

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ÜBER STERISCH SPERRIGE ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN: ISOPROPYL-SUBSTITUIERTE THIOPHOSPHORYLBROMIDE

Wilfried Peters^a; Gerhard Hägele^a

^a Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität, Düsseldorf

To cite this Article Peters, Wilfried and Hägele, Gerhard(1978) 'ÜBER STERISCH SPERRIGE ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN: ISOPROPYL-SUBSTITUIERTE THIOPHOSPHORYLBROMIDE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 2, 149 — 153

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808076558

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808076558>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ÜBER STERISCH SPERRIGE ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN: ISOPROPYL-SUBSTITUIERTE THIOPHOSPHORYLBROMIDE

WILFRIED PETERS und GERHARD HÄGELE

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf

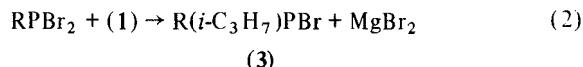
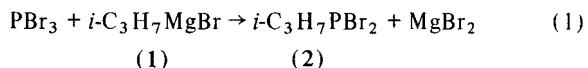
(Received April 12, 1977)

Durch selektive Grignardierungsreaktionen werden Verbindungen des Typs $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{PBr}$ erhalten und in $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{P(S)Br}$ überführt. Die chemische Verschiebung δ_p in $RR'\text{P(S)Br}$ ($R, R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$) wächst linear mit der Zahl der β -ständigen Methylgruppen in R und R' . $\text{AB}_3\text{C}_3\text{X}$ -Spektren der $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{P}$ -Struktur-
elemente werden berechnet.

Selective Grignard-type reactions lead to $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{PBr}$ which are converted to $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{P(S)Br}$. Chemical shift
values δ_p in $RR'\text{P(S)Br}$ ($R, R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$) increase linearly with the number of β -methyl groups
in R and R' . $\text{AB}_3\text{C}_3\text{X}$ -spectra are calculated for $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{P}$ -moieties.

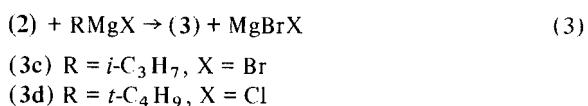
Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen an sterisch sperrigen Organophosphorverbindungen und kernresonanzspektroskopischen Betrachtungen dieser Verbindungsklassen¹⁻⁶ sahen wir uns veranlasst, die Synthese isopropyl-substituierter Thiophosphorylderivate des Typs $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{P(S)Br}$, ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$) aufzugreifen.

Wir fanden, daß sowohl PBr_3 als auch Alkyldibromphosphine⁷ des Typs $RP\text{Br}_2$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), bei ca. -70°C mit Isopropylmagnesiumbromid selektiv unter Aufnahme einer Isopropylgruppe substituiert werden:

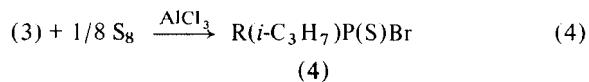


(3a) $R = \text{CH}_3$
(3b) $R = \text{C}_2\text{H}_5$

In situ erzeugtes Isopropyldibromphosphin (2) kann anschliessend bei Raumtemperatur mit weiterem Isopropylmagnesiumbromid bzw. *t*-Butylmagnesiumchlorid selektiv zu Diisopropyl- bzw. Isopropyl-*t*-butylbromphosphin alkaliert werden.



Zur Darstellung der gewünschten Thiophosphorylbromide $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{P(S)Br}$ werden die korrespondierenden Dialkylbromphosphine (3) nicht isoliert, sondern *in situ* mit elementarem Schwefel in Gegenwart katalytisch wirkenden Aluminiumchlorids umgesetzt:



(4a) $R = \text{CH}_3$
(4b) $R = \text{C}_2\text{H}_5$
(4c) $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$
(4d) $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ^{3,4}

Die frisch destillierten Dialkylthiophosphorylbromide (4) sind farblose Flüssigkeiten bzw. Festkörper, die sich insbesonders schnell unter Licht einwirkung unter Abscheidung von elementarem Brom braun verfärbaren. Identität und Reinheit der Produkte sind durch Elementaranalyse, GC, MS, IR und NMR gesichert.

Die chemische Verschiebung des Phosphors, δ_p , in (4a-d) bestimmten wir durch Protonen-INDOR-Technik.^{1,6} Interessanterweise folgt δ_p in $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{P(S)Br}$ mit guter Näherung linear der Zahl der β -ständigen Methylgruppen N_C in R gemäss Tabelle I.

Man ist geneigt, den auffälligen down-field-shift für δ_p mit einer Aufweitung der C-P-C-Winkel in (4) in Verbindung zu bringen. Geringfügige Unterschiede der Gruppenelektronegativitäten für Alkylgruppen R ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$) erklären nicht

TABELLE I

Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P von der Zahl β -ständiger Methylgruppen der Reste R in $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{P}(\text{S})\text{Br}$. δ_P in ppm bezogen auf H_3PO_4 85%.

(4)	R =	N_C	δ_P [ppm]
(4a)	$\text{CH}_3 =$	0	93,19
(4b)	C_2H_5	1	110,24
(4c)	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	2	124,05
(4d)	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	3	135,57

den typischen Befund. Das Phänomen der Winkel-abhängigkeit von δ_P diskutierten wir ausführlich an anderer Stelle.^{4,5}

In der Folge dehnten wir unsere Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen sterischen Größen und der chemischen Verschiebung δ_P auf die zehn möglichen Substitutionshomologen $RR'\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ($R = R'$; $R, R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$) aus. Wie Abbildung 1 zeigt wächst δ_P auch hier mit befriedigender Linearität proportional zur Anzahl der β -ständigen Methylgruppen.

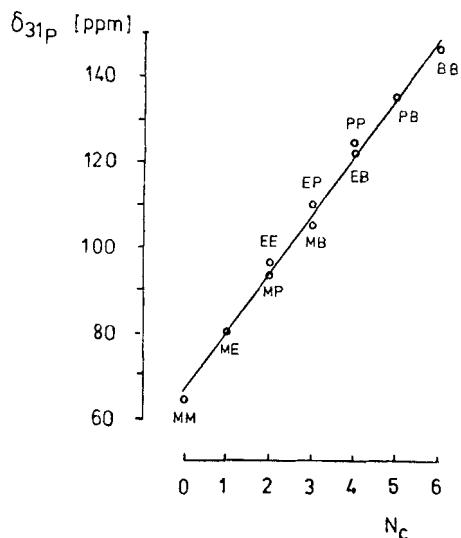


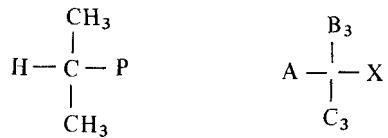
ABBILDUNG 1: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P von der Zahl der β -ständigen Methylgruppen N_C in R und R' von $RR'\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ($R, R' = \text{CH}_3 = \text{M}, \text{C}_2\text{H}_5 = \text{E}, i\text{-C}_3\text{H}_7 = \text{P}, t\text{-C}_4\text{H}_9 = \text{B}$). δ_P in ppm bezogen auf H_3PO_4 85%.

Protonenresonanzspektren der Verbindungen (4a-d) weisen den typischen Habitus von $\text{AB}_3\text{C}_3\text{X}$ -Spinsystemen für die betreffenden Isopropylgruppen auf. Überlagert werden diese Spektren von den Resonanzen der Alkylgruppen R in $R(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{P}(\text{S})\text{Br}$.

In z.T. recht mühevollen Ansätzen gelang uns die Separation der einzelnen Teilspektren, deren Analyse

und die anschließende iterative Verfeinerung der NMR-Parameter.⁷

Mit folgender Notation



werden in Tabelle 2 die Daten der $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-P}$ -Gruppierung in (4a-d) wiedergegeben.

Infrarotspektroskopisch können die oben beschriebenen Modellsubstanzen nach den unter⁴ gegebenen Merkmalen identifiziert werden. Ein Zusammenhang zwischen der Zahl β -ständiger Methylgruppen N_C und jener meist der $\text{P}=\text{S}$ Valenzschwingung zugesprochenen Bande⁴ kann nicht gefunden werden. Dies zeigt einmal mehr, daß die durch Kopplungen gestörte $\text{P}=\text{S}$ Bande wohl keiner signifikanten Schwingung zuzuordnen ist.

Im Massenspektrometer zerfallen die Thiophosphorylderivate (4a-d) in typischer Weise unter Bildung der Hauptbruchstücke Br , C_2H_4 , C_3H_6 und C_4H_8 . In Konkurrenzfällen werden zunächst die höheren Olefine abgespalten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Methylisopropylthiophosphorylbromid /CH₃(i-C₃H₇)P(S)Br/ (4a)

65 g CH_3PBr_2 ⁸ (0,31 Mol) werden unter Stickstoff in 600 ml Äther (abs) gelöst und bei -70°C (Innentemperatur) unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 139 ml einer 2,27 m Lösung von $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Äther umgesetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehengelassen. Anschließend werden 150 ml Ligroin ($125\text{--}150^\circ\text{C}$), 10,1 g Schwefel (0,31 Mol) und 1 g AlCl_3 zugegeben. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Unter Stickstoff und Eiskühlung wird anschließend mit Eiswasser hydrolysiert. Organische und wässrige Phase werden im Scheidetrichter voneinander getrennt, die wässrige mit 3 x 50 ml Äther extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Äther und Ligroin werden im Wasserstrahlvakuum über eine 20 cm Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rückstand ergibt bei Vakuumdestillation über eine Spaltrohrkolonne 32,6 g (52,3% d.Th.) $\text{CH}_3(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{P}(\text{S})\text{Br}$ vom Sdp._{0,1} = $76,2^\circ\text{C}$.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BrPS}$ (201,07) Ber. (%) Br = 39,74; P = 15,40; S = 15,95
Gef. (%) Br = 39,84; P = 15,32; S = 16,13

Aethylisopropylthiophosphorylbromid /C₂H₅(i-C₃H₇)P(S)Br/ (4b)
Unter Stickstoff werden 22 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{PBr}_2$ ^{8,9} (0,098 Mol) in Äther gelöst, auf -70°C (Innentemperatur) abgekühlt und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 44 ml einer 2,275 m $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ -Lösung in Äther versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Kältebad entfernt und das Reaktions-

TABLE II
Resonanzfrequenzen ν_n und Kopplungskonstanten J_{nm} der Isopropylgruppe in den Verbindungen $R(-C_3H_7)P(S)Br$ mit $R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9$

	(2) CH_3			(1) $H-C-P$			(4)				
	ν_1	ν_2	ν_3	δ_{31P}	J_{12}	J_{13}	J_{14}	J_{23}	J_{24}	J_{34}	[rms]
$CH_3(-C_3H_7)P(S)Br$	141,89	79,02	75,92	93,19	6,91	6,85	-6,18	-0,04	23,04	23,17	0,087
$C_2H_5(-C_3H_7)P(S)Br$	235,30	130,78	125,02	110,24	6,85	6,92	-5,62	-0,01	22,00	22,24	0,091
$(i-C_3H_7)_2P(S)Br$	142,18	75,76	73,93	124,05	6,83	6,82	-3,71	0,00	21,21	21,25	0,072
$i-C_3H_7(i-C_4H_9)P(S)Br$	159,75	84,69	75,44	135,57	6,8	6,8	-4,6	-0,026	20,35	20,60	0,183

ν_n : Angabe in Hz bezüglich TMS.

δ_{31P} : Angabe in ppm bezüglich H_3PO_4 85%.

J_{nm} : Angabe in Hz.

rms: Gütekriterium der Parameter.¹⁵

gemisch über Nacht stehen gelassen. Anschließend werden 150 ml Ligroin (125–150°C), 3,2 g Schwefel (0,099 Mol) und 1 g AlCl₃ zugesetzt.

Aufarbeitung in der zuvor beschriebenen Weise (4a) ergab 13,8 g (65,5% d.Th.) C₂H₅(i-C₃H₇)P(S)Br vom Sdp._{1,3} = 88°C.

C₅H₁₂BrPS (215,1) Ber.(%) Br = 37,15; P = 14,40; S = 14,91
Gef.(%) Br = 37,04; P = 14,47; S = 14,98

Diisopropylthiophosphorylbromid / (i-C₃H₇)₂P(S)Br / (4c)

100 g PBr₃ (0,37 mol) werden unter Stickstoff in 400 ml Äther gelöst und bei –70° (Innentemperatur) tropfenweise unter kräftigem Röhren mit 226 ml einer 1,64 m Lösung von i-C₃H₇MgBr in Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe erwärmt man auf Raumtemperatur und tropft langsam weitere 226 ml i-C₃H₇MgBr zu. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen und setzt dann 12 g Schwefel (0,38 Mol), 1 g AlCl₃ und 160 ml Ligroin (125–150°C) zu. Aufarbeitung in der zuvor bei (4a) beschriebenen Weise ergibt 35,0 g (41,3% d.Th.) (i-C₃H₇)₂P(S)Br vom Sdp._{0,4} mm = 83,2°C.

Beim Erkalten kristallisierten farblose Nadeln aus. Smp. 26,7°C.

C₆H₁₄BrPS (229,1) Ber.(%) Br = 34,87; P = 13,52; S = 13,99
Gef.(%) Br = 34,82; P = 13,47; S = 14,02

Isopropyl-t-butylthiophosphorylbromid (4d)

Darstellung nach Lit.^{3,4}

Spektroskopische und Computertechnische Arbeiten

Alle NMR-Proben wurden in CCl₄ gelöst, mit wenig TMS und C₆H₆ als Lock-Substanzen versetzt, filtriert, im Vakuum entgast und abgeschmolzen.

60 MHz-¹H-NMR-Spektren wurden mit dem HX 60 der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen (Frequency-Sweep-Verfahren, Vorschub 0,12 Hz/sec, Maßstab 2 Hz/cm).

δ _P-Werte wurden durch ¹H-[³¹P]-INDOR-Technik^{1,6} mit dem HX 60 bestimmt. Hierbei diente (CH₃O)₃P als Sekundärstandard dessen chemische Verschiebung δ _P gegen 85% H₃PO₄ zu 140,4 ppm gesetzt wurde. δ _P ist positiv definiert für zunehmende Resonanzfrequenzen.

100 MHz-¹H-NMR-Spektren von (4b) erhielten wir mittels eines HA 100 Spektrometers der Fa. Varian Ass. Ltd., Palo Alto. Computerrechnungen wurden durchgeführt mit dem Siemens-Rechner 4004/45 der Universität Düsseldorf und dem CDC-System CYBER 76/72 der Universität Köln. Folgende Programme kamen zur Anwendung:

UEA-NMR-BASIC,¹³ UEA-NMR-ITR,¹⁴ FREBER,⁷ KMR,⁷ HPMASS,⁷ CORREL.⁵

Ferner wurden verwendet: CH₅-Massenspektrometer, Fa. Varian-MAT; IR-Spektrometer 521, Fa. Bodenseewerke Perkin-Elmer.

IR-Spektrum (kapillar) (4a)

2970 st, 2935 m, 2910 s, 2875 s, 1458 m, 1395 m, 1380 s, 1360 s, 1283 m, 1238 s, 1080 s, 1034 m, 925 s, 889 sst, 870 st, 756 st, 681 st, 589 st, 568 st, 454 m, 397 m.

IR-Spektrum (kapillar) (4b)

2985 m, 2935 m, 2875 s, 1452 m, 1382 s, 1364 s, 1244 s, 1085 s, 1040 s, 1023 m, 997 s, 929 s, 878 s, 760 sst, 722 st, 678 m, 591 m, 573 m, 463 m.

IR-Spektrum (KBr) (4c)

2970 st, 2935 m, 2876 m, 1458 m, 1382 m, 1362 s, 1285 s, 1239 s, 1155 s, 1099 s, 1078 s, 1026 m, 930 s, 879 m, 721 sst, 661 m, 580 st, 480 m, 384 m.

Massenspektrum (4a)

(Energie 70 eV, Emission 100 μ A, Quellen-T. 250°C, Meßbereich 100/10/1 V, Detektor SEV 2,0 KV, Scan 18): m/e 204 (3,5%), 203 (4,7%), 202 (68,4%), 201 (4,7%), 200 (68,4%), 170 (0,6%), 168 (0,6%), 160 (63,2%), 158 (63,2%), 145 (1,2%), 143 (1,2%), 126 (1,2%) 121 (84,2%), 114 (1,8%), 93 (1,2%), 87 (5,9%), 81 (5,3%), 79 (100%), 78 (7,6%), 65 (0,4%), 63 (2,3%), 62 (4,1%), 43 (47,4%), 41 (10,5%), 36 (4,1%), 32 (0,6%), 27 (3,5%), 15 (0,3%).

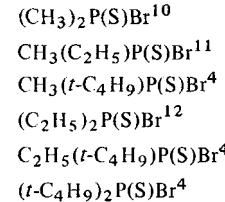
Massenspektrum (4b)

(Energie 70 eV, Emission 100 μ A, Quellen-T. 250°C, Meßbereich 100/10/1 V, Detektor SEV 2,0 KV, Scan 18): m/e 218 (2%), 217 (3%), 216 (36,2%), 215 (3%), 214 (36,2%), 188 (7%), 186 (6,6%), 174 (33,2%), 173 (3,3%), 172 (33,2%), 146 (10%), 144 (11%), 137 (3,7%), 136 (5,3%), 135 (69,8%), 125 (1,3%), 111 (1,7%), 107 (5,3%), 95 (3,6%), 94 (3,3%), 93 (78,7%), 92 (9,6%), 79 (3,3%), 73 (3,3%), 65 (27,2%), 64 (11%), 63 (42,5%), 59 (6%), 57 (11,3%), 45 (9%), 44 (4%), 43 (100%), 42 (5%), 41 (36,2%), 39 (18,3%), 36 (5%), 32 (2,7%), 29 (24,3%), 28 (5%), 27 (40,9%), 26 (5%), 15 (2,7%).

Massenspektrum (4c)

(Energie 70 eV, Emission 100 μ A, Quellen-T. 250°C, Meßbereich 100/10/1 V, Detektor SEV 2,0 KV, Scan 18): m/e 232 (1,4%), 231 (2,6%), 230 (30%), 229 (2,8%), 228 (28,8%), 188 (37,8%), 187 (2,6%), 186 (35,5%), 149 (60,1%), 146 (3,3%), 144 (4%), 127 (1,9%), 125 (1,9%), 107 (26,7%), 106 (4%), 93 (1%), 79 (4,7%), 73 (40%), 65 (11,1%), 64 (4,7%), 63 (24,4%), 59 (2,8%), 57 (5,9%), 45 (7,1%), 44 (7,8%), 43 (100%), 41 (55,6%), 40 (4%), 39 (23,4%), 36 (4,7%), 32 (1,7%), 29 (2,4%), 28 (3,3%), 27 (40%), 26 (2,6%), 15 (2,4%).

Darstellung der in Abbildung 1 aufgeführten Dialkylthiophosphorylbromide RR'P(S)Br nach von uns zuvor beschriebenen oder in der Literatur angegebenen Verfahren:



ANERKENNUNG

Wir danken Herrn Prof. Dr. L. Birkofe und Herrn Dr. G. Schmidtberg für Massenspektren, Herrn Prof. Dr. H. Günther

und Herrn Dr. H. Schmickler für die Aufnahme des 100-MHz-Spektrums. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Hägele und W. Kuchen, *Chem. Ber.* **103**, 2885 (1970).
2. W. Kuchen und G. Hägele, *Chem. Ber.* **103**, 2274 (1970).
3. W. Kuchen und G. Hägele, *Chem. Ber.* **103**, 2114 (1970).
- 4a. D. E. C. Corbridge in "The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds", *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 6 (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1969).
- 4b. G. Hägele, Dissertation, T. H. Aachen, 1969.
5. G. Hägele, Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf, 1972.
6. R. Kosfeld, G. Hägele und W. Kuchen, *Angew. Chem.* **80**, 794 (1968).
7. W. Peters, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1976.
8. L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1073 (1962).
9. H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 82 (1961).
10. R. Coelln, Ger. Pat. 1,054,453 (1959); *C.A.* **55**, 6375b (1961).
11. L. Maier, *Chem. Ber.* **94**, 3051 (1961).
12. W. Kuchen und H. Buchwald, *Angew. Chem.* **71**, 162 (1959).
13. R. K. Harris und C. M. Woodman, *Mol. Physics* **10**, 437 (1969); C. M. Woodman, Ph.D. thesis, University of East Anglia (1967).
14. R. B. Johannessen, J. A. Ferretti und R. K. Harris, *J. Magn. Res.* **3**, 84 (1970).
15. P. Diehl, H. Kellerhals und E. Lustig in "Computer Assistance In the Analysis of High-Resolution NMR Spectra", *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 6 (Springer-Verlag Berlin, 1972).