

- [1] M. L. Bender, M. Komiyama: Cyclodextrin Chemistry. Springer, Berlin 1978.  
 [2] F. Cramer, W. Saenger, H.-Ch. Spatz, J. Am. Chem. Soc. 89, 14 (1967).  
 [3] M. Komiyama, M. L. Bender, J. Am. Chem. Soc. 100, 2259 (1978).  
 [4] I. Tabushi, Y. I. Kiyosuke, T. Sugimoto, K. Yamamura, J. Am. Chem. Soc. 100, 916 (1978).  
 [5] a) W. Saenger, Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem. 8, 265 (1976);  
 b) W. Saenger, M. Noltemeyer, P. C. Manor, B. Hingerty, B. Klar, Bioorg. Chem. 5, 187 (1976).  
 [6] J. Szejtli, Zs. Budai, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 94, 383 (1977).  
 [7] J. A. Hamilton, M. N. Sabesan, L. K. Steinrauf, A. Geddes, Biochem. Biophys. Res. Commun. 73, 659 (1976); J. M. MacLennan, M. M. Harding, IV. Eur. Cryst. Meeting Oxford 1977, Abstr. PII 28; J. J. Stezowski, K. H. Jogun, E. Eckle, persönliche Mitteilung.  
 [8] P. C. Manor, W. Saenger, Nature (London) 237, 392 (1972); J. Am. Chem. Soc. 96, 3630 (1974).

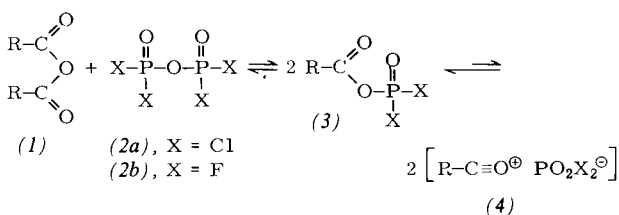
## Carbonsäure-dichlorophosphorsäure-anhydride – reaktive Zwischenstufen bei der Säurechlorid-Darstellung mit $\text{POCl}_3$ [\*\*]

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

Bei der Darstellung von Carbonsäurechloriden aus den Salzen der Carbonsäuren mit  $\text{POCl}_3$  wird die intermediäre Bildung der gemischten Anhydride (3),  $\text{X} = \text{Cl}$ , vermutet<sup>[1]</sup>. Auch bei dem von Th. Wieland et al. entwickelten „Phosphoroxidchlorid-Verfahren“ zur Acylierung von Aminosäuren werden Acyldichlorophosphate als die eigentlichen Acylierungsmittel postuliert<sup>[2]</sup>. 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  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gesichert [z. B. für (3a):  $^{31}\text{P}$ -NMR (85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = +1.66$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) für Benzoyl-C:  $\delta = 158.3$ ,  $^2J_{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}} = -11.5 \text{ Hz}$ ].

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. [%]	Kp [°C/Torr]
(3a)	$\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	61	$77/10^{-3}$
(3b)	$\text{C}_6\text{H}_5$	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)	$\text{CH}_3$	Cl	≈ 60 [a]	—
(3f)	$\text{CH}_3$	F	≈ 90 [a]	—

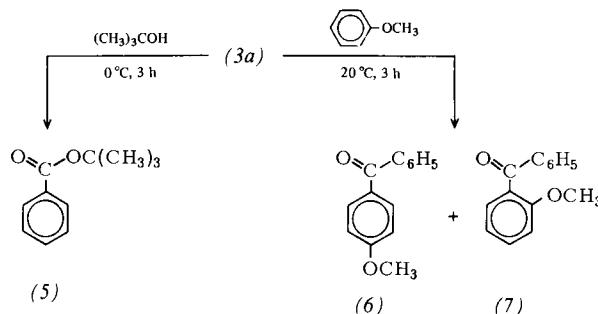
[a] In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung spektroskopisch bestimmt.

[\*] 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.

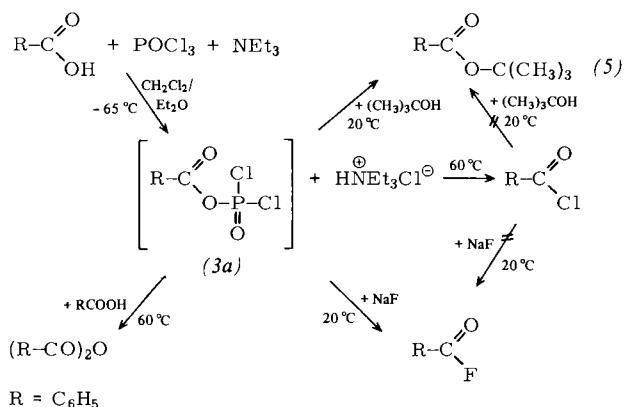
Die aufgrund der starken Austrittstendenz des Dihalogeno-phosphat-Ions<sup>[3]</sup> eventuell zu erwartende Dissoziation der Anhydride (3) zu Acylium-Ionen (4) ist  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar; auch das IR-Spektrum zeigt nur die Schwingungsfrequenzbande der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bei  $1780 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{POCl}_3$  die Acyldichlorophosphate (3) intermediär auftreten, konnten wir durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie durch chemische Reaktionen erbringen. Bei der Umsetzung von Benzoesäure, Triethylamin und  $\text{POCl}_3$  in Dichlormethan/Ether bei ca.  $-65^\circ\text{C}$  erhält man nach Abfiltrieren des Niederschlages (Triethylaminhydrochlorid) eine Lösung, deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum das Vorliegen von (3a) zeigt. Das Spektrum änderte sich auch nach Zumischen von reinem (3a) nicht.

Beim Erwärmen dieser Lösung auf  $60^\circ\text{C}$  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  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$ .



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.

Synthese von (3a): 9.80 g (38.8 mmol) (2a)<sup>[4]</sup> und 8.78 g (38.8 mmol) Benzoesäureanhydrid (1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, werden 8 h unter Feuchtigkeitsausschluß auf 95°C erhitzt; das Gemisch wird anschließend fraktioniert. Ausbeute 1.7 g (17%) (2a), K<sub>p</sub> = 30°C/10<sup>-3</sup> Torr und 11.3 g (61%) (3a), K<sub>p</sub> = 77°C/10<sup>-3</sup> Torr.

Eingegangen am 7. Juli 1978 [Z 46]

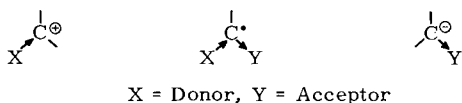
- [1] K. Sasse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 12/2, S. 556. Thieme, Stuttgart 1964.  
 [2] Th. Wieland, K. H. Shin, B. Heinke, Chem. Ber. 91, 483 (1958); N. F. Albertson, Org. React. 12, 270 (1964).  
 [3] C. Stölzer, A. Simon, Chem. Ber. 96, 288, 453 (1963); E. Fluck, 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).

### Stabilisierung von Radikalen durch capto-dative Substitution – C—C-Addition an radicophile Olefine

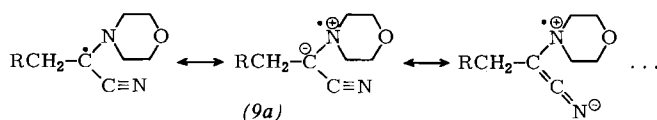
Von Lucien Stella, Zdenek Janousek, Robert Merényi und Heinz Günter Viehe<sup>[\*]</sup>

Professor Horst Böhme zum 70. Geburtstag gewidmet

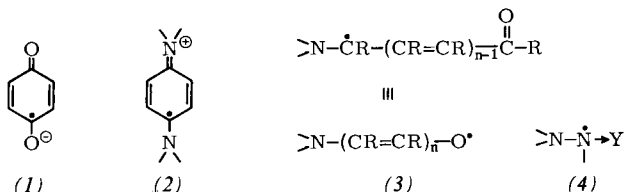
Während Carbanionen durch als Elektronenacceptoren wirksame Substituenten stabilisiert werden und Carbokationen durch Elektronendonoren, werden Radikale durch gleichzeitige Substitution mit einer Donor- und einer Acceptorgruppe („capto-dative Substitution“<sup>[1]</sup>) stabilisiert.



Dieser Effekt wurde zwar schon diskutiert<sup>[2]</sup>, doch bisher kaum genutzt. Er läßt sich durch die Resonanzstrukturen des Radikals (9a) verdeutlichen und konnte durch ab-initio-Rechnungen<sup>[3]</sup> bestätigt werden.



Viele der bekannten persistenten Radikale haben capto-dative Substituenten in *vinylgen* Positionen, z.B. Semichinone (1), Wurster-Salze (2)<sup>[4]</sup>, auch die Radikale aus Merocyani- nen (3)<sup>[2a]</sup> und auch Hydrazinen (4)<sup>[2b]</sup>. Zusätzlich tragen oft weitere aromatische Substituenten zur Stabilisierung bei<sup>[5]</sup>.



[\*] Prof. H. G. Viehe <sup>[+]</sup>, Dr. Z. Janousek, Dipl.-Ing. R. Merényi, Dr. L. Stella <sup>[++]</sup>  
 Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique  
 Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[+] Korrespondenzautor.

[++] Neue Anschrift: Laboratoire de Chimie Organique B, Université d'Aix-Marseille, Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cédex 4 (Frankreich).

[\*\*] Wir danken A. R. Katritzky, G. Smets, J. M. Tedder, J. C. Walton und P. Gouverneur für Diskussionsbeiträge.

Wir untersuchen Radikale mit *direkt* capto-dativ substituierten Kohlenstoffatomen, d.h. einfachste Systeme ohne olefinische Resonanz oder besondere sterische Stabilisierung. Von solchen Spezies sind bisher nur die Radikale (5) und (6) bekannt<sup>[6]</sup>.



Wir fanden jetzt, daß in 1,1-Stellung capto-dativ substituierte Olefine (7)<sup>[7]</sup> mit Isobutyronitril-Radikalen (8) nicht polymerisieren, sondern durch Addition Radikale vom Typ (9) bilden, die in der Hitze beständig sind und entweder beim Abkühlen zu (10) dimerisieren oder mit (8) zum Bisaddukt (11) weiterreagieren.

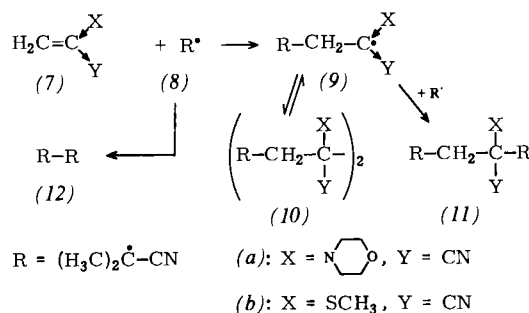


Tabelle 1. Eigenschaften der Produkte (10) und (11).

	Fp [°C]	M <sub>r</sub>	<sup>1</sup> H-NMR: δ in CDCl <sub>3</sub>
(11a)	152	274	1.55, 1.63 und 1.65 (3H, 3H und 6H, s), 1.94 und 2.61 (2H, AB-System, J = 15.2 Hz), 3.21 (4H, m), 3.8 (4H, m)
(11b)	96	235	1.57, 1.60, 1.62 und 1.64 (je 3H, s), 1.95 und 2.24 (2H, AB-System, J = 15 Hz), 2.55 (3H, s)
(10b)	152–153	334	1.59 und 1.65 (je 6H, s), 2.43 und 2.45 (4H, AB-System, J = 15 Hz), 2.73 (6H, s)
(10b')	166–167	334	1.58 und 1.64 (je 6H, s), 2.11 und 2.33 (4H, AB-System, J = 15 Hz), 2.68 (6H, s)

So liefert (7a) unter den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen als Endprodukt nur (11a) in 70 % Ausbeute, (7b) hingegen ergibt 18 % (11b) neben 51 % des Monoaddukt-Dimers (10b) als Gemisch von *meso*- und *DL*-Form. Der radicophile Charakter der Olefine (7) ist so ausgeprägt, daß sie als Polymerisationsinhibitoren wirken<sup>[8]</sup>.

Die in der Hitze gemessenen ESR-Spektren [Gemisch aus Olefin und Azoisobutyronitril, (9a): 90°C, (9b): 120°C, in Chlorbenzol; oder für (9b) aus den Dimeren (10b) und (10b') bei der gleichen Temperatur] stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein (Tabelle 2).

Tabelle 2. ESR-spektroskopisch ermittelte g-Werte und Hyperfein-Kopplungskonstanten der Radikale (9).

	g	a <sub>N</sub> [G] —CN	a <sub>N</sub> [G] —NR <sub>2</sub>	a <sub>H</sub> [G] —CH <sub>2</sub> — (Kette)	a <sub>H</sub> [G] —NCH <sub>2</sub> — (Ring) —SCH <sub>3</sub>
(9a)	2.0032	2.94	7.9	10.12	7.12
(9b)	2.0056	2.75	—	9.14	3.68