

Acyl- und Alkylidenphosphane. XX [1]

Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan und Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphide

Von G. BECKER, M. RÖSSLER und G. UHL

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Inhaltsübersicht. Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** kann mit guten Ausbeuten sowohl aus 2',2'-Dimethylpropionyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan **1b** und Methanol als auch aus [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan **2b** und 2,2-Dimethylpropionylchlorid synthetisiert werden. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse [2] liegt die Verbindung im Kristall als Enol-Tautomeres **E-1a** vor; in Lösung stellt sich ein von der Dielektrizitätskonstanten des Solvens abhängiges Gleichgewicht zwischen den Keto-Enol-Tautomeren **K-1a** und **E-1a** ein. Das ¹H-NMR-Signal der O—H—O-Gruppe ist zu sehr tiefem Feld verschoben ($\delta = 18,95$ ppm in Benzol). Mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wird Natrium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME¹⁾ **1d** gebildet; das analoge Lithium-Derivat **1e** konnte aus Lithium-(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **2c** und 2,2-Dimethylpropionylchlorid erhalten werden. Die Umsetzungen der Phosphide **1e** und **1d** mit Chlortrimethylsilan führen wieder zur Ausgangsverbindung **1b**; mit Chrom(III)-chlorid · 3 THF oder Nickel(II)-bromid · DME bilden sich Chrom-tris[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid] **1e** bzw. Nickel-bis[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid] · DME **1f**. Das Chrom-Derivat **1e** entsteht auch bei den analogen Umsetzungen der Phosphide **1e** und **2c**. Wie eine Röntgenstrukturanalyse von **1f** [28] und NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Diacylphosphiden **1e** bis **1f** zeigen, sind die Metallionen an die Sauerstoffatome der Liganden gebunden.

Acyl- and Alkylidenephosphines. XX. Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphine and Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphides

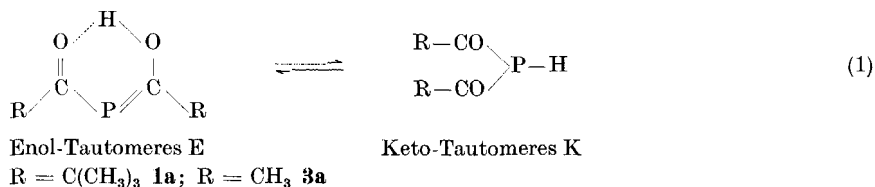
Abstract. Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphine **1a** can be synthesized in high yields either from 2',2'-dimethylpropionyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidene]phosphine **1b** and methanol or from [2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidene]phosphine **2b** and 2,2-dimethylpropionyl chloride. As it has been shown by an X-ray structure determination [2], the enol tautomer **E-1a** is present in the solid state. In solution there exists an equilibrium between the keto-enol tautomers **K-1a** and **E-1a** which depends on the dielectric constant of the solvent. The ¹H-nmr signal of the O—H—O group is shifted to very low field ($\delta = 18,95$ ppm in benzene). In the reaction with sodium bis(trimethylsilyl)amide sodium bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphide · DME **1d** is formed; the analogous lithium derivative **1e** is obtained from lithium (2,2-dimethylpropionyl)phosphide · DME **2c** and 2,2-dimethylpropionyl chloride. Compound **1e** and **1d** react with chlorotrimethylsilane to give the starting material **1b**; with chromium(III) chloride · 3 THF or nickel(II) bromide · DME chromium tris[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphide] **1e** and nickel bis[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphide] ·

¹⁾ DME = 1,2-Dimethoxyethan; THF = Tetrahydrofuran

DME **1f** can be prepared. The chromium derivate **1e** is also formed in analogous reactions of the phosphides **1c** and **2c**. An X-ray structure determination of **1f** [28] and nmr spectroscopic studies on the diacylphosphides **1e**–**1f** show the metal ions to be bound to the oxygen atoms of the ligands.

Einleitung

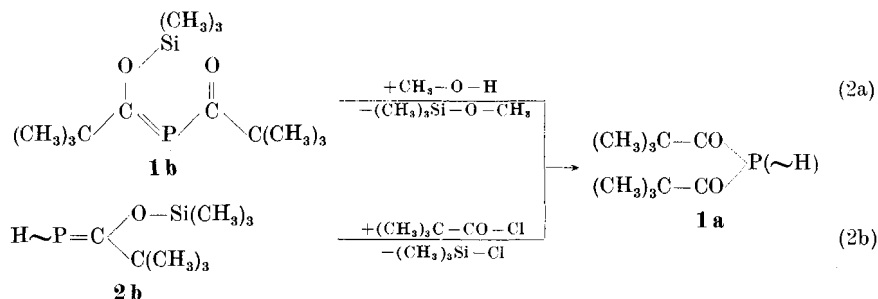
Vor einiger Zeit berichteten wir über die Molekül- und Kristallstruktur des Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans (Dipivaloylphosphans) **1a** [2]. Die Verbindung ($R = C(CH_3)_3$) liegt im Festkörper als Enol-Tautomeres **E-1a** vor (Gl. (1));



das acide Wasserstoffatom ist nicht an den Phosphor gebunden, sondern über eine intramolekulare Brücke mit den beiden Sauerstoffatomen verknüpft. Da in der vorausgegangenen Publikation [2] die präparativen und spektroskopischen Untersuchungen nur sehr kurz geschildert werden konnten, gehen wir hier ausführlicher auf die Synthese und die Eigenschaften dieses Phosphans **1a** sowie einiger seiner Derivate ein.

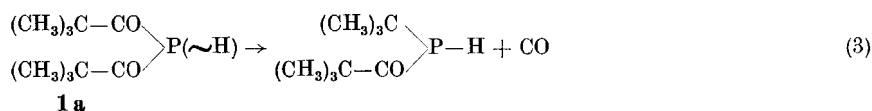
Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a**

Synthese. Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** wurde zunächst aus 2',2'-Dimethylpropionyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan **1b** [3] und Methanol in Dimethyläther oder Benzol dargestellt (Gl. (2a)). Diese einfache Umsetzung ist nach Zugabe von sehr geringen Mengen Mineralsäure bereits nach wenigen Stunden bei $+20^\circ\text{C}$ beendet, und die Ausbeute beträgt 82%.



Bei der nur schwer zu beherrschenden Synthese der Ausgangsverbindung **1b** können aber unerwartete Schwierigkeiten auftreten. Verschiedentlich blieb nämlich die Reaktion zwischen 2,2-Dimethylpropionylchlorid und dem aus Tris(trimethylsilyl)phosphan leicht zugänglichen [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-trimethylsilylphosphan [3] nicht auf der Stufe der disubstituierten Verbindung **1b** stehen, sondern führte — vermutlich unter der Katalyse von eingeschlepptem Chlorwasserstoff — zum Tris(2,2-dimethylpropionyl)phosphan. Bei einer zu hohen Reaktionstemperatur beobachtet man weiterhin eine Decarbonylierung von **1b** zum tert-Butyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan [3].

Mit gleichfalls guter Ausbeute kann aber das gesuchte Phosphan **1a** auch aus [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan **2b** erhalten werden (Gl. (2b)). Bei dieser Synthese geht man von dem bereits die P—H-Gruppe enthaltenden Bis(trimethylsilyl)phosphan [4, 5] aus und versetzt eine Lösung dieser Verbindung in 1,2-Dimethoxyäthan mit einem geringen Überschuß der für die Substitution beider Trimethylsilylgruppen erforderlichen Menge 2,2-Dimethylpropionylchlorid, verzichtet jedoch auf die Abtrennung des im Laufe einer Stunde bei 0°C bis +20°C gebildeten Monosubstitutionsproduktes **2b** [4]. Da in den analogen Alkyl- oder Aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphanen die an das Sauerstoffatom gebundene Trimethylsilylgruppe erst bei höheren Reaktionstemperaturen durch den 2,2-Dimethylpropionyl-Rest substituiert wird [6], erwärmt man auch hier den Ansatz etwa vier Stunden auf +80°C und überwacht die Umsetzung ¹H-NMR-spektroskopisch. Da Verbindung **1a** bereits bei dieser Temperatur langsam zum tert-Butyl-(2,2-dimethylpropionyl)phosphan decarboxyliert (Gl. (3)), sollte aufgearbeitet werden, sobald das Zwischenprodukt



2b weitgehend verbraucht ist und das ¹H-NMR-Signal des gebildeten Chlortrimethylsilans oder der O—H—O-Gruppe von **1a** an Intensität nicht mehr zunimmt. Nach vorsichtigem Abdestillieren aller bei -10°C flüchtigen Anteile im Vakuum wird der Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert; die Ausbeute an **1a** liegt bei 75%. Kleinere Mengen können über eine Sublimation im Vakuum weiter gereinigt werden.

Tabelle 1 Elementaranalysen und kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmassen (MM)

		1a	1c	1d^a	1e^b	1f
		C ₁₀ H ₁₃ O ₂ P	C ₁₄ H ₂₈ LiO ₄ P	C ₁₆ H ₁₈ NaO ₂ P	C ₃₀ H ₅₄ CrO ₄ P ₃	C ₂₄ H ₄₆ NiO ₄ P ₂
P	ber. (%)	15,3	10,4	13,8	14,2	11,2
	gef. (%)	15,3	10,5	13,6	13,8	10,9
Me^c	ber. (%)	—	2,3	10,3	7,9	10,7
	gef. (%)	—	2,5	10,2	7,9	10,9
MM	ber.	202,23	298,29	224,22	655,67	551,28
	gem.	204	581 ^d	e)	643	542

a) etherfreie Verbindung; b) C 55,0 (54,6); H 8,3 (8,4)%; c) Metall; d) Die Verbindung liegt in Benzol dimer vor. e) Die Verbindung ist in Benzol schwerlöslich

Keto-Enol-Gleichgewicht. Elementaranalyse (Tab. 1) und Massenspektrum (Tab. 2) liefern die für Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** zu erwartenden Werte; nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse [2] und der kryoskopisch in Benzol ermittelten Molmasse liegt die Verbindung sowohl im Festkörper als auch in Lösung monomer vor. Ihr in Benzol aufgenommenes ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum kann daher nur mit dem bereits in (1) formulierten Keto-Enol-Gleichgewicht erklärt werden:

Tabelle 2 Charakteristische Massen aus den Massenspektren. Beschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV

			ber.	gem.
1 a	$C_{10}H_{19}O_2P$	M^+	202,1127	202,1123
	$C_9H_{19}OP$	M^+-CO	174,1171	174,1174
	$C_6H_{10}O_2P$	$M^+-C(CH_3)_3$	145,0416	145,0418
	$C_5H_{10}OP$		117,0468	117,0469
	C_5H_8P		99,0366	99,0364
1 (a) b) c)	$C_{25}H_{45}Na_3O_3P_3$		587,2173	587,2180
	$C_{20}H_{36}Na_3O_4P_2$		471,1782	471,1790
	$C_{15}H_{27}Na_2O_3P_2$		363,1231	363,1242
	$C_{10}H_{18}Na_2O_2P$		247,0839	247,0818
	$C_{10}H_{18}NaO_2P$		224,0941	224,0942
	$C_{10}H_{19}O_2P$		209,1123	209,1122
1 e	$C_{30}H_{51}CrO_6P_3$	M^+	655,2538	655,2515
	$C_{25}H_{45}CrO_5P_2$		570,1885	570,1898
	$C_{20}H_{36}CrO_4P_2$		454,1499	454,1494
	$C_{15}H_{27}CrO_4P$		354,1045	354,1052
	$C_{10}H_{18}O_2P$		201,1055	201,1044
1 f d)	$C_{10}H_{18}OP_2$		216,0833	216,0839
	$C_9H_{15}OP_2$		201,0598	201,0597

a) etherfreie Verbindung; b) Hochtemperatureinlaß (160°C); c) Verbindung 1 e konnte wegen rascher Zersetzung massenspektrometrisch nicht untersucht werden. d) Zersetzungsprodukte von 1 f

Das Enol-Tautomere **E-1 a** zeigt in dem für symmetrische intramolekulare Wasserstoffbrücken typischen Tieffeldbereich des 1H -NMR-Spektrums ein Dublett ($\delta = 18,95$ ppm; $^3J_{PH} = 3,3$ Hz), das Keto-Tautomere **K-1 a** mit geringerer Intensität bei einer wesentlich kleineren chem. Verschiebung δ von nur 5,33 ppm ebenfalls ein Dublett mit einem für Acylphosphane typischen $[6] ^1J_{PH}$ -Wert von 223,0 Hz (Tab. 3). Die im tert-Butyl-Bereich auftretenden Dubletts können auf Grund der stark unterschiedlichen Intensität und der voneinander abweichenden $^4J_{PH}$ -Kopplungskonstanten den beiden Tautomeren eindeutig zugeordnet werden (**E-1 a** $\delta = 1,18$ ppm, $^4J_{PH} = 1,3$ Hz; **K-1 a** $\delta = 1,02$ ppm, $^4J_{PH} = 0,6$ Hz; Tab. 3). Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man für das Enol-Tautomere **E-1 a** ein charakteristisch in den Tieffeldbereich verschobenes, verbreitertes Singulett ($\delta = +51,0$ ppm), für das Keto-Tautomere **K-1 a** bei einer chem. Verschiebung δ von $-37,0$ ppm ein Dublett mit der bereits genannten $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstanten von 223,0 Hz (Tab. 3 und 4).

Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und die Temperatur verschieben in bekannter Weise das Keto-Enol-Gleichgewicht der 1,3-Diketone [7]. Wie beim ähnlichen Diacetylphosphan **3 a** [8] begünstigen auch hier hohe Werte das polare Keto-Tautomere **K-1 a**; beispielsweise steigt sein Anteil von 10% in Benzol auf 52% in Acetonitril (Tab. 5). Da im Festkörper das Enol-Tautomere **E-1 a** vorliegt [2] und sich das Gleichgewicht (1) bei Zimmertemperatur erst im Laufe von ein bis zwei Stunden einstellt, enthalten frisch bereitete Lösungen zunächst fast ausschließlich **E-1 a**. Unseres Wissens wurde das Keto-Enol-Gleichgewicht der entsprechenden Kohlenstoffverbindung 2,2,6,6-Tetramethylhep-

Tabelle 3 ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten des Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans **1a**

Standard für ^1H und ^{13}C : TMS int.; für ^{31}P : 85%ige H_3PO_4 ext.; Fehlergrenze: $\delta(^1\text{H})$ 0,1; $\delta(^{31}\text{P})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ 0,5 ppm; J_{PH} 0,2; J_{PC} 0,5 Hz.
 Meßtemperatur $+28^\circ\text{C}$; Konzentrationen wie in Tab. 5

Lösungsmittel	E-1a			K-1a		
	P $\delta(^{31}\text{P})$	OH ^{a)} $\delta(^1\text{H})$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^b)$ $\delta(^1\text{H})$	P $\delta(^{31}\text{P})$	PH $\delta(^1\text{H})/J_{\text{PH}}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^c)$ $\delta(^1\text{H})$
Benzol	+51,0	18,95	1,18	-37,0	5,33/223,0	1,02
Trichlormethan	+51,0	18,64	1,21	-44,0	5,66/226,0	1,16
1,2-Dimethoxyethan	+50,5	18,72	1,21	-41,0	5,58/227,0	1,14
Aceton	+50,5	18,75	1,22	-48,0	5,86/228,0	1,17
Methanol	+50,0	18,70	1,24	-48,5	5,89/228,0	1,19
Dimethylformamid	+51,0	18,61	1,21	-50,0	6,03/233,0	1,14
Acetonitril	+51,0	18,69	1,22	-41,0	5,93/230,0	1,15

a) $^3J_{\text{PH}}$: 3,2–3,3 Hz; in Methanol ein verbreitertes Singulett; b) $^4J_{\text{PH}}$: 1,2–1,3 Hz; c) $^4J_{\text{PH}}$: 0,6 Hz

Tabelle 4 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -, ^1H - und ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans **1a** und der Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphide **1e–1f**. Standardsubstanzen und Fehlergrenzen in Tab. 3; Meßtemperatur $+28^\circ\text{C}$; $\delta(\text{ppm})$; $J(\text{Hz})$

		^{31}P	^1H		^{13}C				
		P δ	L.M. ^{a)}	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ δ/J_{PH}	L.M. ^{a)}	$\text{C}-\text{O}$ δ/J_{PC}	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ δ/J_{PC}	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ δ/J_{PC}	L.M. ^{a)}
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-]_2\text{P}-\text{H}$	K-1a	-37,0 ^{b)}	B	1,02/0,6 ^{b)}	B	220,0/46,5	48,0/23,0	25,0/23,0	DCM
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-]_2\text{P}(\sim\text{H})$	E-1a	+51,0 ^{b)}	B	1,18/1,3 ^{b)}	B	248,0/97,0	45,0/22,0	26,0/10,0	DCM
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-]_2\text{P}(\sim\text{Li} \cdot \text{DME})$	1e	+52,6	B ^{c)}	1,57/1,4	B ^{c)}	247,0/102,5	47,5/32,5	29,0/11,5	B ^{c)}
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-]_2\text{P}(\sim\text{Na} \cdot \text{DME})$	1d	+42,2	THF	0,98/1,2	THF	245,5/106,0	47,7/34,0	29,2/10,0	B ^{c)}
$\{[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-]_2\text{P}\}_3(\sim\text{Cr})$	1e	+50,8	Cp	^{d)}	^{d)}				
$\{[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-]_2\text{P}\}_2(\sim\text{Ni} \cdot \text{DME})$	1f	+130,0 ^{e)}	B	^{d)}	^{d)}				

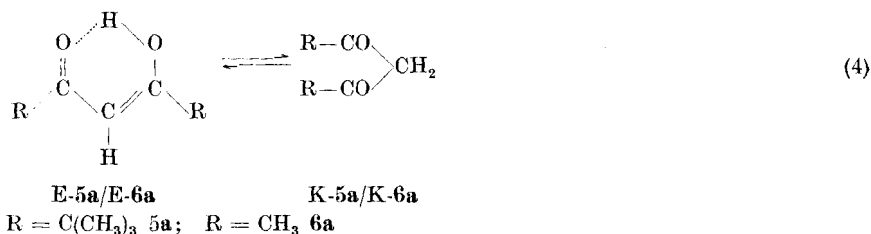
a) Lösungsmittel (L.M.): Benzol (B); Dichlormethan (DCM); Tetrahydrofuran (THF), Cyclopentan (Cp). b) Diese Werte wurden bereits in Tab. 3 angegeben. c) Unter Zusatz von wenig 1,2-Dimethoxyethan. d) Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der paramagnetischen Verbindungen **1e** und **1f** wurden bisher nicht aufgenommen. e) irrtümlich falscher Wert in [8]

Tabelle 5 Einfluß von Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten (DK/25°C) auf das Keto-Enol-Gleichgewicht des Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans **1a** und des 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dions **5a** bei einer Meßtemperatur von +28°C

Lösungsmittel	DK/25°C	Lit.	Gesamtkonzentration x_g als Molenbruch von 1a und 5a	$\frac{x(\text{K-1a})}{x(\text{E-1a})}$	$\frac{x(\text{K-5a})}{x(\text{E-5a})}$	$\frac{x(\text{K-1a})/x(\text{E-1a})}{x(\text{K-5a})/x(\text{E-5a})}$
Benzol	2,274	[9]	0,079	0,11	0,018	6,11
Trichlormethan	4,806 ^{a)}	[9]	0,049	0,14	0,027	5,19
1,2-Dimethoxyethan	7,20	[10]	0,092	0,24	0,050	4,80
Aceton	20,7	[9]	0,043	0,47	0,080	5,88
Methanol	32,63	[9]	0,053	0,54 ^{b)}	0,102	5,29
Dimethylformamid	36,71	[11]	0,072	0,67	0,147	4,56
Acetonitril	36,2	[12]	0,040	1,08	0,179	6,03
						5,4 (Mittel)

^{a)} bei +20°C bestimmter Wert; ^{b)} Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** reagiert langsam mit Methanol

tan-3,5-dion **5a** (Gl. (4)) in Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten bisher nicht ermittelt; deshalb haben wir den Anteil von K-**5a** an einem 300-MHz-Gerät ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Wie ein Vergleich



zwischen beiden Verbindungsklassen zeigt, sind im Gegensatz zu den 1,3-Diketonen **5a** und **6a** die Gleichgewichte der Diacylphosphane um den Faktor 5 bis 6 stärker zu den jeweiligen Keto-Tautomeren K-**1a** (Tab. 5) und K-**3a** [8] verschoben. Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf das Keto-Enol-Gleichgewicht von **1a** liegen bisher nicht vor. An Lösungen des ähnlichen Diacetylphosphans **3a** konnte jedoch die bei einer Temperaturerhöhung zu erwartende [7] Zunahme des Keto-Tautomeren beobachtet werden [8].

Spektroskopische Eigenschaften. Einige den Diacylphosphanen **1a** und **3a** gemeinsame spektroskopische Eigenschaften haben wir bereits in einer vorausgehenden Publikation [8] diskutiert. So zeigt sowohl das IR-Spektrum des in Poly(chlortrifluoräthylen)-Öl gelöst als auch das Raman-Spektrum [13] des kristallinen Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans **1a** keine Bande, die der auf Grund eines mit 241 pm [2] sehr kurzen O...O-Abstandes im Bereich um 2000 cm⁻¹

zu erwartenden, unter Umständen aber sehr breiten Absorption der antisymmetrischen O—H—O-Valenzschwingung [14a] des Enol-Tautomeren **E-1a** zugeordnet werden könnte. Wegen des auch in diesem unpolaren Lösungsmittel nur geringen Gehaltes an **K-1a** tritt in dem für PH-Valenzschwingungen charakteristischen Bereich zwischen 2200 und 2500 cm^{-1} [14b] keine Bande auf. Überraschenderweise werden der $\delta(^1\text{H})$ -Wert der O—H—O-Gruppe und die chem. Verschiebung des Phosphorkerns sowie die $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante des sterisch fixierten Enol-Tautomeren **E-1a** im Gegensatz zu den $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -, $\delta(^1\text{H}(-\text{P}))$ - und $\delta(^{31}\text{P})$ -NMR-Daten des flexibleren Keto-Tautomeren **K-1a** vom Lösungsmittel kaum beeinflusst. Lösungen von **K-1a** in Dimethylformamid zeigen die größten NMR-Parameter (Tab. 3).

Die Substitution von Wasserstoffatomen im Phosphorwasserstoff und von Trimethylsilylgruppen in den entsprechenden Trimethylsilylphosphanen durch Acylreste beeinflusst sowohl die chem. Verschiebungen der ^{31}P - und ^1H -NMR-Signale der PH_n -Gruppen als auch die $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten [4, 6, 8, 15]. Zur besseren Übersicht werden einige bereits publizierte Verbindungen wie **2a** und das Keto-Isomere von **2b** sowie Monoacetylphosphan **4a** und das Keto-Tautomere des Diacetylphosphans **K-3a** [8] in den Vergleich einbezogen (Tab. 6). Der an benzolischen Lösungen bestimmte $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Wert steigt von 187 Hz für Phosphorwasserstoff [16] auf 214 Hz für das Monoacetylphosphan **2a** [4] und auf schließlich 223 Hz für das Keto-Tautomere **K-1a**; gleichzeitig verschieben sich die ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale zu tieferem Feld. Auch das Keto-Isomere von **2b**, das sich von **2a** nur durch den Austausch eines PH-Wasserstoffatoms gegen eine Trimethylsilylgruppe unterscheidet, fügt sich in diese Reihe ein. Ähnlich starke, stetige Änderungen findet man auch beim Phenyl-trimethylsilylphosphan [17] und bei den Phenylphosphanen der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{PH}_{3-n}$ [18].

Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphide **1c—1f**

Zahlreiche 1,3-Dionate konnten bisher synthetisiert werden; nach Röntgenstrukturanalysen sind in den meisten Verbindungen die Metallkationen über einen Chelatring an die beiden Sauerstoffatome gebunden [19]. Da Aluminium-tris(dibenzoylphosphid) [20] und Lithium-dibenzoylphosphid · DME [21] die gleiche Struktur aufweisen, schließt die Ähnlichkeit zwischen Diacetylphosphanen und 1,3-Diketonen auch die Metall-Derivate ein. Es lag daher nahe, entsprechende Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphide zu synthetisieren und charakteristische Vertreter mit koordinierten Übergangsmetallkationen röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. Einige der gesuchten Diacetylphosphide (**1d** bis **1f**) sind aus Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a**, andere (**1c** und **1e**) wiederum völlig unerwartet aus dem bereits publizierten Lithium-(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME²⁾ **2c** [4] zugänglich.

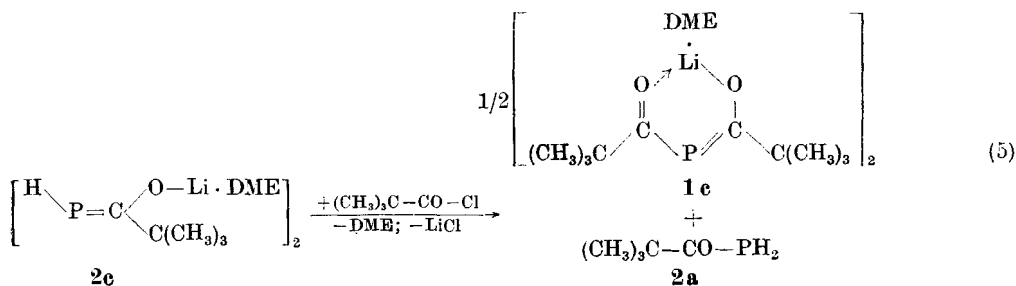
²⁾ Nach der kryoskopisch bestimmten Molmasse liegt Verbindung **2c** in Benzol dimer vor.

Tabelle 6 ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten einiger Acylphosphane im Vergleich mit den ähnlichen Werten der Phenyl- und Trimethylsilyl-Verbindungen. Standardsubstanzen wie in Tab. 3; $\delta(\text{ppm})$; $J(\text{Hz})$

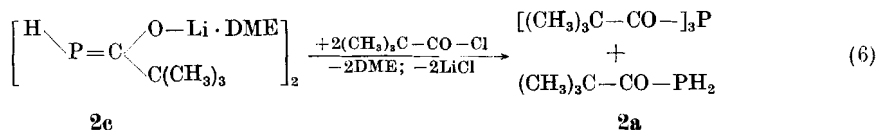
		PH	P			PH	P		
		$\delta(^1\text{H})/^1J_{\text{PH}}$	$\delta(^{31}\text{P})$	L.M. ^{a)}	Lit.	$\delta(^1\text{H})/^1J_{\text{PH}}$	$\delta(^{31}\text{P})$	L.M. ^{a)}	Lit.
PH_3		1,55/186,6	-238	B	[16]	PH_3	1,55/186,6	-238	B [16]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{PH}_2$		1,23/180,8	-239,0	RS	[5]	—	—	—	—
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]_2\text{P}-\text{H}$		0,64/187,0	-237,4	RS	[5]	—	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{PH}_2$	2a	3,77/214,0 3,62	-122,0	RS B	[4]	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{PH}_2$	3,42/201,0	-124,0	RS [18]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{P}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$	2b^{b)}	3,85/205,0	-118,5	RS	[4]	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$	3,12/199,0	-121,0	RS [17]
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{PH}_2$	4a	3,87/217,0 3,52	-106,0	RS B	[8]	—	—	—	—
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-]_2\text{P}-\text{H}$	K-1a	5,33/223,0	-37,0	B		$(\text{C}_6\text{H}_5-)_2\text{P}-\text{H}$	4,71/218,0	-41,0	RS [18]
$(\text{CH}_3-\text{CO}-)_2\text{P}-\text{H}$	K-3a	5,23/245,0 4,90	-2,0	RS B	[8]	—	—	—	—

^{a)} Lösungsmittel (L.M.): Benzol (B), Reinsubstanz (RS), ^{b)} Keto-Isomeres von **2b** [4].

Lithium- **1c** und Natrium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1d**. Orientierende Versuche, aus Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** und Methyllithium ein für weiterführende Umsetzungen geeignetes Lithium-Derivat **1c** zu synthetisieren, schlugen aus bisher unbekanntem Gründen fehl. Da aber das ähnliche, im Kristall dimere Lithium-dibenzoylphosphid · DME [21] mit guten Ausbeuten aus Monolithiumphosphid · DME und Benzoylchlorid im Molverhältnis 3:2 synthetisiert werden kann, setzten wir in analoger Weise eine Lösung des aus 2,2-Dimethylpropionylphosphan **2a** und Methyllithium leicht zugänglichen Lithium-(2,2-dimethylpropionyl)phosphids · DME **2c** [4] bei -30°C mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid im Molverhältnis 2:1 um. Dabei bildet sich neben dem leicht flüchtigen 2,2-Dimethylpropionylphosphan **2a** das gesuchte Lithium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1c** mit 74proz. Ausbeute (Gl. (5)). Nach der kryoskopisch bestimmten Molmasse liegt auch das Lithiumphosphid **1c** in Benzol dimer vor.

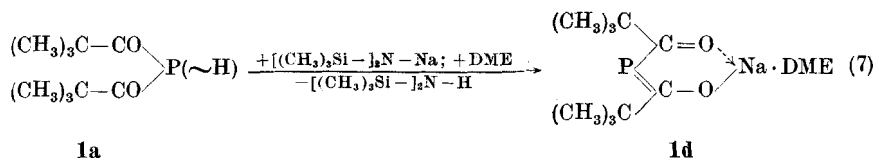


Aus den in analoger Weise, aber mit einem Molverhältnis von 1:1 durchgeführten Umsetzungen zwischen **2c** und 2,2-Dimethylpropionylchlorid konnte das Lithium-Derivat **1c** nicht erhalten werden. Bei Vorlage des Phosphids **2c** bilden sich die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisierten Verbindungen 2,2-Dimethylpropionylphosphan **2a** [4] und Tris(2,2-dimethylpropionyl)phosphan [3] (Gl. (6)), bei Vorlage des Acylhalogenids kann zusätzlich wenig Bis-



(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** nachgewiesen werden. Zur Klärung der unterschiedlichen Reaktionsabläufe nach (5) und (6) nehmen wir an, daß sich das Phosphid **2c** und 2,2-Dimethylpropionylchlorid zunächst zum Diacylphosphan **1a** umsetzen. Über eine Lithium-Wasserstoff-Austauschreaktion mit der noch vorhandenen Ausgangsverbindung **2c** entstehen 2,2-Dimethylpropionylphosphan **2a** und Lithium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1c**. Wie in einem getrennten Versuch nachgewiesen werden konnte, reagiert dann diese Verbindung mit überschüssigem Acylhalogenid zum Tris(2,2-dimethylpropionyl)phosphan weiter.

Nach den Untersuchungen von ISSLEIB und KÜMMEL können vor allem Arylphosphane mit Natriumamid metalliert werden [22]. Da jedoch Ammoniak, nicht aber Bis(trimethylsilyl)amin mit Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** reagiert, setzten wir mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 1,2-Dimethoxyäthan um (Gl. (7)). Der Ansatz wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet; nach Um-



kristallisieren des Rückstandes aus einem Lösungsmittelgemisch von n-Pentan und wenig 1,2-Dimethoxyethan isoliert man mit fast quantitativer Ausbeute Natrium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid **1d**. Das ^1H -NMR-Spektrum einer Tetrahydrofuran-Lösung zeigt, daß die auf diesem Weg dargestellte Verbindung mit einem Molekül 1,2-Dimethoxyäthan kristallisiert.

Im Gegensatz zu den Lithiumphosphiden **1c** und **2c** [4] sowie zum Lithiumdibenzoylphosphid · DME [21] ist im Natrium-Derivat **1d** der Ether nur schwach an das Metallkation koordinativ gebunden; beim längeren Evakuieren wird er teilweise, beim zusätzlichen Erwärmen auf $+130^\circ\text{C}$ vollständig abgegeben. Das etherfreie Natrium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid ist thermisch überraschend stabil; eine merkliche Zersetzung kann erst beim Schmelzpunkt von $+248^\circ$ bis $+249^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Da Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** mit geringem Überschuß eingesetzt und unverbrauchte Ausgangsverbindung bei $+130^\circ\text{C}$ im Vakuum wieder entfernt werden kann, ermöglicht diese thermische Stabilität die Synthese einer sehr reinen Verbindung **1d**. Wegen der nur geringen Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen konnte die Molmasse des etherfreien Phosphids in Benzol nicht ermittelt werden. Das Massenspektrum zeigt Fragmente, die auf ein trimeres Assoziat hinweisen; die zugehörige Molekülmasse $\{[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-]_2\text{P}(\sim\text{Na})\}_3$ wird aber nicht beobachtet (Tab. 2).

Wie im Enol-Tautomeren des Diacylphosphans **E-1a** ist auch im Lithium-**1c** und im Natrium-Derivat **1d** das ^1H -NMR-Signal der tert-Butylgruppe zu einem Dublett ($^4J_{\text{PH}} = 1,2-1,4$ Hz) aufgespalten und das ^{31}P -NMR-Signal in den Bereich um $+50$ ppm zu tiefem Feld verschoben (Tab. 4). Auf Grund dieser Befunde weisen wir den Diacylphosphiden **1c** und **1d** die Struktur von 2-Phospho-1,3-dionaten zu, in denen wie bei dem röntgenstrukturanalytisch bereits untersuchten Lithium-dibenzoylphosphid · DME [21] die Metallkationen an die Sauerstoffatome der Chelatliganden gebunden sind.

Die Phosphide **1c** und **1d** setzen sich mit Chlortrimethylsilan wieder zur Ausgangsverbindung **1b** um. Mit entsprechenden Umsetzungen einiger Übergangsmetallhalogenide eröffnet sich nun ein einfacher Zugang zu den lange gesuchten Übergangsmetall-2-phospho-1,3-dionaten. Allerdings können die mit den Me-

die gelösten Reaktanden gleichzeitig in das Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyäthan getropft werden. Nach der üblichen Aufarbeitung fällt die in grünen Quadern kristallisierende, etwas oxydationsempfindliche Verbindung **1f** mit 64prozentiger Ausbeute an.

Im Gegensatz zum roten Nickel-bis(dipivaloylmethanat) mit quadratisch-planarer Anordnung der Substituenten [26] muß das Nickelion hier tetraedrisch oder oktaedrisch koordiniert sein. Eine vom Nickel-di(acetylacetonat) [27] her bekannte Oligomerenbildung scheidet aber wegen der großen Raumerfüllung der tert-Butylgruppen aus. Da eingehendere NMR-spektroskopische Untersuchungen an den paramagnetischen Diacylphosphiden **1e** und **1f** noch ausstehen, wurde zur endgültigen Konstitutionsermittlung am Nickel-Derivat **1f** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [28]. Danach liegt auch **1f** als 2-Phospha-1,3-dionat vor; das Nickelion ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen aus zwei Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid-Anionen und einem 1,2-Dimethoxyäthan-Molekül umgeben. Die Synthese der ätherfreien Verbindung ist bisher nicht gelungen; beim Erwärmen auf +108°C beobachtet man eine spontane Zersetzung zu bisher nicht näher identifizierten Verbindungen. Im Massenspektrum (Tab. 2) finden sich lediglich Zerfallsprodukte.

Die in einer vorausgehenden Publikation [8] am Diacetyl- **3a** und hier am Bis-(2,2-dimethylpropionyl)-Derivat **1a** herausgearbeitete Ähnlichkeit zwischen 1,3-Diketonen und Diacylphosphanen kann als Sonderfall des Hydridverschiebungssatzes von GRIMM [29] verstanden werden. Dabei entspräche der CH₂-Gruppe die um ein Wasserstoffatom ärmere PH-Gruppe. Bei den analogen sekundären Carbonsäureamiden der Zusammensetzung (R—CO—)₂N—H wurde unseres Wissens eine entsprechende Keto-Enol-Tautomerie bisher nicht beobachtet.

Experimenteller Teil

Soweit erforderlich wurden die verwendeten Lösungsmittel über Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert; als Schutzgas diente Reinstargon. Die im folgenden für **1e**, **1d** und **2e** angegebenen Molzahlen beziehen sich auf die Formelmassen der monomeren Verbindungen. Die Werte aus den Elementaranalysen und die kryoskopisch in Benzol bestimmten Molmassen sind in Tab. 1 zusammengestellt; die Auswertung der Massenspektren findet sich in Tab. 2. Tab. 3, 4 und 6 enthalten NMR-Daten; bei positiven δ -Werten sind die Signale gegenüber dem Standard zu tieferem Feld verschoben. Die Absorptionen aus den IR-Spektren sind in Tab. 7 aufgeführt.

Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** aus **1b**. Eine Lösung von 2,80 g (10,2 mmol) 2',2'-Dimethylpropionyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan **1b** in 20 ml Dimethyläther wird in einer Ampulle mit Zerschlagventil auf -193°C gekühlt. Man destilliert 326 mg (10,2 mmol) Methanol im Vakuum ein, schmilzt ab und erwärmt vorsichtig auf +20°C. Dabei tritt langsam Reaktion ein; die gelbe Farbe der Lösung verschwindet. Nach 24 Std. werden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert; das bereits in der Ausgangsverbindung **1b** als Verunreinigung vorhandene Tris(2,2-dimethylpropionyl)phosphan bleibt als Rückstand und wird verworfen. Bei der anschließenden fraktionierten Kondensation sammelt sich Methoxytrimethylsilan in einer auf -96°C, Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** in einer auf -46°C gekühlten Falle. Verunreinigungen ähnlicher Flüchtigkeit können von **1a** nur schwierig und unter erheblichem Substanzverlust abgetrennt werden. Sie bleiben entweder in einer auf 0°C gekühlten Falle zurück oder reichern sich in den zuerst über-

Tabelle 7 IR-Daten

1a (Lösung in Poly(chlorotrifluoräthylen)-Öl)^a): 2965 s, 2930 m, 2900 m, 2865 m, 1698 m, 1680 m, 1660 (Sch), 1500 (Sch), 1478 s, 1457 m, 1391 w, 1362 m

1c (Nujolverreibung zwischen KBr-Platten): 2920 vs (Nujol), 2860 vs (Nujol), 1660 w, 1615 (Sch), 1580 (Sch), 1570 (Sch), 1560 vs, 1555 (Sch), 1540 (Sch), 1475 (Sch), 1460 vs (Nujol), 1370 vs (Nujol), 1360 (Sch), 1290 vw, 1260 vw, 1220 w, 1190 w, 1155 vw, 1130 vw, 1070 m, 1045 (Sch), 1030 s, 975 w, 935 (Sch), 925 (Sch), 920 vs, 855 w, 835 vw, 810 w, 770 vw, 735 (Sch), 720 m, 680 w, 670 (Sch), 660 m, 560 (Sch), 540 (Sch), 520 m, 460 s, 440 s.

1d (KBr-Preßling): 2960 vs, 2930 m, 2870 m, 1810 w, 1730 w, 1690 w, 1662 vs, 1645 (Sch), 1590 w, 1558 vs, 1545 (Sch), 1480 vs, 1455 m, 1415 s, 1390 m, 1362 s, 1280 (Sch), 1255 (Sch), 1233 vs, 1210 (Sch), 1190 w, 1160 (Sch), 1120 w, 1093 s, 1040 s, 1028 s, 980 (Sch), 955 m, 935 w, 910 m, 890 (Sch), 865 w, 800 m, 750 w, 685 m, 630 w, 580 (Sch), 560 (Sch), 534 s, 495 m, 440 w, 420 (Sch), 355 (Sch).

1e (KBr-Preßling)^a): 2960 vs, 2925 vs, 2900 (Sch), 2860 m, 1630 w, 1502 vs, 1475 (Sch), 1450 m, 1440 (Sch), 1400 m, 1376 s, 1360 s, 1320 w, 1240 m, 1223 m, 1185 w, 1165 (Sch), 1030 s, 940 (Sch), 931 vs, 815 m, 688 s, 660 (Sch), 490 m, 470 (Sch), 440 m, 425 m, 335 w

1f (KBr-Preßling): 2945 vs, 2900 (Sch), 2880 (Sch), 2840 (Sch), 1670 w, 1635 w, 1550 s, 1531 vs, 1475 m, 1445 (Sch), 1431 s, 1380 s, 1356 s, 1325 w, 1270 w, 1235 (Sch), 1215 m, 1185 m, 1165 (Sch), 1110 w, 1090 w, 1064 s, 1030 s, 1005 w, 921 vs, 860 s, 825 w, 810 m, 655 m, 625 (Sch), 560 (Sch), 541 m, 455 w, 430 w, 405 w, 380 (Sch)

^a) Die Raman-Spektren werden von BÜRGER u. Mitarb. [13] ausgewertet

gehenden Anteilen des Kondensats an. Auswaage an Methoxytrimethylsilan: 0,97 g (9,3 mmol); 91%. Ausbeute an **1a** 1,7 g (8,4 mmol); 82%. Schwach gelbe, äußerst oxydationsempfindliche Kristalle. Schmp. +56–58°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon).

Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** aus Bis(trimethylsilyl)phosphan. Zu einer Lösung von 4,58 g (25,7 mmol) Bis(trimethylsilyl)phosphan in 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropft man bei +20°C 6,82 g (56,6 mmol; 10% Überschuß) 2,2-Dimethylpropionylchlorid in 25 ml des gleichen Lösungsmittels. Der Ansatz wird 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei einer Badtemperatur von höchstens +95°C 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird ¹H-NMR-spektroskopisch überwacht. Sobald das Signal des gebildeten Chlortrimethylsilans oder des Wasserstoffatoms der O–H–O-Gruppe von **1a** an Intensität nicht mehr zunimmt, wird abgebrochen. Man destilliert alle bei –10°C flüchtigen Anteile im Vakuum ab und kristallisiert den gelben, hochviskosen Rückstand aus wenig n-Pentan (+20°C/–34°C) um. Die Verbindung kann über eine Sublimation im Vakuum weiter gereinigt werden. Ausbeute 3,9 g (19,3 mmol); 75%.

Lithium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1c** aus Lithium-(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **2c**. Zu 9,5 g (44,4 mmol) Lithium-(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **2c** in 100 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropft man bei –30°C 2,7 g (22,4 mmol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid in 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Die Umsetzung wird ¹H-NMR-spektroskopisch überwacht. Da sich auch nach mehreren Stunden bei –30°C kein Niederschlag abschied, wurden Lösungsmittel und flüchtiges Reaktionsprodukt bei –20°C im Vakuum abdestilliert. Man nimmt den Rückstand mit 30 ml Cyclopentan, dem wenige Tropfen 1,2-Dimethoxyäthan zugesetzt wurden, auf, filtriert das ausgefallene Lithiumchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der viskose, teilweise kristalline Rückstand wird aus einem Gemisch von etwa 10 ml Cyclopentan und 0,5 bis 1,0 ml 1,2-Dimethoxyäthan umkristallisiert. Ausbeute 4,9 g (16,4 mmol); 73 %. Schmp. > +320°C; gelbe, oxydationsempfindliche Kristalle.

Umsetzung von **1c** mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid. Eine Lösung von 0,9 g (3,0 mmol) Lithium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1c** in 6 ml 1,2-Dimethoxyäthan wird bei -30°C mit 0,37 g (3,1 mmol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid in 2 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach Erwärmen auf $+20^{\circ}\text{C}$ filtriert man das ausgefallene Lithiumchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Zurück bleibt reines Tris(2,2-dimethylpropionyl)phosphan, das über das ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum sowie über den Schmelzpunkt ($+133^{\circ}\text{C}$) charakterisiert wird. Ausbeute 0,8 g (2,8 mmol); 93%.

Umsetzung von **1c** mit Chlortrimethylsilan. Zu 1,9 g (6,4 mmol) Lithium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1c** in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan gibt man 1,4 g (12,9 mmol; 2,02fache Menge) Chlortrimethylsilan in 10 ml des gleichen Lösungsmittels. Wie die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsablaufes zeigt, ist die Umsetzung erst nach 8 Wochen bei $+20^{\circ}\text{C}$ beendet. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der ölige, gelbe Rückstand im Vakuum destilliert. Das dabei übergehende 2',2'-Dimethylpropionyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan **1b** enthält wenig durch Decarbonylierung gebildetes tert-Butyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan [3]. Ausbeute 1,15 g (4,2 mmol); 66%.

Natrium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1d** aus **1a**. Zu einer Lösung von 6,4 g (34,9 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 60 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropft man bei $+20^{\circ}\text{C}$ unter Rühren 7,43 g (36,6 mmol; 5% Überschuß) Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan **1a** in 50 ml des gleichen Lösungsmittels und erwärmt den Ansatz 3 Std. auf $+60^{\circ}\text{C}$. Dann werden das Lösungsmittel bei $+20^{\circ}\text{C}$, danach das komplex gebundene 1,2-Dimethoxyäthan sowie überschüssiges **1a** bei $+130^{\circ}\text{C}$ im Vakuum entfernt. Nach dem Umkristallisieren des farblosen, feinkristallinen Rückstandes aus einem Lösungsmittelgemisch von viel n-Pentan und wenig 1,2-Dimethoxyäthan isoliert man farblose Kristalle des mit einem Molekül 1,2-Dimethoxyäthan pro Formeleinheit kristallisierenden Diacylphosphids **1d**. Ausbeute 8,57 g (27,3 mmol); 78%.

Schmp. der ätherfreien Verbindung $+248/249^{\circ}\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon; teilweise Zersetzung).

Umsetzung von **1d** mit Chlortrimethylsilan. Zu einer Lösung von 3,31 g (30,5 mmol; 1,1fache Menge) entgastem Chlortrimethylsilan in 60 ml Cyclopentan tropft man bei -20°C unter Rühren 8,7 g (27,7 mmol) Natrium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1d** in 100 ml des gleichen Lösungsmittels. Die Umsetzung wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch überwacht; nach beendeter Reaktion wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 5,17 g (18,8 mmol); 68%.

Chrom-tris[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid] **1e** aus **1d**. Lösungen von 2,98 g (9,5 mmol) Natrium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1d** und 1,15 g (3,1 mmol) Chrom(III)-chlorid · 3 THF in jeweils 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropft man gleichzeitig bei $+20^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Ausfallendes Natriumchlorid zeigt den Beginn der Umsetzung an; bei weiterer Zugabe der Reaktanden färbt sich der Ansatz intensiv dunkelbraun. Nach etwa 3 Std. wird die überstehende Lösung abdekantiert und der bei $+20^{\circ}\text{C}$ flüchtige Anteil im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mehrmals im Vakuum sublimiert; beim vorsichtigen, kurzzeitigen Erwärmen mit der fächelnden Flamme eines Bunsenbrenners bilden sich große, dunkelrote Kristalle. Ausbeute 1,51 g (2,3 mmol); 74%. Schmp. $> +300^{\circ}\text{C}$.

1e aus Lithium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **1c**. Zu einer Lösung von 0,56 g (1,5 mmol) Chrom(III)-chlorid · 3 THF in 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropft man bei -45°C langsam und unter Rühren 1,34 g (4,5 mmol) **1c** in 20 ml des gleichen Lösungsmittels. Da sich auch nach einiger Zeit aus der nun dunkelroten bis braunen Lösung kein Niederschlag abscheidet, wird das Lösungsmittel bei $+20^{\circ}\text{C}$ im Vakuum entfernt und der dunkelrote Rückstand mit 50 ml Cyclopentan aufgenommen. Man filtriert das ausgefallene Lithiumchlorid ab; nach dem Einengen der Lösung auf 10 ml fallen beim Abkühlen auf -78°C dunkelrote Kristalle aus. Ausbeute 0,68 g (1,04 mmol); 69%.

1e aus Lithium-(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **2c**. Zu einer Suspension von 1,25 g (33,4 mmol) Chrom(III)-chlorid · 3 THF in 100 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropft man bei -45°C langsam und unter Rühren eine Lösung von 2,15 g (10,0 mmol) Lithium-(2,2-dimethylpropionyl)phosphid · DME **2c** in 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Bereits nach wenigen Minuten

färbt sich der Ansatz dunkel. Man arbeitet wie bei der Synthese von **1c** auf; im abdestillierten Lösungsmittel läßt sich 2,2-Dimethylpropionylphosphan ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen. Der dunkelrote Rückstand wird aus Cyclopentan umkristallisiert. Ausbeute 0,8 g (12,2 mmol); 37%.

Nickel-bis[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid]·DME **1f** aus **1d**. Lösungen von 1,2 g (3,9 mmol) Nickel(II)-bromid·DME [25] und 2,45 g (7,8 mmol) Natrium-bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid·DME **1d** in jeweils 30 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropft man gleichzeitig bei +20°C unter Rühren zu 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Eine intensive Grünfärbung und eine Trübung des Ansatzes durch ausfallendes Natriumbromid zeigen den Beginn der Reaktion an. Nach 3 Std. filtriert man den Niederschlag ab und entfernt alle bei +20°C flüchtigen Anteile im Vakuum. Der grüne Rückstand wird aus 5 ml n-Pentan umkristallisiert. Im Gegensatz zu **1e** ist die Verbindung bei Zimmertemperatur in allen gängigen Solventien sehr gut löslich. Ausbeute 1,38 g (2,5 mmol); 64%.

Zers.p. +108°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); grüne, quaderförmige, etwas oxydationsempfindliche Kristalle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- (M. R. und G. U.) und Sachmitteln sowie dem Fonds der Chemie. Die Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, und die Metallgesellschaft, Langelsheim, unterstützten uns durch Chemikalienspenden. Die Untersuchungen wurden zum Teil noch am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Literatur

- [1] XIX. Mitteilung: G. BECKER, W. MASSA, O. MUNDT u. R. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **485**, 23 (1982).
- [2] G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 77 (1977).
- [3] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 66 (1977).
- [4] G. BECKER, M. RÖSSLER u. W. UHL, Z. anorg. allg. Chem. **473**, 7 (1981).
- [5] H. BÜRGER u. U. GOETZE, J. Organomet. Chem. **12**, 451 (1968); E. FLUCK, H. BÜRGER u. U. GOETZE, Z. Naturforsch. **B 22**, 912 (1967).
- [6] G. BECKER, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, Z. anorg. allg. Chem. **439**, 121 (1978).
- [7] A. I. KOL'TSOV u. G. M. KHEIFETS, Russ. Chem. Rev. **40**, 773 (1971).
- [8] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **480**, 38 (1981).
- [9] R. C. WEAST (Hrsg.): Handbook of Chemistry and Physics, 52. Aufl., S. E 43, The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio 1971/72.
- [10] C. CARVAJAL, K. J. TÖLLE, J. SMID u. M. SZWARC, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5548 (1965).
- [11] G. R. LEADER u. J. F. GORMLEY, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5731 (1951).
- [12] F. ACCASCINA u. S. PETRUCCI, Ricerca Sci. **29**, 1633 (1959); C. A. **54**, 5215 d (1960).
- [13] H. BÜRGER, G. H. WUPPERTAL, unveröffentlicht.
- [14] a) W. C. HAMILTON u. J. A. IBERS, Hydrogen Bonding in Solids, S. 85, Benjamin, Inc., New York 1968; b) J. WEIDLEIN, U. MÜLLER u. K. DEHNICKE, Schwingungsfrequenzen I, S. 255 bis 257, Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
- [15] K. ISSLEIB u. R. KÜMMEL, Z. Naturforsch. **B 22**, 784 (1967).
- [16] V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD u. J. R. VAN WAZER, Topics in Phosphorus Chemistry **5**, 227 (1967); D. HOULLA, R. MARTY u. R. WOLF, Z. Naturforsch. **B 25**, 451 (1970); J. F. BRAZIER, D. HOULLA, M. LOENIG u. R. WOLF, Topics in Phosphorus Chemistry **8**, 99 (1976).
- [17] M. BAUDLER u. A. ZARKADAS, Chem. Ber. **104**, 3519 (1971).
- [18] E. FLUCK u. H. BINDER, Z. Naturforsch. **B 22**, 1001 (1967).
- [19] R. C. MEHROTRA, R. BOHRA u. D. P. GAUR, Metal β -Diketonates and Allied Derivatives, Academic Press, London 1978.
- [20] G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 91 (1977).
- [21] G. BECKER, M. BIRKHAHN, W. MASSA u. W. UHL, Angew. Chem. **92**, 756 (1980).

- [22] K. ISSLEIB u. R. KÜMMEL, *J. Organomet. Chem.* **3**, 84 (1965).
- [23] G. BRAUER (Hrsg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. 2, Enke Verlag, Stuttgart 1962.
- [24] W. HERWIG u. H. H. ZEISS, *J. Org. Chem.* **23**, 1404 (1958).
- [25] R. B. KING, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, S. 71, Academic Press, New York 1965.
- [26] F. A. COTTON u. J. J. WISE, *Inorg. Chem.* **5**, 1200 (1966).
- [27] G. J. BULLEN, R. MASON u. P. PAULING, *Nature* **189**, 291 (1961); *Inorg. Chem.* **4**, 456 (1965).
- [28] G. BECKER, O. MUNDT u. M. RÖSSLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [29] A. F. HOLLEMAN u. E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 90. Aufl., S. 734, Verlag de Gruyter, Berlin 1976.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1981.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. MICHAEL RÖSSLER u. Stud.-Ref. GUDRUN UHL geb. GRESSER, Fachber. Chemie d. Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg