

Darstellung, Struktur und thermisches Verhalten von (2-Chloracyl)diphenylphosphanen – ein neuer Weg zu Chlorketenen

Ekkehard Lindner*, Michael Steinwand und Sigurd Hoehne

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

Eingegangen am 29. Oktober 1981

Die chlorierten Acylphosphane $RC(O)-PPh_2$ (**2a–f**) erhält man bei $-80^\circ C$ durch Umsetzung der Säurechloride $RC(O)Cl$ (**1a–f**) mit $(CH_3)_3SiPPh_2$ in Ether. $HCCl_2C(O)-PPh_2$ (**2c**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 8$. Infolge sterisch bedingter elektronischer Effekte beobachtet man mit zunehmendem Chlorierungsgrad in der Reihe **2b** \rightarrow **2c** \rightarrow **2d** eine schrittweise Hochfeldverschiebung der Signale in den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren. **2b–d, f** sind thermisch labil und zerfallen bei $80^\circ C$ unter Bildung von $ClPPh_2$ (**3**) und Keten. Die Chlorketene $HCCICO$ (**4**) und CH_3CCICO (**5**) konnten erstmals direkt durch ihre ^{13}C -NMR-Spektren nachgewiesen werden. Zwischen 0 und $40^\circ C$ liefert **2d** auch Cl_3PPh_2 (**6**). Mit Cyclohexen oder Anilin reagiert **4** zu den Abfangprodukten **8** bzw. **9**.

Preparation, Structure, and Thermal Behaviour of (2-Chloroacyl)diphenylphosphanes – a New Pathway to Chloroketenes

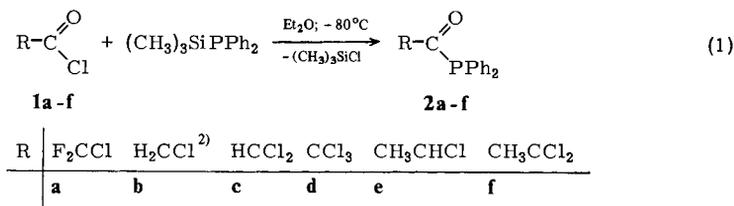
The chlorinated acylphosphanes $RC(O)-PPh_2$ (**2a–f**) are obtained by the reaction of the acyl chlorides $RC(O)Cl$ (**1a–f**) with $(CH_3)_3SiPPh_2$ in ether at $-80^\circ C$. $HCCl_2C(O)-PPh_2$ (**2c**) crystallizes monoclinically in the space group $P2_1/c$ with $Z = 8$. As a result of steric caused electronic effects with increasing degree of chlorination in the series **2b** \rightarrow **2c** \rightarrow **2d** a stepwise high field shift of the signals in the $^{31}P\{^1H\}$ -NMR spectra is observed. **2b–d, f** are thermally labile and decompose with formation of $ClPPh_2$ (**3**) and ketene at $80^\circ C$. The chloroketenes $HCCICO$ (**4**) and CH_3CCICO (**5**) are detected for the first time directly by means of their ^{13}C NMR spectra. Between 0 and $40^\circ C$ **2d** also yields Cl_3PPh_2 (**6**). With cyclohexene or aniline **4** reacts to give the trapping products **8** and **9**, respectively.

In den letzten Jahren wurde im Rahmen mehrerer Arbeiten das chemische Verhalten der außerordentlich reaktiven Acyl- und (Halogenacyl)diorganylphosphane untersucht^{1–3}. Diese Verbindungen verhalten sich gegenüber molekularem Sauerstoff ambivalent^{4–6}. Die Reaktionen lassen sich gezielt so steuern, daß der Sauerstoff selektiv am Phosphor^{7–9} oder an der Carbonylgruppe¹⁰, aber auch an beiden Zentren gleichzeitig¹¹ angreift. Insbesondere perfluorierte Acyldiarylphosphane decarbonylieren nach einem radikalisch verlaufenden Mechanismus unter Bildung entsprechender Diaryl(perfluoralkyl)phosphane^{1,12}. Dagegen zersetzt sich das bisher einzige beschriebene chlorierte Acyldiphenylphosphan $H_2CClC(O)PPh_2$ (**2b**) unter relativ milden Bedingungen zu $ClPPh_2$ und Keten². Durch Ausdehnung dieser Untersuchungen auf höher chlorierte und längerkettige Acylphosphane wurde versucht, zu einer neuartigen Quelle für

Chlorketene zu gelangen. Diese hochreaktiven Verbindungen spielen wegen ihrer Fähigkeit Cycloadditionsreaktionen mit C=C-Doppelbindungen einzugehen eine besondere Rolle in der Naturstoffchemie^{13,14}, bei der Synthese moderner Insektizide^{15,16} und in der Stereochemie^{17,18}. Präparativ lassen sie sich bisher nur in situ erzeugen^{15,19-21}. Einige Chlor- und Bromketene wurden erst kürzlich PE-spektroskopisch charakterisiert^{22,23}. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese bisher unbekannter (2-Chloracyl)diphenylphosphane, ihrer spektroskopischen und strukturellen Charakterisierung und gezielten Thermolyse zur Erzeugung und erstmaligen Isolierung von Chlorketenen.

Resultate und Diskussion

Für die Darstellung der (2-Chloracyl)diphenylphosphane **2a-f** erwies sich die Umsetzung der Säurechloride **1a-f** mit dem Silylphosphan $(\text{CH}_3)_3\text{SiPPh}_2$ als einziger zum Ziel führender Weg [Gl. (1)]²⁴. Nach Entfernen des Lösungsmittels und von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ unterhalb -20°C erhält man die schon in wenig polaren Solventien gut löslichen, oxidationsempfindlichen, bei -50°C aus Ether kristallisierenden Acylphosphane **2a-f** analysenrein. Sie sind durchweg thermisch labil und zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen völlig. Unterhalb von -25°C sind sie wochenlang lagerstabil.



In den IR-Spektren (vgl. Tab. 1) beobachtet man um 1700 cm^{-1} eine meist intensive Absorption, die auf die Keto-C=O-Valenzschwingung zurückzuführen ist und sich im Bereich schon bekannter halogenerter Acylphosphane befindet^{2,5}. Wie bei den fluorierten Acylphosphanen bewirken infolge des induktiven Einflusses abnehmender Halogenierungsgrad und länger werdender Acylrest ein Absinken der Frequenzen. Bei **2c, d, f** tritt auf der langwelligen Seite von $\nu(\text{C}=\text{O})$ eine Schulter auf, die vermutlich auf eine eingeschränkte Drehbarkeit der $\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{C}_{\text{Acyl}}$ -Bindung zurückzuführen ist²⁵. Die antisymmetrische und symmetrische CCl_2 -Schwingung im IR-Spektrum von **2c** läßt sich bei 800 bzw. 718 cm^{-1} (KBr) festlegen. Eine Zuordnung der CCl_3 -Valenzschwingungen von **2d** gelingt durch Polarisationsmessungen im Raman-Spektrum. Danach handelt es sich bei der Raman-Bande (Dioxan) bei 754 cm^{-1} (polarisiert) um die A_1 -Schwingung (C_{3v} -Lokalsymmetrie). Die höherfrequente Linie bei 784 cm^{-1} entspricht der entarteten $\nu(\text{CCl}_3)$. Im IR-Spektrum (Dioxan) findet man korrelierende Absorptionen bei 748 bzw. 781 cm^{-1} .

Einen interessanten Befund liefert der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **2e** und **f** (vgl. Tab. 1). Während bei **2e** nur Aufspaltungen auf Grund der Kopplungen zwischen den unterschiedlichen Protonen beobachtet werden, ergeben die Methylprotonen in **2f**

statt des erwarteten Singulets ein Dublett, dessen Aufspaltung sich als unabhängig von Temperatur (-40 bis 45°C), Lösungsmittel (CDCl_3 , C_6D_6) und Magnetfeldstärke (80- und 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren) erweist. Es handelt sich hierbei offensichtlich um eine ^1H - ^{31}P -Kopplung über vier Bindungen hinweg. Spin-Spin-Wechselwirkungen über solche Distanzen erfordern besondere sterische Bedingungen²⁶⁾, die im vorliegenden Fall möglicherweise durch stereochemische Effekte der Dichlorgruppe geschaffen werden. Auch die Aufspaltung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande im IR-Spektrum von **2f** spricht für eine stereochemische Aktivität der CCl_2 -Einheit. In den ^1H -NMR-Spektren der substituierten Acetyldiphenylphosphane nimmt die Kopplungskonstante $^3J_{\text{PH}}$ ausgehend von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2$ ²⁴⁾ über **2b** zu **2c** von 6 auf 0 Hz ab. Im gleichen Sinne vermindert sich auch die ^{19}F - ^{31}P -Wechselwirkung mit zunehmendem Fluorierungsgrad der Acetylgruppe in den ^{19}F -NMR-Spektren der Acetyldiphenylphosphane²⁾.

Tab. 1. Charakteristische Daten in den IR- (cm^{-1}), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren (δ in ppm) der Acylphosphane **2a**–**f** und von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2$ ^{2,24)}. (Alle Messungen in CHCl_3 bzw. CDCl_3 ; Kopplungskonstanten J in Hz)

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$	^1H	^{31}P
2a	1706 st	–	15.8 (t) $^3J_{\text{PF}} = 18.3$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2$	1675 sst ²⁾	1.5 (d), $^3J_{\text{PH}} = 6.0$ ²⁴⁾	17.5 (s) ²⁾
2b	1680 st ²⁾	4.2 (d), $^3J_{\text{PH}} = 2.35$	15.1 (s) ²⁾
2c	1703 st 1689 sch	6.0 (s)	14.0 (s)
2d	1706 st 1689 sch	–	8.6 (s)
2e	1681 st	1.5 (d) (CH_3), $^3J_{\text{HH}} = 6.74$ 4.5 (q) (CHCl), $^3J_{\text{HH}} = 6.74$	14.5 (s)
2f	1704 st 1689 sch	2.2 (d), $^4J_{\text{PH}} = 0.92$	8.0 (s)

Bemerkenswerterweise werden die ^{31}P -NMR-Signale in der Reihe $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2$ ²⁾ \rightarrow **2b** \rightarrow **2c** \rightarrow **2d** schrittweise nach höherem Feld verschoben. Nachdem solche Verschiebungen offensichtlich nicht nur auf die Elektronegativität (die in der gegebenen Folge ansteigt und eigentlich ein Absinken der ^{31}P -Signale bewirken sollte²⁷⁾) und der damit verbundenen induktiven Effekte der Substituenten am Phosphor zurückzuführen sind, liegt es nahe, auch stereochemische bzw. sterisch bedingte elektronische Einflüsse dafür verantwortlich zu machen. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **2c** (vgl. Abb. 1) geht hervor, daß die $\text{C}(2)–\text{Cl}(1)$ -Bindung eclipsed zum freien Elektronenpaar des Phosphors steht. Mit 327 pm befindet sich der $\text{Cl}(1)–\text{P}$ -Abstand deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien²⁸⁾. Dadurch können die Elektronenpaare in den nichtbindenden Orbitalen des Chloratoms mit dem des Phosphors im Sinne einer Abstoßung in Wechselwirkung treten. Dies sollte zu einer Erhöhung der Elektronendichte und somit auch des s-Charakters des freien Elektronenpaars am Phosphor führen. Gestützt wird diese Annahme durch die gegenüber anderen tertiären Phosphanen^{29,30)} nach unten abweichenden Bindungswinkel $\text{C}(1)–\text{P}–\text{C}(11)$, $\text{C}(1)–\text{P}–\text{C}(21)$ und $\text{C}(11)–\text{P}–\text{C}(21)$ (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Einige Bindungsabstände [pm] und Winkel [Grad] von **2c** (A und B).
 (In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Bindung	A	B	Winkel	A	B
C(2)–Cl(1)	178.5 (5)	177.6 (4)	C(1)–P–C(11)	98.9 (2)	99.4 (2)
C(2)–Cl(2)	177.0 (5)	175.5 (4)	C(1)–P–C(21)	100.2 (2)	98.9 (2)
C(1)–P	187.3 (4)	189.0 (5)	C(11)–P–C(21)	105.8 (2)	107.2 (2)
P–C(11)	180.3 (5)	185.0 (4)	P–C(1)–O	124.2 (3)	122.2 (4)
P–C(21)	181.4 (5)	183.8 (4)	P–C(1)–C(2)	115.1 (3)	116.2 (3)
C(1)–O	119.7 (5)	119.6 (6)	O–C(1)–C(2)	120.7 (4)	121.2 (4)
C(1)–C(2)	154.6 (6)	152.2 (7)	Cl(1)–C(2)–Cl(2)	110.4 (3)	111.2 (2)
			Cl(1)–C(2)–C(1)	108.3 (3)	108.6 (3)
			Cl(2)–C(2)–C(1)	111.5 (3)	111.8 (3)

Einer erhöhten Elektronendichte am Phosphor entspricht auch eine stärkere magnetische Abschirmung des Kerns. Die Korrelation zwischen abnehmendem CPC-Winkel und der Hochfeldverschiebung wurde auch schon bei anderen tertiären Phosphanen gefunden³¹). Es ist davon auszugehen, daß sich der oben angegebene P–Cl(1)-Abstand bei gleicher Konformation im gelösten Zustand von **2c** nicht wesentlich verändert. Auch wenn man die durch niedrige Energiebarrieren nur geringfügig eingeschränkte Drehbarkeit der Chlormethylgruppen um die C–C-Bindung berücksichtigt^{25, 32}), treten Konformationen auf, in denen die diskutierte Wechselwirkung erfolgen kann, deren Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Substitution von H durch Cl wächst. Infolge der geringeren Größe des Fluors überwiegen bei den fluorierten Acetyldiphenylphosphanen induktive und mesomere Effekte. Man findet deshalb in der Reihe H₂CF-, HCF₂-, F₃CC(O)PPh₂ gerade den umgekehrten Effekt, also ein sukzessives Absinken der ³¹P-Signale nach tieferem Feld²). Das Ansteigen von $\nu(\text{C}=\text{O})$ zu höheren Frequenzen mit zunehmendem Halogenierungsgrad sowohl bei den chlorierten als auch bei den fluorierten Acylphosphanen liefert indirekt einen Hinweis darauf, daß die bei **2b–d** beobachteten Hochfeldverschiebungen der ³¹P-Signale kaum auf induktive Effekte zurückzuführen sind.

Wegen der Kopplung mit dem Phosphor ergeben die α - und Carbonyl-C-Atome in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **2c, d, f** je ein Dublett, wobei die letzteren eine vergleichbare Tieffeldverschiebung wie diejenige anderer Acylphosphane aufweisen¹¹). Das Methyl-C-Atom liefert erwartungsgemäß ein Singulett (vgl. Tab. 3).

 Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (in CDCl₃) von **2c, d, f, 4** und **5** (int. Standard TMS)

2c	2d ^{a)}	2f	4 ^{b)}	5 ^{b)}
208.7 (d)	203.7 (d)	212.3 (d)	166.2	168.9
C=O	C=O	C=O	C=O	C=O
¹ J _{CP} = 47.0	¹ J _{CP} = 56.3	¹ J _{CP} = 51.8		
69.9 (d)	127.4 (d)	88.6 (d)	70.1 (d) ^{c)}	85.0 (q) ^{c)}
HCCl ₂	CCl ₃	CCl ₂	CCl	CCl
² J _{CP} = 40.1	² J _{CP} = 25.1	² J _{CP} = 37.5	¹ J _{CH} = 184.4	² J _{CH} = 4.5
		32.3 (s)		33.6 (q) ^{c)}
		CH ₃		CH ₃
				¹ J _{CH} = 134.0

a) In C₆D₆. – b) T = –60°C. – c) ¹³C-NMR.

In den Massenspektren der chlorierten Acetyl- und Propionyldiphenylphosphane **2b** – **f** fällt auf, daß die Intensität der Molekülpeaks mit zunehmender Chlorsubstitution absinkt, was auf höher werdende Labilität hindeutet. Von besonderer Bedeutung ist das Auftreten von $[\text{CIPPh}_2]^+$ als Rekombinationsprodukt bei **2b** – **f**. Bei dem abgespaltenen Fragment handelt es sich in jedem Falle zumindest formal um ein Keten.

Im Kristallgitter von **2c** befinden sich zwei Sätze voneinander symmetrieunabhängiger Moleküle (A, B) (vgl. Abb. 1), die in Richtung [100] abwechselnd aufeinander gestapelt sind, sich in ihren geometrischen Abmessungen jedoch nur geringfügig unterscheiden (vgl. Tab. 2). Die C(2)–Cl(2)-Bindung steht fast eclipsed zu C(1)–O, die Torsionswinkel betragen nur 2.5° (A) bzw. 3.5° (B). Mit durchschnittlich 188 pm ist der P–C(1)-Abstand wie in anderen Acylphosphanen^{30,33} länger als P–C_{Alkyl}-Bindungen³⁴, entspricht aber ebenso wie die C–Cl-Bindung der Summe der Kovalenzradien²⁸. Die C(1)–O-Distanz läßt sich mit derjenigen typischer Ketone³⁵ vergleichen. Im Einklang mit einer sp²-Hybridisierung beträgt die Summe der Winkel an C(1) in A und B praktisch 360°. Hierbei sind diejenigen mit Beteiligung des Carbonylsauerstoffs erweitert. Nur wenig vom Tetraederwinkel weichen die Bindungswinkel an C(2) ab. Alle anderen Bindungswinkel und -längen besitzen die für diese Struktur erwarteten Werte.

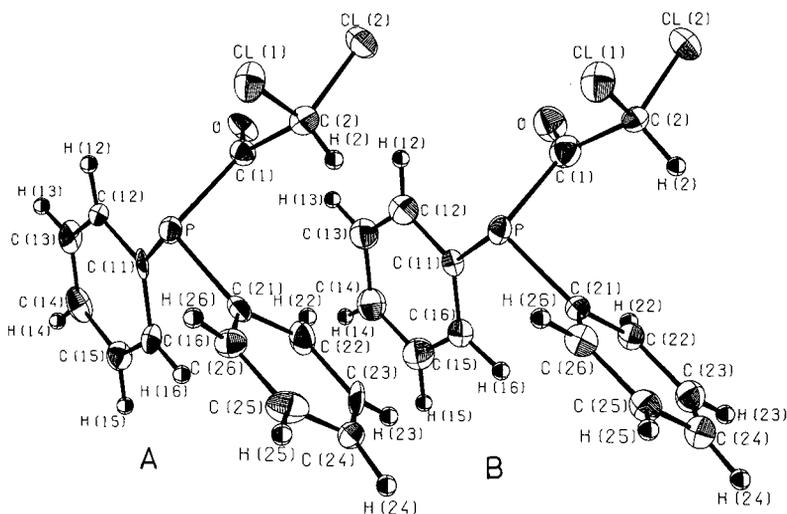


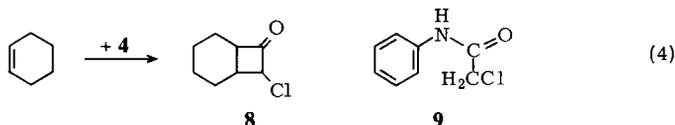
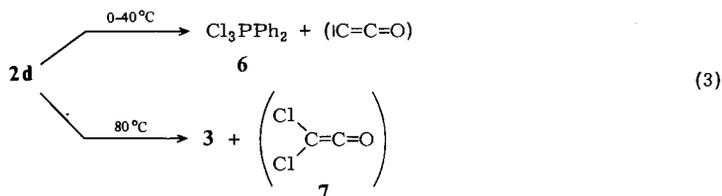
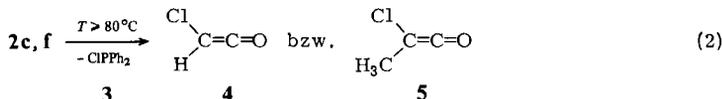
Abb. 1. ORTEP-Bild von $\text{HCCl}_2\text{C}(\text{O})-\text{PPh}_2$ (**2c**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Thermisches Verhalten der Acylphosphane **2a** – **f**

Auf Grund der Ergebnisse der Massenspektren lag es nahe, die (Chloracetyl)diphenylphosphane **2a** – **f** im Hinblick auf ihre Fähigkeit zu untersuchen, Keten abzuspalten. Unterwirft man **2a** – **f** einer Thermolyse und untersucht den Reaktionsverlauf $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch, so stellt man fest, daß alle Vertreter mit Ausnahme von **2d** bereits bei Raumtemperatur Chlordiphenylphosphan (**3**) abspalten. Dies ist eine Voraussetzung für die Erzeugung von Keten. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist merklich vom

Rest R und der Temperatur abhängig. Während sich **2c** innerhalb weniger Stunden bei 80 °C quantitativ zersetzt [Gl. (2)], erfordert die Thermolyse bei **2e, f** energischere Bedingungen.

2d zeigt unterschiedliches Verhalten [Gl. (3)]. Zwischen 0 und 40 °C entsteht das Phosphoran **6**³⁶. Carbonylcarben³⁷) konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Beim kurzzeitigen Erwärmen auf 80 °C tritt dagegen **3** auf. Nach längerer Thermolysezeit ist jedoch auch hier die Bildung von **6** zu beobachten. Offenbar wird das intermediär auftretende Dichlorketen **7** oder dessen hier nicht weiter untersuchten Folgeprodukte durch **3** weiter enthalogeniert, wie es für dreibindige phosphororganische Verbindungen typisch ist^{38, 39}). Die (Chloracyl)diphenylphosphane weisen eine mit steigendem Chlorierungsgrad zunehmende Thermolabilität auf, wobei länger-kettige Acylreste einen stabilisierenden Einfluß ausüben. Im Einklang mit den massenspektroskopischen Befunden steht die folgende Reihe **2e** < **2b** < **2f** < **2a** ≈ **2c** < **2d** zunehmender Labilität. Für letztere dürfte auch der gegenüber P–C_{Alkyl}-Bindungen³⁴) verlängerte Bindungsabstand von P–C_{Acyl} in **2c** von entscheidender Bedeutung sein, da der Bruch dieser Bindung Voraussetzung für den Zerfallsprozeß ist.



Die Bildung von Keten aus **2b** wurde bereits beschrieben²⁾. Das bei der Zersetzung von **2a** zu erwartende Difluorketen⁴⁰) konnte infolge der zu groben Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Dagegen gelang es, gemäß Gl. (2) die Chlorketene **4** und **5** erstmals direkt ¹³C-NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Hierzu wurden **2c, f** auf 80 bzw. 90 °C erwärmt und die entstehenden gasförmigen Ketene **4** und **5** in auf –80 °C gekühlte NMR-Röhrchen kondensiert. Die Zuordnung der ¹³C-Signale gelingt auf Grund der chemischen Verschiebungen und der ¹H-Kopplung (vgl. Tab. 3). Gegenüber Keten und Methylketen⁴¹) sind die Signale der Carbonyl-C-Atome, die sich im Bereich üblicher Ketone befinden⁴²), nach höherem Feld verschoben. Offensichtlich spielen bei **4, 5** polare Grenzstrukturen⁴³) infolge des Austauschs von H gegen Cl (beim Übergang von Keten zu Methylketen wird dagegen ein Absinken nach tieferen Feldern beobachtet⁴¹)) eine geringere Rolle. In Übereinstimmung damit sind die zur Carbonylgruppe benachbarten C-Atome in **4, 5** weniger abgeschirmt. Jedoch unterscheiden sich

ihre δ -Werte noch wesentlich von denen anderer sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome⁴²⁾. Die Differenz in den Verschiebungen beider C-Atome in **4** und **5** ist von gleicher Größenordnung wie die der entsprechenden nicht chlorierten Ketene⁴¹⁾. Mit der Ketenstruktur von **4** und **5** stehen außerdem die Aufspaltungsmuster der protonengekoppelten ¹³C-NMR-Spektren im Einklang.

Darüber hinaus konnte das Chlorketen **4** durch Cycloaddition an Cyclohexen abgefangen werden [Gl. (4)]. Das resultierende Cyclobutanon **8** wurde IR-^{44,45)} und massenspektroskopisch eindeutig charakterisiert. Im Massenspektrum wird der Molekülpeak nicht gefunden, da Verbindungen wie **8** leicht CO eliminieren²¹⁾. Wegen des typischen Isotopenmusters sind die Chlor enthaltenden Fragmente charakteristisch für **8**. Außerdem ließ sich **4** mit Anilin in 2-Chloracetanilid (**9**)⁴⁶⁾ überführen.

Mit Gl. (2) konnte gezeigt werden, daß sich (Chloracyl)diphenylphosphane prinzipiell als Quellen für die Synthese hochreaktiver Chlorketene eignen. Um die Chlorketene **4** und **5** allerdings in größeren Ausbeuten zu erzeugen, ist eine weitere Destabilisierung von (Chloracyl)diorganylphosphanen notwendig. Diesbezügliche Arbeiten sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. U. Siehl, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, danken wir für die Aufnahme der 400-MHz-¹H-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH₄, Molekularsieb) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – GC-Untersuchungen: Gerät der Fa. Carlo Erba Modell Fractovap 2400 T mit WLD; gepackte Säule: 5% OV 225. – GC/MS-Untersuchungen: GC-Gerät der Fa. Carlo Erba Modell Fractovap 2900 (Glaskapillarsäule mit Siliconöl SE 30) kombiniert mit Massenspektrometer Varian MAT 112S. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. – Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Spectra Physics Argon Laser, Erregerlinie 647.1 nm, Energie 300 mW). – ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80, 20.12, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O) und Modell WM 400 (Meßfrequenz 400 MHz; int. Standard TMS). – Einkristallstruktur: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K α -Strahlung, $\omega/2\theta$ -Registrierung).

I. Darstellung der Acylphosphane RC(O)PPh₂ (**2**)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **2a–f** aus **1a–f** und (CH₃)₃SiPPh₂: Zu einer Lösung von 10 mmol des in 100 ml Ether gelösten, frisch destillierten Säurechlorids **1** tropft man unter Rühren bei –80°C innerhalb 3–4 h die äquimolare Menge (CH₃)₃SiPPh₂ in ebensoviele Ether. Anschließend erwärmt man auf –20°C und zieht das Lösungsmittel und (CH₃)₃SiCl i. Vak. ab. Nach Abschluß der jeweiligen Reinigungsschritte werden **2a–f** i. Hochvak. getrocknet.

1. (*Chlordifluoracetyl*)diphenylphosphan (**2a**): Die Lösung wird i. Vak. bis auf 3–5 ml eingeeengt. Nach Abscheiden von **2a** bei -30°C in Form blaßgelber Kristalle wird vom überstehenden Lösungsmittel dekantiert. Dieser Reinigungsvorgang muß bei Bedarf wiederholt werden. Schmp. 23°C , Ausb. 2.8 g (95%). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (21%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 185 (100, PPh_2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{OP}$ (298.5) Ber. C 56.28 H 3.35 Cl 11.89 F 12.73 P 10.39
Gef. C 55.92 H 3.80 Cl 12.54 F 13.60 P 9.97

2. *Verbesserte Vorschrift für die Darstellung von 2b*²⁾: Nach Einengen auf etwa $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens fällt **2b** als farblose Verbindung an, die bei -40°C abfiltriert (D3) wird und oberhalb -20°C zu einem schwach gelben Öl zerfließt. Ausb. 2.33 g (89%). – MS (70 eV): $m/e = 262$ (19%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 220 (15, ClPPh_2^+); 185 (100, PPh_2^+) (Lit.²⁾ 262).

3. (*Dichloracetyl*)diphenylphosphan (**2c**): Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis auf 20 ml eingeeengt. Beim langsamen Abkühlen auf -50°C erhält man farblose Kristalle, die bei -50°C abfiltriert (D3) werden. Schmp. 68°C , Ausb. 2.2 g (75%). – MS (70 eV): $m/e = 296$ (6%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 220 (2, ClPPh_2^+); 185 (100, PPh_2^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{OP}$ (297.0) Ber. C 56.59 H 3.73 Cl 23.86 P 10.44
Gef. C 56.81 H 3.76 Cl 24.02 P 9.88

4. *Diphenyl(trichloracetyl)phosphan (2d)*: I. Vak. wird soweit eingeeengt, bis ein gelbes Öl zurückbleibt. Den Rückstand nimmt man in 10 ml Ether auf und kühlt die Lösung langsam auf -50°C ab. Die ausfallenden gelben, nadelförmigen Kristalle werden bei -50°C abfiltriert (D3). Schmp. 58°C , Ausb. 2.4 g (72%). – MS (70 eV): $m/e = 330$ (3%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 220 (2, ClPPh_2^+); 185 (100, PPh_2^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{OP}$ (331.5) Ber. C 50.68 H 3.02 Cl 32.13 P 9.35
Gef. C 51.16 H 2.77 Cl 32.73 P 9.63

5. (*2-Chlorpropionyl*)diphenylphosphan (**2e**): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kann man das viskose Öl durch Reiben mit einem Glasstab bei -30°C in eine gelbliche, wachsartige Verbindung überführen. Schmp. 37°C , Ausb. 2.65 g (96%). – MS (70 eV): $m/e = 276$ (15%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 220 (6, ClPPh_2^+); 185 (100, PPh_2^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClOP}$ (276.5) Ber. C 65.10 H 5.06 Cl 12.84 P 11.21
Gef. C 65.77 H 5.33 Cl 13.31 P 10.72

6. (*2,2-Dichlorpropionyl*)diphenylphosphan (**2f**): Beim Abziehen des Ethers i. Vak. bleibt ein gelbes Öl zurück, das erneut in 3–5 ml Ether aufgenommen wird. Nach langsamem Abkühlen auf -50°C und Filtrieren (D3) erhält man gelbe, lange, nadelförmige Kristalle. Schmp. 20°C , Ausb. 2.55 g (82%). – MS (70 eV): $m/e = 310$ (6%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 220 (6, ClPPh_2^+); 185 (100, PPh_2^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{OP}$ (311.0) Ber. C 57.88 H 4.18 Cl 22.83 P 9.97
Gef. C 57.94 H 4.44 Cl 22.10 P 10.64

II. Thermolyse der Acylphosphane **2a–f**

1. *Thermolyse von 2a–c, e, f*: 10–25 mmol **2** werden ohne Lösungsmittel auf $80–100^{\circ}\text{C}$ erwärmt. In regelmäßigen Abständen entnimmt man kleine Proben und untersucht sie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch in CHCl_3 . Aus dem Rückstand wird ClPPh_2 (**3**) i. Hochvak. abdestilliert. Nachweis von **3**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 81.0$ (s) (Lit.⁴⁷⁾ 81.5).

2. Thermolyse von **2d**

a) *Bei 40°C* : 3.0 g (9.0 mmol) **2d** werden ohne Lösungsmittel auf 40°C erwärmt. Bei den in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben verfolgt man die Bildung von *Trichlordiphenylphosphoran* (**6**) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch. **6** wird anschließend i. Hochvak. bei $60–80^{\circ}\text{C}$

aus dem Rückstand sublimiert und mit authentischem Material³⁶⁾ verglichen. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 44.5$ (s). – IR (KBr): 527 m-st, 552 cm^{-1} m-st [$\text{v}(\text{PCl}_3)$].

b) Bei 80 °C: 3.0 g (9.0 mmol) **2d** werden ohne Lösungsmittel auf 80 °C erwärmt. Innerhalb 1 h tritt **3** auf [$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 81.5$ (s) (Lit.⁴⁷⁾ 81.5)]. Erwärmt man länger als 1 h, bildet sich **6** [$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 44.5$ (s)].

Tab. 4. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und anisotrope thermische Parameter von **2c** (in pm^2). Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$. Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben

Molekül A									
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(1)	0.1463(1)	-0.0157(1)	0.0641(1)	266(6)	276(7)	422(7)	-109(6)	80(5)	-40(5)
Cl(2)	0.3480(1)	0.0297(1)	0.1770(1)	289(7)	298(7)	367(7)	37(6)	-5(5)	81(5)
P	0.0369(1)	0.2096(1)	0.0691(1)	166(6)	221(6)	202(6)	1(5)	33(5)	3(5)
O	0.1785(3)	0.1838(2)	0.2014(2)	307(18)	347(19)	91(17)	1(14)	2(13)	139(15)
C(1)	0.1616(3)	0.1598(3)	0.1375(2)	137(20)	124(21)	105(23)	39(17)	71(16)	-34(17)
C(2)	0.2421(4)	0.0799(4)	0.1062(3)	276(26)	267(27)	262(27)	38(23)	54(22)	1(22)
C(11)	0.0023(4)	0.3203(4)	0.1186(2)	63(20)	349(28)	214(25)	-4(21)	-17(18)	-9(19)
C(12)	-0.0562(4)	0.3086(3)	0.1829(2)	156(22)	217(26)	220(25)	34(20)	31(18)	-14(19)
C(13)	-0.1002(4)	0.3869(4)	0.2192(3)	215(25)	482(35)	200(26)	-36(24)	133(21)	79(24)
C(14)	-0.0909(4)	0.4806(4)	0.1940(3)	267(27)	370(32)	320(29)	-88(26)	33(22)	150(24)
C(15)	-0.0338(4)	0.4975(4)	0.1306(3)	216(26)	193(27)	366(29)	-22(23)	47(21)	48(21)
C(16)	0.0127(4)	0.4204(4)	0.0938(3)	165(24)	298(29)	278(26)	26(22)	89(20)	3(21)
C(21)	0.1236(4)	0.2507(3)	-0.0041(2)	160(23)	224(25)	241(25)	29(20)	-9(18)	72(20)
C(22)	0.2243(4)	0.3144(4)	0.0090(3)	194(26)	437(32)	219(28)	12(25)	1(21)	35(23)
C(23)	0.2893(4)	0.3404(4)	-0.0492(3)	83(22)	457(33)	364(30)	84(25)	33(20)	-46(23)
C(24)	0.2543(4)	0.3034(4)	-0.1210(3)	223(26)	432(31)	188(26)	119(23)	95(21)	95(24)
C(25)	0.1570(5)	0.2416(4)	-0.1331(3)	481(33)	335(29)	119(26)	-23(22)	27(23)	58(26)
C(26)	0.0926(4)	0.2166(3)	-0.0756(2)	264(26)	200(26)	231(27)	10(20)	19(20)	-20(22)

Molekül B									
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(1)	0.6463(1)	-0.0165(1)	0.0649(1)	299(7)	287(7)	422(7)	-101(6)	63(5)	-63(5)
Cl(2)	0.8484(1)	0.0298(1)	0.1770(1)	278(7)	336(7)	372(7)	44(6)	-11(5)	87(5)
P	0.5372(1)	0.2101(1)	0.0693(1)	151(6)	255(7)	203(6)	-7(5)	22(5)	-30(5)
O	0.6744(3)	0.1787(3)	0.2020(2)	376(21)	415(22)	332(23)	-19(18)	30(16)	63(17)
C(1)	0.6633(4)	0.1576(4)	0.1372(3)	268(27)	312(29)	318(31)	22(24)	16(22)	-53(23)
C(2)	0.7418(4)	0.0784(3)	0.1073(2)	200(23)	179(23)	214(23)	-5(19)	30(19)	-28(19)
C(11)	0.5003(4)	0.3223(3)	0.1212(2)	144(22)	213(25)	203(23)	-21(20)	-2(18)	23(18)
C(12)	0.4424(5)	0.3026(4)	0.1837(3)	297(28)	342(31)	304(30)	30(24)	49(23)	38(24)
C(13)	0.3969(5)	0.3839(4)	0.2203(3)	314(28)	351(31)	325(29)	28(25)	54(23)	29(24)
C(14)	0.4080(5)	0.4810(4)	0.1931(3)	313(29)	355(31)	366(30)	-64(25)	57(23)	16(25)
C(15)	0.4670(5)	0.4967(4)	0.1315(3)	368(30)	349(32)	361(30)	17(26)	52(24)	-10(25)
C(16)	0.5128(4)	0.4153(3)	0.0959(3)	211(24)	261(28)	261(25)	-5(21)	24(20)	0(20)
C(21)	0.6273(4)	0.2510(3)	-0.0039(2)	191(23)	203(24)	141(23)	22(19)	51(18)	22(19)
C(22)	0.7259(4)	0.3129(3)	0.0086(2)	176(23)	253(25)	165(24)	-13(20)	-22(19)	-21(20)
C(23)	0.7888(4)	0.3394(4)	-0.0493(3)	203(25)	337(28)	245(27)	13(22)	5(20)	-3(22)
C(24)	0.7553(4)	0.3047(4)	-0.1187(3)	284(27)	304(28)	295(29)	46(23)	94(22)	42(22)
C(25)	0.6557(4)	0.2418(4)	-0.1337(3)	260(26)	231(26)	271(27)	11(22)	33(21)	18(21)
C(26)	0.5903(4)	0.2147(4)	-0.0756(3)	275(26)	253(26)	245(27)	-17(21)	4(21)	3(22)

3. Erzeugung von Monochlorketen (4) und Chlormethylketen (5) aus 2c,f

a) ¹³C-NMR-spektroskopischer Nachweis: 2c,f werden ohne Lösungsmittel auf 80 bzw. 90 °C erwärmt und die gebildeten Chlorketene 4 und 5 in eine auf -80 °C gekühlte Vorlage kondensiert, die zur Aufnahme der ¹³C-Spektren ein NMR-Röhrchen sein kann. Die Messung erfolgt bei -60 °C in CDCl₃ (vgl. Tab. 3).

b) *Abfangreaktion von 4 mit Cyclohexen*: Überschüssiges (16.4 g, 200 mmol), auf -60 °C gekühltes Cyclohexen gibt man in die das Ketene 4 enthaltende Vorlage, erwärmt unter Rühren auf 20 °C und destilliert anschließend das nicht umgesetzte Cyclohexen bei 25 mbar ab. Das zurückbleibende 8-Chlorbicyclo[4.2.0]octan-7-on (8) wird IR-spektroskopisch und gaschromatographisch nachgewiesen (GC; GC/MS). - IR (Film): 1800 cm⁻¹ (C=O) (Lit.⁴⁵) 1800 cm⁻¹. GC/MS: m/e = 130/132 (34%/12%, M - CO, bez. auf ³⁵Cl/³⁷Cl).

c) *Abfangreaktion von 4 mit Anilin*: 1.0 g (3.3 mmol) 2c wird ohne Lösungsmittel auf 80 °C erwärmt und das Ketene 4 mit einem auf -40 °C gekühlten N₂-Strom in eine Lösung von 3.0 g (32.25 mmol) Anilin in 30 ml Ether übergetrieben. Ausgefallenes 2-Chlor-N-phenylacetamid (9) wird aus Ethanol umkristallisiert und mit authentischem Material verglichen⁴⁶. Ausb. 75 mg (11%), Schmp. 134 °C (Lit.⁴⁷) 134.4 °C).

III. Kristallstruktur von 2c

2c kristallisiert aus Ether monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0.3 × 0.1 × 0.1 mm³ bei -110 °C am Diffraktometer vermessen. Gitterkonstanten: a = 1113.4 (6), b = 1345.6 (3), c = 1811.0 (5) pm, β = 96.76 (3)°, Z = 8, d_{ber} = 1.465 g/cm³, V = 2.694 · 10⁹ pm³.

Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 2157 symmetrieunabhängigen Reflexen mit I ≥ 3σ(I) bis zu einem Θ-Wert von 23° registriert. Ihre Lösung gelang mit den direkten Methoden⁴⁸), wobei alle Chlor- und Phosphoratome gefunden wurden. Durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen wurden alle anderen Atome lokalisiert. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome (außer H) konvergierte der R-Wert in einer abschließenden Verfeinerungsrechnung zu 0.034. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome⁴⁹) und den im Fachinformationszentrum Energie · Physik · Mathematik *) hinterlegten Atomparametern berechnet. Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren s. Tab. 4.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung, insbesondere Listen mit den beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren, können beim Fachinformationszentrum Energie · Physik · Mathematik, D-7514 Eggenstein/Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50092, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1) E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).

2) E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 849 (1978).

3) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 3268 (1980).

4) E. Lindner und H.-D. Ebert, Angew. Chem. **83**, 587 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 563 (1971).

5) E. Lindner und H.-D. Ebert, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 733 (1971).

6) E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. **104**, 3121 (1971).

7) E. Lindner, H.-D. Ebert und H. Lesiecki, Angew. Chem. **88**, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 41 (1976).

8) E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).

9) G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).

10) H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).

- 11) E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 1456 (1979).
- 12) E. Lindner und A. Thasitis, Chem. Ber. **107**, 2418 (1974).
- 13) E. J. Corey, Z. Arnold und J. Hutton, Tetrahedron Lett. **4**, 307 (1970).
- 14) G. M. L. Cragg, J. Chem. Soc. C **1970**, 1829.
- 15) P. Martin, H. Greuter und D. Belluš, Helv. Chim. Acta **64**, 64 (1981).
- 16) P. Martin, H. Greuter und D. Belluš, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5853 (1979).
- 17) M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **53**, 417 (1970).
- 18) A. Hassner, R. M. Cory und N. Sartoris, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7698 (1976).
- 19) W. T. Brady, Synthesis **1971**, 415.
- 20) L. R. Krepski und A. Hassner, J. Org. Chem. **43**, 2879 (1978).
- 21) D. A. Bak und W. T. Brady, J. Org. Chem. **44**, 107 (1979).
- 22) H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, Chem. Ber. **114**, 2595 (1981).
- 23) D. Colbourne, D. C. Frost, C. A. McDowell und N. P. C. Westwood, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 250.
- 24) H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
- 25) E. Lindner und M. Zipper, Chem. Ber. **107**, 1444 (1974).
- 26) L. Phillips in Spectroscopy (B. P. Straughan und S. Walker), 1. Aufl., Bd. 1, S. 164, Wiley & Sons, New York 1976.
- 27) R. K. Harris und B. E. Mann, NMR and the Periodic Table, 1. Aufl., S. 101, Academic Press, London, New York, San Francisco 1978.
- 28) L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 29) J. J. Daly, J. Chem. Soc. **1964**, 3799.
- 30) H. J. Becher, D. Fenske, E. Langer und H. Prokscha, Monatsh. Chem. **111**, 749 (1980).
- 31) P. S. Pregosin, R. W. Kunz, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes in NMR, Basic Principles and Progress, Bd. 16, S. 48, Springer, Berlin, Heidelberg 1979.
- 32) O. E. Grikina, N. F. Stepanov, L. S. Khaikin, E. A. Bovina und L. V. Vilkov, J. Mol. Struct. **37**, 251 (1977).
- 33) G. Becker, O. Mundt und M. Rössler, Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 55 (1980).
- 34) K. Fischer und H. Vahrenkamp, Z. Anorg. Allg. Chem. **475**, 109 (1981).
- 35) J. V. Seyerl, D. Neugebauer, G. Huttner, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **112**, 3637 (1979).
- 36) H. P. Latscha, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 139 (1968).
- 37) C. Willis und K. D. Bayes, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3203 (1966).
- 38) R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler und H. Veltmann, Chem. Ber. **109**, 58 (1976).
- 39) R. Appel und H. F. Schöler, Chem. Ber. **111**, 2056 (1978).
- 40) D. C. England und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **33**, 816 (1968).
- 41) J. Firl und W. Runge, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 393 (1974).
- 42) E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C-NMR-Spectroscopy in Monographs in Modern Chemistry (H. F. Ebel), Bd. 5, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
- 43) J. Firl und W. Runge, Angew. Chem. **85**, 671 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 668 (1973).
- 44) W. T. Brady und E. F. Hoff jr., J. Am. Chem. Soc. **90**, 6256 (1968).
- 45) W. T. Brady und O. H. Waters, J. Org. Chem. **32**, 3703 (1967).
- 46) P. J. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1152 (1875).
- 47) E. Fluck und K. Issleib, Chem. Ber. **98**, 2674 (1965).
- 48) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- 49) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).

[378/81]