

This article was downloaded by:

On: 29 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>

CHLORIERUNG VON PHENYL-DICHLORPHOSPHIT

Jörg Gloede^a; Hans Gross^a; Regine Waschke^a

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

To cite this Article Gloede, Jörg , Gross, Hans and Waschke, Regine(1987) 'CHLORIERUNG VON PHENYL-DICHLORPHOSPHIT', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 34: 1, 15 — 19

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708074302

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074302>

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.

CHLORIERUNG VON PHENYL-DICHLORPHOSPHIT

JÖRG GLOEDE,[†] HANS GROSS und REGINE WASCHKE

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

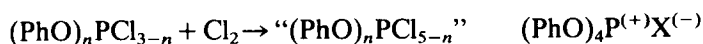
Alfred Rieche zum 85. Geburtstag

(Received March 3, 1987)

The title reaction was elucidated; phenyl dichlorophosphite (**1a**) reacts with chlorine to diphenoxy-dichlorophosphonium hexachlorophosphate (**5a**). The chlorination of **1a–c** with antimony pentachloride gives the phenoxychlorophosphonium hexachloroantimonates **4a–c**, which were characterized for the first time by ³¹P-NMR-spectroscopy.

Die Titelreaktion wurde aufgeklärt; Phenyl-dichlorphosphit (**1a**) reagiert mit Chlor zum Diphenoxy-dichlorphosphonium-hexachlorophosphat (**5a**). Die Chlorierung von **1a–c** mit Antimonpentachlorid führt zu den Phenoxychlorphosphonium-hexachloroantimonaten **4a–c**, die hier erstmals durch ³¹P-NMR-Werte eindeutig charakterisiert wurden.

Seit fast 100 Jahren ist bekannt, daß sich Phosphorigsäurederivate **1** sehr leicht chlorieren lassen.¹ Für die Reaktionsprodukte wurden sowohl penta- als auch tetra- und hexakoordinierte Phosphorstrukturen vorgeschlagen.²



1				2		3	
	a	b	c				
n	1	2	3			X	PCl ₆ Cl

Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie lassen sich solche Strukturprobleme meist sehr einfach lösen. So konnten wir zeigen, daß bei der Chlorierung von **1b** und **1c** nicht die Phenoxychlorphosphorane **2b** und **2c**, sondern die Tetraphenoxyphosphoniumsalze **3a** und **3b** entstehen.^{3,4,5} Die Frage nach der Struktur des Reaktionsprodukts der Chlorierung von **1a** war bisher offen geblieben.⁶ Dieses veranlaßte uns, die Chlorierung von **1a** erneut zu untersuchen.

Dazu wurde **1a** in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Mengen Chlor sowie mit Phosphorpentachlorid und Antimonpentachlorid umgesetzt; die erhaltenen Reaktionslösungen bzw. die isolierten Endprodukte wurden spektroskopisch vermessen (Ergebnisse s. Tab. I).

Danach ergab sich, daß das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **1a** und Chlor (Molverhältnis 1:1) in Methylenchlorid drei Signale aufweist (s. Nr. 1). Zwei der Signale sind bekannt, sie sind dem (PhO)₃PCl⁽⁺⁾-Kation (δ = 7.8 ppm) und dem PCl₆⁽⁻⁾-Anion (δ = -296 ppm) zuzuordnen; das dritte Signal (δ = 37 ppm) wurde bisher nicht beschrieben. Führen wir die Chlorierung von **1a**

[†] Korrespondenzautor

TABELLE I

³¹P-NMR-Werte der Chlorierungen von 1

Nr.	Startprodukte	Meth. ^a	δ _{31P} -Werte/ppm/ ^{b,c}
1	1a + Cl ₂	A	37; 7,7; -296
2	1a + Cl ₂	B	37; -296 ^{d,e,h}
3	3 1a + Cl ₂	A	219; 178; -22.8
4	4 1a + Cl ₂	A	219; -22.8
5	1a + 2PCl ₅	C	219; 37; 7,7; -296 ^g
6	1a + 2SbCl ₅	A	65,5 ^{d,f}
7	1b + 2SbCl ₅	A	37 ^{d,f}
8	1c + 2SbCl ₅	A	7,7 ^d

^a Meth. A: CH₂Cl₂, 0°C; Meth. B: Ether, 0°C; Meth. C: 120°C.^b Lit.-Werte/ppm/: 219 PCl₃; 177 **1a**; 86 PCl₄⁺; 7,5 (PhO)₃PCl⁺; -22,8 (PhO)₄P⁺; -296 PCl₆⁻.^c Lösungsmittel: CH₂Cl₂.^d Werte des abgetrennten und gelösten Festkörpers.^e Mutterlauge: 7,8 ppm.^f Lösungsmittel: MeNO₂.^g Molverhältnis 2:1: 219; -22,7; -296 ppm.^h Bei Zugabe von 2SbCl₅: 86,6; 37 ppm.

unter den von Anschütz und Emery¹ angegebenen Bedingungen durch (Chlor über eine etherische Lösung von **1a** leiten), so fanden wir für den Festkörper im ³¹P-NMR-Spektrum zur zwei Signale (Nr. 2). Das dritte Signal (δ = 7.8 ppm) konnten wir nur in der Mutterlauge nachweisen. Wurde **1a** mit einem Unterschuß Chlor umgesetzt (Molverhältnis 3:1; 4:1), so erhielten wir im Spektrum 3 bzw. 2 Signale mit ganz anderen δ-Werten, die den P-Verbindungen **3b** (δ = -22.8 ppm), Phosphortrichlorid (δ = 219 ppm) und **1a** (δ = 178 ppm) zuzuordnen sind (Nr. 3, 4).

Wiederholten wir die Chlorierung von **1a** mit Phosphorpentachlorid (Molverhältnis 1:2), so fanden wir die gleichen Signale wie bei der Chlorierung in Methylenchlorid; zusätzlich trat das Signal für Phosphortrichlorid auf (Nr. 5).⁸ Schließlich chlorierten wir **1a** mit Antimonpentachlorid (Molverhältnis 1:2).⁹ Im ³¹P-NMR-Spektrum war nur ein Signal (δ = 65.5 ppm) zu beobachten (Nr. 6). Der Wert der chemischen Verschiebung liegt in dem für das Phenoxytrichlorphosphonium-hexachloroantimonat (**4a**) erwarteten Bereich und bestätigt damit die von Ruff⁹ angegebene Phosphoniumstruktur.



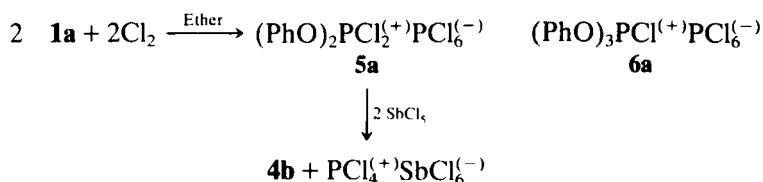
4

	a	b	c
n	1	2	3

Die Chlorierung der strukturverwandten Verbindungen **1b** und **1c** mit Antimonpentachlorid verlief ebenfalls sehr glatt. Es entstanden die kristallinen Hexachloroantimonate **4b** und **4c** mit den chemischen Verschiebungen von δ = 37 ppm und δ = 7.7 ppm (Nr. 7, 8).

Analoge δ-Werte hatten wir bei den Versuchen der Chlorierung von **1a**

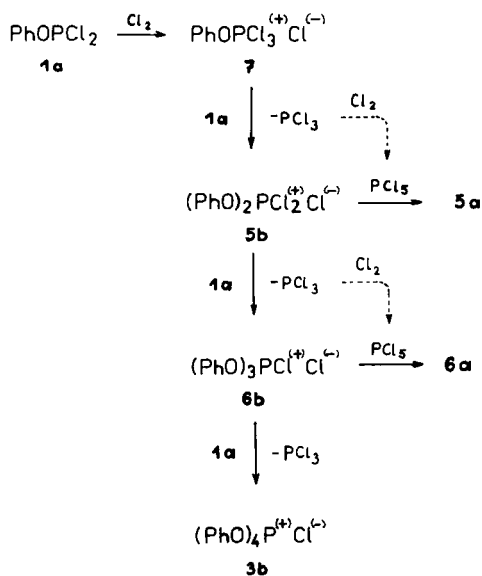
erhalten (s. Nr. 1, 2, 5). Demnach isolierten Anschütz und Emery¹ bei der Chlorierung von **1a** in Ether (Nr. 2) nicht das Phosphoran **2a**, sondern das Phosphoniumsalz **5a**. Die Struktur dieses Salzes konnte durch folgenden Versuch gesichert werden: Bei Zugabe von Antimonpentachlorid zu **5a** waren im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Signale sichtbar ($\delta = 37$; 86 ppm; s. Tab. 1, Fußnote), die dem Diphenoxy-dichlorphosphonium-hexachloroantimonat (**4b**) und dem Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonat zuzuordnen sind.



Bei der Chlorierung in Methylenchlorid (Nr. 1) entstand neben **5a** auch **6a** und beim Arbeiten mit einem Unterschuß Chlor (Nr. 3, 4) nur noch das Phosphoniumsalz **3b**. Die Reaktion von **1a** mit Phosphorpentachlorid (Nr. 5) führte ebenfalls zu **5a** und **6a**.

Die Chlorierung von **1a** verläuft nach diesen Befunden wahrscheinlich primär zum erwarteten Phenoxytrichlorphosphoniumchlorid **7**, das dann mit dem Startprodukt **1a** unter Austausch der Chloratome gegen Phenoxygruppen reagiert. Das als Koprodukt entstehende PCl_3 gibt mit dem überschüssigen Chlor PCl_5 , das dann mit den Chloriden **5b** bzw. **6b** zu den Hexachlorophosphaten **5a** bzw. **6a** weiterreagiert (s. Schema 1).¹¹

Für diesen Ablauf spricht weiterhin, daß beim Arbeiten mit einem Unterschuß Chlor PCl_3 nachgewiesen werden konnte (Nr. 3, 4). Die Halogenierung von **1a** mit PCl_5 könnte analog ablaufen; eine Aufchlorierung des PCl_3 ist nicht möglich,



SCHEMA 1

dementsprechend konnte hier ebenfalls PCl_3 nachgewiesen werden (Nr. 5; s. a.³).

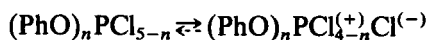
Stabilisierungsreaktionen, wie sie im Schema 1 dargestellt wurden, beobachteten wir schon wiederholt bei Halogenierungen von P^{III} -Verbindungen.¹³

In Verlauf der hier beschriebenen Versuche sind erstmals eindeutige ^{31}P -NMR-Daten für alle möglichen Phenoxychlorphosphoniumsalze erhalten worden.



n	0	1	2	3	4
$\delta_{31\text{P}}/\text{ppm}/$	86	65.5	37	7.8	-22.8

Der sukzessive Ersatz der Chloratome des Tetrachlorphosphonium-Kations ($n=0$) gegen Phenoxygruppen führt zu einer kontinuierlichen Hochfeldverschiebung des Phosphorkerns. Diese δ -Werte bestätigen die Tatsache, daß das Gleichgewicht zwischen der penta- und der tetrakoordinierten Form der



“Phenoxychlorphosphorane” in Lösung völlig auf der Seite des Phosphoniumsalzes liegt (s. a.^{5,14}).

DANK

Herrn Dr. B. Costisella (Zentralinstitut für Organische Chemie) und Herrn Dr. H. Jancke (Zentralinstitut für Physikalische Chemie) danken wir für die Durchführung der NMR-Messungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Diphenoxy-dichlorphosphonium-hexachlorophosphat (5a)

Über eine Lösung von 1.5 g (7.7 mmol) **1a** in 7.5 ml absolutem Ether wurde bei 0°C langsam Chlor geleitet (analog der Vorschrift von Anschütz und Emery¹). Dabei fiel ein weißer Festkörper aus, der unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt und mit Ether gewaschen wurde. 1.3 g **5a** (64% Ausbeute), $\delta_{31\text{P}}$ 37; -296 ppm (MeNO_2). Die gleichen Werte wurden erhalten, wenn **5a** in Methylenchlorid oder in Acetonitril gelöst und vermessen wurde.

Bei der Chlorierung von **1a** mit Chlor bei 0°C in absolutem Methylenchlorid fiel kein Salz aus. Die Reaktionslösung wurde sofort vermessen.

Das beim 4-stündigen Erwärmen von **1a** mit PCl_5 (Molverhältnis 1:2) bei 120°C erhaltene Reaktionsgemisch wurde in absolutem Methylenchlorid gelöst und vermessen. Ergebnisse s. Tabelle I.

Phenoxychlorphosphonium-hexachloroantimonate 4a-c

Zu einer Lösung von 5 mmol **1** in 2 ml absolutem Methylenchlorid wurde unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 10 mmol Antimonpentachlorid in 2 ml absolutem Methylenchlorid getropft. Dabei wurde eine Dunkelfärbung beobachtet. Nach Zugabe von 5 ml absolutem Ether hellte sich die Reaktionslösung auf und das Hexachloroantimonat fiel aus.

$\text{PhOPCl}_3^{(+)}\text{SbCl}_6^{(-)}$ (**4a**): 75% Ausbeute; $\delta_{31\text{P}}$ 65.5 ppm (MeNO_2); $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_9\text{OPSb}$ (565.0) Cl. ber. 56.48%, gef. 56.58%.

$(\text{PhO})_2\text{PCl}_2^{(+)}\text{SbCl}_5^{(-)}$ (**4b**): 55% Ausbeute; $\delta_{31\text{P}}$ 37.5 ppm (MeNO_2); $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_8\text{O}_2\text{PSb}$ (622.6) Cl. ber. 45.56%, gef. 45.74%.

$(\text{PhO})_3\text{PCl}^{(+)}\text{SbCl}_4^{(-)}$ (**4c**): 71% Ausbeute; $\delta_{31\text{P}}$ 7.7 ppm (CH_2Cl_2); Lit. $\delta_{31\text{P}}$ 7.5 ppm⁵.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. R. Anschütz und W. O. Emery, *Liebigs Ann. Chem.*, **239**, 301 (1887); **253**, 105 (1889).
2. H. R. Hudson, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **11**, 350 (1983); s. dort frühere Literatur.
3. J. Gloede, H. Groß und R. Waschke, *J. Prakt. Chem.*, **327**, 904 (1985).
4. K. C. Tseng, *J. Org. Chem.*, **44**, 2793 (1979).
5. J. Michalski, M. Pakulski, A. Skowronska, J. Gloede und H. Groß, *J. Org. Chem.*, **45**, 3122 (1980).
6. Eine 1968 angekündigte Publikation ist bisher nicht erschienen.⁷
7. F. Ramirez, A. J. Bigler und C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 5041 (1968).
8. Beim Arbeiten mit einem Überschuß an PCl_5 entstand **3b** und PCl_3 .³
9. J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, **2**, 813 (1963).
10. **4c** hatten wir bereits früher auf anderem Wege synthetisiert.
11. Die gleichen Zwischenprodukte formulierten wir bei der Reaktion von PCl_5 mit Phenol.¹² Beim 1:1-Umsatz war das Signal bei 7.7 ppm (**6a** oder **6b**) immer und das Signal bei 37 ppm (**5a** oder **5b**) nur einmal in Spuren sichtbar. Offenbar verläuft bei dieser Reaktion der Cl/OPh-Austausch schneller.
12. J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **27**, 341 (1986).
13. J. Gloede und H. Groß, *J. Prakt. Chem.*, **321**, 1029 (1979); J. Gloede und R. Waschke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
14. J. Gloede, H. Groß, J. Michalski, M. Pakulski und A. Skowronska, *Phosphorus and Sulfur* **13**, 157 (1982).