

## Synthese und Eigenschaften gemischtsubstituierter (Chloracetyl)-organylphenylphosphane

Ekkehard Lindner\*, Ralf Dieter Merkle und Hermann August Mayer

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

Eingegangen am 12. Juni 1985

Durch Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiPPhR}$  ( $2\mathbf{v} - \mathbf{z}$ ) [ $\text{R} = \text{Me}$  ( $\mathbf{v}$ ),  $\text{Et}$  ( $\mathbf{w}$ ),  $i\text{Pr}$  ( $\mathbf{x}$ ),  $n\text{Pr}$  ( $\mathbf{y}$ ), Benzyl ( $\mathbf{z}$ )] mit den Säurechloriden  $\text{X}^1\text{X}^2\text{CClC}(\text{O})\text{Cl}$  ( $1\mathbf{a} - \mathbf{c}$ ) erhält man die Mono-, Di- und Trichloracetylorganylphenylphosphane  $\text{X}^1\text{X}^2\text{CClC}(\text{O})\text{PPhR}$  ( $3\mathbf{av} - \mathbf{cz}$ ). Zunehmender Chlorgehalt bewirkt in den IR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $3\mathbf{av} - \mathbf{cz}$  eine Verschiebung der  $\text{>C=O}$ -Bande und des  $^{31}\text{P}$ -Signals nach höheren Wellenzahlen bzw. höherem Feld. Wegen des Chiralitätszentrums am Phosphor beobachtet man in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diastereotope Protonen im Chloracetylrest von  $3\mathbf{av} - \mathbf{az}$  und der P-benachbarten  $\text{CH}_2$ -Protonen von  $3\mathbf{aw} - \mathbf{cw}$  und  $3\mathbf{ay} - \mathbf{cy}$ . Die magnetische Inäquivalenz der beiden Methylsubstituenten in den Isopropylgruppen von  $3\mathbf{ax} - \mathbf{cx}$  macht sich auch in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bemerkbar. Bis 355 K ist die freie Drehbarkeit um die P-Isopropyl-Achse aus sterischen Gründen gehindert. Aus der Koaleszenztemperatur von  $3\mathbf{ax}$  berechnet sich die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  zu 74.7 kJ/mol. Beim Zerfall der thermolabilen Verbindungen  $3\mathbf{av} - \mathbf{cz}$  entstehen die Chlorphosphane  $5\mathbf{v} - \mathbf{z}$ . Spezielle Untersuchungen an  $3\mathbf{bv}$ ,  $3\mathbf{bw}$  und  $3\mathbf{by}$  zeigen die Bildung von Mono- und Dichloracetylchlorid. Das Auftreten von  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  verläuft über das Chlorketen  $4\mathbf{b}$ .

### Synthesis and Properties of Mixed Substituted (Chloroacetyl)organylphenylphosphanes

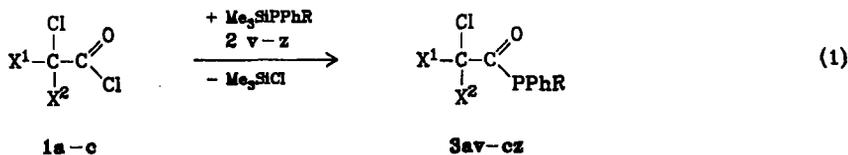
The mono-, di- and trichloroacetylorganylphenylphosphanes  $\text{X}^1\text{X}^2\text{CClC}(\text{O})\text{PPhR}$  ( $3\mathbf{av} - \mathbf{cz}$ ) are obtained by reaction of  $\text{Me}_3\text{SiPPhR}$  ( $2\mathbf{v} - \mathbf{z}$ ) [ $\text{R} = \text{Me}$  ( $\mathbf{v}$ ),  $\text{Et}$  ( $\mathbf{w}$ ),  $i\text{Pr}$  ( $\mathbf{x}$ ),  $n\text{Pr}$  ( $\mathbf{y}$ ), Benzyl ( $\mathbf{z}$ )] with the acid chlorides  $\text{X}^1\text{X}^2\text{CClC}(\text{O})\text{Cl}$  ( $1\mathbf{a} - \mathbf{c}$ ). Increasing content of chlorine results in a shift of the  $\text{>C=O}$  band and the  $^{31}\text{P}$  signal to higher wavenumbers and fields, respectively, in the IR and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of  $3\mathbf{av} - \mathbf{cz}$ . Due to the centre of chirality at the phosphorus atom in the  $^1\text{H}$  NMR spectra one observes diastereotopic protons in the chloroacetyl moiety of  $3\mathbf{av} - \mathbf{az}$  and of the P-adjacent  $\text{CH}_2$  protons of  $3\mathbf{aw} - \mathbf{cw}$  and  $3\mathbf{ay} - \mathbf{cy}$ . The magnetic inequivalence of both methyl substituents in the isopropyl groups of  $3\mathbf{ax} - \mathbf{cx}$  is observable also in the  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectra. Because of steric reasons the free rotation about the P-isopropyl axis is hindered up to 355 K. From the coalescence temperature the free activation energy  $\Delta G^\ddagger$  is calculated to give 74.7 kJ/mole. The degradation of the thermolabile compounds  $3\mathbf{av} - \mathbf{cz}$  results in the formation of the chlorophosphanes  $5\mathbf{v} - \mathbf{z}$ . Individual investigations on  $3\mathbf{bv}$ ,  $3\mathbf{bw}$  and  $3\mathbf{by}$  indicate the formation of mono- and dichloroacetyl chloride. The appearance of  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  proceeds *via* the chloroketene  $4\mathbf{b}$ .

Acyl- und (Halogenacyl)diarylphosphane haben sich als eine in verschiedener Hinsicht interessante Verbindungsklasse erwiesen<sup>1-5</sup>. Bei thermischer Belastung erfolgt ebenso wie unter katalytischen Bedingungen zum Teil vollständige Decarbonylierung<sup>1,6</sup>. Gegenüber molekularem Sauerstoff zeigen sie ambivalentes Verhalten; in

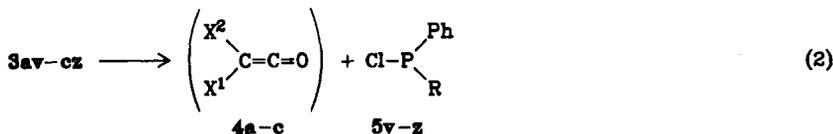
Abhängigkeit von der Gaszufuhr werden entweder die Carbonylgruppe oder der Phosphor oder sogar beide Funktionen angegriffen<sup>3,7,8</sup>). Labile Acylphosphate wurden verschiedentlich mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexfragmenten stabilisiert, um sie einer Charakterisierung zugänglich zu machen<sup>5,9</sup>). In letzter Zeit richtete sich das Interesse auf die thermolabilen (Chloracyl)diphenylphosphate<sup>3,9,10</sup>), welche schon unter relativ milden Bedingungen in  $\text{ClPPH}_2$  zerfallen, so daß die Frage nach einer Keten- bzw. Chlorketenbildung aufgeworfen wird. Vor allem Chlorketene, die bislang nur in situ dargestellt werden können<sup>11-14</sup>), spielen in der Naturstoff-<sup>15,16</sup>) und Stereochemie<sup>17,18</sup>) sowie bei der Gewinnung von Insektiziden<sup>14,19</sup>) eine Rolle. Die vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit der Synthese gemischtsubstituierter (Chloracetyl)organylphenylphosphate unter besonderer Berücksichtigung elektronenschiebender Organylreste, um eine weitere Destabilisierung von (Chloracetyl)phosphaten zu bewirken.

## Resultate und Diskussion

Die bislang unbekanntenen, gemischtsubstituierten (Chloracetyl)organylphenylphosphate **3av-cz** bilden sich gemäß Gl. (1)<sup>5,10,20,21</sup>) durch Umsetzung etherischer Lösungen der Säurechloride **1a-c** mit den entsprechenden Silylphosphanen  $\text{Me}_3\text{SiPPhR}$  (**2v-z**). Nach Entfernung des Lösungsmittels und von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  erhält man **3az-cz** und **3bv** bei  $-70^\circ\text{C}$  in Form farbloser bis gelber Kristalle. Alle anderen Acetylphos-



X <sup>1</sup>		X <sup>2</sup>	R		X <sup>1</sup> R	Me	Et	iPr	nPr	Benzyl	X <sup>2</sup>
H	a	H	Me	v	H	av	aw	ax	ay	az	H
Cl	b	H	Et	w	Cl	bv	bw	bx	by	bz	H
Cl	c	Cl	iPr	x	Cl	cv	cw	cx	cy	cz	Cl
			nPr	y							
			Benzyl	z							



phane fallen als hellgelbe, nicht destillierbare, sich der Kristallisation hartnäckig widersetzende viskose Flüssigkeiten an, die sich, wie ihre kristallinen Vertreter, in polaren organischen Solventien leicht lösen. Die Verbindungen **3av-cz** sind durchweg sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, mit Wasser tritt hydrolytische Zersetzung ein. Auffallend ist ihre thermische Labilität. Bei Raumtemperatur zerfallen sie innerhalb weniger

Stunden [**3av** – **cy**] bzw. Tage [**3az** – **cz**]. Unterhalb von  $-70^{\circ}\text{C}$  sind sie für einige Zeit lagerstabil. Im Vergleich zu den bereits bekannten (Chloracetyl)diphenylphosphanen<sup>10</sup> nimmt die Instabilität von **3av** – **cz** mit steigendem Chlorgehalt in der Acetylgruppe schneller zu.

Die IR-Spektren von **3av** – **cz** (in  $\text{CHCl}_3$ ) zeigen um  $1700\text{ cm}^{-1}$  eine meist intensive Absorption für  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , die im Bereich bekannter (Halogenacetyl)phosphane<sup>5, 7, 9, 10, 23–25</sup> liegt. Innerhalb der gleichen Verbindungstypen **3av** – **cv** bis **3az** – **cz** beobachtet man mit zunehmendem Chlorgehalt im Acetylrest, infolge des induktiven Einflusses des  $\text{CClX}^1\text{X}^2$ -Substituenten, eine Verschiebung dieser Bande nach höheren Frequenzen. Die verschiedenen Organylreste am Phosphor beeinflussen deren Lage dagegen ebenso wenig wie eine Verlängerung der Acylkette oder die unterschiedliche Stellung der Chloratome in der Acylkette<sup>9</sup>. Schon nach kurzer Zeit taucht in den Spektren von **3av** – **cz** auf der höherfrequenten Seite von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  zwischen  $1790$  und  $1820\text{ cm}^{-1}$  eine weitere Bande auf, deren Intensität zu ungunsten der ursprünglichen Absorption zunimmt. Möglicherweise hängt dieses Verhalten mit einer langsamen Oxidation der Acetylphosphane während des Meßvorgangs zusammen.

Der monomere Aufbau von **3av** – **cz** ergibt sich aus Felddesorptions- bzw. elektronenstoßinduzierten Massenspektren. Mit zunehmender Chlorsubstitution nimmt die Intensität der Molekülpeaks ab. Die Spektren sind durch ein einheitliches Zerfallschema charakterisiert. Nach Abspaltung eines Chloratoms findet man durch nachfolgenden P – C-Bindungsbruch das Fragment  $[\text{PPhR}]^+$ . Von besonderem Interesse sind die hieraus resultierenden Rekombinationsprodukte  $[\text{ClPPhR}]^+$  mit Intensitäten bis zu 58% im Vergleich zum Basispeak. Sie deuten darauf hin, daß es sich bei den abgespaltenen Bruchstücken möglicherweise, zumindest formal, um die Ketene **4a** – **c** handelt.

Ausgehend von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PPhR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ <sup>25</sup>;  $\delta = -0.9$ ;  $\text{R} = \text{Benzyl}$ <sup>4</sup>);  $\delta = 15.8$ ) findet man in den Reihen **3av** – **cv** bis **3az** – **cz** mit steigendem Chlorgehalt in der Acetylgruppe eine schrittweise Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals (vgl. Tab. 1<sup>26, 27</sup>). Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Verhalten von entsprechenden (Chloracetyl)-<sup>10</sup> und im Gegensatz zu (Fluoracetyl)diphenylphosphanen<sup>3</sup>. Bei den fluorierten Vertretern wirkt sich offensichtlich nur der induktive Einfluß der Acetylgruppe aus. Die unerwartete Hochfeldverschiebung bei **3av** – **cz** läßt sich dagegen auf stereochemische bzw. sterisch bedingte elektronische Einflüsse zurückführen. Es handelt sich um eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren in nichtbindenden Orbitalen der Chloratome mit dem freien Elektronenpaar am Phosphor, die zu einem erhöhten s-Charakter von letzterem und damit zu einer erhöhten Elektronendichte am Phosphor führt. Über diesen Effekt wurde kürzlich ausführlich berichtet<sup>10</sup>.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm) in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CHCl}_3$ ) von **3av** – **cz** und **5v** – **z**

<b>3av</b>	<b>3bv</b>	<b>3cv</b>	<b>5v</b> <sup>26</sup>	<b>3aw</b>	<b>3bw</b>	<b>3cw</b>	<b>5w</b> <sup>26</sup>
-2.7	-3.3	-5.5	86.8	12.0	10.3	6.0	96.4
<b>3ay</b>	<b>3by</b>	<b>3cy</b>	<b>5y</b> <sup>26</sup>	<b>3ax</b>	<b>3bx</b>	<b>3cx</b>	<b>5x</b>
7.5	6.1	1.3	93.4	22.5	20.4	12.4	102.3
<b>3az</b>	<b>3bz</b>	<b>3cz</b>	<b>5z</b> <sup>27</sup>				
11.6	9.6	3.9	86.3				

Tab. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3av** – **3z** (chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm], Kopplungskonstanten  $J$  [Hz])

	$^1\text{H}$ -NMR <sup>a)</sup>		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR <sup>b)</sup>					
<b>3av<sup>c)</sup></b>	1.56	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 3.00$	PCH <sub>3</sub>	6.93	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 8.14$	PCH <sub>3</sub>
	4.00 <sup>d)</sup>	(dd)	$^2J_{\text{HH}} = 15.93$	CH(A)H(B)Cl	50.42	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 42.01$	CH <sub>2</sub> Cl
			$^3J_{\text{PH}} = 2.83$		217.72	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 39.33$	CO
	4.18 <sup>d)</sup>	(dd)	$^2J_{\text{HH}} = 15.93$	CH(A)H(B)Cl				
<b>3bv</b>	1.62	(d)	$^3J_{\text{PH}} = 1.61$	PCH <sub>3</sub>	7.96	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 9.77$	PCH <sub>3</sub>
	5.87	(s)	$^2J_{\text{PH}} = 3.52$	CHCl <sub>2</sub>	69.39	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 34.79$	CHCl <sub>2</sub>
					213.28	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 43.95$	CO
<b>3cv</b>	1.52	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 5.37$	PCH <sub>3</sub>	9.93	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 10.26$	PCH <sub>3</sub>
					96.45	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 37.50$	CCl <sub>3</sub>
<b>3aw<sup>c)</sup></b>	1.04	(dt)	$^3J_{\text{PH}} = 18.37$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	206.35	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 56.99$	CO
	1.9–2.0	(m)	$^3J_{\text{HH}} = 7.73$		9.36	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 16.26$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	2.1–2.2	(m)		PCH(A)H(B)CH <sub>3</sub>	16.63	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 5.42$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	3.97 <sup>d)</sup>	(dd)	$^2J_{\text{HH}} = 15.91$	PCH(A)H(B)CH <sub>3</sub>	50.99	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 40.65$	CH <sub>2</sub> Cl
			$^3J_{\text{PH}} = 2.64$	CH(A)H(B)Cl	217.55	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 39.30$	CO
	4.14 <sup>d)</sup>	(dd)	$^2J_{\text{HH}} = 15.91$	CH(A)H(B)Cl				
<b>3bw<sup>c)</sup></b>	1.07	(dt)	$^3J_{\text{PH}} = 1.42$		9.36	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 16.28$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	1.9–2.1	(m)	$^3J_{\text{PH}} = 18.71$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	17.23	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 7.46$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	2.2–2.3	(m)	$^3J_{\text{HH}} = 7.72$		69.49	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 33.23$	CHCl <sub>2</sub>
	5.83	(s)		CHCl <sub>2</sub>	212.71	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 44.08$	CO
<b>3cw<sup>c)</sup></b>	1.06	(dt)	$^3J_{\text{PH}} = 18.65$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9.34	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 16.96$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	2.0–2.1	(m)	$^3J_{\text{HH}} = 7.68$		18.75	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 7.46$	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
				PCH(A)H(B)CH <sub>3</sub>	96.82	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 36.62$	CCl <sub>3</sub>
				205.68	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 58.23$	CO	

Tab. 2 (Fortsetzung)

	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup>		<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR <sup>b)</sup>					
<b>3ax<sup>c)</sup></b>	0.81	(dd)	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 14.56	17.97	(d)	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 11.50	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)
	1.23	(dd)	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.11	19.77	(d)	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 20.34	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)
	2.5	(m)	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 18.57	23.98	(d)	PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 6.10	PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	4.03 <sup>d)</sup>	(dd)	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.84	50.76	(d)	CH(A)H(B)Cl	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 43.40	CH <sub>2</sub> Cl
	4.12 <sup>d)</sup>	(dd)	<sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 15.89	216.71	(d)	CH(A)H(B)Cl	<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 40.69	CO
			<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 15.89					
<b>3bx</b>	0.88	(dd)	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 14.97	19.72	(d)	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 12.20	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)
	1.29	(dd)	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.04	21.50	(d)	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 20.35	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)
	2.2-2.6	(m)	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 18.78	26.30	(d)	PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 6.78	PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	5.85	(s)	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.75	71.10	(d)	CHCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 36.62	CHCl <sub>2</sub>
				213.36	(d)		<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 45.44	CO
				17.41	(d)	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 17.63	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)
<b>3cx</b>	0.88	(dd)	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 15.55	19.49	(d)	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 19.66	PHC<CH <sub>3</sub> (A) CH <sub>3</sub> (B)
	1.23	(dd)	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.34	25.51	(d)	PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 6.78	PCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	2.5-2.8	(m)	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 17.90	97.71	(d)		<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 40.00	CCl <sub>3</sub>
			<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.75	204.28	(d)		<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 59.00	CO
				15.35	(d)	PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 13.55	PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
				18.65	(d)	PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 16.26	PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>3ay<sup>c)</sup></b>	0.97	(t)	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.36	25.66	(d)	PCH(A)H(B)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 8.13	PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	1.3-1.6	(m)		50.99	(d)	CH(A)H(B)Cl	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 40.65	CH <sub>2</sub> Cl
	1.9-2.0	(m)		217.75	(d)	CH(A)H(B)Cl	<sup>1</sup> J <sub>PC</sub> = 39.30	CO
	2.2-2.3	(m)						
	4.00 <sup>d)</sup>	(dd)	<sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 15.91					
	4.15 <sup>d)</sup>	(dd)	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 2.29					
		<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 15.91						
		<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 1.59						

Tab. 2 (Fortsetzung)

	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{\text{b)}$
<b>3by</b>	(t)	15.34
	(m)	18.65
	(m)	26.28
	(s)	69.44
<b>3cy</b>	(t)	15.40
	(m)	18.55
	(m)	27.74
	(m)	96.85
<b>3az<sup>c)</sup></b>	(dd)	31.05
	(d)	50.36
	(dd)	216.37
	(dd)	13.94
	(d)	4.37
	(dd)	13.94
	(dd)	15.99
	(dd)	2.48
	(dd)	15.99
	(dd)	1.60
<b>3bz<sup>e)</sup></b>	(dd)	13.21
	(d)	3.99
	(s)	13.21
	(dd)	13.93
	(d)	4.02
	(s)	13.93
	(dd)	13.80
	(dd)	4.11
	(dd)	13.80
	(dd)	1.18
<b>3cz<sup>e)</sup></b>	(d)	33.30
	(d)	96.93
	(d)	203.86
	(dd)	1.52

a) In  $\text{CDCl}_3$  bei  $T = 243\text{ K}$  und  $90\text{ MHz}$ . — b) In  $\text{CDCl}_3$  bei  $T = 243\text{ K}$  und  $20,115\text{ MHz}$ . — c)  $^1\text{H-NMR}$ -Messung bei  $400\text{ MHz}$ . — d) Verschiebungsfrequenzen und Kopplungskonstanten nach Regeln 2. Ordnung bestimmt, vgl. Lit. 30,31). — e)  $^1\text{H-NMR}$ -Messung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ) von **3av** – **cz** erscheinen für die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome sowie Carbonyl-<sup>28,29</sup>) und Organyl-C-Kerne durchweg Dubletts, hervorgerufen durch Kopplung mit dem benachbarten Phosphor (vgl. Tab. 2). Bezüglich ihrer Lage zeigen sie für die beiden zuerst genannten C-Atome mit zunehmendem Chlorgehalt eine gegenläufige Verschiebung nach tieferem bzw. höherem Feld. In Übereinstimmung damit beobachtet man in den IR-Spektren ein Ansteigen von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  zu höheren Frequenzen. Indirekt wird damit untermauert, daß es sich bei der beschriebenen Hochfeldverschiebung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **3av** – **cz** nicht um induktive Effekte handeln kann. Der Einfluß des Organylrestes auf die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Carbonyl-Signale ist sehr gering. Die durch die verschiedenen Substituenten bewirkte Chiralität des Phosphors in **3av** – **cz** wird in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3ax** – **cx** direkt sichtbar, da die jeweils beiden Methylreste der Isopropylgruppen durch das Asymmetriezentrum nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Man erhält zwei durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplung aufgespaltene Dubletts (vgl. Abb. 1).

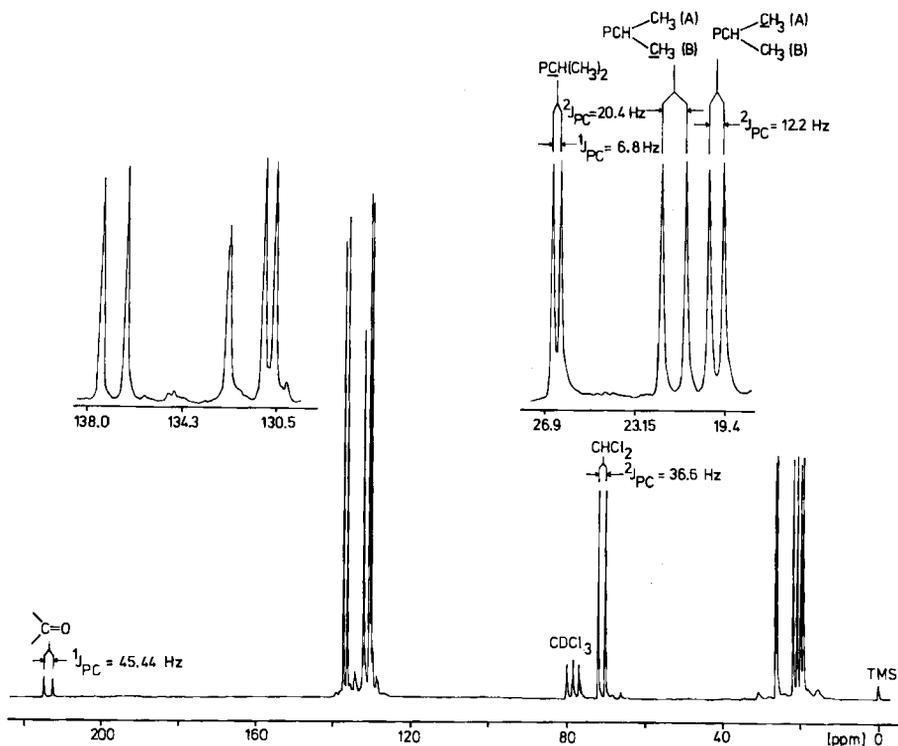


Abb. 1.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3bx** (in  $\text{CDCl}_3$ ); nähere Einzelheiten im Text und im experimentellen Teil

Aufgrund des Chiralitätszentrums am Phosphor zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ) von **3av** – **cz** Kopplungsmuster, die auf diastereotope Protonen<sup>30</sup>) im Chloracetylrest von **3av** – **az** sowie der phosphorbenachbarten Methylenprotonen von

**3av** – cw und **3ay** – cy zurückzuführen sind (vgl. Tab. 2). Während man für die Chloracetylgruppe durch P-H-Kopplung Spektren mit ABX-Muster beobachtet, ergeben sich für die genannten Methylenprotonen teilweise noch kompliziertere, nach Regeln 1. Ordnung nicht mehr auswertbare Spektren. Durch Computersimulation<sup>31)</sup> wurden die Kopplungskonstanten im Falle von **3av** und **3ax** bestimmt (vgl. Tab. 2)<sup>32)</sup>. **3av** weist ein ABX-, **3ax** ein ABMNX-Spinsystem auf. Während die 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3av** – cw und **3ay** – cy keine Unterscheidung der diastereotopen Methy-

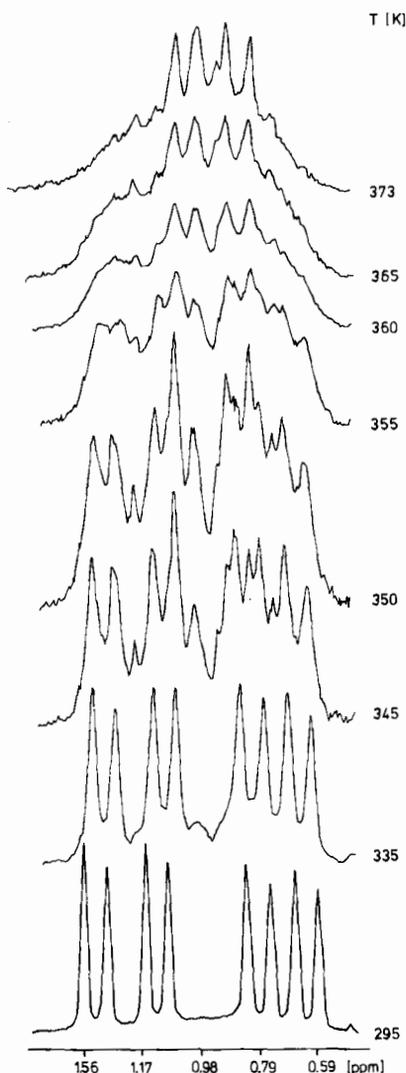


Abb. 2. Temperaturabhängige Messung von **3ax** (in [D<sub>8</sub>]Toluol); nähere Einzelheiten im Text und im experimentellen Teil

lenprotonen von den übrigen aliphatischen H-Kernen zulassen, können bei 400 MHz Meßfrequenz die Signalgruppen, ebenso wie die äußeren Signale der ABX-Teile der Acetyl- und Benzyl-Reste von **3av** – **az**, wegen des sich hier weniger stark auswirkenden Dacheffekts<sup>32</sup>, eindeutig zugeordnet werden.

Das chirale Phosphoratom bedingt auch die magnetische Inäquivalenz der beiden Methylsubstituenten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3ax** – **cx**, so daß man durch Kopplung mit dem benachbarten Proton der Isopropyl-Funktion und dem Phosphor ein Dublett von einem Dublett erhält. Doppelresonanzexperimente, welche jeweils nur ein Dublett durch Kopplung mit dem Phosphor ergeben, ermöglichen eine Zuordnung der Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 2). In diesem Zusammenhang sind temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Messungen<sup>32,33</sup> von Interesse, die am Beispiel von **3ax** (in [D<sub>8</sub>]Toluol) durchgeführt wurden (vgl. Abb. 2). Bis 355 K ist die freie Drehbarkeit um die Phosphor-Isopropyl-Achse aus sterischen Gründen gehindert. Da nach dem Koaleszenzpunkt freie Drehbarkeit vorhanden ist, zeigt das Spektrum nur noch ein Dublett von einem Dublett, das dem Mittelwert der beiden ursprünglichen Dubletts von Dubletts entspricht. Aus der Koaleszenztemperatur von ca. 355 K berechnet sich die freie Aktivierungsenthalpie zu  $\Delta G^* = 74.7 \text{ kJ/mol}$  [ $\Delta\nu = 33.6 \text{ Hz}$  (80-MHz-Meßfrequenz)]<sup>30,32,34,35</sup>.

Bemerkenswerterweise stellt man in den Spektren von **3az** – **cz** eine Lösungsmittelabhängigkeit der Signallage und Größe der Kopplungskonstanten fest. Während man bei **3az** in CDCl<sub>3</sub> für die diastereotopen Protonen der CH<sub>2</sub>Cl-Funktion ein ABX-Muster mit acht Signalen findet, tritt in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> lediglich ein hochfeldverschobenes Singulett auf (vgl. Tab. 2). Bei **3bz** beobachtet man in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> für die diastereotopen CH<sub>2</sub>-Protonen jeweils ein Dublett von einem Dublett, in CDCl<sub>3</sub> nur ein Dublett von einem Dublett und ein Dublett, d. h. eine P-H-Kopplung ist nicht mehr zu beobachten.

Für die CHCl<sub>2</sub>-Protonen in den Spektren von **3bv** – **bz** erscheinen im Vergleich zu den CH<sub>2</sub>Cl-Protonen in **3av** – **az**, wegen des induktiven Effekts, tieffeldverschobene Signale. Ausgehend von CH<sub>3</sub>C(O)PPhR<sup>4,25</sup> nimmt die Kopplungskonstante von **3av** – **az** nach **3bv** – **bz** von 6 auf 0 Hz ab.

### Untersuchungen über den Zerfall der Chloracetylphosphane **3av** – **cz**

Erwärmt man CHCl<sub>3</sub>-Lösungen von **3av** – **cz** auf 35 °C und untersucht sie <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch, so beobachtet man, daß mit Ausnahme von **3ax** und **3az** schon nach kurzer Zeit auf die Bildung der Phosphane **5v** – **z** zurückzuführende <sup>31</sup>P-Signale auftauchen, deren Intensität zu ungunsten der den Acetylphosphanen **3av** – **cz** entsprechenden <sup>31</sup>P-Absorptionen zunimmt. Bereits nach 3 Stunden ist der Zerfall von **3bv** vollständig. Die besondere Instabilität dieser Verbindung ergibt sich auch aus dem Massen- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. Innerhalb der Reihe der Dichloracetylphosphane **3bv** – **bz** weisen der Fragmentpeak [CIPPhR]<sup>+</sup> und das <sup>31</sup>P-Signal von **3bv** die größte Intensität bzw. Hochfeldverschiebung auf<sup>10</sup>. Ebenso verhält sich **3av** innerhalb der Monochloracetylphosphane **3av** – **az** (vgl. Tab. 2). Die Zersetzung der Trichloracetylphosphane **3cv** – **cz** wurde in diesem Zusammenhang nicht näher verfolgt, da bekanntlich<sup>10</sup> in einer Konkurrenzreaktion neben den Chlordiorganylphosphanen **5v** – **z** auch Trichlordiorganylphosphorane auftreten und der Zerfall damit in eine andere Richtung verläuft.

Um die Möglichkeit der Bildung des Chlorketens **4b** gemäß Gl. (2) näher zu prüfen und Wechselwirkungen der Acetylphosphane mit dem Solvens auszuschließen, wurde anschließend **3bv** ohne Lösungsmittel langsam von 0 auf 35 °C erwärmt. Schon nach kurzer Zeit beobachtet man  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch vom Rückstand leicht abtrennbares **5v**. Anschließend wurden speziell **3bv**, **3bw** und **3by** in gleicher Weise behandelt und die flüchtigen Zersetzungsprodukte in ein auf -196 °C gekühltes NMR-Röhrchen kondensiert.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch ließ sich allerdings nicht erwartetes **4b**<sup>10)</sup> nachweisen. Stattdessen findet man die typischen  $^{13}\text{C}$ -Signale von Dichlor- und Monochloracetylchlorid<sup>28)</sup>. Letzteres dürfte aus intermediär auftretendem **4b** und dem beim Zerfall von **3bv**, **3bw** und **3by** ebenfalls eliminierten HCl, das sich mit Anilin als Aniliniumchlorid leicht identifizieren läßt, entstanden sein. Schwieriger ist die Bildung von Dichloracetylchlorid zu erklären. Allerdings wurde schon früher<sup>7)</sup> durch ESR-Messungen einwandfrei belegt, daß Acyldiarylphosphane bereits bei Raumtemperatur in geringer Konzentration durch homolytischen Bruch der  $\text{P}-\text{C}_{\text{Acyl}}$ -Bindung<sup>10)</sup> als Radikale vorliegen. Somit besteht die Möglichkeit, daß die Dichloracetylradikale von **3bv**, **3bw** und **3by** mit den bekanntlich als Radikalfänger dienenden  $\text{CCl}_2$ -Funktionen zu  $\text{Cl}_2\text{HCC}(\text{O})\text{Cl}$  reagieren. Folgt man diesem Konzept, so läßt sich die Bildung von **5v**, **5w** und **5y** ebenso über einen radikalischen Mechanismus erklären, da bei der homolytischen Spaltung der  $\text{P}-\text{C}_{\text{Acetyl}}$ -Bindung auch PPhR-Radikale auftreten müssen.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie e. V.*, *Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Bayer AG* 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 zahlreicher 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Einer der Autoren (R. D. M.) dankt der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e. V.* für ein Doktorandenstipendium.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in getrockneten (Natrium,  $\text{LiAlH}_4$ , Molekularsieb) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-Spektrometer der Fa. Bruker IFS 113 c. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80, AC 80 und WH 90 (Meßfrequenzen 80, 90, 20.115, 20.15, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ ) und Bruker Cryospec WM 400. – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104.

*Isopropylphenyl(trimethylsilyl)phosphan (2x)*: Die Darstellung erfolgt analog Lit.<sup>20)</sup>. Einwaage 17.2 g (0.1 mol)  $\text{LiP}(\text{iPr})\text{Ph}$  und 10.85 g (0.1 mol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Reaktionsmedium 250 ml THF. Ausb. 20.23 g (85%). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 80 °C/ $4 \cdot 10^{-6}$  Pa. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.09$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 4.10$  Hz; 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.88–1.35 [m; 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.65–2.8 [m; 1H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.18–7.47 (m; 5H, Ph). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -55.33$  (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{SiP}$  (224.2) Ber. C 64.24 H 9.43 P 13.82 Gef. C 64.03 H 9.17 P 13.51

I. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chloracetylphosphane 3av–cz*: Zu einer Lösung von 10 mmol des in 100 ml Ether gelösten, frisch destillierten Säurechlorids **1a–c** tropft man unter Rühren bei -80 °C innerhalb von 4–5 h die äquimolare Menge der Silylphosphane **2v–z** in ebensoviel Ether. Anschließend wird bei **3bv** und **3az–cz** auf -25 °C erwärmt und die Lösung

i. Vak. auf 3–5 ml eingeengt. Die beim langsamen Abkühlen auf  $-80^{\circ}\text{C}$  erhaltenen Kristalle werden bei  $-50^{\circ}\text{C}$  abfiltriert (D3). Bei **3av**, **3cv** und **3aw-cy** wird ebenfalls auf  $-25^{\circ}\text{C}$  erwärmt, anschließend das Lösungsmittel und **2v-y** i. Vak. entfernt. Man erhält hellgelbe viskose Flüssigkeiten, die keiner weiteren Reinigung bedürfen. Schließlich werden **3av-cz** i. Hochvak. getrocknet.

1. (Chloracetyl)methylphenylphosphan (**3av**): Ausb. 2.0 g (100%). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1679\text{ cm}^{-1}$ , sst [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. – MS (70 eV):  $m/z = 200$  (19%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ); 158 (58,  $\text{ClPPhMe}^+$ ); 143 (92,  $\text{ClPPh}^+$ ); 123 (100,  $\text{PPhMe}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3-7.7$  (m; 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.07$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.5$  Hz; C-3,5 (Ph)], 130.91 [d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.22$  Hz; C-4 (Ph)], 134.63 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.75$  Hz; C-2,6 (Ph)].

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClOP}$  (200.6) Ber. C 53.89 H 5.05 Cl 17.67 P 15.44  
Gef. C 54.04 H 5.24 Cl 17.95 P 15.35

2. (Dichloracetyl)methylphenylphosphan (**3bv**): Ausb. 1.72 g (73%), Schmp.  $29^{\circ}\text{C}$ . – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1688\text{ cm}^{-1}$ , sst [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. – MS (70 eV):  $m/z = 234$  (5%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ); 200 (2,  $\text{M} - \text{Cl} + \text{H}$ ); 158 (14,  $\text{ClPPhMe}^+$ ); 143 (24,  $\text{ClPPh}^+$ ), 123 (100,  $\text{PPhMe}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2-7.7$  (m; 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.2$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz; C-3,5 (Ph)], 130.91 [d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.22$  Hz; C-4 (Ph)], 134.63 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.75$  Hz; C-2,6 (Ph)].

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_2\text{OP}$  (235.1) Ber. C 45.99 H 3.85 Cl 30.17 P 13.18  
Gef. C 45.80 H 4.01 Cl 29.83 P 13.09

3. Methylphenyl(trichloracetyl)phosphan (**3cv**): Ausb. 2.69 g (100%). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1688\text{ cm}^{-1}$ , st [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. – MS (70 eV):  $m/z = 268$  (2%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ); 233 (1,  $\text{M} - \text{Cl}$ ); 158 (1,  $\text{ClPPhMe}^+$ ); 143 (3,  $\text{ClPPh}^+$ ); 123 (100,  $\text{PPhMe}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2-7.7$  (m; 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.5$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.12$  Hz, C-3,5 (Ph)], 130.4 [s; C-1 (Ph)], 131.41 [d,  $^1J_{\text{PC}} = 7.98$  Hz; C-1 (Ph)], 134.22 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.52$  Hz; C-2,6 (Ph)].

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_3\text{OP}$  (269.5) Ber. C 40.11 H 2.99 Cl 39.46 P 11.49  
Gef. C 40.59 H 3.21 Cl 38.93 P 11.35

4. (Chloracetyl)ethylphenylphosphan (**3aw**): Ausb. 2.14 g (100%). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1680\text{ cm}^{-1}$ , sst [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. – MS (70 eV):  $m/z = 214$  (17%,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ); 172 (19,  $\text{ClPPhEt}^+$ ); 143 (32,  $\text{ClPPh}^+$ ); 137 (67,  $\text{PPhEt}^+$ ); 109 (100,  $\text{PPh} + \text{H}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.24-7.54$  (m; 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.0$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.13$  Hz; C-3,5 (Ph)], 129.7 [s; C-1 (Ph)], 130.41 [s; C-4 (Ph)], 134.28 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.32$  Hz; C-2,6 (Ph)].

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClOP}$  (214.6) Ber. C 55.96 H 5.63 Cl 16.52 P 14.43  
Gef. C 55.75 H 5.74 Cl 16.34 P 14.23

5. (Dichloracetyl)ethylphenylphosphan (**3bw**): Ausb. 2.49 g (100%). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1686\text{ cm}^{-1}$ , sst [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. – MS (FD, 8 kV):  $m/z = 248$  ( $\text{M}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.35-7.65$  (m; 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.15$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.14$  Hz; C-3,5 (Ph)], 130.87 [s; C-4 (Ph)], 134.93 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.67$  Hz; C-2,6 (Ph)].

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{OP}$  (249.1) Ber. C 48.22 H 4.45 Cl 28.47 P 12.44  
Gef. C 48.33 H 4.21 Cl 27.95 P 12.31

6. Ethylphenyl(trichloracetyl)phosphan (**3ew**): Ausb. 2.83 g (100%). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1688\text{ cm}^{-1}$ , sst [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. – MS (70 eV):  $m/z = 282$  (s,  $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ); 172 (16,  $\text{ClPPhEt}^+$ ); 143 (31,  $\text{ClPPh}^+$ ); 137 (72,  $\text{PPhEt}^+$ ); 109 (100,  $\text{PPh} + \text{H}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.34-7.64$  (m; 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.63$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.82$  Hz; C-3,5 (Ph)], 130.1 [s; C-1 (Ph)], 130.56 [s; C-4 (Ph)], 134.61 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 20.34$  Hz; C-2,6 (Ph)].

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{OP}$  (283.5) Ber. C 42.36 H 3.55 Cl 37.51 P 10.92  
Gef. C 42.34 H 3.51 Cl 38.03 P 10.50

7. (Chloracetyl)isopropylphenylphosphan (3ax): Ausb. 2.29 g (100%). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1679 cm<sup>-1</sup>, sst [ν(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* = 228 (17%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 194 (2, M – Cl + H); 186 (5, ClPPh<sub>i</sub>Pr<sup>+</sup>); 151 (89, PPh<sub>i</sub>Pr<sup>+</sup>); 135 (100, PPh<sub>i</sub>Pr – CH<sub>3</sub> – H). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.33–7.5 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 128.91 [d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.14 Hz; C-3,5 (Ph)], 129.75 [d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 9.50 Hz; C-1 (Ph)], 130.29 [s; C-4 (Ph)], 135.0 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19.0 Hz; C-2,6 (Ph)].

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ClOP (228.7) Ber. C 57.78 H 6.17 Cl 15.50 P 13.55

Gef. C 58.01 H 6.40 Cl 15.75 P 13.52

8. (Dichloracetyl)isopropylphenylphosphan (3bx): Ausb. 2.63 g (100%). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1685 cm<sup>-1</sup>, sst [ν(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* = 262 (5%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 194 (2, M – Cl + H); 135 (100, PPh<sub>i</sub>Pr – CH<sub>3</sub> – H); 186 (5, ClPPh<sub>i</sub>Pr<sup>+</sup>); 151 (89, PPh<sub>i</sub>Pr<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.27–7.65 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.93 [s; C-1 (Ph)], 130.71 [d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.14 Hz; C-3,5 (Ph)], 132.36 [d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.36; C-4 (Ph)], 137.07 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19.67; C-2,6 (Ph)].

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>OP (263.1) Ber. C 50.22 H 4.98 Cl 26.95 P 11.77

Gef. C 50.43 H 5.14 Cl 26.73 P 11.50

9. Isopropylphenyl(trichloracetyl)phosphan (3cx): Ausb. 2.98 g (100%). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1704 cm<sup>-1</sup>, sst [ν(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* = 296 (3%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 261 (1, M – Cl); 186 (17, ClPPh<sub>i</sub>Pr<sup>+</sup>); 151 (100, PPh<sub>i</sub>Pr<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.31–7.7 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 128.78 [d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.14 Hz; C-3,5 (Ph)], 130.56 [s; C-4 (Ph)], 130.97 [s; C-1 (Ph)], 134.41 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20.35 Hz; C-2,6 (Ph)].

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>OP (297.6) Ber. C 44.40 H 4.06 Cl 35.75 P 10.44

Gef. C 44.68 H 4.17 Cl 36.02 P 10.29

10. (Chloracetyl)phenyl-*n*-propylphosphan (3ay): Ausb. 2.29 g (100%). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1679 cm<sup>-1</sup>, sst [ν(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* = 228 (6%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 193 (11, M – Cl); 186 (2, ClPPh<sub>n</sub>Pr<sup>+</sup>); 151 (38, PPh<sub>n</sub>Pr<sup>+</sup>); 135 (100, PPh<sub>n</sub>Pr – CH<sub>3</sub> – H). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.35–7.55 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.0 [d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.13 Hz; C-3,5 (Ph)], 129.94 [s; C-1 (Ph)], 130.34 [s; C-4 (Ph)], 134.32 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 18.97 Hz; C-2,6 (Ph)].

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ClOP (228.7) Ber. C 57.78 H 6.17 Cl 15.50 P 13.55

Gef. C 58.15 H 6.39 Cl 16.02 P 13.35

11. (Dichloracetyl)phenyl-*n*-propylphosphan (3bx): Ausb. 2.63 g (100%). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1685 cm<sup>-1</sup>, sst [ν(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* = 262 (2%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 227 (11, M – Cl); 186 (7, ClPPh<sub>n</sub>Pr<sup>+</sup>); 135 (100, ClPPh<sub>n</sub>Pr – CH<sub>3</sub> – H). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.2–7.7 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.18 [d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.14 Hz; C-3,5 (Ph)], 130.83 [s; C-4 (Ph)], 134.95 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20.35 Hz; C-2,6 (Ph)].

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>OP (263.1) Ber. C 50.22 H 4.98 Cl 26.95 P 11.77

Gef. C 50.08 H 5.14 Cl 26.72 P 11.52

12. Phenyl-*n*-propyl(trichloracetyl)phosphan (3cy): Ausb. 2.97 g (100%). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1704 cm<sup>-1</sup>, sst [ν(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* = 296 (3%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 186 (16, ClPPh<sub>n</sub>Pr<sup>+</sup>); 135 (100, PPh<sub>n</sub>Pr – CH<sub>3</sub> – H). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25–7.73 (m; 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 128.6 [d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.82 Hz; C-3,5 (Ph)], 130.46 [s; C-4 (Ph)], 130.83 [s; C-1 (Ph)], 134.58 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20.35 Hz; C-2,6 (Ph)].

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>OP (297.6) Ber. C 44.40 H 4.06 Cl 35.74 P 10.40

Gef. C 44.27 H 4.35 Cl 36.25 P 10.19

13. *Benzyl(chloracetyl)phenylphosphan (3az)*: Ausb. 2.1 g (76%), Schmp. 29°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1682 cm<sup>-1</sup>, sst [ν(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* = 276 (15%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 241 (2, M – Cl); 234 (3, ClPhBenzyl<sup>+</sup>); 199 (100, PPhBenzyl<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05–7.55 (m; je 5H, Ph); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.78–7.22 (m; je 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 125.83–135.06 (m; je 6C, Ph).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ClOP (276.7) Ber. C 65.11 H 5.10 Cl 12.81 P 11.19  
Gef. C 64.82 H 5.33 Cl 13.06 P 11.05

14. *Benzyl(dichloracetyl)phenylphosphan (3bz)*: Ausb. 2.46 g (79%); Schmp. 36°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1686 cm<sup>-1</sup>, sst [ν(C=O)]. – MS (FD, 8 kV): *m/z* = 310 (M<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05–7.54 (m; je 5H, Ph); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.77–7.28 (m; je 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 126.25–135.89 (m; je 6C, Ph).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>OP (311.2) Ber. C 57.90 H 4.21 Cl 22.78 P 9.95  
Gef. C 57.69 H 4.38 Cl 22.50 P 9.88

15. *Benzylphenyl(trichloracetyl)phosphan (3cz)*: Ausb. 3.0 g (87%); Schmp. 39°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1687 cm<sup>-1</sup>, st [ν(C=O)]. – MS (70 eV): *m/z* = 344 (5%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 310 (1, M – Cl + H); 234 (8, ClPhBenzyl<sup>+</sup>); 199 (100, PPhBenzyl<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.08–7.74 (m; je 5H, Ph); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.90–7.49 (m; je 5H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 126.25–135.49 (m; je 6C, Ph).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>OP (345.6) Ber. C 52.13 H 3.49 Cl 30.77 P 8.96  
Gef. C 52.33 H 3.67 Cl 31.26 P 8.95

## II. Zerfall der Chloracetylphosphane 3av – cz

1. *In Lösung*: 8 mmol 3av – cz werden in je 15 ml CHCl<sub>3</sub> bei 20°C gelöst und innerhalb von 5 min auf 35°C erwärmt; dabei bilden sich die Phosphane 5v – z. Nachweis von 5v: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 86.8 (s) (Lit.<sup>26</sup> 83.4); 5w: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 96.4 (s) (Lit.<sup>26</sup> 97.0); 5x: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 102.2 (s) (diese Arbeit); 5y: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 93.4 (s) (Lit.<sup>26</sup> 89.5); 5z: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 86.3 (s) (Lit.<sup>28</sup> 86.5).

2. *Zerfall von 3bv und 3bx ohne Lösungsmittel*: 4 g (20 mmol) 3bv werden innerhalb von 3 h langsam von 0 auf 35°C erwärmt. Man entnimmt in Abständen von 1 h Proben und verfolgt die Bildung von 5v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch. Aus dem Rückstand wird 5v i. Hochvak. abdestilliert. Ausb. 480 mg (15.2%). – Nachweis von 5v: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 86.8 (s) (Lit.<sup>26</sup> 83.4). – MS (70 eV): *m/z* = 158 (61%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 143 (100, ClPhPh<sup>+</sup>).

Bislang unbekanntes 5x wurde aus 4 g (15.2 mmol) 3bx erhalten und zur Bestimmung des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Wertes i. Hochvak. abdestilliert. Ausb. 305 mg (10.8%). – Farblose Flüssigkeit. – Nachweis von 5x: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 102.3 (s). – MS (70 eV): *m/z* = 186 (63%, M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>35</sup>Cl); 144 (100, ClPhPh + 1).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ClP (186.6) Ber. C 57.92 H 6.48 Cl 18.99 Gef. C 57.78 H 6.61 Cl 19.06

3. *Nachweis von Monochlor- und Dichloracetylchlorid*: 15 mmol 3bv, 3bw und 3by werden innerhalb von 4 h von 0 auf 35°C erwärmt und das jeweils gebildete Monochloracetyl- bzw. Dichloracetylchlorid wird i. Vak. in ein auf –196°C gekühltes NMR-Röhrchen kondensiert. Die Messungen erfolgen bei –50°C in CDCl<sub>3</sub>. a) Nachweis von Monochloracetylchlorid: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 48.85 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 155.2 Hz; CH<sub>2</sub>Cl) [Vergleich mit authentischer Probe (CDCl<sub>3</sub>): δ = 48.9 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 155.1 Hz; CH<sub>2</sub>Cl)]; δ = 167.85 (s; CO) (Lit.<sup>28</sup> 167.7). b) Nachweis von Dichloracetylchlorid: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 69.93 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 184.3 Hz; CHCl<sub>2</sub>) [Vergleich mit authentischer Probe (CDCl<sub>3</sub>): δ = 69.77 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 184.4 Hz; CHCl<sub>2</sub>)], δ = 165.7 (s; CO) (Lit.<sup>28</sup> 165.5).

4. *Nachweis von HCl*: 5 mmol **3bv**, **3bw** und **3by** werden langsam von 0 auf 35 °C erwärmt und entweichendes HCl mit einem auf -40 °C gekühlten N<sub>2</sub>-Strom in eine Lösung von 3.0 g (32.25 mmol) Anilin in 30 ml Ether geleitet. Ausgefallenes Aniliniumchlorid wird abfiltriert (D3), i. Vak. getrocknet und mit authentischem Material verglichen. Ausb. 91 mg (14%), 102 mg (16%), 95 mg (15%). – Schmp. 198 °C (Lit.<sup>29</sup> 198 °C). – IR (KBr): 750 st ( $\gamma$ -NH<sub>3</sub>) (authentische Probe: 750), 1504 cm<sup>-1</sup>, sst ( $\delta$ -NH<sub>3</sub>) (authentische Probe: 1500).

- 1) E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).
- 2) E. Lindner und H.-D. Ebert, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 733 (1971); E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- 3) E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 849 (1978).
- 4) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 3268 (1980).
- 5) E. Lindner und D. Hübner, Chem. Ber. **116**, 2574 (1983).
- 6) E. Lindner und A. Thasitis, Chem. Ber. **107**, 2418 (1974).
- 7) H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).
- 8) E. Lindner und M. Steinwald, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 407 (1982).
- 9) E. Lindner, M. Steinwald und S. Hoehne, Chem. Ber. **115**, 2478 (1982).
- 10) E. Lindner, M. Steinwald und S. Hoehne, Chem. Ber. **115**, 2181 (1982); Angew. Chem. **94**, 395 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 355 (1982).
- 11) W. T. Brady, Tetrahedron **37**, 2949 (1981).
- 12) L. R. Krepski und A. Hassner, J. Org. Chem. **43**, 2879 (1978).
- 13) D. A. Bak und W. T. Brady, J. Org. Chem. **44**, 107 (1979).
- 14) P. Martin, H. Greuter und D. Bellus, Helv. Chim. Acta **64**, 64 (1981).
- 15) E. J. Corey, Z. Arnold und J. Hutton, Tetrahedron Lett. **4**, 304 (1970).
- 16) G. M. L. Cragg, J. Chem. Soc. C **1970**, 1829.
- 17) A. Hassner, R. M. Cory und N. Sartoris, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7698 (1976).
- 18) M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **53**, 417 (1970).
- 19) P. Martin, H. Greuter und D. Bellus, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5853 (1979).
- 20) H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
- 21) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).
- 22) R. Appel und G. Geisler, J. Organomet. Chem. **112**, 61 (1976).
- 23) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 2769 (1980).
- 24) K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- 25) G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).
- 26) R. Appel, K. Geisler und H. Schöler, Chem. Ber. **110**, 376 (1977).
- 27) S. O. Grimm, A. W. Yankowsky, S. A. Bruno, W. J. Bailey, E. F. Davidoff und T. J. Marks, J. Chem. Eng. Data **15**, 497 (1970).
- 28) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibel und W. Simon, Tabellen zur Strukturauflösung organischer Verbindungen, 2. Aufl., Verlag Springer, Berlin, Heidelberg 1981.
- 29) H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1984.
- 30) H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1983.
- 31) Computer Aspect 3000 des Multikern-NMR-Spektrometers der Fa. Bruker, Modell AC 80; PANIC, NMR Simulation and Iteration Program der Fa. Spectrospin AG, Zürich.
- 32) W. Peters und G. Hägele, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 96 (1982).
- 33) L. M. Jackman und F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1975; M. L. Martin, G. J. Martin und J.-J. Delpuech, Practical NMR-Spectroscopy, Verlag Heyden, London 1980.
- 34) R. D. Merkle, Dissertation, Univ. Tübingen 1985.
- 35) W. Egan, R. Tang, G. Zon und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6205 (1971).