

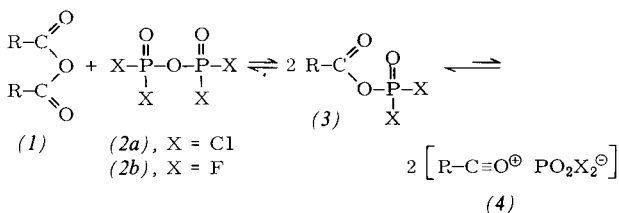
Carbonsäure-dichlorophosphorsäure-anhydride – reaktive Zwischenstufen bei der Säurechlorid-Darstellung mit POCl_3 [**]

Von Franz Effenberger, Gerd König und Herbert Klenk[*]

Bei der Darstellung von Carbonsäurechloriden aus den Salzen der Carbonsäuren mit POCl_3 wird die intermediäre Bildung der gemischten Anhydride (3), $\text{X} = \text{Cl}$, vermutet^[1]. Auch bei dem von Th. Wieland et al. entwickelten „Phosphoroxidchlorid-Verfahren“ zur Acylierung von Aminosäuren werden Acyldichlorophosphate als die eigentlichen Acylierungsmittel postuliert^[2]. Die sofortige Weiterreaktion der gemischten Anhydride mit den im Reaktionsgemisch noch (Carboxylat) oder schon vorhandenen Nucleophilen (Chlorid) dürfte der Grund dafür sein, daß bisher weder eine Isolierung noch ein direkter Nachweis dieser Zwischenstufen (3) gelungen ist.

Durch Umsetzung von Carbonsäureanhydriden mit Dichloro- (2a) oder Difluorophosphorsäureanhydrid (2b) konnten wir jetzt die Verbindungen (3) darstellen und charakterisieren. Sie haben definierte Siedepunkte, und ihre Struktur ist neben korrekten Elementaranalysen durch ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren gesichert [z. B. für (3a): ^{31}P -NMR (85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = +1.66$; ^{13}C -NMR (CDCl_3) für Benzoyl-C: $\delta = 158.3$, $^2J_{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}} = -11.5$ Hz].

Die gemischten Anhydride aus aliphatischen Carbonsäuren, z. B. (3e) und (3f), konnten nur in Lösung (Dichlormethan) dargestellt werden, da Folgereaktionen wie Kettenbildung oder Kondensationsreaktionen die Isolierung verhindern. Die Spektren beweisen das Vorliegen der Verbindungen (3).



| | R | X | Ausb. [%] | K_p [°C/Torr] |
|------|-------------------------------------|----|-----------|-----------------|
| (3a) | C_6H_5 | Cl | 61 | $77/10^{-3}$ |
| (3b) | C_6H_5 | F | 80 | $52/10^{-2}$ |
| (3c) | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | 60 | $97/10^{-3}$ |
| (3d) | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | F | 75 | $54/10^{-3}$ |
| (3e) | CH_3 | Cl | ≈ 60 [a] | — |
| (3f) | CH_3 | F | ≈ 90 [a] | — |

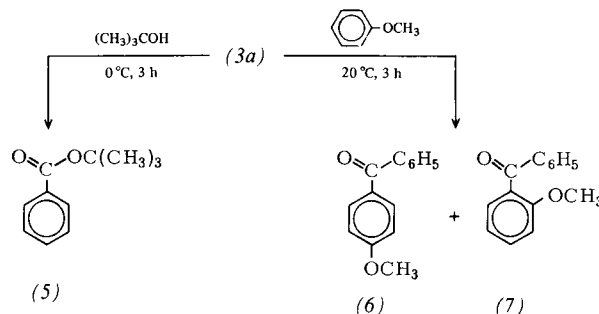
[a] In CH_2Cl_2 -Lösung spektroskopisch bestimmt.

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. G. König, Dr. H. Klenk
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

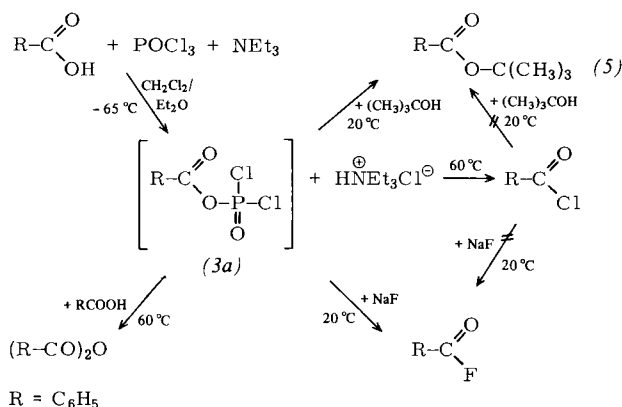
Die aufgrund der starken Austrittstendenz des Dihalogophosphat-Ions^[3] eventuell zu erwartende Dissoziation der Anhydride (3) zu Acylium-Ionen (4) ist ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar; auch das IR-Spektrum zeigt nur die Schwingungsfrequenzbande der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bei 1780cm^{-1} und keine Bande, die der Acylium-Gruppe zugeordnet werden könnte.

Erwartungsgemäß zeichnen sich die Anhydride (3) durch große Reaktivität aus. Im Gegensatz zu den Säurechloriden reagieren sie unter milden Bedingungen u. a. mit tertiären Alkoholen unter Esterbildung [z. B. (5), 68 %] und mit Arenen ohne Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren zu Ketonen [z. B. (6) und (7), 73 %, (6) : (7) = 93 : 7].



Den Beweis, daß auch bei der Darstellung von Carbonsäurechloriden aus Carbonsäuren mit POCl_3 die Acyldichlorophosphate (3) intermediär auftreten, konnten wir durch die ^{31}P -NMR-Spektren sowie durch chemische Reaktionen erbringen. Bei der Umsetzung von Benzoesäure, Triethylamin und POCl_3 in Dichlormethan/Ether bei ca. -65°C erhält man nach Abfiltrieren des Niederschlages (Triethylaminhydrochlorid) eine Lösung, deren ^{31}P -NMR-Spektrum das Vorliegen von (3a) zeigt. Das Spektrum änderte sich auch nach Zuzugabe von reinem (3a) nicht.

Beim Erwärmen dieser Lösung auf 60°C entstehen Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid, wobei der Anteil an Säurechlorid durch Zugabe von Alkalimetallchloriden zunimmt. In Gegenwart von *tert*-Butanol erhält man bei Raumtemperatur neben diesen beiden Verbindungen Benzoesäure-*tert*-butylester (5) und bei Zugabe von Natriumfluorid in Gegenwart katalytischer Mengen Kronenether Benzoylfluorid; Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit *tert*-Butanol oder Natriumfluorid. Austrittsgruppe bei diesen Reaktionen ist das Dichlorophosphat-Ion $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^{\ominus}$.



Die angeführten Reaktionen beweisen einerseits, daß Acyldichlorophosphate (3) als Intermediärprodukte bei der Darstellung von Carbonsäurechloriden entstehen, und andererseits die große Reaktivität der Verbindungen (3) als Acylierungsmittel.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3a): 9.80 g (38.8 mmol) (2a)^[4] und 8.78 g (38.8 mmol) Benzoesäureanhydrid (1), R = C₆H₅, werden 8 h unter Feuchtigkeitsausschluß auf 95°C erhitzt; das Gemisch wird anschließend fraktioniert. Ausbeute 1.7 g (17 %) (2a), K_p = 30°C/10⁻³ Torr und 11.3 g (61 %) (3a), K_p = 77°C/10⁻³ Torr.

Eingegangen am 7. Juli 1978 [Z 46]

-
- [1] K. Sasse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 12/2, S. 556. Thieme, Stuttgart 1964.
- [2] Th. Wieland, K. H. Shin, B. Heinke, Chem. Ber. 91, 483 (1958); N. F. Albertson, Org. React. 12, 270 (1964).
- [3] C. Stölzer, A. Simon, Chem. Ber. 96, 288, 453 (1963); E. Fluck, E. Beuerle, Z. Anorg. Allg. Chem. 411, 125 (1975); Z. Arnold, A. Holy, Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 2886 (1962); G. Martin, M. Martin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 1637.
- [4] H. Grunze, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 1 (1963).