

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>

DERIVATE DES PHOSPHORSÄURE-*o*-PHENYLENESTERS. 27¹ REAKTIONEN DES DI-*o*-PHENYLENDIOXY-CHLOROPHOSPHORANS MIT ESTERN P-HALTIGER SÄUREN-SPALTUNG DES P-SPIROSYSTEMS

Jörg Gloede^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower, Chaussee

5

To cite this Article Gloede, Jörg(1984) 'DERIVATE DES PHOSPHORSÄURE-*o*-PHENYLENESTERS. 27¹ REAKTIONEN DES DI-*o*-PHENYLENDIOXY-CHLOROPHOSPHORANS MIT ESTERN P-HALTIGER SÄUREN-SPALTUNG DES P-SPIROSYSTEMS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 1, 15 — 20

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077607

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077607>

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.

DERIVATE DES PHOSPHORSÄURE-*o*-PHENYLENESTERS. 27¹ REAKTIONEN DES DI-*o*-PHENYLENDIOXY-CHLOROPHOSPHORANS MIT ESTERN P-HALTIGER SÄUREN—SPALTUNG DES P-SPIROSYSTEMS

JÖRG GLOEDE

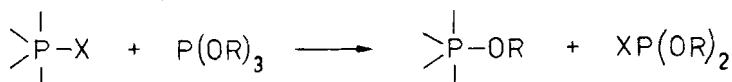
Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR,
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

(Received November 14, 1983; in final form January 30, 1984)

The title compound **1** reacts with phosphites, phosphonate, phosphates and pentaoxyphosphorane to the *o*-phenylene phosphates **5**, **7** and **9** resp. to the pentaoxyphosphoranes **2** and **13**. A mechanism is proposed.

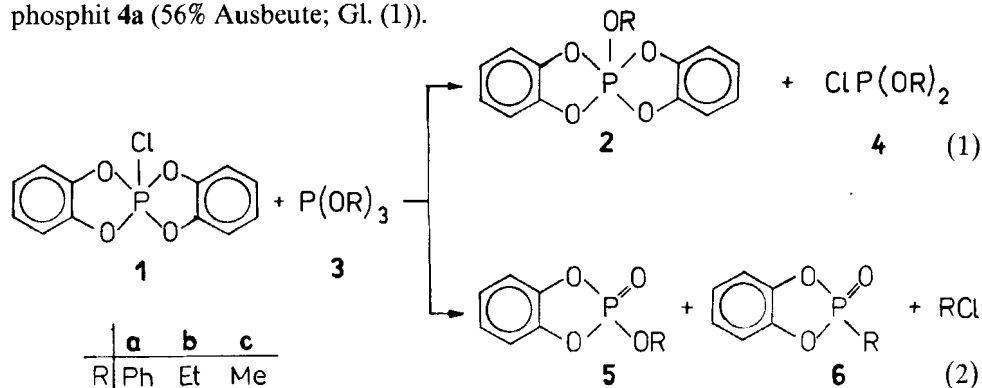
Die Titelverbindung **1** reagiert mit Phosphiten, Phosphonat, Phosphaten und Pentaoxyphosphoran zu den Phosphorsäure-*o*-phenylenestern **5**, **7** und **9** sowie zu den Pentaoxyphosphoranen **2** und **13**. Für den Ablauf der Reaktionen wird ein Mechanismus vorgeschlagen.

Bei Untersuchungen zur Reaktivität von P(V)-Halogeniden gegenüber P(III)-Verbindungen beobachteten wir, daß die Halogenatome der P(V)-Verbindung sehr leicht gegen Aryloxy- oder Alkoxygruppen ausgetauscht werden Können:²⁻⁴



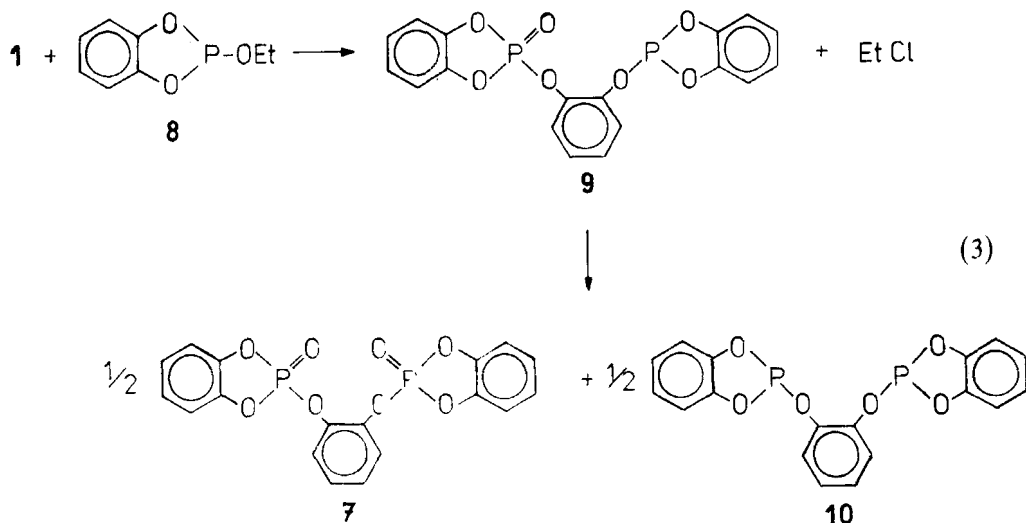
Es war nun die Frage von Interesse, ob nach dem gleichen Prinzip aus Di-*o*-phenylendioxy-chlorophosphoran **1** und Phosphiten **3** Pentaoxyphosphorane vom Typ **2** zugänglich sind. Solche Verbindungen wurden bereits aus **1** und Phenol oder Alkohol gewonnen.⁵⁻⁷

Erhitzten wir **1** mit Triphenylphosphit **3a**, so entstanden die erwarteten Produkte: Phenoxy-di-*o*-phenylendioxy-phosphoran **2a** (79% Ausbeute) und Diphenylchlorophosphit **4a** (56% Ausbeute; Gl. (1)).



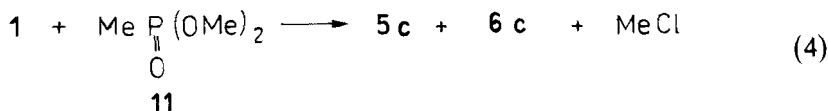
Bei 3 stündigem Erhitzen von **1** mit Triethylphosphit **3b** wurde dagegen nicht das Spirophosphoran **2b** sondern ein destillativ nicht zu trennendes Gemisch von Ethyl-*o*-phenylen-phosphat **5b** und *o*-Phenylenethanphosphonat **6b** erhalten (Gl. (2)). Weiterhin wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch *o*-Phenylenphosphat **7** als Nebenprodukt nachgewiesen (Tabelle I). Analog verlief auch die Umsetzung von **1** mit Trimethylphosphit **3c**; es entstand Methyl-*o*-phenylenphosphat **5c** und *o*-Phenylenmethanphosphonat **6c**. Hierbei ist bemerkenswert, daß bei diesen Reaktionen das sonst so stabile P-Spirosystem zu zwei cyclischen Phosphorverbindungen gespalten wird.⁸

Ebenfalls unter Ringöffnung und Abspaltung von Alkylchlorid verlief die Umsetzung von **1** mit dem cyclischen Phosphit **8**. Hier entstand primär das unsymmetrisch substituierte Brenzkatechinderivat **9**, das nebeneinander tri- und tetrakoordinierten Phosphor enthält ($\delta_{31\text{P}} = 128.6$ bzw. 7.0 ppm) und das unter den angegebenen Reaktionsbedingungen teilweise zum Phosphat **7** ($\delta_{31\text{P}} = 6.8$ ppm) und Phosphit **10** ($\delta_{31\text{P}} = 129.4$ ppm) symmetrisierte (Gl. (3)).⁸



Überraschend war nun, daß auch bei der Reaktion von **1** mit tetrakoordinierten Phosphorverbindungen eine Spaltung des Spirosystems beobachtet wurde.

So erhielten wir beim Erhitzen von **1** mit dem Methanphosphonat **11** die cyclischen Phosphorverbindungen **5c** und **6c** (Gl. (4)).



Die Umsetzung von **1** mit dem aromatischen Phosphat **5a** verlief unter Ligandenaustausch zum Phosphoran **2a** und dem Chlorid **12**, also analog Gl. (1).

TABELLE I
Reaktionen von **1** mit Estern von P-haltigen Säuren

Ausgangs- ester	Reaktions- dauer h	Reaktions- bedingungen Temp. ^a	Endprodukte	$\delta_{31\text{P}}$ -Werte ^{bc} ppm
2b	1	150°	13, 5b, (2b)	-30.7; 11.8; (-26.7)*
3a	3	R	2a, 4a	-29.9; 158.1
3b	3	R	5b, 6b, (7)	13.5; 54.9; (6.9)
	2	40°	4b, 13, 3b	166; -30.7; 139;
			(5b), (2b), (7)	(12); (-26.9); (6.8)
3c	3	R	5c, 6c	12.7; 49.6
	2	40°	4c, 13, (3c),	169; -30.7; (140);
			(5c), (2c), (7)	(12.9); (-25.7); (6.8)
5a	2	150°	2a, 12, (5a), (1)	-29.8; 19.5; (-6.3); (-9.5)
5b	1.5	R	7	6.8
8	3	R	9, 7, 11	7.0, 128.6*; 6.8; 129.5
	2	40°	2b, 16^d, (5b), (13), (9)	-26.9; 173; (11.9); (-30.7); (127.9)
11	3	R	5c, 6c, (11)	12.8; 49.8; (34)

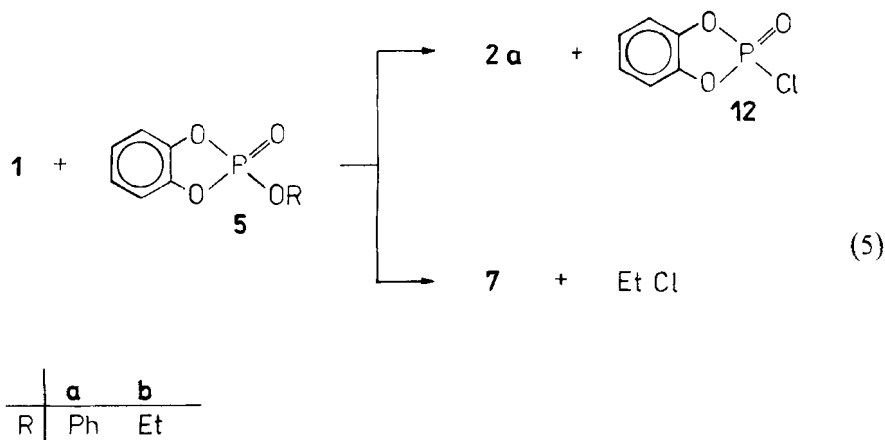
^aR = Rückfluß; 40° = Kochen in Dichlormethan.

^bIn Klammern angegebene Werte gelten für Signale mit einer Intensität < 10%.

^cLiteratur; ^{1,3,5,14,16-18} Werte mit Stern sind bisher nicht beschrieben.

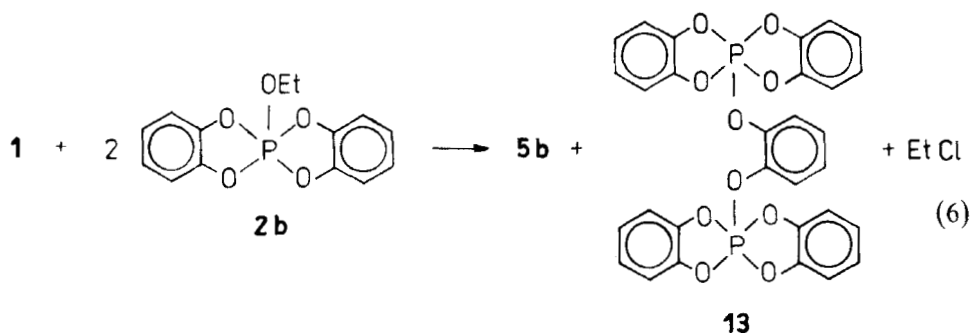
^d*o*-C₆H₄O₂PCl.

Dagegen entstand aus **1** und dem aliphatischen Phosphat **5b** unter Aufspaltung des Spirosystems in 82 proz. Ausbeute das Phosphat **7** (GL.(5)).



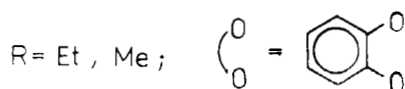
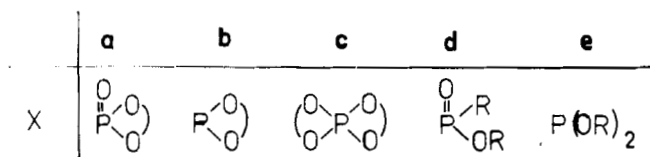
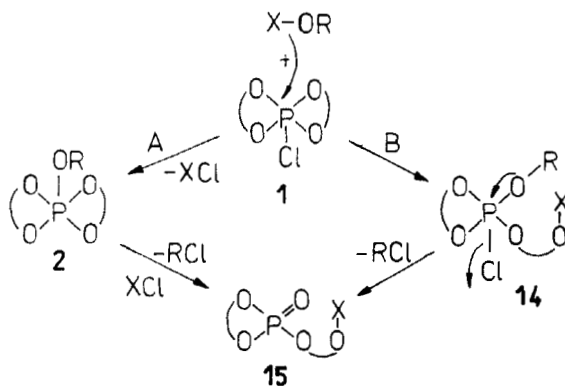
Die bei der oben erwähnten Umsetzung von **1** und **3b** beobachtete Bildung von **7** kann nunmehr auch zwanglos erklärt werden: das dort primär entstandene Phosphat **5b** reagierte mit **1** entsprechend Gl. (5) weiter.

Schließlich wurde auch bei der Umsetzung von **1** mit der pentakoordinierten Phosphorverbindung **2b** das Spirosystem von **1** gespalten.^{9,10} Hier entstand das Phosphat **5b** und das symmetrische Pentaoxyphosphoran **13** (65% Ausbeute; Gl. (6)).



Der Ablauf der hier beschriebenen Reaktionen von **1** mit Phosphorverbindungen, die am P-Atom eine Alkoxygruppe tragen, können, wie im Schema 1 formuliert, gedeutet werden.

Bei tieferen Temperaturen wird durch den Angriff des Alkoxyrestes einer P-Verbindung auf **1** das Chloridion abgelöst, wobei das Pentaoxyphosphoran **2** und ein P-Halogenid entsteht (Weg A). Bei höheren Temperaturen könnte **2** dann mit dem entstandenen Chlorid zum Phosphat **15** reagieren.¹¹ Es wäre auch möglich, daß aus **1** unter Öffnung des Spirosystems primär **14** entsteht (Weg B), das dann unter

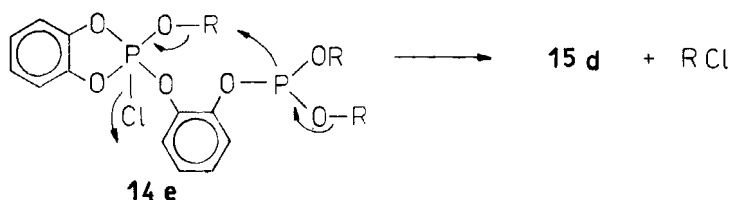


SCHEMA 1

Abspaltung von Alkylchlorid **15** gibt. Bei einigen Reaktionen konnten wir solche Phosphate als stabile Verbindungen isolieren, wie z.B. **15a** und **15b**, die den bereits vorgestellten Verbindungen **7** und **9** entsprechen (Gl. (3) und (5)). Bei den anderen Reaktionen wird der acyclische aromatische Rest durch einen Alkoxyrest ausgetauscht. So könnte sich z.B. **15c** durch Reaktion mit **2b** (Gl. (6)) und **15d** (R = Me) durch intramolekulare Umesterung (Gl. (4)) stabilisieren.



Und schließlich könnte das aus **1** und **3b** bzw. **3c** primär entstehende Zwischenprodukt **14e** (R = Et, Me) im Sinne einer Michaelis-Arbusov Reaktion unter Abspaltung von RCl zum Zwischenprodukt **15d** reagieren, das dann, analog vorstehend, zu **5** und **6** weiterreagiert (Gl. (2)).^{12, 13}



EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorschrift. 0.01 mol **1** und 0.01 mol *P*-Ester wurden nach den Angaben der Tabelle I umgesetzt und dann ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen (Lösungsmittel; Dichlormethan).

Ethoxy-di(o-phenyldioxy)-phosphoran 2b. Zu einer Lösung von 5.6 g (0.02 mol) **1** in 30 ml abs. Methylenchlorid wurden langsam 1.16 ml (0.02 mol) Ethanol zugegeben und die Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde eingedampft; der Rückstand kristallisiert langsam durch. 5.75 g (98% Ausbeute) **2b**; Fp. 94–95°C; $\delta_{31\text{P}} = -27$ ppm; $\delta_{1\text{H}}$ (CDCl₃) 4.12 ppm; dq, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 11$ Hz (POCH₂); 1.16 ppm; dt, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2$ Hz (POCH₂—CH₃).

Reaktion von 1 mit 2b. Ein Gemisch von 1.3 g (4.6 mmol) **1** und 2.6 g (9.2 mmol) **2b** wurde 1 h bei 150°C erhitzt, nach dem Abkühlen 10 ml abs. Methylenchlorid und 5 ml abs. Ether zugegeben und der kristalline Festkörper abgetrennt. 1.8 g (65% Ausbeute) **13**; Roh-Fp. 133–138°C, nach Umkristallisieren Fp. 260–265°C (*o*-Dichlorbenzol), Lit. Fp. 264–266°C;¹⁴ $\delta_{31\text{P}} = 30.8$ ppm, Lit. $\delta_{31\text{P}} = 30.5$ ppm;¹⁴ MS 602 (Molpeak). Die Mutterlauge wurde eingeeengt und der sirupöse Rückstand ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen. $\delta_{31\text{P}}$ 12 ppm (**5b**) und –26.7 ppm (**2b**).

Reaktion von 1 mit 3a. Ein Gemisch von 4.2 g (0.015 mol) **1** und 4.65 g (0.015 mol) **3a** wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und fraktioniert destilliert. 2.1 g (56% Ausbeute) **4a**; Kp._{0.05} 115–120°C; n_{D}^{25} 1.5760, Lit. n_{D}^{25} 1.5789.¹⁵ 4 g (79% Ausbeute) **2a**; Kp._{0.07} 154–168°C, kristallisiert durch; $\delta_{31\text{P}} = 30$ ppm, Lit. $\delta_{31\text{P}} = -30.2$ ppm.⁵

Reaktion von 1 mit 3c. Ein Gemisch von 4.2 g (0.015 mol) **1** und 1.86 g (0.015 mol) **3c** wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und im Vakuum destilliert. Es wurde ein Gemisch von **5c** und **6c** (Kp._{0.07} 86–90°C; 3.8 g) erhalten.

5c: $\delta_{31\text{P}}$ 12.7 ppm, Lit. $\delta_{31\text{P}}$ 12.8 ppm;³ $\delta_{1\text{H}}$ 3.86 ppm, $J_{\text{PH}} = 12$ Hz (POMe).

6c: $\delta_{31\text{P}}$ 49.6 ppm, Lit. $\delta_{31\text{P}}$ 50 ppm;¹ $\delta_{1\text{H}}$ 1.87 ppm, $J_{\text{PH}} = 18$ Hz (PMe).

Reaktion von 1 mit 5b. Ein Gemisch von 5.6 g (0.02 mol) **1** und 4 g (0.02 mol) **5b** wurde 1.5 h unter Rückfluß gekocht und fraktioniert destilliert. 6.8 g (81.5% Ausbeute) **7**; Kp._{0.005} 236–242°C; $\delta_{31\text{P}}$ 6.8 ppm, Lit. $\delta_{31\text{P}}$ 6.6 ppm.¹⁶

Reaktion von 1 mit 8. Ein Gemisch von 5.6 g (0.02 mol) **1** und 3.6 g (0.02 mol) **8** wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: Kp._{0.01} 165–195°C; 3.5 g; Gemisch von **10** mit wenig **9**; δ_{31P} 129.2 ppm und wenig 128.4/6.7 ppm.

2. Fraktion: Kp._{0.01} 225–238°C; 2.1 g; Gemisch von **7** mit wenig **9**; δ_{31P} 6.8 ppm und wenig 128.7/6.7 ppm.

Reaktion von 2b mit 4b. Ein Gemisch von 1.4 g (0.005 mol) **2b** und 0.78 g (0.005 mol) **4b** wurde 3 h bei 150°C erhitzt, nach dem Abkühlen in Methylenchlorid gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. δ_{31P} 127.5 (**8**), 11.7 ppm (**5b**), daneben mit wesentlich geringerer Intensität δ_{31P} 129.5 und –6.8 ppm (nicht identifizierte Verbindungen).

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. 26. Mitt.: J. Gloede, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **500**, 59 (1983).
2. J. Gloede, M. Mikolajczyk, A. Lopusinski und J. Omelanczuk, *J. prakt. Chem.*, **316**, 703 (1974).
3. J. Gloede, *J. prakt. Chem.*, **323**, 621 (1981).
4. Präparativ hat dieses Verfahren gegenüber den Umsetzungen eines P(V)-Halogenids mit Phenol oder Alkohol den Vorteil, daß kein Chlorwasserstoff entsteht bzw. bei Verwendung einer Base als Säurefänger kein Salz abgetrennt werden muß; vgl. jedoch 10.
5. F. Ramirez, A. J. Bigler und C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 5041 (1968).
6. G. Gence, Dissertation, Universität P. Sabatier, Toulouse (1975).
7. F. Ramirez, M. Nowakowski und J. F. Marecek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4515 (1977).
8. Beim Umsatz unter wesentlich milderen Bedingungen (2 h, 40°C) entstanden Gemische (Tabelle I). Offenbar erfolgt primär keine Spaltung des Spirosystems; es entsteht **2b**, das dann Folgereaktionen (Gl. (6)) eingeht.
9. Die Pentaoxyphosphorare **2b** und **13** können als Ester der hypothetischen Orthophosphorsäure P(OH)₅ aufgefaßt werden.
10. **2b** wurde aus **1** und Ethanol synthetisiert (98% Ausbeute); eine Zugabe von Base als Protonenfänger, wie z.B. bei der Synthese von **2c** aus **1** und Methanol beschrieben,⁹ ist nicht notwendig.
11. **2b** reagiert mit dem Chlorophosphat **12** unter analogen Bedingungen zu **7** (79% Ausbeute).
12. Da die Umsetzung von **1** mit **3c** sowie mit **11** nach dem hier diskutierten Ablauf zum gleichen Zwischenprodukt **15b** führt, ist es verständlich, daß bei den genannten Reaktionen auch identische Produkte erhalten werden.
13. Ein Ablauf über **2** ist bei dieser Reaktion auszuschließen (Schema 1, Weg A), denn ein Kontrollversuch zeigte, daß bei der Umsetzung von **2b** mit dem Chlorophosphit **4b** unter analogen Bedingungen neben dem Phosphat **5b** nicht das Phosphonat **6b** sondern das Phosphit **8** entstand

$$5b + 6b \nrightarrow 2b + 4b \rightarrow 5b + 8$$
14. A. Schmidpeter, Th.v. Criegern, W. S. Sheldrick und D. Schomburg, *Tetrahedron Letters*, **1978**, 2857.
15. J. P. Foesman und D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3145 (1953).
16. J. Gloede, *Z. anorg. allgem. Chem.*, im Druck.
17. E. Fluck, H. Groß, H. Binder und J. Gloede, *Z. Naturforsch.*, **21B**, 1125 (1966).
18. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **5**, 227 (1967).