

[1,3]-PROTOTROPIE AN OXALSÄUREPHOSPHIDEN¹⁾

Rolf Appel* und Johannes Hünnerbein

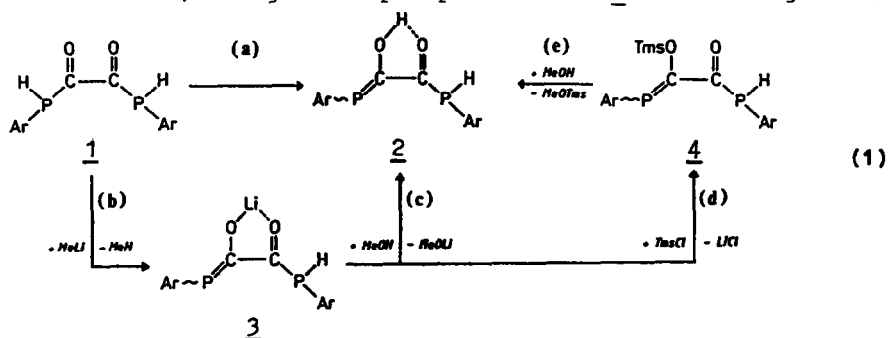
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,

Gerhard-Domagk-Str. 1. D-5300 Bonn 1, FRG

Summary: The oxalic acid diphosphide 1 and the monophosphide 5 can be completely transformed by prototropic rearrangement into the diphospha- and monophosphabutenes 2 resp. 6. The compounds 1, 2 and 6 were isolated and definitely characterized by spectroscopic studies.

Die enge chemische Verwandtschaft der Phosphaalkene mit entsprechenden CC-Doppelbindungssystemen konnte im Laufe der letzten Jahre durch eine Vielzahl von Analogreaktionen nachgewiesen werden²⁾. Als solche ist auch das erstmals von G. Becker beschriebene Lösungsverhalten der Diacylphosphane³⁻⁶⁾ sowie der Diaroylphosphane bzw. -arsane⁷⁾ bemerkenswert. Es zeichnet sich durch das für 1,3-Dicarbonylverbindungen charakteristische Phänomen der Keto-Enol-Tautomerie aus. Ein vergleichbares Verhalten beobachten wir nun bei unseren Untersuchungen an Oxalsäurephosphiden. Sie sind quantitativ über eine 1,3-Prototropie in die entsprechende Enolform überführbar.

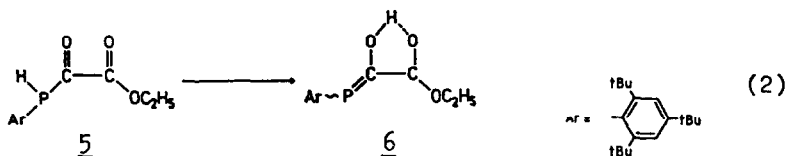
Bei der Umsetzung von Oxalylchlorid mit 2,4,6-Tri-tert.-butylphenylphosphan (1:2) bei -60 °C in n-Pentan läßt sich unter Chlorwasserstoffkondensation das Oxalsäurediphosphid 1 (violett) in hoher Ausbeute gewinnen⁸⁾. Seine Struktur ist durch Elementaranalyse und die spektroskopischen Befunde abgesichert⁹⁾. Sowohl als Feststoff als auch in halogenfreien organischen Lösungsmitteln erweist sich 1 als stabil. Beim Tempern in Substanz (135 °C) sowie in Lösung durch mehrstündiges Erwärmen (100 °C) oder HCl-Katalyse geht 1 jedoch quantitativ in die Enolform, das gelbe Diphospha-1-buten 2 über (Teilgl. 1a).



Ein lösungsbedingtes Gleichgewicht beider Tautomeren wie im Falle der 1,3-Diacyl- bzw. Diaroxyphosphane³⁻⁷⁾, wird nicht beobachtet und ist offensichtlich auf die Stärke der Wasserstoffbrücke zurückzuführen.

Neben den spektroskopischen Daten belegen die beiden unabhängigen Synthesewege über das Lithiumenolat 3 (Teilgl. 1b,c) sowie das isolierbare Silylderivat 4¹⁰⁾ (Teilgl. 1b,d,e) die Struktur von 2¹¹⁾.

Eine irreversible Keto-Enol-Tautomerie wird ebenfalls an dem analog Verbindung 1 zugänglichen Monophosphid 5 (nicht isoliert, ³¹P-NMR: -33.4 ppm) beobachtet (Gl. 2). Die Struktur des umgelagerten Phospha-1-butens 6¹²⁾ steht in Einklang mit den spektroskopischen Befunden.



Literatur und Anmerkungen

- 1) 65. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphorverbindungen
64. Mitteilung: R. Appel, P. Schulte, F. Knoch, Phosphorus & Sulfur einger.
- 2) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, Angew. Chem. 93 (1981) 771; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20 (1981) 731.
- 3) G. Becker, H. P. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 430 (1977) 77.
- 4) G. Becker, M. Rößler, W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 473 (1981) 7.
- 5) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 480 (1981) 38.
- 6) G. Becker, M. Rößler, W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 495 (1982) 73.
- 7) G. Märkl, H. Sejpka, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 1777.
- 8) R. Appel, J. Hünerbein, N. Siabalis, Angew. Chem. 99 (1987) 810; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 779.
- 9) 1: violette Kristalle, Schmp.: 135 °C Umwandlung in 2, Ausb.: 83%, MS: 610.4 (M^+), IR (KBr): 1665 cm^{-1} , CO. - ³¹P-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 32.2 MHz, H₃PO₄ ext.): -44.7. ¹³C-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 100 MHz, Auswahl): 212.9 (dd, J(PC) = 56.9 Hz, ²J(PCC) = 22.2 Hz, C=O). - ¹H-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 400 MHz, Auswahl): 6.6 (d, J(PH) = 266 Hz, 2 H, PH).
- 10) 4: gelbe Kristalle, Schmp.: 165 °C Zersetzung, Ausb.: 43%, MS: 683.0 (M^+), IR (KBr): 1615 cm^{-1} , CO. ³¹P-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 32.2 MHz, H₃PO₄ ext.): AX-System, δ(A) -47.8, δ(X) 220.8, J(AX) = 153.3 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 100 MHz, Auswahl): 184.9 (dd, J(PC) = 54.1 Hz, ²J(PCC) = 30.1 Hz, P=C); 208.8 (dd, J(PC) = 45.0 Hz, ²J(PCC) = 41.1 Hz, C=O). ¹H-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 200 MHz, Auswahl): -0.23 (s, 9 H, SiCH₃); 6.6 (dd, J(PH) = 244.5 Hz, ⁴J(PCCPH) = 5.4 Hz, 1 H, PH).
- 11) 2: gelbe Kristalle, Schmp.: 195 °C Zersetzung, Ausb.: 44%, MS: 610.4 (M^+), IR (KBr, (cm⁻¹)): 1715, CO; 3300, OH. ³¹P-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 32.2 MHz, H₃PO₄ ext.): AX-System, δ(A) -50.4, δ(X) 178.8, J(AX) = 128.1 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 100 MHz, Auswahl): 180.9 (dd, J(PC) = 54.8 Hz, ²J(PCC) = 24.2 Hz, P=C); 290.4 (pt, J(PC) = 40.2 Hz, C=O). ¹H-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 400 MHz, Auswahl): 6.4 (br, 1 H, OH); 6.7 (dd, J(PH) = 244.0 Hz, ⁴J(PCCPH) = 5.0 Hz, 1 H, PH).
- 12) 6: farblose Kristalle, Schmp.: 130 °C Zers., Ausb.: 22%, MS 378.2 (M^+), IR (KBr, (cm⁻¹)): 1715, CO; 3440, OH. ³¹P-NMR (CDCl₃, (δ ppm) 32.2 MHz, H₃PO₄ ext.): 171.2 ¹³C-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 50 MHz, Auswahl): 14.3 (s, CH₃); 62.0 (s, CH₂); 165.4 (d, ²J(PCC) = 28.2 Hz, C=O); 174.1 (d, J(PC) = 60.3 Hz, P=C). ¹H-NMR (CDCl₃, (δ ppm), 200 MHz, Auswahl): 1.37 (t, ³J(HCCH) = 14.2 Hz, 3H, CH₃); 4.33 (dq, ³J(HCCH) = 14.2 Hz, ⁵J(PCCOCH) = 1.2 Hz, 2 H, CH₂); 5.8 (br, 1 H, OH).

(Received in Germany 4 November 1987)