

## Eine einfache Methode zur Herstellung von acceptorsubstituierten $\alpha$ -Chlormethylenphosphoranen

Bernd Schäfer

BASF AG, Hauptlaboratorium  
Carl-Bosch-Straße 38, D-6700 Ludwigshafen

(Received in Germany 23 September 1992)

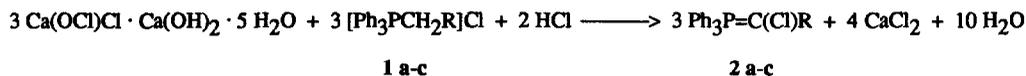
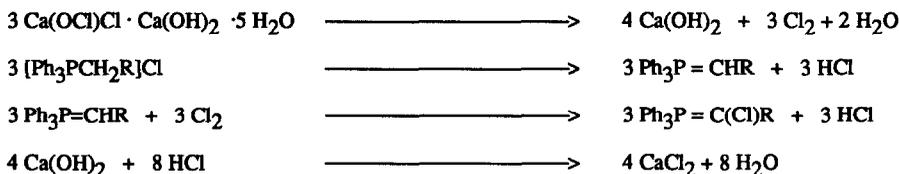
*Key Words:* Bleaching powder, chlorophosphoranen, synthesis of.

*Abstract:*  $\alpha$ -Chlorophosphoranen can be easily prepared by the reaction of the corresponding phosphonium salts with bleaching powder in protic solvents

$\alpha$ -Chlormethylenphosphorane sind wertvolle Synthesebausteine zur Darstellung von  $\alpha$ -chlorsubstituierten,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure - Derivaten, Ketonen oder Nitrilen.  $\alpha$ -Halogensubstituierte Phosphorane sind eine gut bekannte Stoffklasse, für die eine Reihe verschiedener Synthesen publiziert sind. <sup>1</sup> Beschrieben ist die Chlorierung von Acylmethylen- oder Alkoxy-carbonylmethylenphosphoranen mit Chlor <sup>2</sup>, mit Phenyliodidchlorid <sup>3,4</sup> und mit tert.-Butylhypochlorit . <sup>2,5</sup> Die Umsetzung von Acylphosphoniumchloriden mit Bleitetraacetat <sup>6</sup> führt zu chlorsubstituierten Phosphoranen, wie auch die Umsetzung von Phosphoniumsalzen mit Chloramin T. <sup>7</sup> Schließlich werden bei der Umsetzung von Aldehyden mit Trichloressigsäureestern und Triphenylphosphan <sup>8</sup> *in situ*, und bei der Reaktion von Dichlormethylenphosphoranen mit Säurechloriden <sup>9</sup> chlorhaltige Phosphorane gebildet.

Wir haben nun gefunden, daß die Umsetzung von Phosphoniumsalzen in protischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethanol, mit Chlorkalk eine besonders einfache Methode zur Herstellung von acceptorsubstituierten  $\alpha$ -Chlormethylenphosphoranen darstellt.

Im Fall der Verwendung von technischem Chlorkalk hat der Feststoff die ungefähre Zusammensetzung  $3 \text{ Ca(OCl)Cl} \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  (berechnetes "wirksames Chlor": 39%) und enthält gewöhnlich 36% "wirksames Chlor".<sup>10</sup> Er dient entsprechend der nachfolgenden Gleichung als Base und als Chlorierungsreagenz.



| 1,2 | a                  | b  | c     |
|-----|--------------------|----|-------|
| R   | CH <sub>3</sub> CO | CN | COOEt |

Ohne Zusatz einer Säure, vorzugsweise Salzsäure, ist die Chlorierung unvollständig, da nur theoretisch 75% (bezogen auf äquimolaren Einsatz) des wirksamen Chlors durch die Säure aus dem Phosphoniumsalz freigesetzt wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird eine azide Verbindung zudosiert. Man arbeitet üblicherweise im Alkalischen um die Bildung der Phosphoniumsalze  $[\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{Cl})\text{R}]\text{Cl}$  bzw.  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{R}]\text{Cl}$  zu vermeiden. Der Überschuss an Chlorkalk und die hieraus gebildeten Salze können nach Vervollständigung der Reaktion abfiltriert und das Filtrat mit der Carbonylkomponente weiter umgesetzt werden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

HPLC: Latek P-400, LiChrosorb<sup>®</sup> RP-18 (7 µm) (Merck), Methanol : Wasser : Triethylamin = 75 : 25 : 1 (v/v/v), 254 nm. - <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AM 360, AC 400, AC 250 (innerer Standard TMS). - <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 360 (innerer Standard TMS). - <sup>31</sup>P-NMR: Bruker AM 360 (externer Standard 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). - IR : Bruker IFS 85 (KBr). - Chemikalien : Acetyltriphenylphosphoniumchlorid (Aldrich), Carb-

ethoxymethyltriphenylphosphoniumchlorid (Aldrich), Cyanomethyltriphenylphosphoniumchlorid <sup>11</sup>, Triphenylphosphan (BASF) und Trichloressigsäurenitril (Aldrich).

**Acetylchlormethyltriphenylphosphoran (2a):** 17.75 g (50 mmol) Acetylmethyltriphenylphosphoniumchlorid (1a) werden in 50 ml Ethanol vorgelegt und 19.6 g [27% wirksames Chlor, 5.29 g (74.7 mmol) Chlor] Chlorkalk portionsweise innerhalb von 45 min bei 20 - 25°C zugegeben. Anschließend tropft man 45 ml 2 M Salzsäure (konz. Salzsäure mit Ethanol auf 2 M verdünnt) zu. Man rührt 30 min nach, saugt die Suspension ab, wäscht den Rückstand mit Ethanol, rotiert ein und trocknet bei 40 °C im Vakuum. Es werden 20.1 g [89%ig (HPLC), 17.7 g, 50 mmol, 100%] Acetylchlormethyltriphenylphosphoran in Form eines farblosen Pulvers erhalten [Zers. 178°C (Lit.: <sup>7</sup> 191°C)]. - HPLC: 88.9%. - IR: 1623, 1498, 1481, 1439, 1109, 722, 692, 527, 516 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.52 (m, 15 H, Aromat). - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 20.5.

**Chlorcyanomethyltriphenylphosphoran (2b):** 16.9 g (50 mmol) Cyanomethyltriphenylphosphoniumchlorid (1b) werden in 50 ml Ethanol vorgelegt und 19.75 g [27% wirksames Chlor, 5.35 g (75 mmol) Chlor] Chlorkalk portionsweise innerhalb von 45 min bei 20 - 25°C zugegeben. Anschließend tropft man 35 ml 2 M Salzsäure (konz. Salzsäure mit Ethanol auf 2 M verdünnt) zu. Man rührt 30 min nach, saugt die Suspension ab, wäscht den Rückstand mit Ethanol, rotiert ein und trocknet bei 40°C im Vakuum. Es werden 16.5 g [75%ig (HPLC), 12.4 g, 36.9 mmol, 74%] Chlorcyanomethyltriphenylphosphoran erhalten. Fp.: 180°C (Lit.:<sup>5</sup> 182.6 - 183.4°C). - HPLC: 81.1%. - IR: 2168 (Cyano), 1629 (Aromat) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.50 (m, Aromat). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 133.8 (d), 133.7 (d), 129.3 (d), 123.5 (s). - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 22.5.

**Chlorethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran (2c):** 38.5 g (0.1 mol) Ethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoniumchlorid (1c) werden in 100 ml Ethanol vorgelegt und 29.7 g [27% wirksames Chlor, 8 g (0.113 mol) Chlor] Chlorkalk portionsweise innerhalb von 30 min bei 20 - 25°C zugegeben. Anschließend tropft man 34 ml 2 M Salzsäure (konz. Salzsäure mit Ethanol auf 2 M verdünnt) zu. Man rührt 1 h nach, saugt die Suspension ab, wäscht den Rückstand mit Ethanol, rotiert ein und trocknet bei 40°C im Vakuum. Es werden 35.6 g [80 - 90%ig (HPLC), 30.3 g, 79 mmol, 80%] Chlorethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran als farbloses Pulver erhalten. Fp.: 175°C (Lit.: <sup>7</sup> 176°C). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.20 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.68 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.54 (m, 15 H, Aromat). - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 22.8. - HPLC: 80.0%. - IR: 1650, 1439, 1257, 1105, 1056, 721, 692 cm<sup>-1</sup>. - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 168 (s, breit), 132.9 (d), 131.0 (d), 127.7 (d), 41.0 (d, breit), 37.5 (t), 14.0 (q).

*Literatur*

1. Houben-Weyl *Methoden der Organischen Chemie*, Phosphor-Verbindungen, E1, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1982, 636.
2. Denney, D. B.; Ross, S.T. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 998.
3. Märkl, G. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 3003.
4. Märkl, G. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2996.
5. Cyanohalogenmethylenphosphorane: Tronchet, J. M. J.; Martin, O.R. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1401.
6. Zbiral, E. *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 180.
7. Bestmann, H. J.; Armsen, R. *Synthesis* **1970**, 590.
8. Burton, D. J.; Greenwald, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *16*, 1535.
9. Speziale, A. J.; Ratts, K. W. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 465.
10. Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter-Verlag, Berlin, New York, 1985, 424.
11. Kukhar, V. P.; Sagina, E. I. *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, *49*, 1025.