

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>

ZUR KENNTNIS DER ADDITION VON PHOSPHORYLSULFENYLCHLORIDEN RR'P(O)SCl AN CYCLOHEXEN

Gerhard Hägele^a; Michael Engelhardt^a; Wilfried Peters^a; Aleksandra Skowronska^b; Joanna Gwara^b; Detlef Wendisch^c

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, Düsseldorf 1 ^b

Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Lodz, Poland ^c

Research and Development Services, Leverkusen

To cite this Article Hägele, Gerhard , Engelhardt, Michael , Peters, Wilfried , Skowronska, Aleksandra , Gwara, Joanna and Wendisch, Detlef(1984) 'ZUR KENNTNIS DER ADDITION VON PHOSPHORYLSULFENYLCHLORIDEN RR'P(O)SCl AN CYCLOHEXEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 1, 53 – 58

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408073127

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408073127>

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.

ZUR KENNTNIS DER ADDITION VON PHOSPHORYLSULFENYLCHLORIDEN RR'P(O)SCI AN CYCLOHEXEN

GERHARD HÄGELE,* MICHAEL ENGELHARDT und
WILFRIED PETERS

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität
Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-4000 Düsseldorf 1*

ALEKSANDRA SKOWRONSKA* and JOANNA GWARA

*Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences,
P-90532 Łódź, Poland*

DETLEF WENDISCH

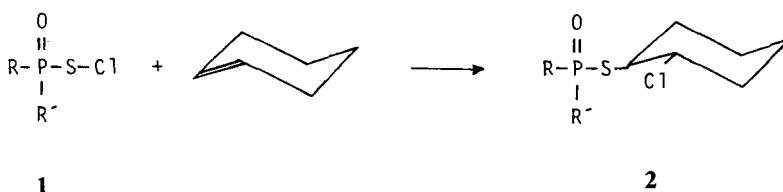
Research and Development Services, Bayer AG, D-5090 Leverkusen

(Received April 10, 1984)

Phosphorylsulfenylchlorides add to cyclohexene to form diastereomers which are trans with respect to S- and Cl-substituents. Molecular structures are deduced by NMR-methods using ^1H -, ^{13}C - and ^{31}P -techniques.

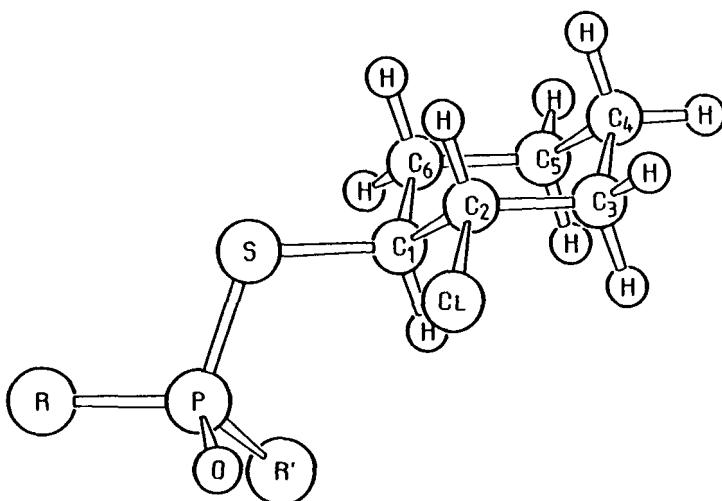
EINLEITUNG

Michalski und Mitarbeiter¹ haben gezeigt, daß Phosphorylsulfenylchloride sich an Cyclohexen addieren und S-Ester des 2-Chlorcyclohexanthsols bilden. Dieser Reaktionsweg kann verallgemeinernd zur Synthese von S-Estern der Monothiophosphor-, phosphon- und -phosphinsäure ausgenutzt werden.



SCHEMA 1 Vereinfachter Reaktionsweg zur Darstellung der Verbindungen **2a-2d** aus den Edukten **1a-1d** und Cyclohexen.

*Author to whom all correspondence should be addressed.

SCHEMA 2 Spinnnotation der Verbindungen **2a–2d** in den Tabellen I–V.

Zu unseren Untersuchungen standen uns folgende Verbindungen zur Verfügung:

R	R'	1 → 2	Ausbeute
neo-C ₅ H ₁₁ O	neo-C ₅ H ₁₁ O	1a 2a	70%
CH ₃ O	<i>t</i> -C ₄ H ₉	1b 2b	74%
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	1c 2c	70%
<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	1d 2d	82%

¹H-, ¹³C-, und ³¹P-NMR-Studien zeigen, daß Reaktionen nach obiger Gleichung stereospezifisch unter Transaddition verlaufen. Aus den Kopplungskonstanten ³J_{H_{1ax},H_{2ax}} schlossen wir, daß die beiden Substituenten RR'P(O)S- und Cl- am rigiden Cyclohexanskelett alläquatorial angeordnet sind. Reaktionen der chiralen Sulfenylchloride **1b–1d** führen zu den Diastereomerenpaaren von **2b–2d**, die sich zwar durch individuelle NMR-Datensätze auszeichnen, aber noch nicht stereospezifisch identifiziert werden können. Einzelheiten geben wir in den Tabellen I–V wieder, wobei wir die Spinnnotation des Schemas 2 verwenden.

DISKUSSION DER BEFUNDE

³¹P-NMR-Untersuchungen

Der *O,O'*-Bis-neopentyl-*S*-(2-chlorcyclohexyl)-ester der Monothiophosphonsäure **2a** ist durch ein ³¹P-*{*¹H*}*-Singulett seiner CD₂Cl₂-Lösung bei Raumtemperatur mit der chemischen Verschiebung von 25.32 ppm (85%ige H₃PO₄: 0.0 ppm) gekennzeichnet. Beim Abkühlen der Probe tritt ab 220 K eine Aufspaltung ein. Bei 200 K beobachtet man zwei Singulette bei 25.87 ppm bzw. 25.15 ppm, die zwei verschiedenen Rotameren im Verhältnis 46 : 54 zugeordnet werden können.

Der entsprechende *O*-Methyl-*S*-(2-chlorcyclohexyl)-ester der *t*-Butyl-mono-thiophosphonsäure **2b** wird durch zwei Signale bei 66.55 ppm und 66.37 ppm

TABELLE I

³¹P-Chemische Verschiebungen (ppm vs 85% H₃PO₄) der Verbindungen **2a**–**2c** in CD₂Cl₂ in Abhängigkeit von der Temperatur (I, II: Diastereomere; a, b: Rotamere)

Temp. [K]	2a		2b ⁱ		2c ⁱⁱ	
	(I)	(I)	(I)	(II)	(I)	(II)
303	25.32	66.55	66.37	57.02	56.63	—
270	25.34	—	—	—	—	—
258	—	—	—	57.54	57.12	—
253	25.39	—	—	—	—	—
248	—	—	—	57.71	57.28	—
243	25.42	66.85	66.85	57.79	57.42	—
238	—	66.89	66.89	—	—	—
233	25.44	66.93	66.93	—	—	—
228	a b	— —	67.73 66.99	66.99 66.18	— —	— —
223	a b	25.66 25.23	67.80 67.09	67.09 66.06	58.31	57.24
210	a b	25.87 25.18	— —	— —	— —	— —
200	a b	25.87 25.15	— —	— —	— —	— —
193	a b	— —	68.20 66.32	67.37 66.90	59.02	58.05

ⁱ in C₆D₆ finden wir (I): 65.86; (II): 65.50.

ⁱⁱ in C₆D₆ finden wir (I): 57.09; (II): 56.56.

TABELLE II

¹³C-Chemische Verschiebungen (ppm vs TMS) und Kopplungskonstanten [Hz] der Verbindungen **2a**–**2c** im Cyclohexanskelett (I, II: Diastereomere)

C-Atom		2a in CD ₂ Cl ₂	2a in C ₆ D ₆	2b in C ₆ D ₆	2c in C ₆ D ₆
C ₁	I	51.286	51.623	51.687	51.639
	II	—	—	50.997	50.837
C ₂	I	62.527	62.551	63.434	63.715
	II	—	—	63.049	63.065
C ₃	I	33.795	33.955	34.822	35.047
	II	—	—	33.683	33.859
C ₄	I	22.995	23.060	23.525	23.782
	II	—	—	22.931	23.011
C ₅	I	23.782	23.846	24.295	24.568
	II	—	—	23.910	23.910
C ₆	I	32.182	32.495	34.164	33.859
	II	—	—	32.511	32.768
¹ J _{C₁H₁}		146	153	147	148
¹ J _{C₂H₂}		158	158	154	154
¹ J _{C₃H₃}		135	135	130	135
¹ J _{C₄H₄}		126	126	126	130
¹ J _{C₅H₅}		129	126	126	130
¹ J _{C₆H₆}		135	135	130	135
³ J _{C₂P}	I	4.4	5.8	4.4	4.4
	II	—	—	2.9	2.9

TABELLE III

¹³C-Chemische Verschiebungen (ppm vs TMS) und Kopplungskonstanten [Hz] in Alkyl- und Alkoxygruppen der Verbindungen **2a–2c** (I, II: Diastereomere)

C-Atom		2a in CD ₂ Cl ₂	2a in C ₆ D ₆	2b in C ₆ D ₆	2c in C ₆ D ₆
<u>COP</u>	I	76.889	76.793	51.383	61.131
	II	76.809	76.705	51.046	60.938
<u>CCOP</u>	I	32.282	32.181	—	16.352
	II	32.082	31.943	—	16.288
<u>CCCOP</u>	I	26.217	26.168	—	—
	II	26.097	26.048	—	—
<u>CP</u>	I	—	—	37.037	27.729
	II	—	—	36.628	27.625
<u>CCP</u>	I	—	—	24.151	6.668
	II	—	—	24.054	6.547
¹ J _{CH} (COP)		146.8	146.8	147.0	147.0
¹ J _{CH} (CCOP)		—	—	—	127.0
¹ J _{CH} (CCCOP)		125.0	125.0	—	—
¹ J _{CH} (CP)		—	—	—	126.0
¹ J _{CH} (CCP)		—	—	127.0	129.0
² J _{CH} (CCOP)		—	—	—	5.0
² J _{CH} (CCP)		—	—	4.2	5.0
² J _{COP}	I	7.3	8.7	8.7	7.3
	II	7.3	7.3	8.7	7.3
¹ J _{CP}	I	—	—	107.5	110.4
	II	—	—	106.0	109.0
² J _{CCP}	I	—	—	—	7.3
	II	—	—	—	5.8

TABELLE IV

¹H-Chemische Verschiebungen (ppm vs TMS) und Kopplungskonstanten [Hz] im Cyclohexanskelett der Verbindungen **2a–2c** (I, II: Diastereomere)

Parameter		2a in CD ₂ Cl ₂	2a in C ₆ D ₆	2b in C ₆ D ₆	2c in C ₆ D ₆
$\delta_{H_{1ax}}$	I	3.45	3.55	3.70	3.57
	II	—	—	—	3.48
$\delta_{H_{2ax}}$	I	4.20	4.13	4.17	4.23
	II	—	—	4.07	—
$\delta_{H_{3ax}}$		1.75	1.55	—	—
$\delta_{H_{3eq}}$		2.27	2.09	2.12	2.17
$\delta_{H_{4ax}}$		1.48	1.10	—	—
$\delta_{H_{4eq}}$		1.70	1.45	—	—
$\delta_{H_{5ax}}$		1.43	1.15	—	—
$\delta_{H_{5eq}}$		1.63	1.40	—	—
$\delta_{H_{6ax}}$		1.78	1.69	—	—
$\delta_{H_{6eq}}$		2.38	2.35	2.29	2.31
³ J _{H_{6eq}H_{2ax}}		7.5	7.5	7.5	7.5
³ J _{H_{1ax}H_{6ax}}		7.5	7.5	6.5	—
³ J _{H_{1ax}H_{6eq}}		3.5	3.5	—	—
³ J _{H_{2ax}H_{3ax}}		7.0	7.0	7.0	—
³ J _{H_{2ax}H_{3eq}}		3.0	3.5	—	—
³ J _{H_{1ax}P}		15.0	15.0	11.0	—

TABELLE V

¹H-Chemische Verschiebungen (ppm vs TMS) und Kopplungskonstanten [Hz] der Alkyl- und Alkoxygruppen der Verbindungen **2a**–**2c** (I, II: Diastereomere)

Parameter		2a in CD ₂ Cl ₂	2a in C ₆ D ₆	2b in C ₆ D ₆	2c in C ₆ D ₆
$\delta_{\text{CHO}-\text{P}}$	I	3.751	3.797	3.568	4.100
	II	3.729	3.788	3.533	4.000
$\delta_{\text{CHCO}-\text{P}}$		—	—	—	1.200
		0.960	0.860	—	—
$\delta_{\text{CH}-\text{P}}$	I	—	—	—	1.890
	II	—	—	—	1.850
$\delta_{\text{CHC}-\text{P}}$	I	—	—	1.190	1.140
	II	—	—	1.150	1.080
$^3J_{\text{CHO}-\text{P}}$		5.3	6.0	15.5	11.5
$^2J_{\text{CH}-\text{P}}$		—	—	—	~19.5
$^3J_{\text{CHC}-\text{P}}$		—	—	18.5	7.5
$^3J_{\text{CHCH}-\text{P}}$		—	—	—	7.5
$^3J_{\text{CHCHO}-\text{P}}$		—	—	—	7.5
$^2J_{\text{CH}_2\text{O}-\text{P}}$		~9.4	~9.0	—	—

charakterisiert. Die Resonanzen, im Verhältnis 37:63, werden bei Abkühlen der Probe erneut aufgespalten, bis bei 193 K jeweils zwei Konformere der beiden Diastereomeren erkennbar, nicht aber spezifisch identifizierbar werden. Man beobachtet δ_{P} -Werte von 68.20/66.32 bzw. 67.37/66.90 ppm.

Im Falle des *O*-Ethyl-*S*-(2-chlorcyclohexyl)-esters der Ethanmonothiophosphonsäure **2c** finden wir wiederum zwei ³¹P-^{{1}H}-Singulets bei Raumtemperatur mit 57.02 und 56.63 ppm im Intensitätsverhältnis 50:50. Intramolekulare Rotationen sind hier weniger behindert, denn selbst bei 193 K werden keine Aufspaltungen der einzelnen Diastereomerensignale beobachtet.

Für den Phosphinsäureester **2d** findet man bei Raumtemperatur zwei Diastereomerensignale bei 61.30 ppm und 60.90 ppm.

Das Einfrieren von Sessel-Wannen-Inversionen schließen wir als Ursache der Tieftemperatoreffekte bei **2a** und **2b** im Hinblick auf unsere ¹H-NMR-Untersuchungen (siehe unten) aus.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, nimmt δ_{P} von **2a**–**2c** mit steigender Temperatur ab.

¹³C-NMR-Untersuchungen

Unter Zuhilfenahme von Inkrementmethoden² und der unterschiedlichen Population von Diastereomeren lassen sich die ¹³C-Resonanzen der Cyclohexanskelette in **2a**–**2c** zuordnen. Wie Tabelle II zeigt, zeichnen sich die Diastereomerenspaare von **2b** und **2c** durch wohlseparierte Signale aller C-Atome aus, wobei die höher populierten Formen (I) stets die kleineren chemischen Verschiebungen aufweisen. Dabei ordnen wir den Formen I auch die kleineren $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten der phosphorverknüpften Alkylgruppen zu. Interessanterweise reagiert das dem chiralen C₁-Atom benachbarte C₆-Atom besonders sensitiv auf die Konfiguration des Phosphors.

Während vicinale Kopplungen $^3J_{\text{PSC}_1\text{C}_2}$ mit 2.9 bis 5.8 Hz gefunden werden, kann die analoge Größe $^3J_{\text{PSC}_1\text{C}_6}$ nicht aufgelöst werden. Auch $^2J_{\text{PSC}_1}$ ist kleiner als die Halbwertsbreite.

^{13}C -NMR-Daten der phosphorverknüpften Alkyl- und Alkoxygruppen listen wir in Tabelle III auf. Dabei sollten die charakteristischen Nichtäquivalenzphänomene besondere Beachtung finden.

^1H -NMR-Untersuchungen

Aus den 360 MHz ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **2a–2c** konnte ein Teil der ringspezifischen Protonenresonanzen entnommen werden, die in Tabelle IV aufgeführt sind. Im günstigen Fall des Neopentylderivats **2a** erhielten wir auch die Interringkopplungskonstanten der Tabelle IV.

Eine vollständige Analyse der komplexen 360 MHz Spektren im Bereich der Alkyl- und Alkoxygruppen von **2a–2c** ist derzeit nicht möglich. Bisher zugängliche Ergebnisse listen wir in Tabelle V auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Edukte **1a**³ und **1b–1d**¹ werden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Addition von Phosphorylsulfenylchlorid **1** an Cyclohexen-allgemeines Verfahren: Zu einer Lösung von 0.01 Mol frisch herstelltem **1** in trockenem CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur unter Röhren 0.011 Mol Cyclohexen zugetropft, wobei eine Entfärbung der Lösung beobachtet wird. Nach 24 h weiterem Röhren bei Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen und im Vakuum fraktioniert. **2a**: Kp. 125–128°C/0.2 Torr, Ausbeute 70%. **2b**: Kp. 90–91°C/0.1 Torr, Ausbeute 74%. **2c**: Kp. 92–94°C/0.1 Torr, Ausbeute 70%. **2d**: Kp. 145–147°C/0.1 Torr, Ausbeute 82%.

Elementaranalyse:

Nummer	P _{ber}	P _{gef}	S _{ber}	S _{gef}	Cl _{ber}	Cl _{gef}
1a	8.35%	8.40%	9.60%	9.45%	8.65%	8.65%
1b	10.90%	11.40%	11.85%	11.25%	13.10%	12.50%
1c	11.45%	12.20%	11.25%	11.70%	12.50%	12.25%
1d	9.45%	9.60%	9.80%	10.00%	10.80%	10.25%

DANKSAGUNG

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel und der Heinrich-Hertz-Stiftung für ein Reise- und Aufenthaltsstipendium.

LITERATUR

1. C. Borecki, J. Michalski und S. Musierowicz, *J. Chem. Soc.*, 4081 (1958).
2. F. W. Wehrli und T. Wirthlin in "Interpretation of Carbon-13-NMR-Spectra," Heyden & Son Ltd., London (1980).
3. S. Bluj, B. Borecka, A. Lopusinski und J. Michalski, *Roczniki Chem.*, **48**, 329 (1974).