

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>

³¹P-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN ARYLOXY-PHOSPHONIUMSALZEN

H. Teichmann^a; J. Gloede^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR, Berlin

To cite this Article Teichmann, H. and Gloede, J.(1978) ³¹P-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN ARYLOXY-PHOSPHONIUMSALZEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 5: 1, 15 — 17

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069856

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069856>

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.

^{31}P -NMR-UNTERSUCHUNGEN AN ARYLOXY- PHOSPHONIUMSALZEN

H. TEICHMANN und J. GLOEDE

Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR, Berlin

(Received January 2, 1978)

^{31}P -NMR-Messungen an CH_2Cl_2 -Lösungen der Systeme $\text{R}_3\text{P}/\text{CCl}_4/4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}_2\text{N}$) liefern keinen Hinweis auf eine Beteiligung von Phosphoran-Strukturen bei der Bildung von Aryloxyphosphoniumsalzen aus diesen Komponenten oder auf das Vorliegen von Gleichgewichten zwischen Aryloxyphosphonium- und Phosphoran-Strukturen in Lösung. Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte für $\text{Ph}_n(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{Z SbCl}_6^{\ominus}$ ($\text{Z} = \text{Cl}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{S}; n = 0-3$) werden mitgeteilt.

^{31}P -NMR spectra of the systems $\text{R}_3\text{P}/\text{CCl}_4/4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}_2\text{N}$) in CH_2Cl_2 give no indication of the participation of phosphorane species in the aryloxyphosphonium salt formation or of the existence of equilibria in solution between aryloxyphosphonium and phosphoran species. $\delta^{31}\text{P}$ -chemical shifts of $\text{Ph}_n(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{Z SbCl}_6^{\ominus}$ ($\text{Z} = \text{Cl}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{S}; n = 0-3$) are reported.

Aryloxy- und Arylthiophosphoniumsalze lassen sich durch Reaktion von P(III)-Verbindungen mit Tetrachlormethan und Phenolen bzw. Thiophenolen bequem herstellen und als stabile, gut kristallisierende Hexachloroantimonate in meist hohen Ausbeuten isolieren.¹ Ihre ionische Struktur steht außer Zweifel und wird auch durch die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen bestätigt (vgl. Tabelle I). Für die Chloride ist jedoch nicht auszuschließen, daß sie in Lösung in einer pentakovalenten Phosphoran-Form vorliegen, die erst bei Zusatz des Chloridionen-Akzeptors SbCl_5 in die Phosphonium-Struktur übergeht. Für Alkoxyphosphoniumchloride wird gelegentlich eine Phosphoran-Struktur diskutiert.^{2,3}

Die Ausbeuten an Arylthiophosphonium-Salzen sind generell niedriger als die der entsprechenden Aryloxy-Verbindungen. Dafür läßt sich aus den Thiophosphoniumsalz-Ansätzen ein gewisser Anteil des entsprechenden Chlorphosphonium-hexachloroantimonates isolieren, der bei Einsatz von Phosphorigsäure-tris-(dimethylamid) besonders hoch ist.¹ Auch hierfür wäre eine plausible Erklärung die Annahme, daß in Lösung vor SbCl_5 -Zugabe eine Phosphoran-Form vorliegt; die möglichen Gleichgewichte zwischen dieser pentakovalenten Spezies und einem Aryloxy- (bzw. Arylthio-) phosphonium sowie einem Chlorphosphonium-Ionenpaar sollten im Falle von $\text{X} = \text{S}$ stärker als für $\text{X} = \text{O}$ zur Seite der Chlorphosphonium-Struktur

tendieren, da ArS^{\ominus} eine bessere Abgangsgruppe ist als ArO^{\ominus} . Zum Nachweis einer Phosphoran-Spezies wurden die ^{31}P -NMR-Spektren der Systeme $\text{R}_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{Cl} \quad \text{ArX}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{R}_3\overset{\ominus}{\text{P}}-\text{XAr} \rightleftharpoons \text{R}_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{XAr} \quad \text{Cl}^{\ominus}$
 $\text{X} = \text{O}, \text{S}$

TABELLE I
Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ von $\text{Ph}_n(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{Z SbCl}_6^{\ominus}$

n	$\text{Z} = \text{Cl}$	$\text{Z} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}$	$\text{Z} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{S}$
0	+53,4 ^a	+35,0 ^b	+61,5 ^a
1	+66,3 ^a	+46,1 ^a	+69,8 ^b
		+47,4 ^c	+70,3 ^c
2	+72,5 ^a	+55,8 ^a	+65,6 ^b
		+57,0 ^c	+67,0 ^c
3	+61,9 ^b	+65,3 ^b	+45,3 ^b
		+65,5 ^c	+46,5 ^c

^a In Nitromethan.

^b In Methylchlorid.

^c In Dimethylformamid.†

† Die Werte in DMF wurden im Zentrum für Molekulare und Makromolekulare Studien der Polnischen AdW, Lodz, gemessen, ebenso wie die Werte für $\text{Ph}_3\text{POPh SbCl}_6^{\ominus}$, $\delta^{31}\text{P} = +64,3$ ppm (Aceton), und für $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{POPh SbCl}_6^{\ominus}$, $\delta^{31}\text{P} = +34,5$ ppm (DMSO). Herrn Prof. Dr. M. Mikolajczyk sowie Herrn Dr. J. Omelanczuk sei auch an dieser Stelle herzlichst dafür gedankt.

$R_3P/CCl_4/4-MeC_6H_4OH$ ($R = Ph, Me_2N$) unter den für die Darstellung der Aryloxyphosphoniumsalze angewendeten Bedingungen¹ (Molverhältnis 1:1:1, Lösungsmittel CH_2Cl_2), aber ohne $SbCl_5$ -Zusatz, aufgenommen. Die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung eines Triphenyl-aryloxychlorophosphorans wäre im Gegensatz zu der eines Aryloxyphosphoniumchlorids bei relativ hohen Feldstärken zu erwarten (vgl. z.B.⁴).

Das System $(Me_2N)_3P/CCl_4/4-MeC_6H_4OH$ zeigte bei $-30^\circ C$ nach einer Stunde nur 2 Signale bei $+34,8$ bzw. $+53,4$ ppm (Intensitätsverhältnis 32,6:1), die dem 4-Methylphenoxy-tris-(dimethylamino)-phosphonium- bzw. dem Chlor-tris-(dimethylamino)-phosphoniumchlorid zuzuschreiben sind (vgl. die Werte der entsprechenden Hexachloroantimonate, Tabelle I). Das analoge System $Ph_3P/CCl_4/4-MeC_6H_4OH$ enthielt unter gleichen Bedingungen nach 1 Stunde als einzige nachweisbare Phosphorverbindung das unveränderte Ausgangsprodukt. In einem anderen Ansatz bei Raumtemperatur traten nach 30 Minuten 3 Signale bei $-5,6, +24,0$ und $+65,1$ ppm (Intensitätsverhältnis 6,0:1,0:5,1), nach 3 Tagen 4 Signale bei $+24,3, +27,3, +33,5$ und $+65,2$ (Verhältnis 3,5:1,1:1,0:10,4) auf. Das nach 3 Tagen verschwundene Signal bei $-5,6$ ppm kommt dem Triphenylphosphin (Lit. 5: $\delta^{31}P = -5,9$ ppm), das neu hinzugekommene bei $+27,3$ ppm dem Triphenylphosphinoxid (Lit. 5: $\delta^{31}P = +27,0$ ppm) als Hydrolyseprodukt zu. Das Hauptsignal gehört unzweideutig dem 4-Methylphenoxy-triphenylphosphonium-chlorid (vgl. den Wert für das Hexachloroantimonat, Tabelle I), das zweitstärkste dem als Nebenprodukt auftretenden Chlormethyl-triphenylphosphoniumchlorid (Lit. 6: $\delta^{31}P = +23,8$ ppm). Das verbleibende, schwächste Signal, das zusammen mit dem des Triphenylphosphinoxids auftritt, stammt möglicherweise von einem aus hydrolysierten Ansätzen gelegentlich isolierbaren¹ Phosphinoxid-Phenol-Addukt; das authentische H-Brückenassoziat des Triphenylphosphinoxids mit *p*-Kresol gibt eine chemische Verschiebung $\delta^{31}P = +30,8$ ppm, das mit *p*-Nitrophenol $\delta^{31}P = +33,5$ ppm (CH_2Cl_2). Das Vorliegen stabiler Phosphorane in Lösung kann damit, zumindest in den beiden untersuchten Fällen, mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Wenn Phosphoran-Strukturen an der Aryloxyphosphoniumsalz-Bildung aus P(III)-Verbindungen, CCl_4 und Phenolen beteiligt sind, dann allenfalls als kurzlebige Zwischenstufen im Sinne der NMR-Zeitskala. Dieses Resultat steht im Einklang mit Befunden von Nesterow und

Mitarbeiter,⁷ die bei Tetraphenoxy-,Triphenoxy-phenyl- und Diphenoxydiphenylphosphonium-halogeniden ebenfalls keinen Hinweis auf eine pentakovalente Spezies fanden. Inzwischen gelang auf der Ph_3P/CCl_4 -Route auch die Isolierung zweier wenig stabiler Aryloxytriphenylphosphonium chloride, deren Struktur aufgrund ihrer ^{31}P -chemischen Verschiebung ebenfalls außer Frage steht.⁸

Der eingangs erwähnte Unterschied im Verhalten von Phenolen und Thiophenolen, der vor allem beim Phosphorigsäure-tris-(dimethylamid) auffällig in Erscheinung tritt, ist demnach offenbar trivial zu erklären: einmal ist das Chlor-tris-(dimethylamino)-phosphoniumion ohnehin wenig reaktiv^{1,9} und zum anderen reagieren Sauerstoff-Nucleophile wie Phenolat-Ionen als härtere Basen leichter als Schwefel-Nucleophile mit dem harten Phosphonium-Zentrum.

Für Vergleichszwecke wurden die $\delta^{31}P$ -Werte der homologen Reihen $Ph_n(Me_2N)_{3-n}P^{\oplus}Z^-SbCl_6^{\ominus}$ der entsprechenden Chlor-, 4-Methylphenoxy- und 4-Methylphenylthio-phosphoniumsalze gemessen (Tabelle I). Bei Betrachtung der letzteren beiden fällt auf, daß die chemischen Verschiebungen denen der analogen Methoxy- bzw. Methylthiophosphoniumsalze sehr nahe kommen, deren homologe Reihen

$Ph_n(Me_2N)_{3-n}P^{\oplus}XMe^-SbCl_6^{\ominus}$ ($X = O, S$) von Schmidpeter und Brecht⁵ vermessen wurden. Die Übereinstimmung ist um so größer, je größer die Zahl n der Phenylgruppen ist; mit sukzessivem Ersatz der Phenyl- durch Aminogruppen liegen die $\delta^{31}P$ -Werte der Aryloxy(bzw. Arylthio)-Verbindungen bei zunehmend höherem Feld als die der Methoxy(bzw. Methylthio)-Verbindungen. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Aryloxy(bzw. Arylthio)phosphoniumsalze mit denen der entsprechenden Phosphoryl- bzw. Thiophosphoryl-Verbindungen (Werte s.⁵) zeigt bei $X = O$ und $X = S$ den gleichen Trend für die Abhängigkeit der Verschiebungs-differenz $\Delta\delta = \delta$

$Ph_n(Me_2N)_{3-n}P^{\oplus}XAr^- - \delta Ph_n(Me_2N)_{3-n}P^{\oplus}X^-$ von der Zahl n ; der Absolutbetrag von $\Delta\delta$ nimmt mit steigendem n für $X = O$ zu, für $X = S$ dagegen ab (vgl. Abb. 1). Der Verlauf von $\Delta\delta$ gegen n ist insbesondere für $X = S$ ähnlich wie bei den Differenzen $\delta R_n^{\oplus}P(OR)_{4-n}^- - \delta R_n^{\oplus}P(O)(OR)_{3-n}^{10,11}$ und $\delta R_n^{\oplus}P(SR)(OR)_{3-n}^- - \delta R_n^{\oplus}P(S)(OR)_{3-n}^{11}$ in guter Näherung linear. Eine lineare Beziehung zwischen $\delta^{31}P$ und n innerhalb

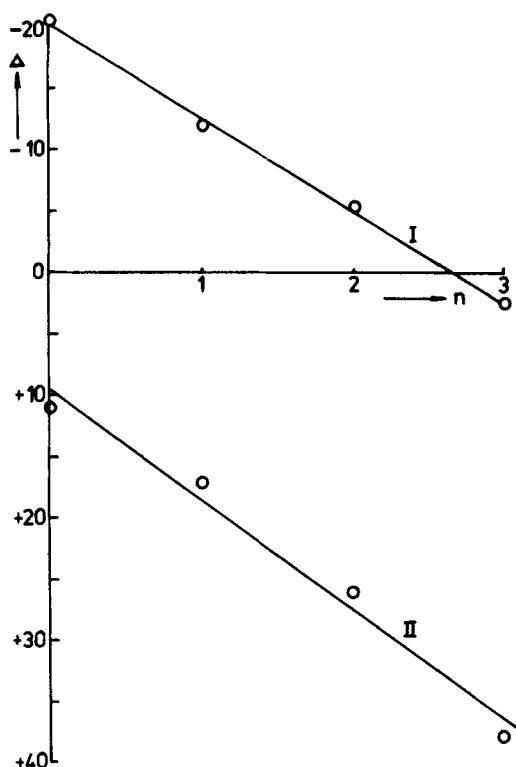


ABBILDUNG 1 Abhängigkeit der Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ = $\delta \text{Ph}_n(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^\oplus\text{--XC}_6\text{H}_4\text{Me} - \delta \text{Ph}_n(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{P}=\text{X}$ von n. I: X = S; II: X = O.

einer Substitutionsreihe von Oxy- oder Thiophosphoniumsalzen, wie sie hier am Beispiel der Reihe $\text{Ph}_n(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^\oplus\text{--OC}_6\text{H}_4\text{Me}$ beobachtet wird, stellt dagegen den Ausnahmefall dar.^{5, 10, 12}

EXPERIMENTELLES

Die ^{31}P -NMR-Messungen erfolgten mit einem Bruker Hx 90-Gerät gegen 85 proz. H_3PO_4 als äußerem Standard.

Sofern hinreichend löslich, wurde für die Hexachloroantimonate Methylenechlorid als Lösungsmittel verwendet, an- dernfalls Nitromethan; die Konzentrationen der hergestellten Lösungen lagen zwischen 8 und 23%.

Zur Untersuchung der Systeme P(III)-Verbindung/ CCl_4 /Phenol wurden jeweils 2 mMol Triphenylphosphin bzw. Phosphorigsäuretris-(dimethylamid) und *p*-Kresol bei $+20^\circ\text{C}$ bzw. -30°C in 8 ml Methylenchlorid gelöst, mit 2 mMol Tetrachlormethan versetzt und bis zur Messung verschlossen bei der jeweiligen Temperatur aufbewahrt.

Herrn Prof. Dr. M. I. Kabatschnik, Herrn Prof. Dr. E. I. Fedin und Herrn Dr. P. V. Petrovski von INEOS der AdW der UdSSR, Moskau, sind wir für die Ermöglichung von ^{31}P -NMR-Messungen und für die Förderung dieser Untersuchung sehr zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. H. Teichmann und W. Gerhard, *Z. Chem.* **14**, 233 (1974).
2. R. G. Weiss und E. J. Snyder, *J. Org. Chem.* **35**, 1627 (1970); **36**, 403 (1971).
3. R. Aneja und A. P. Davies, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1974**, 141; daselbst weitere Literatur.
4. D. B. Denney, D. Z. Denney und L. A. Wilson, *Tetrahedron Letters* **1968**, 85.
5. A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch.* **24b**, 179 (1969).
6. S. O. Grim, W. McFarlane, E. F. Davidoff und T. J. Mark, *J. Phys. Chem.* **70**, 581 (1966).
7. L. W. Nesterow, R. J. Mutualapowa, S. G. Salichow und E. J. Loginowa, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* **1971**, 414.
8. R. Appel, K. Warning und K. D. Ziehn, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 406. *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 406.
9. H. Teichmann, *Z. Chem.* **14**, 216 (1974).
10. R. Radeglia und H. Teichmann, *Z. Chem.* **14**, 282 (1974).
11. R. Radeglia, J. Schulze und H. Teichmann, *Z. Chem.* **15**, 357 (1975).
12. M. Murray, R. Schmutzler, E. Gründemann und H. Teichmann, *J. Chem. Soc. (London) B* **1971**, 1714.