor 6,51 verkleinern [18], bewirkt die PD_2 -Gruppe von **1a** lediglich eine Verbreiterung der Acetylresonanz. Auch in **K-2a** kann die $^4\text{J}_{\text{HD}}$ -Kopplung nicht mehr nachgewiesen werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt **1a** mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:3:2:1 fünf äquidistante Resonanzlinien ($^1\text{J}_{\text{PD}} = 33,3$ Hz). Die für **E-2a** charakteristische, vom Wasserstoffatom der O—H—O-Gruppe verursachte $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 3,3 Hz wird nicht mehr beobachtet; **K-2a** weist drei äquidistante Resonanzlinien gleicher Intensität auf. Alle Signale werden durch Kopplungen mit den Wasserstoffatomen der Acetylreste zusätzlich aufgespalten; die Änderungen der chem. Verschiebungen liegen innerhalb der Meßgenauigkeit.

Sollen präparative Mengen an Monoacetyl- **1a** und Diacetylphosphan **2a** synthetisiert werden, so setzt man unter der Katalyse von sehr wenig Benzoesäure Triacetylphosphan **3a** zweckmäßigerweise ohne Lösungsmittel mit einem geringen Überschuß an Benzylalkohol **6** um und überwacht den Reaktionsablauf ^1H -NMR-spektroskopisch. Nach vollständigem Verbrauch des Alkohols wird der Ansatz über eine fraktionierte Kondensation aufgearbeitet. Dabei bleiben die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **3a** und das auch im Vakuum nur schwer flüchtige Benzylacetat **7** im Reaktionsgefäß zurück; Monoacetyl- **1a** und Diacetylphosphan **2a** sammeln sich in den auf -78°C bzw. -35°C gekühlten Fallen.

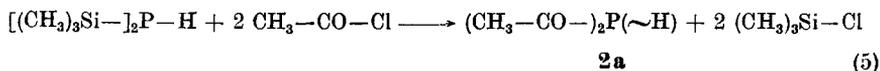
Tert-Butyl- und Phenyl-trimethylsilylphosphan [13] sowie Bis(trimethylsilyl)phosphan [10] reagieren mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid im Überschuß unter Substitution aller Trimethylsilyl-Gruppen zu den entsprechenden (2,2-Dimethylpropionyl)phosphanen. Über ähnliche Umsetzungen sollten auch Monoacetyl- **1a** und Diacetylphosphan **2a** zugänglich sein. Allerdings wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung [13] darauf hingewiesen, daß mit dem elektrophileren Acetylchlorid über Dismutierungsreaktionen weitere, unerwünschte Nebenprodukte entstehen können. Nach

^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen treten sie hier besonders beim Versuch einer Synthese des Monoacetylphosphans **1a** aus Mono(trimethylsilyl)phosphan und Acetyl bromid in Überschuß auf (4). Obwohl einige Minuten nach Vermischen der Komponenten das Signal des Trimethylsilylphosphans nicht mehr nachgewiesen werden kann, hat sich doch nur wenig Monoacetylphosphan **1a**



gebildet. Neben Phosphorwasserstoff zeigen sich die Resonanzen all der Verbindungen, die auch bei der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)- [1] und Bis(trimethylsilyl)phosphan mit Acetylhalogeniden auftreten. Nach mehreren Stunden bei $+20^\circ\text{C}$ fällt ein Niederschlag unbekannter Zusammensetzung aus; die ^1H -NMR-Signale aller Acetylphosphane sind verschwunden.

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)phosphan mit Acetylchlorid läuft etwas übersichtlicher (5). In dem zur Kontrolle des Reaktionsablaufes aufgezeichneten ^1H -NMR-Spektrum treten die



Signale der über eine Dismutierung gebildeten Verbindungen Triacetylphosphan **3a** sowie (E)- und (Z)-Acetyl-[1-(trimethylsilyloxy)äthyliden]phosphan [1] mit nur geringer Intensität auf. Das Monosubstitutionsprodukt Acetyl-trimethylsilylphosphan oder das hieraus über eine 1,3-Verschiebung gebildete [1-(Trimethylsilyloxy)äthyliden]phosphan konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Aus noch ungeklärten Gründen entsteht nach (5) zunächst fast ausschließlich das Enol-Tautomere E-**2a**.

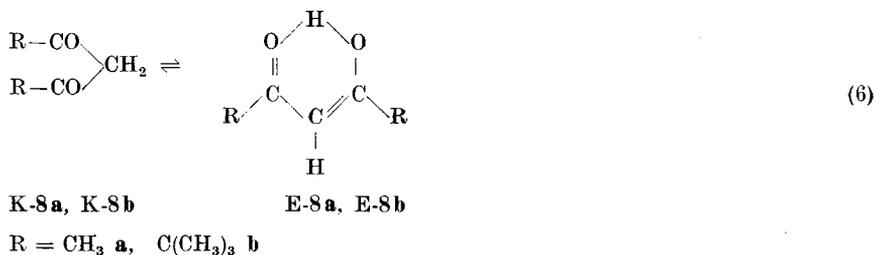
Da auch Diacetylphosphan **2a** unter den gewählten Reaktionsbedingungen bei $+20^\circ\text{C}$ im Laufe von ein bis zwei Stunden rasch dismutiert, haben wir auf eine Isolierung der über die Umsetzungen (4) und (5) gebildeten Acetylphosphane **1a** und **2a** verzichtet. Die weiteren Untersuchungen wurden mit den aus Triacetylphosphan **3a** und Benzylalkohol **6** synthetisierten Verbindungen durchgeführt.

Eigenschaften

Monoacetylphosphan **1a** ist wie das entsprechende 2,2-Dimethylpropionyl-Derivat **1b** [8] thermisch instabil und zersetzt sich in reiner Form innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur. Auch bei dem beständigeren Diacetylphosphan **2a** zeigt das nach zwei Tagen bei $+20^\circ\text{C}$ zur Kontrolle aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum neben unbekanntem Verbindungen vor allem das über eine Dismutierung gebildete Triacetylphosphan **3a**. Die Lage des zwischen den Tautomeren K-**2a** und E-**2a** auftretenden Gleichgewichts (3) kann den integrierten ^1H -NMR-Spektren entnommen werden; wie bei den verwandten 1,3-Diketonen [19] wird sie von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und der Temperatur bestimmt. Die thermische Instabilität von Verbindung **2a** und die langsame Einstellung des Gleichgewichtes erschweren jedoch ausgedehntere Untersuchungen über einen größeren Temperaturbereich. Unverdünnte Proben weisen bei $+28^\circ\text{C}$ einen Gehalt an 73 % Keto-Tautomerem K-**2a** auf; er sinkt auf 66 % und 55 %, wenn das Phosphan **2a** mit einer Konzentration von 14,2 bzw. 17,6 Mol-% in Trichlormethan oder Benzol²⁾ gelöst wird. Beim Erwärmen dieser

²⁾ Die Dielektrizitätskonstanten des Trichlormethans und des Benzols bei $+25^\circ\text{C}$ betragen 4,806 und 2,284 [10].

Lösungen nimmt der Anteil an **K-2a** wegen des höheren Entropiegehaltes der Keto-Tautomeren [19] wieder zu. In Benzol steigt er bei $+60^{\circ}\text{C}$ bzw. $+90^{\circ}\text{C}$ auf 61 % und schließlich 66 %; in der auf $+60^{\circ}\text{C}$ erwärmten Trichlormethan-Lösung ist **K-2a** zu 70 % enthalten. Beim ähnlichen Pentan-2,4-dion (Acetylaceton) **8a** ist das Gleichgewicht (6) sowohl in der reinen Flüssigkeit als auch in 0,1 molaren Trichlormethan- oder Benzol-Lösungen wesentlich stärker zum Enol-Tautomeren hin verschoben; nach Literaturangaben beträgt der jeweilige Gehalt an Keto-Tautomerem **K-8a** bei $+33^{\circ}\text{C}$ nur 19 % [20], 13 % und 11 % [21].

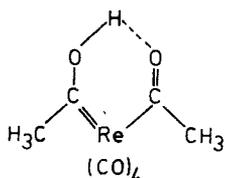


In Monoalkyl- oder Monoaryl-monoacylphosphanen [13, 22] sowie im Mono-(2,2-dimethylpropionyl)- **1b** [8] und im Keto-Tautomeren des Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans **K-2b** [10] führen die Acylgruppen am Phosphor zu einer Vergrößerung der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten. Auch bei den Acetyl-Derivaten steigt der Wert von 182 Hz im Phosphorwasserstoff, gelöst in Benzol [23], auf 217 und schließlich 245 Hz im Monoacetyl- **1a** und im Keto-Tautomeren des Diacetylphosphans **K-2a**; gleichzeitig verschiebt sich die PH-Resonanz zu tieferem Feld (Tab. 1). Bemerkenswerterweise beobachtet man beim Abkühlen der reinen Flüssigkeit von $+28^{\circ}\text{C}$ auf -20°C eine nochmalige Erhöhung der zuletzt genannten Konstanten auf 257 Hz.

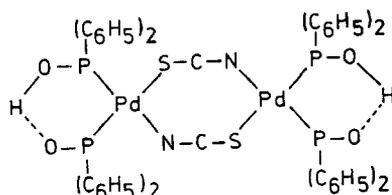
Bei den 1,3-Diketonen beeinflussen die Substituenten am enolischen System in charakteristischer Weise die chem. Verschiebung des Wasserstoffatoms der O—H—O-Gruppe [19]. Da sich bei einem Einbau von voluminösen Alkylresten in 1,3-Stellung der Abstand (Biß) zwischen den beiden Sauerstoffatomen verringert und sich gleichzeitig die ^1H -NMR-Resonanz zu tieferem Feld verschiebt, stellt nach Ansicht mehrerer Autoren [19, 25] zumindest in einer Reihe ähnlicher Verbindungen der $\delta(^1\text{H})$ -Wert ein Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke dar. In Übereinstimmung mit dieser Annahme absorbieren von den Enol-Tautomeren der Diacylphosphane **E-2** und der 1,3-Diketone **E-8** die 2,2-Dimethylpropionyl-Derivate **b** bei tieferem Feld als die entsprechenden Acetyl-Verbindungen **a**; mit 18,5 und 19,0 ppm für **E-2a** bzw. **E-2b** in Benzol [10] sowie mit nur 15,4 und 16,3 ppm für **E-8a** bzw. **E-8b** in Tetrachlormethan [19, s. auch 26] unterscheiden sich aber die Verbindungsklassen **2** und **8** um etwa 3 ppm in ihren chem. Verschiebungen. Da die Bindungsabstände und -winkel in **E-8a** über eine Elektronenbeugung [27] nur ungenau bestimmt sind und **E-2a** sowie **E-8b** bisher nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden, bleiben die Gründe für die großen Unterschiede in den $\delta(^1\text{H})$ -Werten vorerst offen. Sowohl die Ausbildung einer

symmetrischen intramolekularen Wasserstoffbrücke als auch Änderungen in der elektronischen Struktur des enolischen Systems durch Einbau des Heteroatoms Phosphor könnten die starken Tieffeldverschiebungen verursachen.

Diese Überlegungen werden durch die Ergebnisse von Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an mehreren 1,3-Diketonen [9, 28] sowie eine Röntgenstrukturanalyse am Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **E-2b** [9] gestützt; die gemittelten intramolekularen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände betragen 246 [9] bzw. 241 pm. Auch das von LUKEHART u. Mitarb. [29, s. auch 30] synthetisierte Acetyl-[1-(hydroxy)äthyliden]-tetracarbonylrhenium **9** fügt sich mit einer chem. Verschiebung von 21,8 ppm und einem Biß von nur 240 pm in diese Reihe ein. Abweichungen beobachtet man allerdings bei den in den letzten Jahren intensiver untersuchten Phosphanoxid- [31–34] und Phosphit-Komplexen [35–38] verschiedener Übergangsmetalle; trotz eines intramolekularen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstandes von 242 pm im Di- μ -thiocyanato-bis[hydrogen-bis-(diphenylphosphinato)]dipalladium(II) **10** tritt im entsprechenden Bromid die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz der O–H–O-Gruppe mit einer chemischen Verschiebung von nur 15,3 ppm auf [33].



9



10

Die Enol-Tautomeren der 1,3-Diketone mit starker intramolekularer Wasserstoffbrücke zeigen im Bereich zwischen 2500 und 3200 cm^{-1} eine sehr breite und deshalb oft nur schwer zu erkennende IR-Bande, die der OH-Valenzschwingung zugeordnet wird [39, 40]. Nach den Angaben sowjetischer Autoren tritt sie in den bei 293 K untersuchten Verbindungen **E-8a** und **E-8b** mit einem Maximum bei etwa 2700 [41, s. auch 40] bzw. 2660 cm^{-1} [41, s. auch 42] auf. Da im Enol-Tautomeren des Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans **E-2b** ein C–P–C-Winkel von nur 98° die beiden Sauerstoffatome unter Ausbildung einer symmetrischen Wasserstoffbrücke zusammenführt [9], sollten auch **E-2a** und **E-2b** in einem ähnlichen Bereich absorbieren. Die von der reinen Flüssigkeit mit nur 27 Mol-% **E-2a** und von einer Lösung des kristallinen **E-2b** in Poly(chlortrifluoräthylen)-Öl aufgenommenen IR-Spektren zeigen aber zwischen 2400 und 2800 cm^{-1} keine charakteristische OH-Absorption. Wir nehmen an, daß sie wie in einigen 1,3-Diketonen [39–42] sehr breit ist und sich dem Nachweis entzieht.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vgetrocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert. Als Schutzgas diente getrocknetes Reinst-

argon. Bei den NMR-Daten (Tab. 1, Abb. 1) geben mit Ausnahme von Abb. 2 positive δ -Werte an, daß die Resonanzen gegenüber dem Standard zu tieferem Feld verschoben sind.

Synthese des Monoacetyl- **1a** und des Diacetylphosphans **2a**. 9,6 g (60 mmol) Triacetylphosphan **3a** werden in einem Mehrarmgefäß mit 7,8 g (7,4 ml; 73 mmol; 1,22fache Menge) Benzylalkohol **6** ohne Lösungsmittel umgesetzt. Einige Kriställchen Benzoesäure beschleunigen die Reaktion; nach etwa 36 h bei +20°C kann in den zur Kontrolle aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren kein Benzylalkohol **6** mehr nachgewiesen werden. Man destilliert die flüchtigen Komponenten bei +20°C unter Rühren im Vakuum ab; im Reaktionsgefäß bleibt unumgesetztes Triacetylphosphan **3a** und Benzylacetat **7** zurück. Geringe Mengen Phosphorwasserstoff werden über eine auf -96°C gekühlte Falle abgetrennt. Nach mehrfacher fraktionierter Kondensation sammelt sich Diacetylphosphan **2a** in einer auf -35°C gekühlten Falle, während Monoacetylphosphan **1a** erst bei -78°C zurückgehalten wird. Ausbeute an **2a**: 2,6 g (22 mmol), 37%; Ausbeute an **1a**: 1,6 g (21 mmol); 35%.

Charakterisierung von **2a**. Gelbliche, oxydationsempfindliche Flüssigkeit. Die Substanz dehnt sich beim Abkühlen mit fl. Stickstoff aus.

Molekulargewicht: ber. 118,07; kryoskopisch in Benzol gem. 116; 120.

Elementaranalyse: C₄H₇O₂P; P ber. 26,2; gef. 26,3%.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Elektronenstrom 0,9 mA; Ionenbeschleunigung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Normaltemperatureinlaß.

C₄H₇O₂P M⁺ ber. 118,01774 gem. 118,01836

C₄H₆O₂P M⁺-H ber. 117,01008 gem. 117,01054

C₂H₃OP ber. 76,00782 gem. 76,00780

IR-Spektrum (kapillar zwischen CsI-Platten; 73 Mol-% K-**2a**; verunreinigt durch wenig CH₃COOH): 3340 w, 2990 w, 2960 w, 2930 (sh), 2920 w, 2855 w, 2350 w, 2330 (sh), 2300 (sh), 1778 w, 1755 m, 1715 s, 1703 s, 1687 (sh), 1679 vs, 1675 vs, 1671 (sh), 1533 m (sehr breit), 1423 (sh), 1415 s, 1353 s, 1294 w, 1218 w, 1135 s, 1117 vs, 1001 w, 953 s, 835 m, 721 m, 711 (sh), 608 s, 536 w, 478 vw, 344 w.

Charakterisierung von **1a**. Farblose, oxydationsempfindliche Flüssigkeit.

Molekulargewicht: ber. 76,04; über die Gasdichte best. 77.

Elementaranalyse: C₂H₅OP; P ber. 40,7; gef. 40,1%.

IR-Spektrum (Gaszelle mit KBr-Fenstern; Druck 15 Torr): 3395 w, 3015 w, 2975 w, 2925 w, 2860 vw, 2355 (sh), 2325 s, 1738 (sh), 1712 vs, 1698 vs, 1452 w, 1438 m, 1416 m, 1362 m, 1350 m, 1140 s, 1130 s, 1083 s, 972 m, 962 m, 782 m, 768 m, 750 m, 609 s, 600 s.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn H. DOMNICK für die Aufnahme der NMR- und Herrn Dr. H. SCHEER für die Aufnahme der Massenspektren. Mein Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Sachmitteln. Die Farbenfabrik Bayer, Leverkusen, und die Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, unterstützten mich durch Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] XVII. Mitteilung; G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **480**, 21 (1981).
- [2] 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); s. auch: E. FLUCK in M. GRAYSON u. E. J. GRIFFITH (Hrsg.), Topics in Phosphorus Chemistry **10**, 193 (1980).
- [3] A. W. HOFMANN, Ber. Deut. Chem. Ges. **4**, 430 (1871).
- [4] A. STEINER, Ber. Deut. Chem. Ges. **8**, 1177 (1875); s. auch die Anmerkung von A. W. HOFFMANN auf S. 1179 dieses Literaturzitates.
- [5] H. ALBERS, W. KÜNZEL u. W. SCHULER, Chem. Ber. **85**, 239 (1952).

- [6] K. ISSLEIB u. E. PRIEBE, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- [7] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 66 (1977).
- [8] G. BECKER, M. RÖSSLER u. W. UHL, Z. anorg. allg. Chem. **473**, 7 (1981).
- [9] G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 77 (1977).
- [10] G. BECKER, G. GRESSER u. M. RÖSSLER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [11] H. KUNZEK, M. BRAUN, E. NESENER u. K. RÜHLMANN, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).
- [12] K. ISSLEIB u. O. LÖW, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 241 (1966).
- [13] G. BECKER, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, Z. anorg. allg. Chem. **439**, 121 (1978).
- [14] E. PLAZEK u. R. TYKA, Roszniki Chem. **33**, 549 (1959); C. A. **53**, 21750c (1959); R. TYKA u. E. PLAZEK, Roczniki Chem. **37**, 283 (1963); C. A. **59**, 7555e (1963); R. TYKA u. E. PLAZEK, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **9**, 577 (1961); C. A. **60**, 4182a (1964).
- [15] G. BECKER, O. MUNDT u. M. RÖSSLER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [16] G. BECKER, M. BIRKHAHN, W. MASSA u. W. UHL, Angew. Chem. **92**, 756 (1980).
- [17] G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 91 (1977).
- [18] H. GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, S. 223, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- [19] A. I. KOL'TSOV u. G. M. KHEIFETS, Russ. Chem. Rev. **40**, 773 (1971).
- [20] a) J. L. BURDETT u. M. T. ROGERS, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2105 (1964); b) G. ALLEN u. R. A. DWEK, J. Chem. Soc. **B** **1966**, 161; c) J.-P. CALMON, C. R. Acad. Sci., Ser. C **268**, 1435 (1969).
- [21] M. T. ROGERS u. J. L. BURDETT, Can. J. Chem. **43**, 1516 (1965).
- [22] K. ISSLEIB u. R. KÜMMEL, Z. Naturforsch. **B** **22**, 784 (1967); s. auch K. ISSLEIB, KR. MOHR u. H. SONNENSCHNIG, Z. anorg. allg. Chem. **408**, 266 (1974).
- [23] M. M. CRUTCHFIELD, C. H. DUNGAN, J. H. LETCHER, V. MARK u. J. R. VAN WAZER, P³¹ Nuclear Magnetic Resonance, S. 239, B1. 5 der Serie: Topics in Phosphorus Chemistry (Hrsg.: M. GRAYSON u. E. J. GRIFFITH), Interscience Publ., New York 1967.
- [24] D. HOUALLA, R. MARTY u. R. WOLF, Z. Naturforsch. **B** **25**, 451 (1970).
- [25] D. C. NONHEBEL, Tetrahedron **24**, 1869 (1968); H. KOSHIMURA, J. SAITO u. T. OKUBO, Bull. Chem. Soc. Jap. **46**, 632 (1973) und die dort zitierte Literatur; s. auch G. S. HAMMOND, W. G. BORDUIN u. G. A. GUTER, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4682 (1959).
- [26] H. OGOSHI u. Z. YOSHIDA, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 176.
- [27] A. H. LOWREY, C. GEORGE, P. D'ANTONIO u. J. KARLE, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6399 (1971).
- [28] D. SEMMINGSEN, Acta Chem. Scand. **26**, 143 (1972); P. GROTH u. D. SEMMINGSEN, Acta Chem. Scand. **B** **30**, 737 (1976); L. F. POWER, K. E. TURNER u. F. H. MOORE, J. Cryst. Mol. Struct. **5**, 59 (1975); L. F. POWER, K. E. TURNER, F. H. MOORE u. R. D. G. JONES, J. Cryst. Mol. Struct. **5**, 125 (1975); R. D. G. JONES u. L. F. POWER, Acta Crystallogr. **B** **32**, 1801 (1976); R. D. G. JONES, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1976**, 513; R. D. G. JONES, Acta Crystallogr. **B** **32**, 301 (1976); R. D. G. JONES, Acta Crystallogr. **B** **32**, 1224 (1976); R. D. G. JONES, Acta Crystallogr. **B** **32**, 1807 (1976); R. D. G. JONES, Acta Crystallogr. **B** **32**, 2133 (1976); s. auch: H. FUESS u. H. J. LINDNER, Chem. Ber. **108**, 3096 (1975); H. SHIMANOUCHI u. Y. SASADA, Acta Crystallogr. **B** **29**, 81 (1973); C. SVENSSON, S. C. ABRAHAMSON, J. L. BERNSTEIN u. R. C. HADDON, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 5759 (1979).
- [29] C. M. LUKEHART u. J. V. ZEILE, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 2365 (1976).
- [30] C. M. LUKEHART, G. P. TORRENCE u. J. V. ZEILE, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 6903 (1975); C. M. LUKEHART u. J. V. ZEILE, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4368 (1977); C. M. LUKEHART u. G. P. TORRENCE, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 183; D. T. HOBBS u. C. M. LUKEHART, Inorg. Chem. **18**, 1297 (1979); C. M. LUKEHART u. G. P. TORRENCE, Inorg. Chem. **18**, 3150 (1979).
- [31] K. R. DIXON u. A. D. RATTRAY, Can. J. Chem. **49**, 3997 (1971).
- [32] W. B. BEAULIEU, T. B. RAUCHFUSS u. R. M. ROUNDHILL, Inorg. Chem. **14**, 1732 (1975).
- [33] D. V. NAIK, G. J. PALENIK, S. JACOBSON u. A. J. CARTY, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2286 (1974); A. J. CARTY, S. E. JACOBSON, R. T. SIMPSON u. N. J. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 7254 (1975).

- [34] M. C. CORNOCK, R. O. GOULD, C. L. JONES u. T. A. STEPHENSON, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1307.
- [35] A. PIDCOCK u. C. R. WATERHOUSE, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2080.
- [36] H. WERNER u. TRI NGO KHAC, *Angew. Chem.* **89**, 332 (1977); H. WERNER u. TRI NGO KHAC, *Inorg. Chim. Acta* **30**, L347 (1978); H. WERNER u. R. FESER, *Z. anorg. allg. Chem.* **458**, 301 (1979).
- [37] T. G. SOUTHERN, P. H. DIXNEUF, J.-Y. LE MAROUILLE u. D. GRANDJEAN, *Inorg. Chem.* **18**, 2987 (1979).
- [38] R. P. SPERLINE, W. B. BEAULIEU u. D. M. ROUNDHILL, *Inorg. Chem.* **17**, 2032 (1978).
- [39] D. H. WILLIAMS u. I. FLEMING, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, S. 54, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- [40] R. MECKE u. E. FUNCK, *Z. Elektrochem.* **60**, 1124 (1956); s. auch H. OGOSHI u. K. NAKAMOTO, *J. Chem. Phys.* **45**, 3113 (1966); E. E. ERNSTBRUNNER, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1558.
- [41] T. S. KOPTOVA u. D. N. SHIGORIN, *Russ. J. Phys. Chem.* **48**, 312 (1974).
- [42] T. S. KOPTOVA u. D. N. SHIGORIN, *Russ. J. Phys. Chem.* **47**, 1043 (1973); D. N. SHIGORIN, A. P. SKOLDINOV, T. S. RYABCHIKOVA u. G. A. GOL'DER, *Russ. J. Phys. Chem.* **38**, 1083 (1964).

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1980.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Fachber. Chemie d. Philipps-Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg