

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. 30¹ REAKTIONEN VON CYCLISCHEN P^{III}-VERBINDUNGEN MIT *N*- CHLORAMINEN

Jörg Gloede^a; Siegfried Schramm^a

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

To cite this Article Gloede, Jörg and Schramm, Siegfried(1985) 'DERIVATE DES PHOSPHORSÄURE-*o*-PHENYLENESTERS. 30¹ REAKTIONEN VON CYCLISCHEN P^{III}-VERBINDUNGEN MIT *N*-CHLORAMINEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 22: 3, 369 — 374

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073377

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073377>

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. 30¹ REAKTIONEN VON CYCLISCHEN P^{III}-VERBINDUNGEN MIT *N*-CHLORAMINEN

JÖRG GLOEDE und SIEGFRIED SCHRAMM

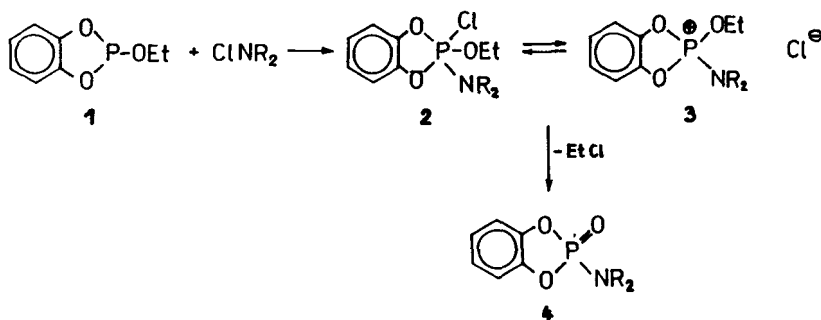
Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der
DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

(Received August 20, 1984)

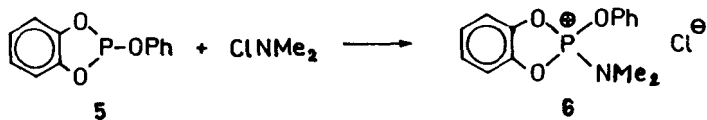
The cyclic derivatives of phosphoric acid **5**, **12**, **16** and **20** react with *N*-chlor-dimethylamine to the phosphonium salts **6**, **13**, **19** and **21**. The salts **19** and **21** are formed from the primary products by intermolecular ligand exchange.

Die cyclischen Phosphorsäurederivate **5**, **12**, **16** und **20** reagieren mit *N*-Chlor-dimethylamin zu den Phosphoniumsalzen **6**, **13**, **19** und **21**. Die Salze **19** und **21** entstehen aus den Primärprodukten durch intermolekularen Ligandenaustausch.

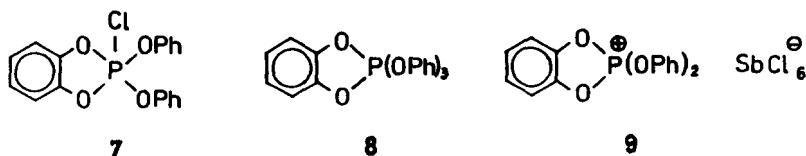
Die Umsetzung von Ethyl-*o*-phenylenphosphit **1** mit *N*-Chlor-diethylamin führt, wie Denney *et al.*² fanden, zum cyclischen Phosphorsäure-esteramid **4** (R = Et). Die Zwischenstufen **2** bzw. **3** sind nicht stabil, konnten aber bei -50°C ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



Andererseits gelang es uns jedoch, bei der Chlorierung cyclischer Chlor- bzw. Aryloxy-P^{III}-Verbindungen stabile Phosphorane oder Phosphoniumsalze darzustellen³⁻⁵. Es war danach die Frage von Interesse, ob beim Austausch der OEt-Gruppe gegen andere Reste stabilere Zwischenprodukte zugänglich sind. Wir setzten zunächst Phenyl-*o*-phenylenphosphit **5** mit *N*-Chlordimethylamin bei 0°C um. Im ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches beobachteten wir nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 20 ppm.



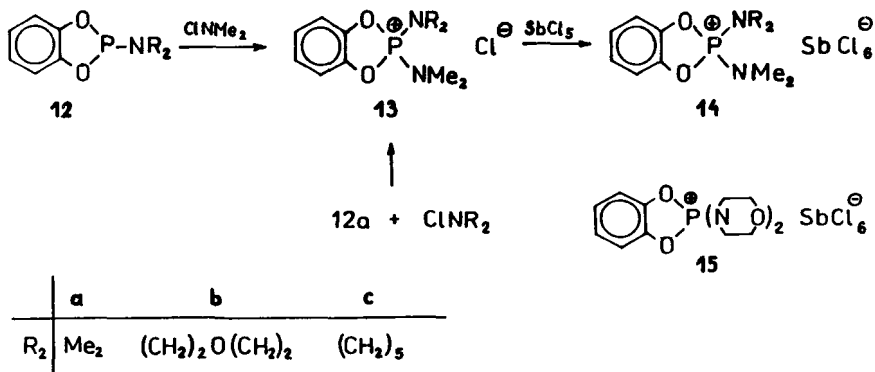
Dieses Signal muß dem Phosphoniumsalz **6** zugeordnet werden, denn bei Zugabe von Antimonpentachlorid zur Reaktionslösung veränderte sich der δ -Wert nicht. Auch die chemische Verschiebung von **3** liegt im gleichen Bereich ($\delta = 18.4$ ppm).⁶ Darüberhinaus waren in der Reaktionslösung neben dem Signal bei 20 ppm noch zwei kleinere Signale sichtbar, die ohne Zweifel den pentakoordinierten Verbindungen **7** und **8** entsprechen. Bei Zugabe von Antimonpentachlorid zur Reaktionslösung war das Salz **9** nachweisbar (s. Tabelle I), dessen Entstehung durch Abspaltung von Chlorid bzw. Phenolat aus **7** bzw. **8** leicht erklärbar ist.



Bei der Umsetzung von *N*-Chlor-dimethylamin mit Triphenylphosphit **10**, dem 5-analogen acyclischen P^{III}-Vertreter, entstand, wie zu erwarten, das Phosphoniumsalz **11**,⁸ dessen Struktur wir nun ³¹P-NMR-spektroskopisch bestätigen konnten ($\delta = 0$ ppm; s. Tabelle I).



Ähnliche Reaktionen beobachteten wir auch bei den cyclischen Phosphorigsäure-esteramiden. Aus dem Dimethylamid **12a** und *N*-Chlordimethylamin erhielten wir das bereits früher auf anderem Wege synthetisierte Phosphoniumsalz **13a**.⁵



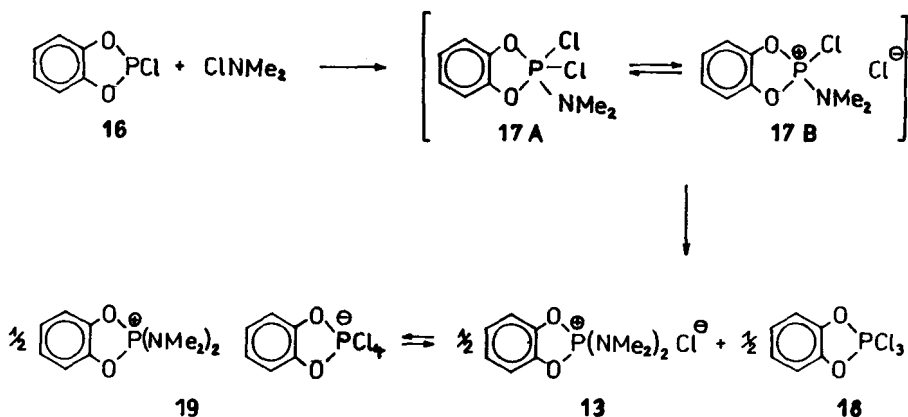
Durch Zugabe von Antimonpentachlorid zur Reaktionslösung konnte das entsprechende Hexachloroantimonat **14a** (65% Ausbeute) gewonnen werden. Ganz analog reagierten auch das Morpholid **12b** und das Piperidid **12c**. Hier konnten wir in 70 bzw. 40 proz. Ausbeute die Salze **14b** und **14c** isolieren.

Während bei der Chlorierung von **12** nur Phosphoniumsalze entstanden, bei denen sich am Phosphor Aminogruppen mit gleichen Substituenten befinden (z.B. **14a** oder

15),⁵ konnten auf diesem Wege Phosphoniumsalze mit unterschiedlichen Substituenten am Phosphor synthetisiert werden, wie z.B. **14b** und **14c**.

Die Verbindung **14b** konnten wir auch aus **12a**, *N*-Chlor-morpholin und SbCl_5 gewinnen (87% Ausbeute). Aus **12b**, *N*-Chlor-morpholin und SbCl_5 erhielten wir das schon früher beschriebene Salz **15** (87% Ausbeute).⁵

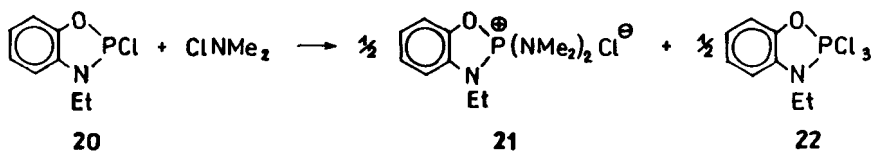
Schließlich setzten wir Phosphorigsäure-*o*-phenylenesterchlorid **16** mit *N*-Chlor-dimethylamin um. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung fanden wir zwei Signale, die einer tetra- ($\delta = 46$ ppm) und einer hexakoordinierten P-Spezies ($\delta = -125$ bis -147 ppm) entsprechen. Die beiden Signale sind dem Phosphoniumphosphat **19** zuzuordnen.



Die unterschiedlichen δ -Werte für das hexakoordinierte P-Atom kommen dadurch zustande, daß das Anion von **19** mit Brenzkatechylphosphor-trichlorid **18** und Chlorid in einem Gleichgewicht vorliegen kann.^{5,9}

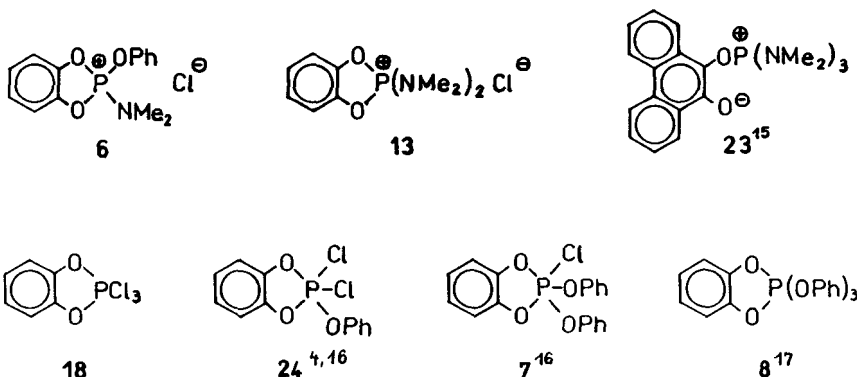
Das gleiche Salz erhielten wir schon früher bei der Chlorierung von **12a**.⁵ Während dort die Bildung von **19** durch die Reaktion von **17** mit der Ausgangsverbindung **12a** erklärt werden konnte, müssen wir hier annehmen, daß sich das Zwischenprodukt **17**, das penta-(**17A**) oder tetrakoordiniert (**17B**) vorliegen kann, durch intermolekularen Ligandenaustausch stabilisiert.^{10,13}

In ähnlicher Weise reagierte auch das cyclische Phosphorigsäureesteramidchlorid **20** mit *N*-Chlor-dimethylamin. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte zwei Signale, die dem Phosphoniumsalz **21** ($\delta = 44$ ppm) und dem Phosphoran **22** ($\delta = -51$ ppm) zugeordnet werden können (s. Tabelle I).



Hier erfolgte demnach ebenfalls ein intermolekularer Ligandenaustausch aber keine weitere Reaktion zum hexakoordinierten Phosphat wie bei Umsetzung von **16** mit *N*-Chlor-dimethylamin.

Eine Vielzahl von halogen- und *O*-haltigen Derivaten des Phosphorsäure-*o*-phenylenesters liegen eindeutig in pentakoordinierter Form vor, wie z.B. **7**, **8**, **18** und **24**.



Wird nun eine Halogen- oder *O*-Funktion durch eine *N*-Funktion ausgetauscht, so liegen, wie hier gezeigt wurde, die Produkte als Phosphoniumsalz, wie z.B. **6** und **13**, vor. Das Gleiche gilt für das auf anderem Wege dargestellte **23**.¹⁵ Offenbar wird durch die Einführung der *N*-haltigen Gruppierung die pentakoordinierte Struktur bei diesen monocyclischen *P*-Verbindungen nicht mehr stabilisiert. Das könnte entweder durch die schwächere Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Chlor bzw. Sauerstoff oder durch räumliche Behinderungen erklärt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorschrift. Zu 2.5 mmol P^{III}-Verbindung wurden bei 0°C 4.5 ml einer 4.4proz. Lösung von *N*-Chlordimethylamin (2.5 mmol) in absolutem Methylenchlorid getropft und das Reaktionsgemisch nach 24 Stunden ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen (Ergebnisse s. Tabelle I).

Bis-dimethylamino-*o*-phenyldioxy-phosphonium-hexachloroantimonat 14a. Zu 1.1 g (6 mmol) **12a** wurden bei 0°C 12.3 ml einer 3.9proz. Lösung von *N*-Chlor-dimethylamin (6 mmol) in absolutem Methylenchlorid langsam getropft und nach 30 Minuten eine Lösung von 1.8 g (6 mmol) Antimonpentachlorid in 3 ml absolutem Methylenchlorid zugegeben, wobei ein gelber Festkörper ausfiel. Nach Zugabe von 14 ml absolutem Ether wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß **14a** abgetrennt, mit absolutem Ether gewaschen und getrocknet. 2.2 g **14a** (65% Ausbeute), Fp. 130–155°C (nicht scharf schmelzend), $\delta_{31\text{P}} = 46$ ppm. Lit. $\delta_{31\text{P}} = 46$ ppm.⁵

Dimethylamino-morpholino-*o*-phenyldioxy-phosphonium-hexachloroantimonat 14b. (a) Analog der vorstehenden Vorschrift wurden 0.9 g (5 mmol) **12a** und 3.8 ml einer 15.8proz. Lösung von *N*-Chlor-morpholin (5 mmol) in absolutem Methylenchlorid ungesetzt und 1.5 g (5 mmol) Antimonpentachlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde wie vorstehend aufgearbeitet. 2.6 g **14b** (87% Ausbeute), Fp. 105–130°C (nicht scharf schmelzend), $\delta_{31\text{P}} = 43$ ppm. C₁₂H₁₈Cl₆N₂O₃ PSb (603.8) Cl ber. 35.23 (gef. 34.97)%. N ber. 4.64 (gef. 4.72)%.

(b) Analog der vorstehenden Vorschrift wurden 1.1 g (5 mmol) **12b**, 8 ml einer 5proz. Lösung von *N*-Chlor-dimethylamin (5 mmol) in absolutem Methylenchlorid und 1.5 g (5 mmol) Antimonpentachlorid umgesetzt und aufgearbeitet. 2.1 g **14b** (70% Ausbeute), Fp. 86–110°C, $\delta_{31\text{P}} = 43$ ppm.

Dimorpholino-*o*-phenyldioxy-phosphonium-hexachloroantimonat 15. Analog der vorstehenden Vorschrift wurden 1.1 g (5 mmol) **12b**, 3.8 ml einer 15.8proz. Lösung von *N*-Chlor-morpholin (5 mmol) in absolutem Methylenchlorid und 1.5 g (5 mmol) Antimonpentachlorid umgesetzt und aufgearbeitet. 2.8 g **15** (87% Ausbeute, Fp. 98–115°C, $\delta_{31\text{P}} = 39.9$ ppm, Lit. $\delta_{31\text{P}} = 39$ ppm).⁵

TABELLE I

Reaktionen von P^{III}-Verbindungen mit *N*-Chlor-dimethylamin

Ausgangsverbindungen	$\delta_{31\text{P}}$ (ppm) ^a
1 + CINMe ₂	22.5 ^b
5 + CINMe ₂	20, -43 ^c , -60 ^c
5 + CINMe ₂ + SbCl ₅	20, 12 ^c
10 + CINMe ₂	0
12a + CINMe ₂	46
12a + CINMe ₂ + SbCl ₅	46
12a + ClMor ^d + SbCl ₅	43
12b + CINMe ₂	43
12b + CINMe ₂ + SbCl ₅	43
12b + ClMor + SbCl ₅	40
12c + CINMe ₂	43
12c + CINMe ₂ + SbCl ₅	43 ^e
16 + CINMe ₂	46, -125 (-128, -132, -140, -143, -147) ^f
20 + CINMe ₂	45, -51 ^g

^a Zuordnung der δ -Werte (in Klammern Literaturwerte): 173 **16**; 46 Kation von **13a**, **14a**, **19** (46⁵); 45 Kation von **21**; 43 Kation von **13b**, **14b**, **13c**, **14c**; 40 **15** (40⁵); 22.5 **4** (R = Me); 20 **6**; 12 **9**; 0 **11**; -43 **7** (-43¹⁶); -51 **22**; -60.5 **8** (-60¹⁷); -125 bis -147 Anion von **19** (-157^{5,9})

^b Der gleiche δ -Wert wurde beim Umsatz von Phosphorsäure-*o*-phenylenesterchlorid mit Dimethylamin/**4** (R = Me), 46% Ausbeute, Kp₁₀ 165–167°C/erhalten. Die von Denney und Mitarb.² publizierten $\delta_{31\text{P}}$ -Werte sind um 7–10 ppm zu hoch angegeben.

^c Signalintensität < 10%

^d Mor-Morpholin

^e 40% Ausbeute

^f An Stelle von -125 ppm wurden auch die in Klammern angegebenen Werte erhalten (Lösungsmittel CH₂Cl₂).

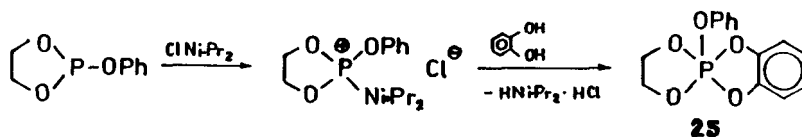
^g Der gleiche δ -Wert wurde bei der Chlorierung von **20** erhalten.¹⁸

DANK

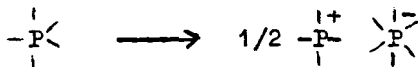
Herrn Prof. Dr. H. Groß danken wir für hilfreiche Diskussionen, Frau R. Waschke für die geschickte experimentelle Mitarbeit und Herrn Dr. B. Costisella für die Hilfe bei der Durchführung der NMR-Messungen.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

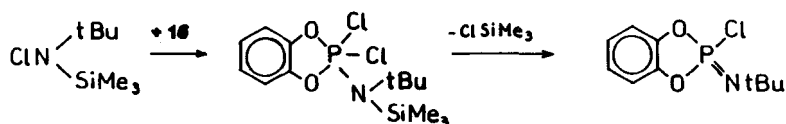
1. 29. Mitt. J. Gloede und H. Groß, *Z. Chem.*, **24**, 391 (1984).
2. D. B. Denney, D. Z. Denney und G. Dimiello, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 125 (1978).
3. H. Groß und J. Gloede, *Chem. Ber.*, **96**, 1387 (1963).
4. J. Gloede, H. Groß, J. Michalski, M. Pakulski und A. Skowronska, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 157 (1982).
5. J. Gloede, *Z. anorg. allg. Chem.*, **513**, 193 (1984).
6. Die Bildung des Pentaoxyphosphorans **25** aus einem cyclischen Phenylphosphit, Brenzkatechin und *N*-Chlor-diisopropylamin⁷ verläuft sicherlich auch über ein **6**-analogen Phosphoniumsalz.



7. S. A. Bone und S. Trippett, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 1583.
8. K. S. Petrow und G. A. Sokolski, *Zh. Obshch. Khim.*, **26**, 3378 (1956).
9. K. B. Dillon, R. N. Reeve und T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1978**, 1465.
10. Reaktionen, bei denen nicht die erwarteten pentakoordinierten *P*-Verbindungen sondern Phosphoniumphosphate entstanden, wurden bereits von anderer Seite beschrieben.^{11,12}



11. S. C. Peake und R. Schmutzler, *Chem. and Ind.*, **1968**, 1482.
12. L. Kolditz, K. Lehmann, W. Wicker und A.-R. Grimmer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **360**, 259 (1968).
13. Befindet sich am Stickstoff eine leicht absplaltbare Gruppierung, so verläuft die Stabilisierung des Zwischenprodukts unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zum Imidophosphorsäure-derivat.¹⁴



14. V. P. Kuchar, persönliche Mitteilung.
15. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler und C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6276 (1967).
16. J. Gloede, *Z. Chem.*, **22**, 126 (1982).
17. F. Ramirez, A. J. Bigler, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 5041 (1968).
18. J. Gloede, Publikation in Vorbereitung.