NOTIZEN

Mono-, Di- und Trichloracetylditolyl- und -dicyclohexylphosphane

Mono-, Di- and Trichloroacetylditolyl- and -dicyclohexylphosphanes

Ekkehard Lindner* und Ralf Dieter Merkle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **40b**, 1580–1582 (1985); eingegangen am 17. Juli 1985

Chloroacetyldiorganylphosphanes, NMR Spectra

Reaction of the acid chlorides $X^1X^2X^3CC(O)Cl$ (**1ax–bz**) with the silylphosphanes Me_3SiPR_2 (**2a, b**) [R = 4-$CH_3C_6H_4$ (**a**), c-C_6H_{11} (**b**)] results in the formation of the mono-, di- and trichloroacetylditolyl- and -dicyclohexylphosphanes $X^1X^2X^3CC(O)PR_2$ (**3ax–bz**). **3bx–bz** are thermally unstable and decompose at 20 °C to give $ClP(c\text{-}C_6H_{11})_2$. Stereochemical effects cause the ^{31}P signal in the spectra of the series **3ax–az** and **3bx–bz** to shift to higher fields with increasing content of chlorine in the acetyl group.

Die Instabilität von Chlor- und Bromacetyldiorganylphosphanen hängt im wesentlichen vom Halogenierungsgrad des Acetylrests und von den übrigen Substituenten am Phosphor ab [1–3]. Sie zerfallen wahrscheinlich nach einem radikalischen Mechanismus, der durch Reste am Phosphor mit +I-Effekt beschleunigt wird [2]. Die bei ihrer Zersetzung auftretenden Halogendiorganylphosphane XPR^1R^2 weisen indirekt auf die intermediäre Bildung von Keten oder Halogenketen hin. In dieser Arbeit wird über Synthese und Eigenschaften von Chloracetylphosphanen mit unterschiedlichem Chlorgehalt berichtet, welche mit elektronenschiebenden Substituenten ausgestattet sind.

Läßt man die Silylphosphane **2a, b** [6] bei −80 °C auf die Säurechloride **1ax–bz** einwirken, so erhält man nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in glatter Umsetzung die analysenreinen Chloracetylphosphane **3ax–bz,** welche im Falle von **3ax–az** bei −80 °C aus Ether als farblose bis gelbe Kristalle anfallen [1, 2, 4–6]. Der monomere Aufbau der oxidations- und hydrolyseempfindlichen und in polaren organischen Solventien leicht löslichen Verbindungen **3ax–bz** ergibt sich aus den elektronenstoßinduzierten Massenspektren. Mit steigendem Chlorgehalt erscheinen die Absorptionen der Keto-$\rangle$C=O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren der Serien **3ax–az** und **3bx–bz** bei höherer Energie. Durch ^{31}P-Kopplung beobachtet man in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von **3ax–bz** (in $CDCl_3$) in Dubletts aufgespaltene Signale für die Carbonyl- und α-Kohlenstoffatome, welche mit zunehmendem Halogenierungsgrad der Acetylfunktion gegenläufig nach höherem bzw. tieferem Feld verschoben werden. Die ^1H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) zeigen für die Acetylprotonen von **3ax, bx** gegenüber den Singuletts von **3ay, by** hochfeldverschobene Dubletts. Stereochemische Effekte sind dafür verantwortlich, daß entgegen der Erwartung die Signale in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren (in $CHCl_3$) der Reihen **3ax–az** und **3bx–bz** mit steigendem Chlorgehalt in der Acetylgruppe nach höherem Feld verschoben werden. Hierüber wurde bereits in einer früheren Arbeit berichtet [1].

1ax–bz **3ax–bz**

R	4-$CH_3C_6H_4$	c-C_6H_{11}	X^1	X^2	X^3
	ax	bx	H	H	Cl
	ay	by	H	Cl	Cl
	az	bz	Cl	Cl	Cl

Aus vergleichenden Untersuchungen geht hervor, daß die mit Cyclohexylsubstituenten ausgestatteten Acetylphosphane **3bx–bz** tatsächlich noch erheblich instabiler sind als **3ax–az.** Schon bei Raumtemperatur zersetzen sie sich in $CHCl_3$-Lösung rasch unter Abspaltung von $ClP(c\text{-}C_6H_{11})_2$ [7]. Auch in den Massenspektren von **3ax–bz** findet sich jeweils ein Peak für das Fragment $[ClPR_2]^+$. Das Auftreten dieser Spezies legt die intermediäre Bildung eines Ketens bzw. Chlorketens nahe; über diesbezügliche Ergebnisse wurde kürzlich berichtet [2].

Experimentelles

Alle Umsetzungen erfolgten unter N_2-Schutzgas in getrockneten (Natrium, Molekularsieb) und N_2-gesättigten Lösungsmitteln. Diethylether wurde jeweils

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/1100–1580/$ 01.00/0

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

frisch über $LiAlH_4$ destilliert. Massenspektren: Varian MAT 711A. – ^{1}H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 90 (int. Standard TMS). – $^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20,115 bzw. 32,391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85-proz. Phosphorsäure/D_2O). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-Spektrometer Bruker IFS 113c.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chloracetylphosphane (**3ax–bz**)

Zu einer Lösung von 10 mmol des in 100 ml Ether gelösten, frisch destillierten Säurechlorids **1ax–bz** tropft man unter Rühren bei −80 °C innerhalb 4–5 h die äquimolare Menge der Silylphosphane **2a, b** [8] in ebensoviel Ether. Anschließend wird bei **3ax–az** auf −25 °C erwärmt und die Lösung im Vakuum auf 3–5 ml eingeengt. Die beim langsamen Abkühlen auf −80 °C erhaltenen Kristalle werden bei −50 °C abfiltriert (D3). Bei **3bx–bz** wird ebenfalls auf −25 °C erwärmt, anschließend das Lösungsmittel und **2b** im Vakuum entfernt. Man erhält hellgelbe viskose Flüssigkeiten, die keiner weiteren Reinigung bedürfen. Schließlich werden **3ax–bz** im Hochvakuum getrocknet.

1. (Chloracetyl)di(p-tolyl)phosphan (**3ax**)

Ausb. 2,76 g (93%), Schmp. 30 °C. IR (KBr): 1687 m, 1703 cm^{-1}, m-st [ν(>C=O)]. – MS (70 eV): m/z = 290 (15%, M$^+$, bez. auf ^{35}Cl); 255 (2, M−Cl); 248 [5, $ClP(CH_3C_6H_4)_2^+$]; 213 [100, $P(CH_3C_6H_4)_2^+$]. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,16 (d, $^2J_{PH}$ = 2,69 Hz; CH_2Cl). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 51,44 (d, $^2J_{PC}$ = 43,39 Hz; CH_2Cl), 215,37 (d, $^1J_{PC}$ = 40,01 Hz; CO). – $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 14,2 (s).

$C_{16}H_{16}ClOP$ (290,73)

Ber.	C 66,10	H 5,55	Cl 12,19	P 10,65,
Gef.	C 66,33	H 5,67	Cl 12,31	P 10,38.

2. (Dichloracetyl)di(p-tolyl)phosphan (**3ay**)

Ausb. 2,89 g (89%), Schmp. 81 °C. – IR (KBr): 1695 cm^{-1}, sst [ν(>C=O)]. – MS (70 eV): m/z = 324 (6%, M$^+$, bez. auf ^{35}Cl); 248 [14, $ClP(CH_3C_6H_4)_2^+$]; 213 [100, $P(CH_3C_6H_4)_2^+$]; 157 [4, $ClPCH_3C_6H_4^+$]. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,98 (s; $CHCl_2$). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 69,67 (d, $^2J_{PC}$ = 40,65 Hz; $CHCl_2$), 209,33 (d, $^1J_{PC}$ = 46,01 Hz; CO). – $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 12,7 (s).

$C_{16}H_{15}Cl_2OP$ (325,2)

Ber.	C 59,10	H 4,65	Cl 21,80	P 9,52,
Gef.	C 58,89	H 4,49	Cl 22,10	P 9,41.

3. Di(p-tolyl)(trichloracetyl)phosphan (**3az**)

Ausb. 3,24 g (90%), Schmp. 39 °C. – IR (KBr): 1707 m, 1688 cm^{-1}, st [ν(>C=O)]. – MS (70 eV): m/z = 358 (3%, M$^+$, bez. auf ^{35}Cl); 324 (2, M−Cl+H); 248 [17, $ClP(CH_3C_6H_4)_2^+$]; 213 [100, $P(CH_3C_6H_4)_2^+$]. – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 96,80 (d, $^2J_{PC}$ = 43,36 Hz; CCl_3), 204,35 (d, $^1J_{PC}$ = 60,00 Hz; CO). – $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 7,7 (s).

$C_{16}H_{14}Cl_3OP$ (359,7)

Ber.	C 53,43	H 3,92	Cl 29,54	P 8,61,
Gef.	C 53,71	H 4,14	Cl 29,89	P 8,60.

4. (Chloracetyl)dicyclohexylphosphan (**3bx**)

Ausb. 2,74 g (100%). – IR ($CHCl_3$): 1670 cm^{-1}, sst [ν(>C=O)]. – MS (70 eV): 274 (2%, M$^+$, bez. auf ^{35}Cl); 239 (52, M−Cl); 232 [13, $ClP(C_6H_{11})_2^+$]; 197 [13, $P(C_6H_{11})_2^+$]; 83 (100, $C_6H_{11}^+$). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,30 (d, $^2J_{PH}$ = 1,47 Hz; CH_2Cl). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 52,10 (d, $^2J_{PC}$ = 47,43 Hz; CH_2Cl), 216,30 (d, $^1J_{PC}$ = 48,78 Hz; CO). – $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 29,1 (s).

$C_{14}H_{24}ClOP$ (274,8)

Ber.	C 61,20	H 8,80	Cl 12,90	P 11,27,
Gef.	C 61,45	H 8,98	Cl 12,78	P 11,05.

5. (Dichloracetyl)dicyclohexylphosphan (**3by**)

Ausb. 3,09 g (100%). – IR ($CHCl_3$): 1690 cm^{-1}, st [ν(>C=O)]. – MS (70 eV): m/z = 308 (2%, M$^+$, bez. auf ^{35}Cl); 273 (62, M−Cl); 239 (14, M−2Cl+H); 232 [4, $ClP(C_6H_{11})_2^+$]; 197 [35, $P(C_6H_{11})_2^+$]. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,00 (s; $CHCl_2$). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 70,47 (d, $^2J_{PC}$ = 46,80 Hz; $CHCl_2$), 211,95 (d, $^1J_{PC}$ = 54,25 Hz; CO). – $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 26,4 (s).

$C_{14}H_{23}Cl_2OP$ (309,2)

Ber.	C 54,38	H 7,49	Cl 22,93	P 10,01,
Gef.	C 54,64	H 7,61	Cl 22,76	P 9,89.

6. Dicyclohexyl(trichloracetyl)phosphan (**3bz**)

Ausb. 3,44 g (100%). – IR ($CHCl_3$): 1706 cm^{-1}, st [ν(>C=O)]. – MS (70 eV): m/z = 342 (1%, M$^+$, bez. auf ^{35}Cl); 307 (2, M−Cl); 232 [12, $ClP(C_6H_{11})_2^+$]; 151 (31, $ClPC_6H_{11}$+2H); 83 (100, $C_6H_1^+$). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 98,25 (d, $^2J_{PC}$ = 41,37 Hz; CCl_3), 204,50 (d, $^1J_{PC}$ = 66,46 Hz; CO). – $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 20,5 (s).

$C_{14}H_{22}Cl_3OP$ (343,7)

Ber.	C 48,92	H 6,45	Cl 30,94	P 9,01,
Gef.	C 49,54	H 6,88	Cl 30,27	P 8,96.

Zerfall der Chloracetylphosphane **3ay, 3bx–bz**

1. **3ay:** 4,0 g (12,3 mmol) **3ay** werden ohne Lösungsmittel auf 90 °C erwärmt. Anschließend läßt sich $ClP(4\text{-}CH_3C_6H_4)_2$ im Hochvakuum abdestillieren. Ausb. 417,0 mg (13,6%). MS (70 eV): m/z = 248 (49%, M^+, bez. auf ^{35}Cl); 213 (9, M–Cl); 182 [100, $(C_7H_7)_2^+$]. – $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 83,3 (s).

$C_{14}H_{14}ClP$ (248,7)

Ber.	C 67,61	H 5,67	Cl 14,25	P 12,46,
Gef.	C 67,44	H 5,78	Cl 14,31	P 12,39.

2. **3bx–bz:** 8 mmol **3bx–bz** werden in je 15 ml $CHCl_3$ bei 20 °C gelöst, wobei sich $ClP(c\text{-}C_6H_{11})_2$ bildet. $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 127,5 (s) (Lit. [7] 133,2).

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, ebenso der Bayer AG und der BASF Aktiengesellschaft für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial. Einer der Autoren (R. D. M.) dankt der Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. für ein Doktorandenstipendium.

[1] E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, Chem. Ber. **115,** 2181 (1982).
[2] E. Lindner, R. D. Merkle und H. A. Mayer, Chem. Ber., im Druck.
[3] E. Lindner, R. D. Merkle, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., im Druck.
[4] E. Lindner und D. Hübner, Chem. Ber. **114,** 2465 (1981).
[5] H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106,** 177 (1973).
[6] E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113,** 3268 (1980).
[7] R. Appel und R. Milker, Chem. Ber. **108,** 1783 (1975).
[8] R. D. Merkle, Dissertation, Univ. Tübingen 1985.