

UMSETZUNGEN VON SÄURECHLORIDEN MIT TRIMETHYLSILYL-DIPHENYLPHOSPHIN

I. ÜBER DIE EINWIRKUNG VON TRIPHENYLPHOSPHIN UND TRIMETHYLSILYLDIPHENYLPHOSPHIN AUF DIE ISOMEREN PHTHALYLCHLORIDE*

H. KUNZEK und K. RÜHLMANN

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (DDR)

(Eingegangen den 22. März 1972)

SUMMARY

The reaction of the two isomeric phthalyl chlorides (I) and (IV), respectively, with molar amounts of trimethylsilyldiphenylphosphine (IIa) or triphenylphosphine (IIb) yields *trans*-diphthalyl (III) as the main product. However, 3-diphenylphosphinyl phthalide (VI) can be obtained from (IIa) and phthalidyl-(3)-triphenylphosphonium chloride (V) can be obtained from (IIb) if the reaction of the phthalyl chlorides (I) or (IV), respectively, is carried out in presence of *n*-butanol or with an excess of the phosphine.

The mechanism of the reactions is discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung der zwei isomeren Phthalylchloride (I) bzw. (IV) mit molaren Mengen Trimethylsilyldiphenylphosphin (IIa) oder Triphenylphosphin (IIb) entsteht als Hauptprodukt *trans*-Diphthalyl (III). Setzt man jedoch die Phthalylchloride (I) bzw. (IV) in Gegenwart von *n*-Butanol oder mit einem Überschuss an Phosphin um, so erhält man bei der Reaktion mit (IIa) 3-Diphenylphosphinyl-phthalid (VI) und bei der Reaktion mit (IIb) Phthalidyl-(3)-triphenylphosphoniumchlorid (V).

Der Mechanismus der Umsetzungen wird diskutiert.

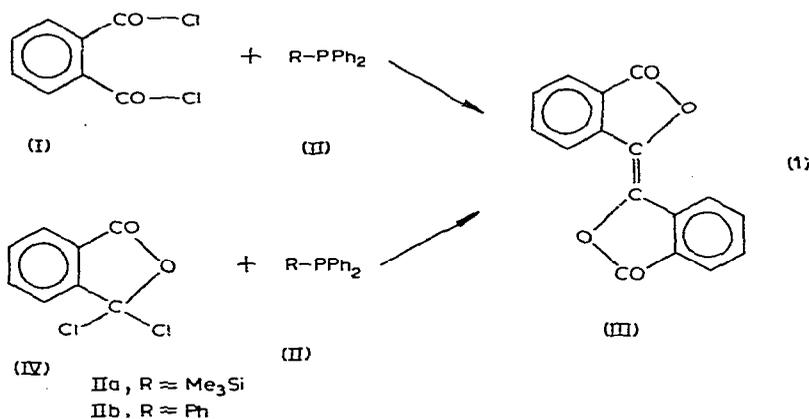
UMSETZUNG DER ISOMEREN PHTHALYLCHLORIDE MIT TRIPHENYLPHOSPHIN UND TRIMETHYLSILYLDIPHENYLPHOSPHIN

Die Reaktion aromatischer Säurechloride mit Trimethylsilyldiphenylphosphin (IIa) führt normalerweise zu den entsprechenden Säurephosphiden¹.

Die Umsetzung des symmetrischen Phthalylchlorids (I) mit (IIa) nimmt jedoch einen anderen Verlauf. Statt des erwarteten Säurephosphids entsteht aus (I) mit molaren Mengen (IIa) in aprotischen Lösungsmitteln neben Trimethylchlorsilan in mässigen Ausbeuten *trans*-Diphthalyl (III). Beim Aufarbeiten ohne Schutzgas kann ausser-

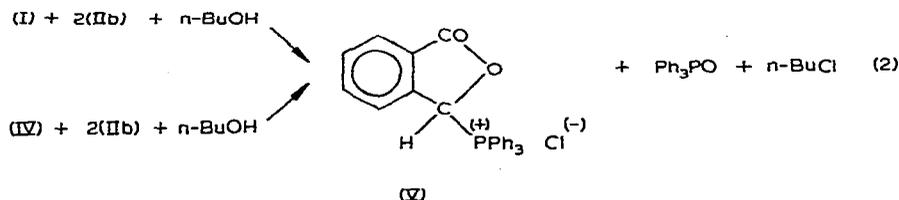
dem Diphenylphosphinsäure isoliert werden. Das Trimethylchlorsilan wurde gaschromatographisch nachgewiesen. Die Identifizierung von (III) erfolgte durch Analyse und durch IR-Spektrenvergleich mit dem Spektrum eines authentischen Präparates, das aus Phthalsäureanhydrid und Triäthylphosphit erhalten wurde².

Wie wir wegen der Strukturanalogie erwarteten, entsteht das einen γ -Lactonring enthaltende (III) auch aus (IIa) und dem unsymmetrischen Phthalylchlorid (IV). Allerdings ist das Ergebnis dieser Reaktion im Gegensatz zu den Befunden bei der Umsetzung von (I) mit (IIa) stark von den gewählten Bedingungen abhängig: wird (IIa) zur Lösung von (IV) zugetropft, so entsteht nicht das erwartete Diphthalyl (III), sondern nach Entfernen des Lösungsmittels ein zähflüssiges Öl, aus dem bislang keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte. Werden die Dioxanlösungen von (IV) und (IIa) in einem Guss zusammen gegeben, lässt sich (III), jedoch nur in mässiger Ausbeute (17%), isolieren. Das beste Ergebnis (47% Ausb.) wird erzielt, wenn das in Dioxan gelöste (IV) langsam zu (IIa) zugegeben wird. Arbeitet man dabei ohne Schutzgas auf, so lässt sich aus dem Reaktionsgemisch wiederum Diphenylphosphinsäure abtrennen.



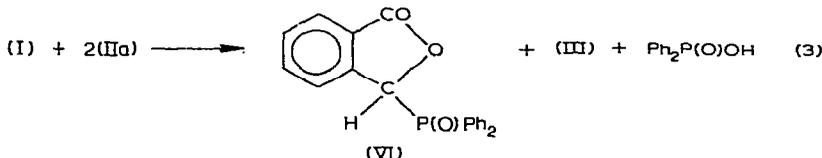
Grundsätzlich analog zur Reaktion der Phthalylchloride (I) bzw. (IV) mit (IIa) verläuft die Umsetzung von (I) oder (IV) mit äquimolaren Mengen Triphenylphosphin (IIb). Jedoch entsteht (III) bei Verwendung von (IIb) unter milden Bedingungen und in relativ kurzen Reaktionszeiten mit sehr guten Ausbeuten. Damit ist eine neue, bequeme Synthese für das *trans*-Diphthalyl (III) gefunden. Aus den Mutterlaugen der Umsetzung von (I) bzw. (IV) mit (IIb) lässt sich Triphenylphosphinoxid isolieren.

Wird (I) oder (IV) mit doppeltmolaren Mengen (IIb) umgesetzt, so erhält man neben (III) das Phthalidyl-(3)-triphenylphosphoniumchlorid (V). Sehr gute Ausbeuten an (V) können erzielt werden, wenn man unter Zusatz äquimolarer Mengen *n*-Butanol



arbeitet. Dabei entstehen ausserdem n-Butylchlorid (gaschromatographisch nachgewiesen) und Triphenylphosphinoxid.

Die Umsetzung von (I) mit einem Überschuss (IIa) ergibt nach dem Aufarbeiten ohne Schutzgas neben (III) und Diphenylphosphinsäure das 3-Diphenylphosphinyl-phthalid (VI). In Gleichung (3) wird der Reaktionsverlauf formal dargestellt.



Die Strukturaufklärung von (V) und (VI) gelang durch Auswertung von Elementaranalysen, IR- und Massenspektren. Die Lacton-Struktur kann durch die Carbonylvalenzschwingung in (V) bei 1790 cm^{-1} (Nujol) und in (VI) bei 1775 cm^{-1} (KBr) nachgewiesen werden. Ferner lässt sich das Vorhandensein der aliphatischen C-H-Bindung in der 3-Stellung des Phthalid-Systems gut durch IR-Spektren belegen: $\nu(\text{C-H})_{\text{aliph.}}$ von (V) bei 2760 und 2880 cm^{-1} (Perfluorcarbon) und von (VI) bei 2890 cm^{-1} (KBr). Um eine eindeutige Zuordnung der aliphatischen C-H-Valenzschwingung zu gewährleisten, war es notwendig, die Küvetten zur IR-Aufnahme des wasserlöslichen, hygroskopischen Phosphoniumsalzes (V) in einer Trockenbox zu präparieren. Die Struktur von (VI) wurde weiterhin durch das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht ("12 eV-Spektrum") und durch das Fragmentierungsverhalten bestätigt. Von (V) konnte im Massenspektrum kein Molekülionenpeak erhalten werden, jedoch stehen die gefundenen Schlüsselbruchstücke sowie die Massendifferenzen der kleineren zu den grösseren Schlüsselbruchstücken mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang. Folgende Schlüsselbruchstücke wurden nachgewiesen: $\text{Ph}_3\text{P}^{(+)}$ (MZ 262), das Phthalidyl-(3)-ion (MZ 133), $\text{PhCO}^{(+)}$ (MZ 105), $\text{Ph}^{(+)}$ (MZ 77) und $\text{CHO}^{(+)}$ (MZ 29).

UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS

Um Anhaltspunkte für den Mechanismus der Umsetzungen von Trimethylsilyldiphenylphosphin (IIa) mit den isomeren Phthalylchloriden (I) und (IV) zu erhalten, wurden nach dem Vereinigen der Komponenten (in Hexan bei Raumtemperatur und in Tetrahydrofuran bei -60°) IR-Spektren der Reaktionslösungen angefertigt. Die IR-Spektren dieser Lösungen, die sofort und nach mehrstündiger Umsetzung aufgenommen wurden, waren untereinander sehr ähnlich und deuteten auf die Anwesenheit von Verbindungen mit Phthalid-Struktur hin. So sind im Spektrum der Reaktionslösung von (I) mit (IIa) in Hexan im Bereich von $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ alle Banden des unsymmetrischen Phthalylchlorids (IV) enthalten. Die Banden stimmen nicht nur in der Bandenlage, sondern auch in der Intensität befriedigend überein. Das Spektrum der Hexan-Reaktionslösung weist darüber hinaus aber auch die Banden für das 3-Diphenylphosphinyl-phthalid (VI) aus. Jedoch treten die Absorptionen von (VI), die nicht im Spektrum von (IV) vorhanden sind, nur mit sehr geringer Intensität auf.

Da die IR-Spektren der Reaktionslösungen mit der Anwesenheit von (IV) im Einklang stehen würden, überprüften wir, ob (IIa) die Einstellung eines Isomerisierungsgleichgewichtes zwischen den Phthalylchloriden (I) und (IV) beeinflusst. Die

Zugabe katalytischer Mengen (IIa) zu (I) bzw. zu (IV) führte nicht zur Bildung isolierbarer oder IR-spektroskopisch nachweisbarer Mengen der isomeren Verbindungen. Dagegen konnten wir zeigen, dass bei der Reaktion äquimolarer Mengen (I) und (IIa) das unsymmetrische Isomere (IV) entsteht. Dabei wurde nach kurzer Reaktionszeit (IIa) mit Maleinsäureanhydrid in Form eines braunen, schwerlöslichen Addukts von bisher noch nicht geklärter Struktur abgefangen. Nach Filtration liessen sich aus der Hexanlösung kleine Mengen (IV) abtrennen. Blindversuche belegten, dass weder Maleinsäureanhydrid noch das Addukt die Isomerisierung bewirken.

Die IR-spektroskopischen Befunde würden sich mit den folgenden Reaktionsabläufen in Übereinstimmung befinden: (1) bei der Umsetzung von (I) mit (IIa) wird (IV) als langlebige Zwischenstufe durchlaufen; oder (2) die Reaktionen von (I) und auch von (IV) mit (IIa) verlaufen über eine gemeinsame, relativ stabile Zwischenstufe mit Phthalid-Struktur; (IV) entsteht bei der Umsetzung von (I) mit (IIa) nicht als charakteristisches Zwischen-, sondern als Nebenprodukt. Da aus der Reaktionslösung von (I) mit (IIa) auf präparativem Wege nur geringe Mengen (IV) isoliert werden konnten, halten wir die (2) Variante für wahrscheinlicher.

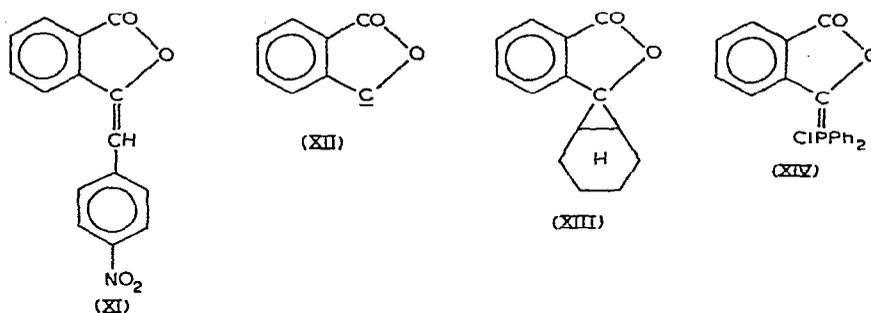
Auch die Spektren der Reaktionslösungen von (I) bzw. (IV) mit Triphenylphosphin sind untereinander sehr ähnlich, jedoch nicht völlig identisch. Die Anwesenheit von Verbindungen mit Phthalid-Struktur konnte allerdings in diesem Falle nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Triphenylphosphin (IIb) in kleinen Mengen katalysiert die Isomerisierung der Phthalylchloride ebenfalls nicht, während bei der Umsetzung von (I) mit (IIb) im Molverhältnis 1/1 nach Abfangen von (IIb) durch Maleinsäureanhydrid³ wiederum (IV) in kleinen Mengen abgetrennt werden kann.

Wir nehmen an, dass (V) vorwiegend über das entsprechende Anion durch Protonenübertragung entsteht. Auch die Diphthalylbildung entsprechend Gl. (1) sollte bei Verwendung von (IIb) über dieses Anion verlaufen. Wird nämlich (I) oder (IV) mit (IIb) im Molverhältnis 1/1 unter Zusatz von *n*-Butanol umgesetzt, so erhält man kein Diphthalyl (III), sondern durch Abfangen des Anions der im Formelschema postulierten Zwischenstufe (VIII) neben Triphenylphosphinoxid und *n*-Butylchlorid das Phthalidyl-(3)-triphenylphosphoniumchlorid (V) in praktisch quantitativer Ausbeute. Diese Reaktion beweist gleichzeitig, dass vorher keine andere durch Butanol protonierbare Anionenzwischenstufe durchlaufen wird. Die Bildung von Triphenylphosphinoxid und *n*-Butylchlorid dürfte durch Umsetzung des Chlortriphenylphosphoniumions mit *n*-Butanol unter Protonenabgabe über das *n*-Butoxy-triphenylphosphoniumchlorid erfolgen.

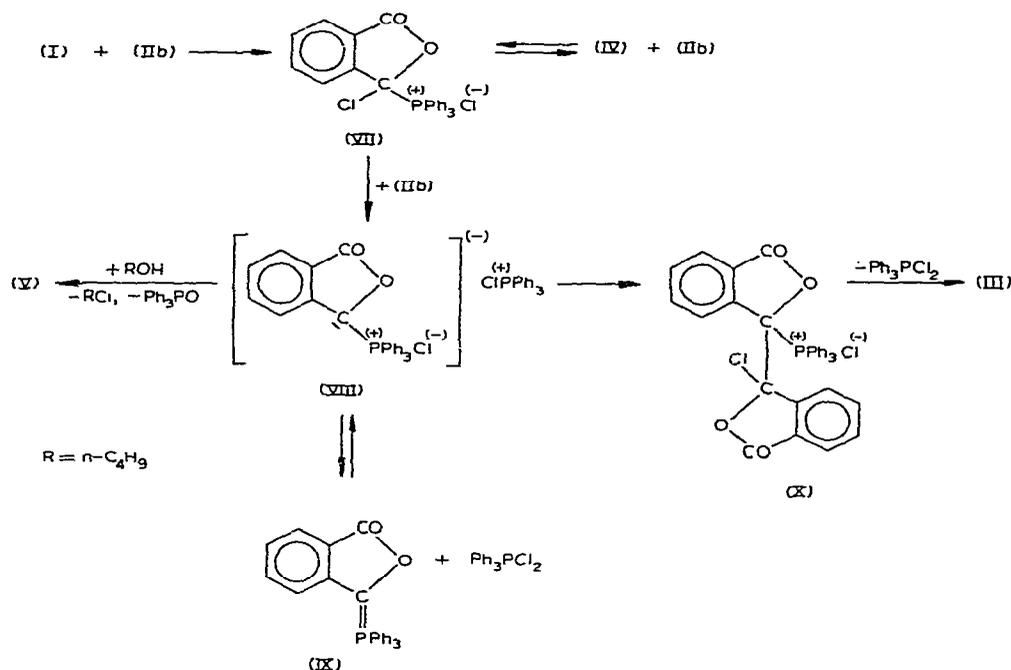
Das Anion von (VIII) lässt sich auch durch Reaktion mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu *p*-Nitrobenzalphthalid (XI) abfangen. Der Strukturbeweis von (XI)⁴ wurde durch Elementaranalyse und IR-Spektrum erbracht. Im IR-Spektrum (KBr) von (XI) treten folgende charakteristische Banden auf: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1771 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1649 cm^{-1} und $\nu(\text{NO}_2)$ 1512 und 1343 cm^{-1} .

Wir haben weiterhin geprüft, ob die Reaktion der Phthalylchloride mit den dreiwertigen Phosphorverbindungen über eine Carben-Zwischenstufe (XII) abläuft. Reaktion (1) wurde deshalb in Gegenwart von Cyclohexen durchgeführt. Ein Abfangprodukt (XIII)⁵ konnte jedoch nicht erhalten werden. Daher erscheint es wenig wahrscheinlich, dass die Diphthalylbildung in nennenswertem Masse über eine Carben-Zwischenstufe (XII) erfolgt.



Es liegt nahe, dass (VIII) aus dem 3-Chlorphthalyl-(3)-triphenylphosphoniumchlorid (VII) durch Chlorkationenübertragung auf den dreiwertigen Phosphor des Triphenylphosphins entsteht. Ein derartiger Angriff von dreiwertigen Phosphorverbindungen auf Halogenatome, der zu stabilisierten Carbanionen führt, ist aus der Literatur⁶ hinlänglich bekannt.

Alle erhaltenen Befunde machen somit wahrscheinlich, dass die Umsetzungen der Phthalylchloride (I) bzw. (IV) mit Triphenylphosphin (IIb) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden können.



Die Bildung von (X) ist durch Reaktion von (VIII) mit (VII) (wobei gleichzeitig Triphenylphosphin und Triphenylphosphindichlorid entstehen) oder mit (I) bzw. (IV) (unter Bildung von Triphenylphosphindichlorid) möglich. (X) reagiert dann unter Eliminierung von Triphenylphosphindichlorid zu (III). Das Triphenylphosphindichlorid wird beim Aufarbeiten mit wasserhaltigen Lösungsmitteln in das von uns isolierte Triphenylphosphinoxid übergeführt.

Noch ungeklärt ist, wie bei der Umsetzung von (I) bzw. (IV) mit (IIb) ohne *n*-Butanol-Zusatz die Protonenübertragung im Schritt (VIII)→(V) erfolgt. Weiterhin kann nicht entschieden werden, ob die Bildung von (III) bzw. (V) über (VIII) oder über das Phosphorylid (IX) vonstatten geht.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen und deren mechanistische Interpretation stehen in Übereinstimmung mit dem von Freeman und Gallagher⁷ erhaltenen Resultat bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Dichlordiphenylmethan, die zu Diphenylmethyl-triphenylphosphoniumchlorid und Tetraphenyl-äthylen führt. Tetraphenyläthylen wird auch bei der Einwirkung anderer dreiwertiger Phosphorverbindungen auf Dichlordiphenylmethan gebildet^{7,8}.

Über den Mechanismus der Umsetzungen von (I) bzw. (IV) mit Trimethylsilyldiphenylphosphin (IIa) können wir beim derzeitigen Stand der Untersuchungen keine näheren Angaben machen. Wir vermuten, dass die Reaktionen über das (IX)-analoge Phosphorylid (XIV) verlaufen.

EXPERIMENTELLES

Die Umsetzungen wurden in einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Schmp. sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem UR 10 (VEB Carl Zeiss Jena) und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH 6 angefertigt.

Umsetzung von symmetrischem Phthalylchlorid (I) mit Trimethylsilyldiphenylphosphin (IIa) im Molverhältnis 1/1

Zu einer Lösung von 2.03 g (0.01 Mol) frisch destilliertem (I) in 30 ml abs. Dioxan werden im Verlaufe einer Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur 2.58 g (0.01 Mol) (IIa), gelöst in 10 ml abs. Dioxan, zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren und Aufbewahren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit kaltem Essigester gewaschen und aus Benzol bzw. Dioxan mehrfach umkristallisiert. Ausb. 300 mg (23%), gelbe Nadeln von *trans*-Diphthalyl (III); Schmp. 352–354° (Lit.² 352–354°). Die Identifizierung von (III) erfolgte durch IR-Spektrenvergleich mit einem authentischen Präparat².

Aus den vereinigten Wasch- und Mutterlaugen können nach Abziehen der Lösungsmittel und fraktionierter Kristallisation aus Benzol Diphenylphosphinsäure, Schmp. 194–195°, und in geringer Menge ein farbloses Produkt unbekannter Struktur, Schmp. 242–246°, isoliert werden. Letzteres entsteht in grösseren Mengen, wenn man (IIa) vorlegt und (I) zugibt.

Umsetzung von unsymmetrischem Phthalylchlorid (IV) mit Trimethylsilyldiphenylphosphin (IIa) im Molverhältnis 1/1

Man löst 2.58 g (0.01 Mol) (IIa) in 10 ml abs. Dioxan, tropft innerhalb von 45 Min eine Lösung von 2.03 g (0.01 Mol) (IV) in 30 ml abs. Dioxan unter Rühren zu, rührt mehrere Stunden bei Raumtemperatur nach und arbeitet wie beim vorstehenden Ansatz beschrieben auf. Man erhält 620 mg (47%) *trans*-Diphthalyl (III), ausserdem Diphenylphosphinsäure und farblose Kristalle vom Schmp. 242–246°. (Die Verbindung ist identisch mit dem Produkt unbekannter Konstitution vorstehender Reaktion).

Umsetzung der Phthalylchloride (I) und (IV) mit Triphenylphosphin (IIb) im Molverhältnis 1/1

Zu einer Lösung von 2.03 g (0.01 Mol) (I) bzw. (IV) in 10 ml abs. Dioxan werden innerhalb von 5 Min 2.62 g (0.01 Mol) (IIb) in 10 ml abs. Dioxan unter Rühren zugesetzt. Man rührt 5 Stunden bei Raumtemperatur nach, saugt ab und wäscht mit wenig kaltem Essigester. Es werden erhalten: aus (I) 1.19 g (90%) *trans*-Diphthalyl (III); aus (IV) 1.22 g (92%) *trans*-Diphthalyl (III), Schmp. 352–354° (Dioxan). Aus den Mutter- und Waschlösungen kann Triphenylphosphinoxid, Schmp. 156–157° (Benzol/Petroläther), isoliert werden.

Umsetzung von symmetrischem Phthalylchlorid (I) mit Trimethylsilyldiphenylphosphin (IIa) im Molverhältnis 1/2

2.58 g (0.01 Mol) (IIa) werden in 30 ml abs. Dioxan gelöst, dazu gibt man unter Rühren im Verlaufe von 15 Min eine Lösung von 1.02 g (5 mMol) (I) in 10 ml abs. Dioxan, rührt danach 6 Stdn. bei 60°, zieht das Dioxan im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand mehrfach mit jeweils 10 ml heissem Benzin (70–80°). Aus dem Rückstand werden bei fraktionierter Kristallisation mit Benzol *trans*-Diphthalyl (III) und Diphenylphosphinsäure erhalten. Das aus den vereinigten Benzinlösungen ausfallende Rohprodukt (830 mg, Schmp. 123–149°) von 3-Diphenylphosphinyl-phthalid (VI) ergibt bei fraktionierter Kristallisation aus Benzin (70–80°) 620 mg (37%) farblose Kristalle, Schmp. 160–161°. (Gef.: C, 71.72; H, 4.54; P, 9.60. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ ber.: C, 71.86; H, 4.52; P, 9.26%)

Umsetzung von symmetrischem Phthalylchlorid (I) mit Triphenylphosphin (IIb) und n-Butanol im Molverhältnis 1/2/1

Man löst 2.62 g (0.01 Mol) (IIb) in 20 ml abs. Dioxan, gibt erst 0.37 g (5 mMol) abs. n-Butanol und danach innerhalb von 1–2 Min unter Rühren eine Lösung von 1.02 g (5 mMol) (I) in 20 ml abs. Dioxan zu, rührt weitere 3 Stdn. bei Raumtemperatur, saugt den gebildeten, farblosen Niederschlag ab und wäscht ihn mehrfach mit abs. Tetrahydrofuran, Dioxan und Benzol. Ausb. 2.1 g (98%) Phthalidyl-(3)-triphenylphosphoniumchlorid (V).

Schmelzverhalten von (V): im Temperaturbereich von ca. 138–165° findet eine Kristallumwandlung statt, dann erfolgt langsam Verfärbung der Kristalle, bei 239–241° schmilzt die Hauptmenge zu einer rot-braunen Schmelze, danach bilden sich in dieser Schmelze gelb-braune Kristalle, wodurch bis 315° fast die gesamte Schmelze erstarrt. Bei weiterer Temperatursteigerung tritt erneutes Aufschmelzen zu einer gelbbräunlichen Schmelze ein, so dass bei ca. 360° eine fast klare Schmelze vorliegt, in der nur noch geringe, nicht geschmolzene Anteile vorhanden sind. (Gef.: C, 71.83; H, 5.08; Cl, 7.76; P, 6.53. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ClO}_2\text{P}$ ber.: C, 72.48; H, 4.68; Cl, 8.23; P, 7.19%).

Das im Filtrat enthaltene n-Butylchlorid lässt sich zusammen mit Dioxan abdestillieren und gaschromatographisch nachweisen. Nach vollständigem Abziehen des Dioxans verbleibt Triphenylphosphinoxid, Schmp. 156–157° (Benzol/Petroläther).

Umsetzung der Phthalylchloride (I) bzw. (IV) mit Triphenylphosphin (IIb) und n-Butanol im Molverhältnis 1/1/1

1.02 g (5 mMol) (I) oder (IV) werden in 3 ml abs. Dioxan gelöst. Dann lässt man

im Verlaufe von 3–5 Min eine Lösung von 1.31 g (5 mMol) (IIb) und 0.37 g (5 mMol) abs. n-Butanol in 7 ml abs. Dioxan unter Rühren zutropfen, rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur nach und saugt den ausgefallenen, farblosen Niederschlag ab. Man erhält 1.0 g (93%) Phthalidyl-(3)-triphenylphosphoniumchlorid (V).

Im Filtrat lassen sich n-Butylchlorid und Triphenylphosphinoxid nachweisen.

Umsetzung von symmetrischem Phthalylchlorid (I) mit Triphenylphosphin (IIb) und p-Nitrobenzaldehyd

Man löst 2.62 g (0.01 Mol. (IIb) unter Erwärmen in 30 ml abs. Hexan, gibt dann bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.02 g (5 mMol) (I) und 1.0 g (6.6 mMol) p-Nitrobenzaldehyd in 60 ml abs. Benzol unter Rühren innerhalb von 5–10 Min zu, rührt 3 Stdn. bei Raumtemperatur und saugt den entstandenen, gelben Niederschlag ab. Ausb. 1.0 g (75%) p-Nitrobenzalphthalid⁴, Schmp. 229–237° (Eisessig). (Gef.: C, 66.80; H, 3.68; N, 5.14. C₁₅H₉NO₄ ber.: C, 67,42; H, 3.40; N, 5.24%).

Reaktion von symmetrischem Phthalylchlorid (I) mit Trimethylsilyldiphenylphosphin (IIa) und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1/1/1

Zu 2.03 g (0.01 Mol) frisch destilliertem (I) in 10 ml abs. Hexan gibt man unter Rühren innerhalb von 3 Min eine Lösung von 2.58 g (0.01 Mol) (IIa) in 10 ml abs. Hexan und unmittelbar danach 0.98 g (0.01 Mol) Maleinsäureanhydrid, gelöst in 10 ml Chloroform. Vom ausgefallenen orangebraunen Niederschlag wird mehrfach nach kurzzeitigem Stehen abdekantiert oder filtriert. Dann wird die fast farblose Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt und der Rückstand mehrfach aus Hexan umkristallisiert. Man erhält geringe Mengen farbloser Kristalle von unsymmetrischem Phthalylchlorid (IV), Schmp. 87–89°.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. H.-G. Henning, Herrn Dr. D. Gloyna und Herrn Diplom-Chemiker K. Forner für wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie Frau J. Voigt für fleissige experimentelle Mitarbeit. Ferner möchten wir uns bei Fräulein Dr. I. Wendel und Fräulein Dr. R. Kraft für die Aufnahme der IR- und Massenspektren bedanken.

LITERATUR

- 1 H. Kunzek, M. Braun, E. Neseuer und K. Rühlmann, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
 - 2 F. Ramirez, H. Yamanaka und O. H. Basedow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 173.
 - 3 R. F. Hudson und P. A. Chopard, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2178.
 - 4 A. Perjéssy und P. Hrnčiar, *Chem. Commun.*, 35 (1970) 1120.
 - 5 H. A. Staab und J. Ipaktschi, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1457.
 - 6 A. J. Kirby und S. G. Warren, *The Organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam–London–New York, 1967, p. 103.
 - 7 K. L. Freeman und M. J. Gallagher, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 145.
 - 8 H.-G. Henning, *J. Prakt. Chem.*, 29 (1965) 93.
- J. Organometal. Chem.*, 42 (1972)