

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 α -METHOXYPHENYL-DICHLOROPHOSPHIT¹-EINE LITERATURKORREKTUR

Jörg Gleode^a; Regine Waschke^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin-Aldershof, Federal Republic of Germany

To cite this Article Gleode, Jörg and Waschke, Regine(1991) 'CHLORIERUNG VON α -METHOXYPHENYL-DICHLOROPHOSPHIT¹-EINE LITERATURKORREKTUR', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 61: 3, 331 — 333

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108036814

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108036814>

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 *o*-METHOXYPHENYL-DICHLOROPHOSPHIT¹-EINE LITERATURKORREKTUR

JÖRG GLEODE und REGINE WASCHKE

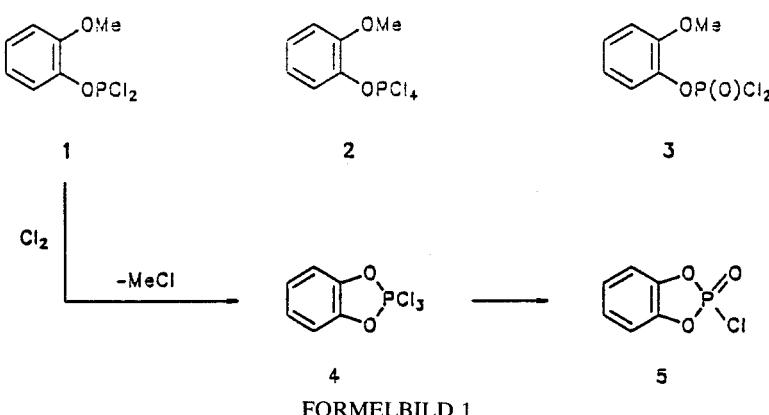
Zentralinstitut für Organische Chemie, Rudower Chaussee 5, Berlin-Aldershof,
0-1199, Federal Republic of Germany

(Received January 3, 1991; in final form January 25, 1991)

o-Methoxyphenyl dichlorophosphite **1** reacts with chlorine to give *o*-phenylenedioxy-trichlorophosphorane **4** and with antimony pentachloride to give *o*-methoxyphenoxy-trichlorophosphonium-hexachloroantimonate. *o*-Methoxyphenoxy-tetrachlorophosphorane **2** cannot be isolated.

Key words: Dioxytrichlorophosphorane; aryloxy-trichlorophosphonium salt; cyclisation.

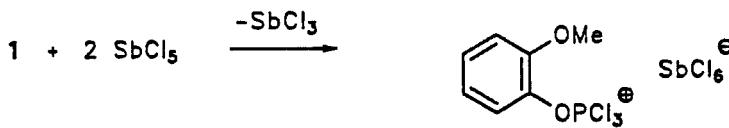
P. Dupuis² berichtete, daß *o*-Methoxyphenyl-dichlorophosphit **1** mit Chlor zum pentakoordinierten Addukt **2** reagiert, das dann mit Schwefeldioxyd in das Dichlorophosphat **3** überführt werden kann. Wir wiederholten den Versuch und fanden im ³¹P-NMR Spektrum der Reaktionslösung ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von -26 ppm. Dieser Wert ist dem cyclischen Phosphoran **4** zuordnen.^{3,4}



FORMELBILD 1

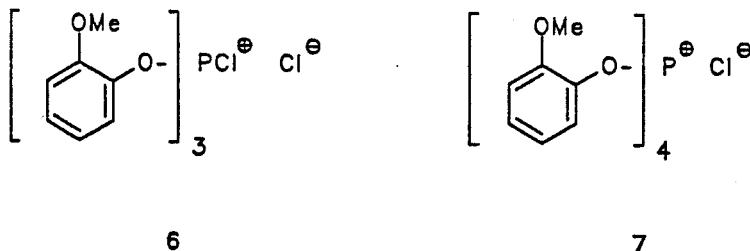
Bei der präparativen Aufarbeitung konnten wir **4** in 72proz. Ausbeute isolieren. Durch Umsetzung mit Essigsäure oder mit Schwefeldioxyd konnte **4** in das cyclische Chlorphosphat **5** überführt werden⁶; **3** war nicht nachweisbar. Demnach ist das Halogenaddukt **2** nicht stabil, es cyclisiert unter Abspaltung von Methylchlorid zu **4**.⁷ Ähnliche Stabilisierungsreaktionen beobachteten wir bereits früher bei der Halogenierung anderer P^{III}-Verbindungen.⁸

Bei der Chlorierung von **1** mit Hilfe von Antimonpentachlorid gelang es, das Zwischenprodukt **2** als Hexachloroantimonat abzufangen. Der Wert der chemischen Verschiebung von 63 ppm spricht eindeutig für ein Aryloxy-trichlorophosphoniumsalz.⁵



FORMELBILD 2

Bei der Umsetzung von Guajakol mit Phosphorpentachlorid (s.a.)⁹ (Molverhältnis 1:1) sollte ebenfalls **2** entstehen, das dann zu **4** weiterreagieren könnte. Wir untersuchten die Reaktion und fanden im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zwei Signale ($\delta P = 8$ und -23 ppm), die den Phosphoniumsalzen **6** and **7** entsprechen; ein Signal für **4** war nicht zu sehen (δ -Werte der unsubstituierten Phosphoniumsalze s.⁵).



FORMELBILD 3

Offenbar verläuft bei dieser Reaktion der Austausch der Chloratome gegen *o*-Methoxyphenoxygruppen wesentlich schneller als die Abspaltung von Methylchlorid.

EXPERIMENTELLER TEIL

o-Phenylendioxy-trichlorphosphoran (**4**). In eine Lösung von 6 g (0.027 mol) **1** in 30 ml absolutem Methylenchlorid wurde bei -15°C langsam Chlor bis zur beginnenden Gelbfärbung eingeleitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum kristallisierte der Rückstand (6 g; 92% Ausbeute; $\delta P = -26$ ppm). Nach der Destillation des Rohproduktes wurden 4.7 g (72% Ausbeute) **4** erhalten (Sdp.₁₀ 127°C, Lit.: Sdp.₁₃ 132–135°C¹⁰; $\delta P = -26$ ppm, Lit.: $\delta P = -26$ ppm³).

6 g **4** (Rohprodukt) wurden mit 1.6 g Essigsäure umgesetzt und nach der Destillation 2.5 g (49% Ausbeute) **5** erhalten (Sdp.₁₅ 117–118°C, Lit.: Sdp.₁₃ 120–122°C¹⁰; $\delta P = 19$ ppm, Lit.: $\delta P = 19.5$ ppm³).

o-Methoxyphenoxy-trichlorphosphonium-hexachloroantimonat. Zu einer Lösung von 0.56 g (0.0025 mol) **7** in 2 ml absolutem Methylenchlorid wurde bei 0°C langsam eine Lösung von 0.64 ml (0.005 mol) Antimonpentachlorid in 1 ml absolutem Methylenchlorid getropft. Nach 12 stündigem Stehen und Zugabe von 1 ml absolutem Ether fiel das Salz aus. Es wurden 0.8 g (54% Ausbeute) erhalten ($\delta P = 63$ ppm; $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_2\text{PSb}$ (595.0) Cl ber. 53.63%, gef. 52.77%; stark hygroskopisch).

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. 37. Mitteilung über Derivate des Phosphorsäure-*o*-phenylenesters; 36. Mitteilung: J. Gloede, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **55**, 255 (1991).
2. P. Dupuis, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **150**, 622 (1910).
3. E. Fluck, H. Groß, H. Binder und J. Gloede, *Z. Naturforsch.*, **21B**, 1125 (1966).
4. Das Addukt **2** sollte tetrakoordiniert vorliegen. Der δ -Wert sollte im Bereich von 60 bis 70 ppm liegen.⁵
5. J. Gloede, H. Groß und R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 15 (1987).

6. J. Gloede, *Z. Chem.*, **22**, 126 (1982).
7. Bei der Chlorierung des unsubstituierten Dichlorphosphits stabilisiert sich das analoge Addukt durch Ligandenaustausch.⁵
8. J. Gloede, *Z. Chem.*, **26**, 247 (1986).
9. H. Fischli, *Ber. dt. chem. Ges.*, **11**, 1463 (1878).
10. H. Groß und J. Gloede, *Chem. Ber.*, **96**, 1387 (1963).