

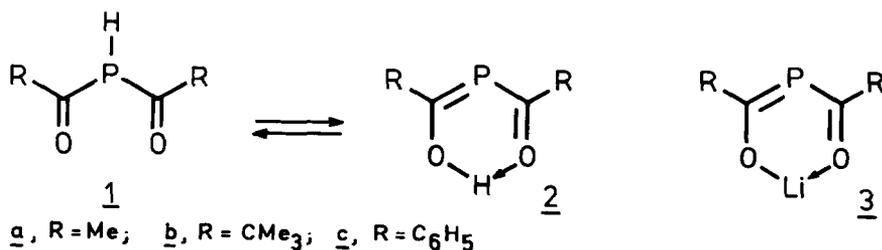
DI-[(2,4,6-TRI-TERT-BUTYL)-BENZOYL]-PHOSPHAN,
 DI-[(2,4,6-TRI-TERT-BUTYL)-BENZOYL]-ARSAN -
 KETO-ENOL-TAUTOMERIE

G. Märkl* und H. Sejpka

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31, 8400 Regensburg

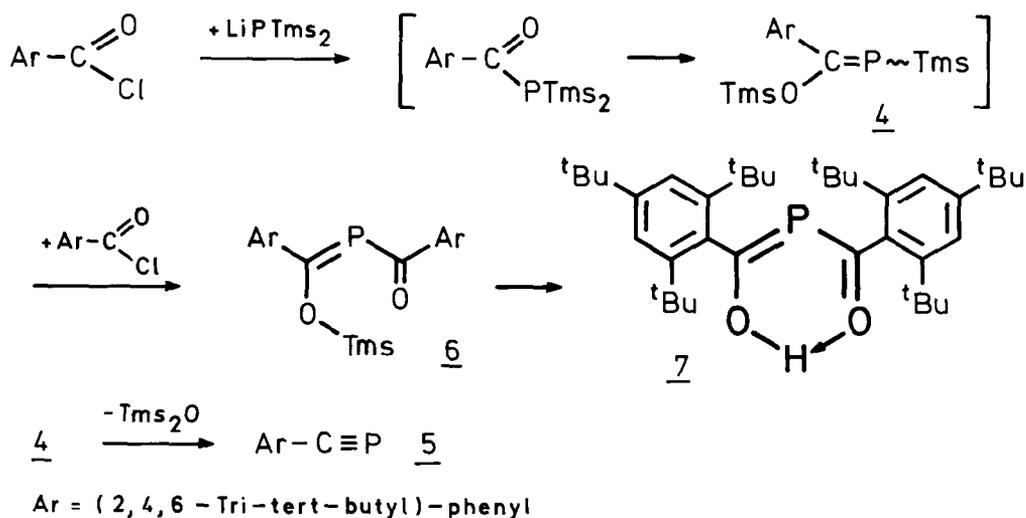
Summary: By reaction of (2,4,6-tri-tert-butyl)-benzoylchloride with lithium-(bis-trimethylsilyl)-phosphide resp. lithium-(bis-trimethylsilyl)-arsenide the title compounds are prepared.

Die Verbindungsklasse der Diacylphosphane 1 zeigt in einer überraschenden Analogie zu den 1,3-Dicarbonylverbindungen das Phänomen der Keto-Enol-Tautomerie. Das erstmals von G. Becker ¹⁾ durch Umsetzung von Tris-(trimethylsilyl)-phosphan mit Pivaloylchlorid und anschließender Methanolyse der entstandenen Enolform Dipivaloyltrimethylsilylphosphan dargestellte Dipivaloylphosphan 1b, R = CMe₃, liegt in Lösung in Abhängigkeit von der Polarität des Solvens zu 40-90 % in der Enolform 2b, im kristallinen Zustand ausschließlich als 2b vor ²⁾:



Bei der Umsetzung von $\text{LiPH}_2 \cdot \text{DME}$ mit Benzoylchlorid ³⁾ wurde das Lithium-enolat 3c des Dibenzoylphosphans erhalten, über freie Diaroylphosphate und deren Keto/Enol-Tautomerie wurde unseres Wissens bislang nicht berichtet.

Wir können nunmehr zeigen, daß bei der Reaktion von Lithium-bis-trimethylsilylphosphid $\cdot 2\text{THF}$ ⁴⁾ mit (2,4,6-Tri-tert-butyl)-benzoylchlorid bei -30°C bis Raumtemp. (Zutropfen von LiPTms_2 zur Lösung von 2 Mol-äquivalent Säurechlorid, Rkt.zeit 24 h) und anschließender Chromatographie an Kieselgel 60 mit Benzol das Enol des Diaroylphosphans 7 - neben Spuren des Phosphaethins 5 ⁵⁾ - erhalten wird. 7 ist unseres Wissens das erste "freie" Diaroylphosphan, es liegt nach dem 250MHz-¹H-NMR-Spektrum in CDCl_3 zu 91.5 % in der Enolform vor ⁶⁾.



Gemeinsame Zwischenstufe bei der Bildung von 5, 7 ist wahrscheinlich das Phosphaalken 4, das schon unter den milden Reaktionsbedingungen Hexamethyldisiloxan zu 5 eliminieren muß bzw. mit einem zweiten Mol Säurechlorid zu 6 weiterreagiert, das bei der Chromatographie durch Feuchtigkeitsspuren am Kieselgel zu 7 hydrolysiert wird.

7, intensiv gelbe Kristalle, Schmp. 230°C (Zers.), Ausb. 15-20 %; MS (FD, Toluol, 311 A); $[\text{M}+\text{H}]^+$, 579; $[\text{ArC}=\text{O}]^+$, 273; Osmometr. M.G.-Bestimmung (Benzol): 570 ± 1 %.

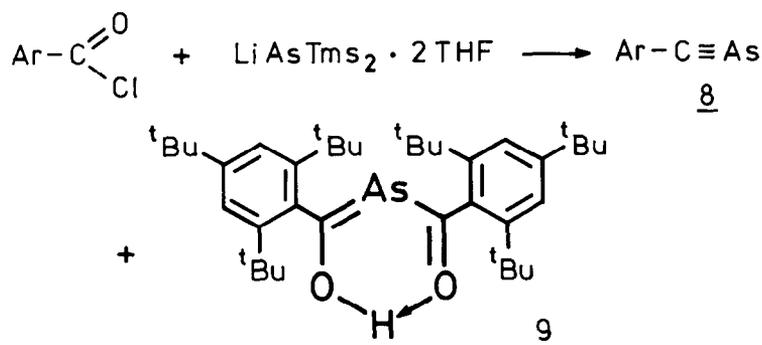
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm), 62.89 MHz); die entspr. Werte von 2b sind zum Vergleich in Klammern angegeben. $\text{P}=\text{C}-\text{O}$: 236.62 Hz ($J_{\text{P/C}} = 90.9$ Hz) [2b: 248.0 ($J_{\text{P/C}} = 97.0$ Hz)]; C-1: 135.69 (d, $J_{\text{P/C}} = 26.04$ Hz); C-2: 146.84 (d, 4.43 Hz); C-3: 123.04 (s); C-4: 150.43 (d, 0.88 Hz); o-C- CH_3 : 34.01 (d, 2.88 Hz); o-C- CH_3 : 38.08 (s); p-C- CH_3 : 31.24 (s); p-C- CH_3 : 34.97 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm), 250 MHz); $\text{P}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$: 17.77 (d, 0.41 Hz) [2b: 18.95, $J_{\text{P/H}} = 3.2$ Hz]; o-C(CH_3): 1.47 (s), 36 H; p-C(CH_3) $_3$: 1.31 (s), 18 H; Phenyl-H: 7.44 (s), 4 H.

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm), 101.257 MHz): + 123.35 [2b: +51.0].

UV/vis (n-Heptan); λ_{max} = 400 nm (sh, $\epsilon = 8.150$); 387 (sh, 9.400); 370 (10.300); 232 (sh, 16.900).

Die Reaktion von (2,4,6-Tri-tert-butyl)-benzoylchlorid mit $\text{LiAsTms}_2 \cdot 2\text{THF}$ ⁷⁾ in THF bei Raumtemp. unter Lichtausschluß (Rkt.zeit 24 h) verläuft der Umsetzung mit LiPTms_2 praktisch analog. Nach der Chromatographie an Kieselgel 60 mit Benzol (unter Lichtausschluß) erhält man neben Spuren des Arsaethins 8 ⁸⁾ erstmals ein Diacylarsan, das Di-[(2,4,6-tri-tert-butyl)-benzoyl]-arsan, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz) in CDCl_3 zu etwa 85 % in der Enolform 9 vorliegt ⁹⁾:



Auch hier ist ein Reaktionsablauf über die den Phosphaalkenen 4 analogen Arsaalkene ¹⁰⁾ plausibel. Die den Zwischenstufen 6 entsprechenden Arsa-enolether sind in der Literatur unseres Wissens ebenfalls noch nicht beschrieben, müssen aber Vorstufen für die Bildung von 9 sein.

9, intensiv gelbe Kristalle, Schmp. 215 °C, Ausb. 15 %; Osmometr. M.G.-Bestimmung (Benzol): 620 ±1% (theor. Wert 622).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm), 62.89 MHz): As=C-O: 251.59 (s); C-1: 137.48 (s); C-2: 145.82 (s); C-3: 123.03 (s); C-4: 150.27 (s); o-C- CH_3 : 34.14 (s); o-C- CH_3 : 38.06 (s); p-C- CH_3 : 31.27 (s); p-C- CH_3 : 34.96 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm), 250 MHz): As=C-O-H: 17.71 (s); o-C(CH_3) $_3$: 1.45 (s), 36 H; p-C(CH_3) $_3$: 1.31 (s), 18 H; Phenyl-H: 7.44 (s), 4 H.

UV/vis (n-Heptan); λ_{max} = 422 nm (ϵ = 7.900); 382 (sh, 5.800); 269 (sh, 3.800); 231 (sh, 16.400).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) G. Becker, *Allg.Prakt.Chem.* **23**, 73 (1972); b) G. Becker, *Z.anorg.allg.Chem.* **430**, 66 (1977); c) G. Becker, H.P. Beck, *ibid.* **430**, 77 (1977); d) G. Becker, M. Rößler, W. Uhl, *ibid.* **473**, 7 (1981); e) G. Becker, M. Rößler, W. Uhl, *ibid.* **495**, 73 (1982).
- [2] In dem durch Alkohololyse von Triacetylphosphan dargestellten flüssigen Diacetylphosphan überwiegt in Substanz wie in Lösung die Ketoform 1a (G. Becker, *Z.anorg.allg.Chem.* **480**, 38 (1981)).
- [3] G. Becker, M. Birkhahn, W. Messa, W. Uhl, *Angew.Chem.* **92**, 756 (1980); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **19**, 741 (1980); siehe auch G. Becker, H.P. Beck, *Z.anorg.allg.Chem.* **430**, 91 (1977); G. Becker, O. Mundt, *ibid.* **443**, 53 (1978).
- [4] G. Fritz, W. Hölderich, *Z.anorg.allg.Chem.* **422**, 104 (1976).
- [5] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [6] 250MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ketoform; p-C(CH_3) $_3$: 1.32 ppm; o-C(CH_3) $_3$: 1.48 ppm; Aryl-H: 7.34 ppm; in CH_3CN (hier liegt im System 1b/2b die Ketoform zu 52 % vor) ist 7 nur schwer und unter teilweiser Zersetzung löslich.
- [7] G. Becker, G. Gutekunst, H.J. Wessely, *Z.anorg.allg.Chem.* **462**, 113 (1980).
- [8] Das Arsaethin 8 wurde bereits beschrieben, G. Märkl, H. Sejpka, *Angew.Chem.*, im Druck.
- [9] 250MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ketoform; p-C(CH_3) $_3$: 1.32 ppm; o-C(CH_3) $_3$: 1.48 ppm; Aryl-H: 7.35 ppm.
- [10] G. Becker, G. Gutekunst, *Z.anorg.allg.Chem.* **470**, 144 (1980).

(Received in Germany 27 January 1986)