

Darstellung von Carbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydriden¹⁾

Franz Effenberger* und Gerd König²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 4. Juli 1980

Aryl- **3**, **4** und Alkylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride **6**, **7** sind durch Konproportionierung entsprechender Carbonsäure- **1** und Dihalogenphosphorsäure-anhydride **2** im allgemeinen in guten Ausbeuten zugänglich. Die Arylverbindungen **3**, **4** können in der Regel in Substanz isoliert werden, während eine Destillation der Alkylderivate **6**, **7** wegen Zersetzungsreaktionen nicht gelang. Bei den perhalogenierten Anhydriden **6e**, **f** und **7e**, **f** liegt das Gleichgewicht überwiegend auf Seite der symmetrischen Anhydride **5d**, **e** und **2**.

Synthesis of Carboxylic Dihalophosphoric Anhydrides¹⁾

The mixed anhydrides **3**, **4**, **6**, and **7** are prepared in good yields by conproportionation of the respective carboxylic and dihalophosphoric anhydrides **1** and **2**. The aryl derivatives **3** and **4** can be isolated in neat form, the alkyl compounds **6** and **7** undergo further reactions upon distillation. For the combination of trihaloacetic and dihalophosphoric anhydrides, the equilibrium is shifted to the side of the symmetrical anhydrides (**5d**, **e** and **2**).

Im Rahmen von Untersuchungen über neue elektrophile Agentien³⁾ konnten wir Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride herstellen, deren Acylierungspotential ausreicht, um auch nicht aktivierte Aromaten ohne Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren zu acylieren⁴⁾. Da Dihalogenphosphorsäuren in ihrer Acidität mit Trifluormethansulfonsäure vergleichbar sind und ihre konjugaten Basen, die Dihalogenphosphat-Ionen, dementsprechend stabile Anionen mit guten Austrittseigenschaften sind^{5,6)}, sollten Carbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride ebenfalls starke Acylierungsmittel sein. Dies veranlaßte uns, Möglichkeiten zu ihrer Darstellung zu untersuchen.

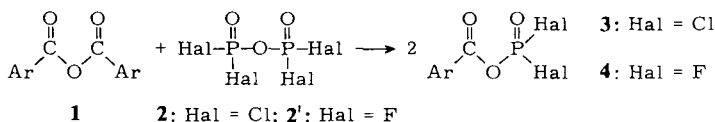
Carbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride wurden zwar als Zwischenstufen bei der Acylierung von Aminosäureestern nach dem „Phosphoroxidchlorid-Verfahren“⁷⁾ und bei der Darstellung von Carbonsäurechloriden aus Carboxylaten mit Phosphoroxidchlorid⁸⁾ postuliert, es ist jedoch bis heute weder ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben worden, noch ist ihr Nachweis als Reaktionszwischenstufe gelungen.

Die beste Methode zur Darstellung gemischter Anhydride aus Carbonsäuren und starken anorganischen Säuren ist die Umsetzung von Carbonsäurehalogeniden mit den Silbersalzen der anorganischen Säuren in einem inerten Lösungsmittel unter Abscheidung von Silberhalogenid^{3,9,10)}. Bislang konnten jedoch noch keine Silberdihalogenphosphate dargestellt werden.

Die Konproportionierung zweier Anhydride ist eine weitere Möglichkeit zur Herstellung gemischter Anhydride, wobei die Eignung dieses Verfahrens jedoch von der Lage und der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts abhängt. Wir haben diesen Weg für die Darstellung der gewünschten Carbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride untersucht, da die hierfür erforderlichen Carbonsäure- und Dihalogenphosphorsäure-anhydride gut zugänglich sind.

Darstellung von Arylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydriden 3, 4

Dichlorophosphorsäure-anhydrid (**2**) ist nach *Grunze*¹¹⁾ einfach und in sehr reiner Form durch partielle Hydrolyse von Phosphoroxidchlorid zu Dichlorophosphorsäure und anschließende Wasserabspaltung mittels Phosphorpentachlorid zugänglich; Difluorophosphorsäure-anhydrid (**2'**) wird durch Wasserabspaltung aus Difluorophosphorsäure mittels Phosphorpentoxid dargestellt¹²⁾.



	a	b	c	d	e	f
Ar	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Mesityl

Am Beispiel der Umsetzung von Benzoesäureanhydrid (**1a**) mit **2** haben wir zunächst die Bildung des gemischten Anhydrids **3a** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen untersucht. Da sich **1a** in **2** bereits nach wenigen min vollständig löst, konnte die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt werden und verlief als bimolekulare Reaktion erwartungsgemäß rascher ab als in einem Lösungsmittel wie z. B. Methylchlorid. Wir setzten äquimolare Mengen **1a** und **2** bei verschiedenen Temperaturen um und bestimmten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit die jeweilige Produktzusammensetzung ³¹P-NMR-spektroskopisch (Abb. 1).

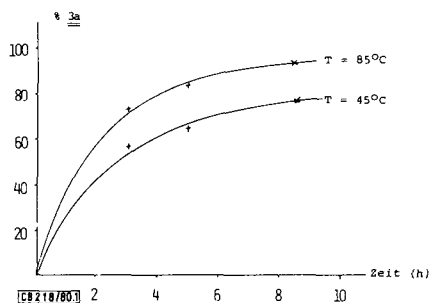


Abb. 1. Bildung von Benzoesäure-dichlorphosphorsäure-anhydrid (**3a**) aus Benzoesäureanhydrid (**1a**) und Dichlorphosphorsäure-anhydrid (**2**) bei 45 und 85 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Für die Bildung des Anhydrids **3a** erwies sich eine 8stündige Reaktionsdauer bei 80 °C als am günstigsten, gute Ausbeuten wurden jedoch nur mit sehr reinem, d. h. säure- und säurechlorid-freiem **1a** erhalten. Bei Temperaturen >100 °C und längeren Reaktionszeiten (> 10 h) konnten keine Ausgangsverbindungen mehr nachgewiesen werden, eine Ausbeutesteigerung an **3a** erfolgte jedoch nicht, da unter diesen Bedingungen bereits Zersetzungsreaktionen (z. B. Abspaltung von Benzoylchlorid) einsetzen.

zen. Diese thermische Instabilität ist offensichtlich auch für die um 30% geringere Ausbeute an **3a** bei der destillativen Aufarbeitung verantwortlich (s. Tab. 1).

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen konnten auch eine Reihe 4-substituierter Benzoessäurederivate **1b–f** mit **2** zu den Arylcarbonsäure-dichlorophosphorsäureanhydriden **3b–f** umgesetzt werden (Tab. 1).

Tab. 1. Arylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride **3, 4** aus Arylcarbonsäureanhydriden **1** und Dihalogenphosphorsäureanhydriden **2**

Molverhältnis 1:2	Reaktionszeit		gemischtes Anhydrid	Reaktionsprodukte		Sdp. (°C/Torr) (Schmp. °C)
	h	temp. °C		Ausb. (%) roh ^{a)}	rein	
1a:2 = 1:1	8	85–90	3a	92	61	77/10 ³
1b:2 = 1:2,4	10	60	3b	54	–	Zersetzung
1c:2 = 1:3,5	5	75	3c	70	33	88–90/10 ³
1d:2 = 1:1	12	70	3d	90	57	97/10 ²
1e:2 = 1:1,3	7	70	3e	85	–	Zersetzung
1f:2 = 1:1,1	14	40	3f	91	–	Zersetzung
1a:2' = 1:1	4	60	4a	–	86	52/10 ²
1b:2' = 1:1,3	4	40	4b	70	–	Zersetzung
1c:2' = 1:1,2	12	25	4c	–	71	68/69–10 ³ (35)
1d:2' = 1:1	3	60	4d	–	77	55/10 ³ (23)
1e:2' = 1:1,2	12	25	4e	–	68	84–85/10 ³ (38–39)
1f:2' = 1:1,2	5	25	4f	–	73	64/5·10 ⁴

a) ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt.

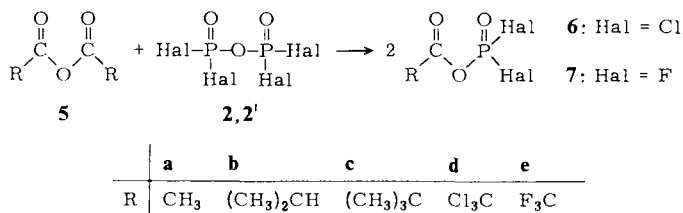
Analoge Umsetzungen der Arylcarbonsäureanhydride **1** mit Difluorophosphorsäureanhydrid (**2'**) zu den Arylcarbonsäure-difluorophosphorsäureanhydriden **4a–f** verliefen wesentlich rascher und bei tieferen Temperaturen als die mit dem Chlorderivat **2** (Tab. 1). Dies beruht offensichtlich auf der extremen Reaktivität von **2'**, das sich z. B. mit Wasser explosionsartig umsetzt¹²⁾. Da sich 4-substituierte Benzoessäureanhydride zum Teil schlecht in den Dihalogenphosphorsäureanhydriden **2** lösen, wurde in diesen Fällen überschüssiges **2** oder auch ein zusätzliches Lösungsmittel zur Erzielung optimaler Ausbeuten an gemischten Anhydriden **3** bzw. **4** eingesetzt.

3a ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft spontan hydrolysiert. In reiner Form ist **3a** bei Temperaturen < 0°C über Wochen stabil; selbst nach 5 Stunden Erwärmen auf 70°C wird keine Zersetzung oder Rückspaltung in **1a** und **2** beobachtet. Neben der Elementaranalyse ist die für **3a** vorgeschlagene Konstitution eindeutig durch ³¹P-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektren gesichert.

Die übrigen chlor-substituierten Anhydride **3** (Tab. 1) sind thermisch empfindliche Flüssigkeiten, die sich nur zum Teil ohne Zersetzung i. Vak. bei möglichst tiefen Temperaturen destillieren lassen. Bei den fluor-substituierten Anhydriden **4** zeigt diese thermische Labilität dagegen nur das 4-Nitro-Derivat **4b**, die übrigen Vertreter können – aufgrund ihrer niederen Siedepunkte – ohne Zersetzung i. Vak. destilliert werden, die Anhydride **4c–e** stellen bei Raumtemperatur sogar kristalline, unter Feuchtigkeitsausschluß stabile Feststoffe dar.

Darstellung von Alkylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydriden 6, 7

Analog der vorstehend beschriebenen Darstellung von **3** und **4** setzten wir auch Alkylcarbonsäure-anhydride **5** mit **2** bzw. **2'** um und bestimmten in den erhaltenen Reaktionsgemischen den jeweiligen Gehalt an gemischtem Anhydrid **6** bzw. **7** ³¹P-NMR-spektroskopisch (Tab. 2). Trotz relativ guter Rohausbeuten gelang es nicht, die Anhydride **6** und **7** durch destillative Aufarbeitung zu isolieren.



Tab. 2. Alkylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride **6, 7** aus Alkylcarbonsäure-anhydriden **5** und Dihalogenphosphorsäure-anhydriden **2** (Molverhältnis **2**:**5** = 1:1)

Alkylcarbonsäure-anhydrid	2	Reaktions-		Reaktionsprodukte	
		zeit h	temp. °C	gemischtes Anhydrid	Ausb. (%) ^{a)}
5a	2	4	20	6a	66
5b	2	4	20	6b	55
5c^{b)}	2	5	20	6c	63
5d	2	10	90	6d	25
5e	2	50	4	6e	20
5a	2'	1	0	7a	90
5b	2'	1	0	7b	95
5c	2'	2	0	7c	95
5d	2'	2	80	7d	ca. 27
5e	2'	48	50	7e	25

a) ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt. – b) Molverhältnis **5c**:**2** = 1:1.2.

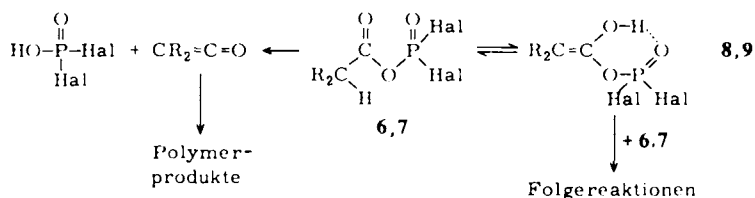
Essigsäure- (**6a, 7a**), Isobuttersäure- (**6b, 7b**) und Pivalinsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride (**6c, 7c**) sind thermisch instabil, insbesondere **6a** und **7a**. So verfärbte sich z. B. das Reaktionsgemisch aus **5a** und **2** bereits bei Raumtemperatur zunehmend dunkelrot, beim Destillationsversuch konnten lediglich geringe Mengen an Acetylchlorid isoliert werden, während die Hauptmenge des Gemisches einen braunen, nicht destillierbaren Rückstand bildete. Eine Rotfärbung konnten wir auch bei der Bildung der isopropyl-substituierten Anhydride **6b** bzw. **7b** beobachten.

Bei der Reaktion von **5a** mit **2'** erfolgte bei tiefen Temperaturen in verdünnter Lösung eine nahezu quantitative Umsetzung, beim Abdestillieren des Lösungsmittels trat aber bereits bei 0°C eine stark exotherme Reaktion unter Verharzung ein.

Die thermische Instabilität der vorstehend angeführten Anhydride **6a, b** und **7a, b** kann einmal mit der möglichen Abspaltung von Dihalogenphosphorsäure unter Bildung von Ketenen – die sofort polymerisieren – gedeutet werden, zum anderen aber auch über die Ausbildung von über

H-Brücken stabilisierten Enolen **8a, b** und **9a, b**, die – als elektrophil angreifbare Spezies – Folgereaktionen mit den gemischten Anhydriden **6** bzw. **7** eingehen können (Acylierung, Polymerisation).

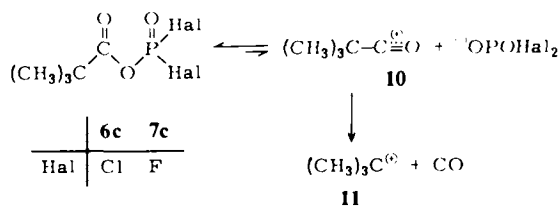
Bei Versuchen, in Analogie zur Darstellung von Acylphosphorsäuren¹³⁾, **6a** durch Addition von **2** an Keten darzustellen, beobachteten wir – selbst bei -60°C – lediglich Polymerisation des Ketens, was die vorstehende Deutung der thermischen Instabilität der Anhydride **6a** und **7a** stützt.



	6a,8a	6b,8b	7a,9a	7b,9b
R	H	CH ₃	H	CH ₃
Hal	Cl	Cl	F	F

Bei den Anhydriden **6c – e** und **7c – e** ist eine Keten-Bildung oder Enolisierung nicht mehr möglich. Sie erwiesen sich auch im Vergleich zu **6a** bzw. **7a** als thermisch wesentlich stabiler, konnten aber trotz sorgfältiger Fraktionierung nicht rein isoliert werden.

Die Instabilität der Pivalinsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride **6c** und **7c** kann über eine Dissoziation und die Decarboxylierung des dabei gebildeten Acylium-Ions **10** unter Bildung des stabilisierten *tert*-Butyl-Kations **11** gedeutet werden. Eine leichte Gasentwicklung während der Destillation unterstützt diese Annahme ebenso wie der zu niedere C-Wert des isolierten Pivalinsäure-difluorophosphorsäure-anhydrids (**7c**).



Die Perhalogenessigsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride **6d, e** und **7d, e** erhielten wir auch nach langen Reaktionszeiten in nur relativ geringen Ausbeuten (Tab. 2) im Gemisch mit den unumgesetzten Ausgangsprodukten. Offensichtlich liegt hier das eingangs angesprochene Gleichgewicht mehr bei den symmetrischen Ausgangsanhydriden und weniger bei den Konproportionierungsprodukten **6** bzw. **7**. Außerdem liegen die Siedepunkte von **6d, e** und **7d, e** zwischen denen der entsprechenden symmetrischen Anhydride. Im Falle von Trichloressigsäure-dichlorphosphorsäure-anhydrid (**6d**) besitzen alle drei im Reaktionsgemisch befindlichen Komponenten sogar sehr ähnliche Siedepunkte, so daß auch eine sorgfältige Fraktionierung über eine Ringspaltkolonne zu keiner Auftrennung führte.

³¹P-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektren der Carbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride 3, 4, 6 und 7

Phosphorverbindungen mit der Koordinationszahl vier zeigen je nach Substituenten chemische Verschiebungen zwischen -100 und $+50$ ppm relativ zu 85proz. wäßriger Orthophosphorsäure^{14a)} (bezüglich des Vorzeichens von $\delta(^{31}\text{P})$ siehe Fußnote a, Tab. 3). Die in Tab. 3 zusammengestellten ³¹P-chemischen Verschiebungen der gemischten Anhydride **3**, **4**, **6** und **7**, die ebenfalls Koordinationszahl vier am Phosphor aufweisen, liegen in diesem Erwartungsbereich; sie werden primär von der Natur der Halogensubstituenten am Phosphor bestimmt (Cl bzw. F). Die entsprechenden Verschiebungsbereiche $+0.9$ bis -2.8 bzw. -25.1 bis -33.6 ppm stimmen gut mit den Literaturdaten für Dichloro- bzw. Difluorophosphorsäure-phenylester überein ($\delta = +1.4$ bzw. -27 , $^1J_{\text{P-F}}$ 1027 Hz)^{14b)}, der organische Rest R in der Acylgruppe beeinflusst demgegenüber die ³¹P-Resonanz nicht signifikant.

Tab. 3. ³¹P- und ¹³C-NMR- sowie IR-spektroskopische Daten der gemischten Anhydride **3**, **4**, **6** und **7**

Carbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride	³¹ P-NMR ^{a)}		¹³ C-NMR ^{b)}			IR ^{c)}	
	δ	$^1J_{\text{P-F}}$	δ	$^2J_{\text{CO-O-P}}$	$^3J_{\text{CO-O-P-F}}$	ν_{CO}	ν_{PO}
3a	-1.6	-	158.36	11.5	-	1772	1303
4a	-29.2	1060	157.97	10.2	1.5	1776	1362
3b	-1.2	-	-	-	-	-	-
4b	-29.6	1068	-	-	-	-	-
3c	-1.4	-	-	-	-	1775	1302
4c	-30.4	1065	-	-	-	1782	1363
3d	-2.2	-	-	-	-	1770	1302
4d	-28.4	1065	-	-	-	1770	1362
3e	-2.3	-	-	-	-	-	-
4e	-28.3	1060	-	-	-	1768	1364
3f	-1.2	-	-	-	-	-	-
4f	-29.1	1065	-	-	-	1775	1362
6a	+0.9	-	162.2 ^{d)}	14.5 ^{d)}	-	1812	1315
7a	-26.3	1030	162.2 ^{d)}	10.9 ^{d)}	1.5 ^{d)}	1812	1360
6b	-1.4	-	168.4 ^{d)}	16.7 ^{d)}	-	1790	1310
7b	-28.6	1080	169.36	12.3	-	1800	1360
6c	-0.7	-	169.5 ^{d)}	14.6 ^{d)}	-	1792	1310
7c	-25.1	1035	167.19	10.9	-	1800	1360
6d	-2.0	-	-	-	-	-	-
7d	-32.0	1080	-	-	-	-	-
6e	-2.8	-	-	-	-	1835	1315
7e	-33.6	1083 ^{e)}	-	-	-	1838	1380

a) δ (ppm) rel. zu 85proz. H_3PO_4 als ext. Standard, J (Hz). Nach IUPAC-Konvention bedeutet negatives Vorzeichen von δ Verschiebung zu höherer Feldstärke relativ zum Standard.

b) δ (ppm) rel. zu TMS als int. Standard, J (Hz), in CDCl_3 , 30°C . Die Vorzeichen der C,P-Kopplungen wurden nicht bestimmt.

c) ν (cm^{-1}), flüssig-kapillar oder in CH_2Cl_2 . Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die jeweiligen Reaktionsgemische eingesetzt.

d) Aufnahme bei -50°C .

e) $^4J_{\text{F-C-CO-O-P}} = (-)1.4$ Hz.

	δ_{Cl} ppm	$^3J_{\text{Cl-CO-O-P}}$ Hz	$\delta_{\text{C}2,6}$ ppm	$^4J_{\text{C}2,6,\text{Cl-CO-O-P}}$ Hz
3a	125.69	8	131.29	1.5
4a	125.35	10.2	131.61	-

Aus den in Tab. 3 mit aufgeführten ^{13}C -NMR-Daten läßt sich die kovalente Bindung der gemischten Anhydride über die 2J -Kopplung zwischen Acyl-Kohlenstoff und Phosphor beweisen; die Kopplungskonstante zeigt die zu erwartende Größe für ein C-O-P-Fragment. Bei den Phenyl-derivaten **3a** und **4a** sind darüber hinaus noch die ^{31}P -Kopplungen zu den Aryl-Kohlenstoffen C-1 und C-2,6 nachweisbar. Eine Dissoziation der gemischten Anhydride in Acylium- und Dihalogenphosphat-Ionen kann somit im Rahmen der NMR-Nachweisgrenzen ausgeschlossen werden.

Der IR-spektroskopische Vergleich der CO-Valenzschwingungen der Arylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride **3** bzw. **4** mit denen der entsprechend substituierten Benzoylchloride¹⁵⁾ (maximale Differenz $2-7\text{ cm}^{-1}$) zeigt, daß der induktive Einfluß der Dihalogenphosphat-Gruppe auf die CO-Valenzschwingung der Acylgruppe ähnlich dem eines Chlor-Substituenten in den entsprechenden Carbonsäurechloriden ist. Erwartungsgemäß wird die Carbonylfrequenz der gemischten Anhydride durch den Difluorophosphat-Rest infolge dessen größerer Elektronegativität stärker erhöht als durch den Dichlorophosphatrest. Die PO-Valenzschwingung ist von der Art des organischen Restes in den Verbindungen **3**, **4**, **6** und **7** kaum beeinflußt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Fluck und Herrn Dr. H. Richter für die Aufnahme und Diskussion der ^{31}P -NMR-Spektren, Herrn Privatdozent Dr. P. Fischer für die Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

^{13}P -NMR-Spektren: WP 60 (24.3 MHz) und WP 80 (32.3 Hz) der Firma Bruker. – ^{13}C -NMR-Spektren: HX 90 E (22.63 MHz) der Firma Bruker. – IR-Spektren: Registrierphotometer 221 und 700 E der Firma Perkin-Elmer, CaF_2 -Zelle.

Die eingesetzten Benzoesäuren **1** wurden nach Lit.¹⁶⁾ 8–12 h mit überschüssigem Acetanhydrid unter Rückfluß erhitzt, anschließend wurden zunächst bei Normaldruck, dann im Ölvak. die entstandene Essigsäure und überschüssiges Acetanhydrid vollständig abdestilliert und die festen Rückstände umkristallisiert.

Dichlorophosphorsäure-anhydrid (2) nach Lit.¹¹⁾: Nach Zutropfen von 256.0 g (1.69 mol) Phosphoroxidchlorid zu 24.33 g (1.35 mol) Wasser bei 0°C innerhalb 3 h unter Rühren, 15 h Nachrühren unter langsamem Erwärmen auf Raumtemp. und anschließendem Zugeben von 176.16 g (0.845 mol) Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen wird nach Beendigung der HCl-Entwicklung das Phosphoroxidchlorid bei ca. 50 Torr abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 85.0 g, Sdp. $90^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$ (Lit.¹¹⁾ $90^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$).

Difluorophosphorsäure-anhydrid (2'): 86.0 g (0.84 mol) Difluorophosphorsäure (Fa. Ventron) werden bei 0°C innerhalb 90 min unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 25.0 g (0.088 mol) Phosphorpentoxid in kleinen Portionen versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei 0°C läßt man i. Hochvak. die Difluorophosphorsäure in eine auf -78°C gekühlte Kühlfalle kondensieren. Ausb. nach 10 h ca. 50–55 g (58–63%) reine Difluorophosphorsäure.

In 51.0 g (0.50 mol) der so gereinigten Difluorophosphorsäure rührt man bei Raumtemp. 26.4 g (0.10 mol) Phosphorpentoxid ein, läßt 24 h stehen, kocht dann kurz unter Rückfluß auf, destilliert **2'** zunächst aus dem Reaktionsgemisch ab und fraktioniert es anschließend unter Normaldruck. Ausb. ca. 25 g (53%) spektroskopisch reines **2'**, Sdp. 71°C (Lit.¹²⁾ 71°C).

Arylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride 3, 4 aus Arylcarbonsäure-anhydriden 1 und Dihalogenphosphorsäure-anhydriden 2

Allgemeines zu Tab. 1: Die symmetrischen Anhydride **1** und **2** werden – gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel – unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen unter Rühren

Tab. 4. Darstellung von 3, 4 (Mengen der Ausgangsverbindungen, Ausbeuten und Analysen)

Ausgangs- anhydrid g (mmol)	Lösungs- mittel ml	-benzoesäure- dichloro- (3) bzw. -difluoro- phosphorsäure- anhydrid (4)	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	Cl	P
1a 8.78 (38.8)	+ 2 9.76 (38.8)	–	3a 4-H- 11.3 (61)	$C_7H_5Cl_2O_3P$ (238.9)	Ber. 35.17 Gef. 34.91	2.11 2.20	12.96 13.09	29.66 29.74
1b 1.60 (5.06)	+ 2 3.00 (11.9)	Nitromethan 15	3b 4-Nitro- (54) ^{a)}					
1c 2.95 (10.0)	+ 2 8.82 (35.0)	–	3c 4-Chlor- (33)	$C_7H_4Cl_3O_3P$ (273.4)	Ber. 30.75 Gef. 30.56	1.46 1.71	38.90 39.07	11.33 11.48
1d 2.54 (10.0)	+ 2 2.52 (10.0)	–	3d 4-Methyl- (57)	$C_8H_7Cl_2O_3P$ (253.0)	Ber. 37.97 Gef. 38.16	2.79 3.02	28.02 27.84	12.24 13.67
1e 5.72 (20.0)	+ 2 6.55 (26.0)	CHCl ₃ 10	3e 4-Methoxy- (85) ^{a)}					
1f 6.20 (20.0)	+ 2 5.54 (22.0)	–	3f 2,4,6-Trimethyl- (91) ^{a)}					
1a 5.93 (26.2)	+ 2' 4.87 (26.2)	–	4a 4-H- (86)	$C_7H_5F_2O_3P$ (206.1)	Ber. 40.79 Gef. 40.57	2.44 2.64		15.03 14.82
1b 10.0)	+ 2' (12.9)	–	4b 4-Nitro- (70) ^{a)}					
1c 2.95 (10.0)	+ 2' 2.24 (12.0)	CH ₂ Cl ₂ 5	4c 4-Chlor- (71)	$C_7H_4ClF_2O_3P$ (240.5)	Ber. 34.95 Gef. 35.33	1.68 1.73	14.74 14.70	12.88 13.00
1d 3.81 (15.0)	+ 2' 3.17 (17.0)	–	4d 4-Methyl- (77)	$C_8H_7F_2O_3P$ (220.1)	Ber. 43.65 Gef. 44.25	3.20 3.03		14.07 13.99
1e 2.86 (10.0)	+ 2' 2.24 (12.0)	CH ₂ Cl ₂ 5	4e 4-Methoxy- (68)	$C_8H_7F_2O_4P$ (236.1)	Ber. 40.69 Gef. 40.73	2.99 2.96		13.12 13.26
1f 4.20 (13.5)	+ 2' 3.0 (16.1)	–	4f 2,4,6-Trimethyl- (73)	$C_{10}H_{11}F_2O_3P$ (248.2)	Ber. 48.39 Gef. 48.65	4.47 4.71		12.48 12.41

a) Rohausbeute, ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt.

(Phosphorpentoxid-Trockenrohr) umgesetzt, anschließend werden die Rohausbeuten an **3** bzw. **4** ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Reindarstellung der Verbindungen erfolgt durch fraktionierende Destillation der Reaktionsgemische i. Hochvak. über eine kurze Vigreux-Kolonnen oder in einer Mikrodestillationsapparatur.

Alkylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydride 6, 7, aus Alkylcarbonsäure-anhydriden 5 und Dihalogenphosphorsäure-anhydriden 2

Allgemeines zu Tab. 2

a) Man läßt jeweils **2** und **5a–e** (im Falle von **5b** in Gegenwart von Methylchlorid als Lösungsmittel) bzw. **2, 2'** und **5d, e** unter Feuchtigkeitsausschluß (Phosphorpentoxid-Trockenrohr) unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen stehen.

b) Man läßt in 30 min jeweils zu **5a–c** in Methylchlorid bei 0°C unter Rühren **2'** (z. T. in Methylchlorid) tropfen und rührt die in Tab. 2 angegebene Zeit nach. Die Ausbeuten an **6, 7** werden ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tab. 5. Darstellung von **6, 7** (Mengen der Ausgangsverbindungen, Methode; Ausb. s. Tab. 2)

	Ausgangsanhidrid		ml			-dichloro- (6) bzw. -difluoro- phosphorsäure-anhydrid (7)
	g (mmol)	g (mmol)	CH_2Cl_2	Methode		
5a	1.02 (10.0)	+ 2 2.52 (10.0)	–	a	6a	Essigsäure-
5b	1.58 (10.0)	+ 2 2.52 (10.0)	3	a	6b	Isobuttersäure-
5c	1.86 (10.0)	+ 2 3.0 (12.0)	–	a	6c	Pivalinsäure-
5d	3.08 (10.0)	+ 2 2.52 (10.0)	–	a	6d	Trichloressigsäure-
5e	4.20 (20.0)	+ 2 5.04 (20.0)	–	a	6e	Trifluoressigsäure-
5a	0.29 (2.84)	+ 2' 0.50 (2.69)	5a in 1 2' in 2	b	7a	Essigsäure-
5b	0.79 (5.0)	+ 2' 0.93 (5.0)	5b in 1.5 2' in 1.5	b	7b	Isobuttersäure-
5c	1.86 (10.0)	+ 2' 1.86 (10.0)	5c in 3.5 2' in 3.5	b	7c	Pivalinsäure-
5d	1.54 (5.0)	+ 2' 0.93 (5.0)	–	b	7d	Trichloressigsäure-
5e	10.50 (50.0)	+ 2' 9.30 (50.0)	–	b	7e	Trifluoressigsäure-

Spezielle Darstellung von Alkylcarbonsäure-dihalogenphosphorsäure-anhydriden für ^{13}C -NMR-spektroskopische Messungen

Essigsäure-difluorophosphorsäure-anhydrid (7a): Zu 0.51 g (50 mmol) Acetanhydrid (**5a**) in 5 ml Deuteriochloroform läßt man unter Rühren bei -10°C innerhalb 15 min 0.93 g (5.0 mmol) **2'** tropfen, rührt 30 min bei -10°C nach und untersucht das Reaktionsgemisch dann bei -50°C ^{13}C -NMR-spektroskopisch.

Alkylcarbonsäure-dichlorophosphorsäure-anhydride: Man läßt jeweils 3.0 mmol **5** (= 0.306 g **5a**, 0.474 g **5b**, 0.558 g **5c**) und 1.512 g (6.0 mmol) **2** in jeweils 3 ml Deuteriochloroform 12 h (bei

5a 4 h) bei 20°C stehen und untersucht dann die Reaktionsgemische bei -50°C ¹³C-NMR-spektroskopisch.

- 1) *F. Effenberger, G. König und H. Klenk*, *Angew. Chem.* **90**, 740 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 695 (1978).
- 2) *G. König*, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1978.
- 3) *F. Effenberger*, *Angew. Chem.* **92**, 147 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 151 (1980).
- 4) *F. Effenberger und G. Eppele*, *Angew. Chem.* **84**, 294 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 299 (1972).
- 5) ^{5a)} *Z. Arnold und A. Holy*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **27**, 2886 (1962). – ^{5b)} *G. Martin und M. Martin*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 1637. – ^{5c)} *C. Stölzer und A. Simon*, *Chem. Ber.* **96**, 288, 453 (1963). – ^{5d)} *E. Fluck und E. Beuerle*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 125 (1975).
- 6) *J. Barr, R. J. Gillespie und E. A. Robinson*, *Can. J. Chem.* **39**, 1266 (1961).
- 7) ^{7a)} *Th. Wieland, K. H. Shin und B. Heinke*, *Chem. Ber.* **91**, 483 (1958). – ^{7b)} *N. F. Albertson*, *Org. React.* **12**, 270 (1964).
- 8) *K. Sasse in Houben-Weyl-Müller*, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XII/2, S. 556, Thieme-Verlag Stuttgart 1964.
- 9) *H. Burton und G. F. G. Prail*, *J. Chem. Soc.* **1951**, 529.
- 10) ^{10a)} *K. Huthmacher, G. König und F. Effenberger*, *Chem. Ber.* **108**, 2947 (1975). – ^{10b)} *F. Effenberger und K. Huthmacher*, ebenda **109**, 2315 (1976).
- 11) *H. Grunze*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 1 (1963).
- 12) *R. A. Robinson*, *Can. J. Chem.* **40**, 1725 (1962).
- 13) *R. Bentley*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2183 (1948).
- 14) ^{14a)} *E. Fluck*, *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, S. 170, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963. – ^{14b)} *J. R. von Wazer*, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, ³¹P-NMR-Nuclear Magnetic Resonance, J. Wiley and Sons, New York 1967.
- 15) *P. Delmore, V. Lorenzelli und A. Alemagne*, *J. Chim. Phys.* **62**, 3 (1965).
- 16) ^{16a)} *A. Kaufmann und A. Lauterbacher*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 3483 (1909). – ^{16b)} *W. Autenrieth und G. Thomae*, ebenda **57**, 431 (1924).

[218/80]