

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>

PHENOL UND PHOSPHORPENTACHLORID-EINE ^{31}P -NMR-STUDIE

Jörg Gloede^a; Regine Waschke^a

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

To cite this Article Gloede, Jörg and Waschke, Regine(1986) 'PHENOL UND PHOSPHORPENTACHLORID-EINE ^{31}P -NMR-STUDIE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 27: 3, 341 — 344

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608072788

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608072788>

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.

PHENOL UND PHOSPHORPENTACHLORID—EINE ³¹P-NMR-STUDIE

JÖRG GLOEDE und REGINE WASCHKE

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

(Received August 28, 1985)

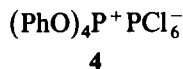
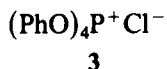
Phosphorus pentachloride reacts with phenol to tetraphenoxyposphonium chloride resp. hexachlorophosphate.

Phosphorpentachlorid reagiert mit Phenol zum Tetraphenoxyposphonium-chlorid bzw. -hexachlorophosphat.

Die Reaktion von Phenol mit Phosphorpentachlorid ist schon lange bekannt und wurde von verschiedenen Arbeitskreisen untersucht.¹ Für die entstehenden Produkte dieser Umsetzung wurden sowohl pentakoordinierte als auch tetra- und hexakoordinierte Phosphorverbindungen vorgeschlagen; eine endgültige Klärung steht bisher aus.^{1,2} Wie wir kürzlich feststellten, gibt die ³¹P-NMR-Spektroskopie rasche und sichere Hinweise zur Aufklärung von Strukturen und Reaktionsabläufen bei "Halogenphenoxyposphoranen".^{3,4} Wir versuchten deshalb auch im Falle der Umsetzung von Phenol (1) mit Phosphorpentachlorid (2) durch systematische ³¹P-NMR-Untersuchungen nähere Aussagen zur Struktur der Reaktionsprodukte und zum Ablauf der Reaktion zu erhalten.⁵

Hierzu setzten wir 1 mit 2 in unterschiedlichen Molmengen entweder in Methylenchlorid bei Raumtemperatur um (Meth. A) oder wir erwärmten die Komponenten ohne Lösungsmittel vier Stunden auf 120°C (Meth. B). Die ³¹P-NMR-Messungen zeigten, daß nach beiden Methoden die gleichen Finalprodukte entstanden (s. Tabelle I).

Bei allen Versuchen fanden wir ein Signal mit der chemischen Verschiebung von –22.5 bis –22.8 ppm, das dem Tetraphenoxyposphoniumkation zuzuordnen ist.⁷ Da als Gegenionen nur Chlorid und Hexachlorophosphat in Frage kommen, befinden sich in den Reaktionslösungen die Phosphoniumsalze 3 und 4 bzw. ein Gemisch von 3 und 4. Die (PhO)₄P⁺-Signale von 3 und 4 sind im ³¹P-NMR-Spektrum nicht zu unterscheiden.



Mit den schematischen Gleichungen (1–5) können die aus den ³¹P-NMR-Spektren ablesbaren Ergebnisse erklärt werden:

TABELLE I

³¹P-NMR-Werte der Umsetzung von 1 und 2

1 : 2 / mol /	Methode ^a	δ _{31P} -Werte / ppm / ^{b, c}
1 : 1	A	-22.5; -81; -296
	B	-22.5; -81; -296
2 : 1	A	-22.6; -296 ^d
	B	-22.8; -299 ^d
3 : 1	A	-22.7; -296
	B	-22.7; -296 ^d
4 : 1	A	-22.6
	B	-22.8
5 : 1	A	-22.7 ^d

^aMeth A: in absolutem CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur; Meth B: 4 Stunden bei 120°C.

^bZuordnung der δ_{31P}-Werte /ppm/: -22.8 (PhO)₄P⁺,⁷ -81 PCl₅, -296 PCl₆⁻.

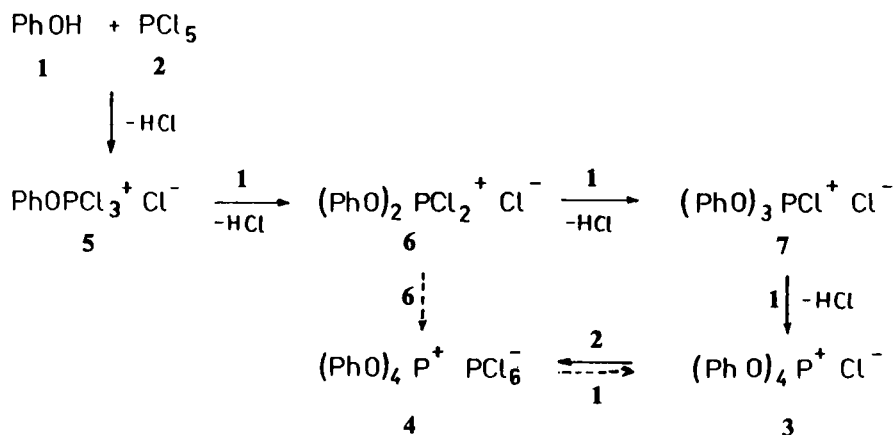
^cBei den Umsetzungen nach Meth A war gelegentlich ein kleines Signal bei 7.5 ppm sichtbar, das dem Salz 7 zugeordnet werden könnte.^{3,11}

^dRamirez *et al.*⁶ erhielten die gleichen δ-Werte, jedoch erfolgte dort eine andere Zuordnung.



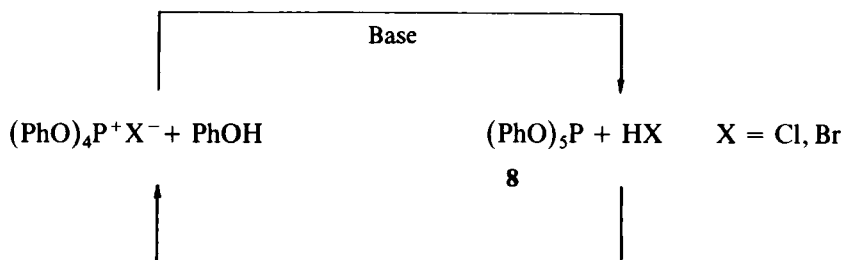
Die Gleichungen (2) und (4) stehen mit den experimentellen Befunden insofern in guter Übereinstimmung, als beim 2 : 1-Ansatz das Salz 4 in 92 proz. Ausbeute⁴ und beim 4 : 1-Ansatz das Salz 3 in 99 proz. Ausbeute⁸ isoliert werden konnte. Die Gleichung (3) deckt sich mit den Ergebnissen von Teichmann und Jatkowski,⁸ die bei der Zugabe von SbCl₅ zu einem 3 : 1-Ansatz (PhO)₄P⁺SbCl₆⁻ und PCl₄⁺SbCl₆⁻ im Verhältnis 3 : 1 erhielten.⁹ Die Ansätze, bei denen im Verhältnis 1 : 1 und 5 : 1 gearbeitet wurde (Gl (1) und (5)), enthielten, wie zu erwarten, neben 4 bzw. 3 die Startprodukte 2 bzw. 1. Rydon und Tonge¹⁰ erhielten bei den gleichen Umsetzungen ebenfalls Salze und Salzgemische, jedoch die von den Autoren vermuteten Phenoxy-chlorphosphonium- / (PhO)_nPCl_{4-n}⁺ / (n = 1, 3) bzw. Phenyl-chlorphosphat-Ionen / (PhO)_mPCl_{6-m}⁻ / (m = 1-4) waren ³¹P-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Wir nehmen nun an, daß die Reaktion von Phenol mit Phosphorpentachlorid entsprechend Schema 1 abläuft.

Dabei werden entweder die Chloratome von 2 nacheinander durch Reaktion mit Phenol gegen Phenoxygruppen ausgetauscht (durchgezogene Pfeile)–als erstes stabiles Produkt entsteht hierbei 3–oder es reagiert das Zwischenprodukt 6 unter Ligandenaustausch mit sich selbst zu 4,⁴ das sich dann, wie wir zeigen konnten (s. experimenteller Teil), mit Phenol zu 3 weiterumsetzt (gestrichelte Pfeile).



SCHEMA 1

Die ^{31}P -NMR Untersuchungen bestätigen demnach die Annahme, daß bei der Reaktion von 1 mit 2 vier Chloratome des PCl_5 gegen Phenoxygruppen ausgetauscht werden⁸ und nicht, wie früher postuliert, nur drei Chloratome austauschbar sind.⁶ Der Ersatz des fünften Chloratoms von 2 gegen eine Phenoxygruppe gelingt nur in Gegenwart einer Base. So erhielten wir aus Tetraphenoxyphosphonium-bromid, Phenol und Triethylamin in 61 proz. Ausbeute Pentaphenoxyphosphoran (8).¹²



Bei Zugabe von ätherischer Chlorwasserstofflösung zu 8 entstand sofort wieder das Salz 3 (Vgl. hierzu⁶).

DANK

Herrn Prof. Dr. H. Gross danke ich für interessante Diskussionen und Herrn Dr. B. Costisella für die Durchführung der NMR-Messungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reaktion von 1 mit 2

Methode A. Zu einer Suspension von 0.62 g (3 mmol) 2 in 2 ml absolutem Methylenchlorid wurde die in der Tabelle I angegebenen Menge 1 gegeben. Nach dem Abklingen der Reaktion wurden die Lösungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen (Ergebnisse s. Tabelle I).

Methode B. Zu 1.04 g (5 mmol) **2** wurde die in der Tabelle I angegebene Menge **1** gegeben, das Gemisch 4 Stunden auf 120°C erwärmt, nach dem Abkühlen in absolutem Methylenchlorid gelöst und ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen (Ergebnisse s. Tabelle I). Auf die Isolierung der Phosphoniumsalze **3** und **4** wurde verzichtet, da die Synthese der Salze bereits früher beschrieben wurde.^{4,9}

Reaktion von 1 mit 4. Entsprechend Methode A und B wurden 0.47 g (1.25 mmol) **4** und 0.47 g (5 mmol) **1** umgesetzt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Meth. A: $\delta_{31\text{P}} = -22.7$ ppm; Meth. B: $\delta_{31\text{P}} = -22.8$ ppm. Das Signal ist dem Salz **3** zuzuordnen.

Reaktion von 8 mit HCl. Zu einer Lösung von 0.5 g (1 mmol) **8** (dargestellt aus Tetraphenylphosphonium-bromid, Phenol und Triethylamin) in 1 ml absolutem Methylenchlorid wurden langsam 15 ml einer etherischen HCl-Lösung getropft. Die Lösung wurde dann ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. $\delta_{31\text{P}} = -22.9$ ppm (neben etwas -18 ppm). Das Signal ist dem Salz **3** zuzuordnen, als Nebenprodukt entstand etwas Triphenylphosphat.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. H. R. Hudson, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **11**, 385 (1983); s. dort frühere Literatur.
2. K. Sasse, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1964, Bd. 12/2, S. 133.
3. J. Michalski, M. Pakulski, A. Skowronska, J. Gloede und H. Groß, *J. Org. Chem.*, **45**, 3122 (1981).
4. J. Gloede, H. Groß und R. Waschke, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
5. Bisher liegt nur eine ^{31}P -NMR-Untersuchung vor, die jedoch hinsichtlich der Deutung der NMR-Signale einer Korrektur bedarf.⁶
6. F. Ramirez, A. J. Bigler und C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3507 (1968).
7. J. Gloede, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **484**, 231 (1982); L. Kolditz, K. Lehmann, W. Wieker und A.-R. Grimmer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **360**, 259 (1968); L. V. Nesterov, R. I. Mutalapova, S. G. Salikhov und E. I. Loginova, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, **1971**, 414.
8. H. Teichmann und M. Jatkowski, *J. Prakt. Chem.*, **314**, 125 (1972).
9. Die Reaktion verläuft jedoch wahrscheinlich nicht über $(\text{PhO})_3\text{PCl}^+\text{SbCl}_6^-$, das wir kürzlich als stabile Verbindung isolierten.³ Vermutlich entstehen primär die Salze **3** und **4**, die dann mit SbCl_5 weiterreagieren (s. a.¹).
10. H. N. Rydon und B. L. Tonge, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3043.
11. B. V. Timokhin, V. N. Vengeli'nikova, A. V. Kalabina und V. I. Donskikh, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**, 1541 (1981).
12. F. Ramirez *et al.*⁶ erhielten **8** aus **1** und **2** in Gegenwart von γ -Collidin.