

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>

### SYNTHESE VON PHOSPHINSÄURE-o-HYDROXYPHENYLESTERN<sup>1</sup>

J. Gloede<sup>a</sup>; A. Hauser<sup>a</sup>; M. Ramm<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zentralinstitut für Organische Chemie und Analytisches Zentrum Berlin-Adlershof, Berlin-Adlershof, BRD

**To cite this Article** Gloede, J. , Hauser, A. and Ramm, M.(1992) 'SYNTHESE VON PHOSPHINSÄURE-o-HYDROXYPHENYLESTERN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 66: 1, 245 — 250

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509208038352

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038352>

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.

## SYNTHESE VON PHOSPHINSÄURE-o-HYDROXYPHENYLESTERN<sup>1</sup>

J. GLOEDE, A. HAUSER und M. RAMM

*Zentralinstitut für Organische Chemie und Analytisches Zentrum Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, 0-1199, BRD*

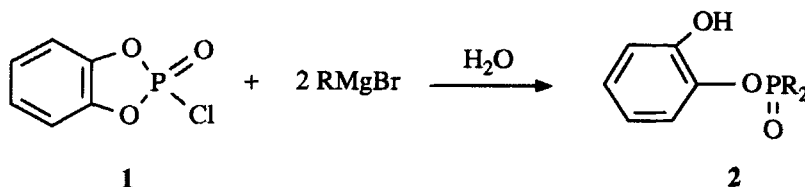
(Received August 8, 1991)

2-Chloro-2-oxo-benzo-1,3,2-dioxaphosphole **1** reacts with Grignard compounds to give o-hydroxyphenyl phosphinates **2**. The structure of **2a** is determined by X-ray analysis, IR and NMR.

**Key words:** Phosphinates; X-ray; IR; <sup>31</sup>P n.m.r.; hydrogen bridge linkage

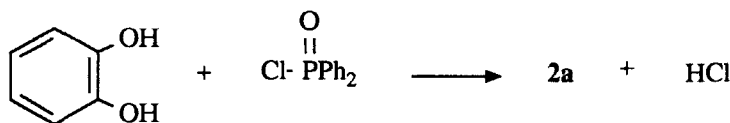
Durch Reaktion von Phosphorsäureesterchloriden mit Grignardverbindungen können Phosphinsäureester gewonnen werden.<sup>2,3</sup> Die Ausbeuten sind normalerweise niedrig, da zusätzlich Phosphanoxide entstehen. Auch die entsprechenden cyclischen Derivate, wie z.B. Ethylenchlorphosphat, reagieren zu Gemischen.<sup>4</sup>

Wir fanden nun, daß die Umsetzung des ungesättigten cyclischen Chlorphosphats **1** mit Grignardverbindungen einheitlicher verläuft; es entstehen Phosphinsäure-o-hydroxyphenylester **2**. Phosphanoxide konnten wir nicht isolieren.



	a	b	c	d	e	f	g
R	Ph	Naphth(1)	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	Thienyl(2)	Bu	cHex

Nach dieser Methode sind die aromatischen Vertreter **2a–d** und das heterocyclische Derivat **2e** leicht zugänglich. Bei der Synthese der aliphatischen Phosphinsäureester **2f** und **2g** muß zusätzlich eine säulenchromatographische Reinigung erfolgen (s. Tabelle III). Zum Strukturbeweis setzten wir Brenzkatechin mit Diphenylphosphinsäurechlorid um und erhielten **2a**; das ebenfalls zu erwartende diphosphorylierte Derivat war nicht nachweisbar. Offenbar ist die Reaktivität der zweiten Hydroxylgruppe stark eingeschränkt.



Auch bei der Methylierung von **2a** mit Diazomethan sowie bei der Acetylierung mit Acetylchlorid unter den üblichen Bedingungen beobachteten wir keine Umsetzung.

Mit Hilfe physikalischer Untersuchungsmethoden hofften wir, Hinweise für die Reaktionsträgheit der Hydroxylgruppe zu erhalten.

Röntgenstrukturanalyse: Die Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **2a** und in den Tabellen I und II sind die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sowie die Bindungswinkel und -längen festgehalten.

Die Tetraederwinkel des Phosphoratoms weichen vom idealen Wert von  $109,5^\circ$  ab. Die drei Winkel, die die P—O(2)-Bindung einschließen, sind größer (mittlerer Wert  $113,2^\circ$ ) und die anderen drei kleiner (mittlerer Wert  $105,6^\circ$ ). Diese Abweichungen treten auch bei  $\alpha$ -substituierten Phosphorylverbindungen auf und lassen sich mit der Repulsion der P—O-Doppelbindung, die auf die anderen Bindungen des Tetraeders wirkt, erklären.<sup>6,7</sup>

Die drei Sechsringe sind planar, wobei das Atom O(3) in der Ebene des entsprechenden Rings liegt.

Zwischen dem Atom O(2) und O(3)\* [ $(x - 0.5, -y + 0.5, z + 0.5) = *$ ] bildet sich eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung aus, die durch die nachfolgenden Parameter charakterisiert ist: O(2) . . . O(3)\* =  $2,646(4)$  Å, O(2) . . . H(30)\* =  $1,70(5)$  Å, O(2) . . . H(30)\* . . . O(3)\* =  $173,1^\circ$ .

IR-Spektroskopie: In der Lösung ( $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$ ) von **2a** konnten ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen werden. Unterhalb 10 mmol/l trat in Bereich der OH-Valenzschwingung je eine frequenzstabile Bande für die freie OH- ( $3684 \text{ cm}^{-1}$ ) und eine mit steigender Konzentration nach kleineren Wellenzahlen wandernde Bande für die intermolekular assoziierte OH-Gruppe ( $3615 - 3605 \text{ cm}^{-1}$ ) in Verhältnis von 3:2 auf. Oberhalb 50 mmol/l erschien eine deutlich ausgeprägte breite Bande bei  $3175 \text{ cm}^{-1}$  für die intramolekular assoziierte OH-Gruppe, die bei geringeren Konzentrationen wegen ihrer großen Halbwertsbreite nicht in Erscheinung trat.

Im Bereich der P(O)-Valenzschwingung beobachteten wir drei Banden (frei:  $1261 \text{ cm}^{-1}$ , intermolekular assoziiert:  $1242 \text{ cm}^{-1}$ , intramolekular assoziiert:  $1210 \text{ cm}^{-1}$ ). Die P(O)-Frequenzverschiebung zwischen der freien und der intramoleku-

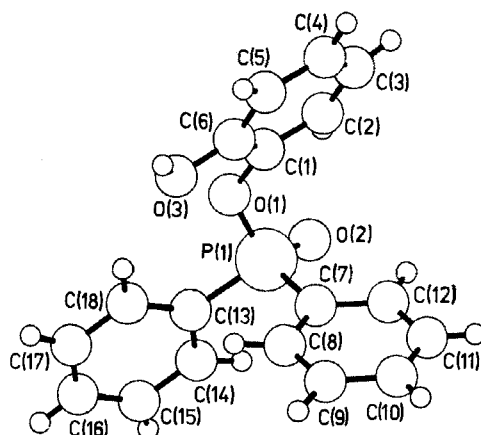


Abbildung 1 Molekülstruktur von **2a** (PLUTO).<sup>8</sup>

TABLE I  
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

	x	y	z	B <sub>äquiv.</sub> (Å <sup>2</sup> )
P(1)	0.1526(1)	0.26468(7)	0.96562(8)	3.78(2)
O(1)	0.3170(3)	0.2319(2)	0.9528(2)	4.02(5)
O(2)	0.1301(3)	0.2972(2)	1.0842(2)	5.31(7)
O(3)	0.4717(3)	0.2084(2)	0.7688(2)	5.53(7)
C(1)	0.4375(4)	0.2863(2)	0.9410(3)	3.56(7)
C(2)	0.4800(4)	0.3492(3)	1.0228(4)	4.8(1)
C(3)	0.6022(5)	0.3991(3)	1.0104(4)	5.8(1)
C(4)	0.6835(5)	0.3849(3)	0.9165(4)	5.7(1)
C(5)	0.6441(5)	0.3219(3)	0.8342(4)	5.0(1)
C(6)	0.5195(4)	0.2718(2)	0.8449(3)	4.00(8)
C(7)	0.1124(4)	0.3461(2)	0.8559(3)	3.83(8)
C(8)	0.0858(6)	0.3269(3)	0.7375(4)	6.3(1)
C(9)	0.0507(7)	0.3911(3)	0.6556(4)	7.7(1)
C(10)	0.0449(5)	0.4751(3)	0.6930(4)	6.5(1)
C(11)	0.0716(5)	0.4948(3)	0.8081(5)	6.4(1)
C(12)	0.1038(5)	0.4314(3)	0.8917(4)	5.0(1)
C(13)	0.0497(4)	0.1699(3)	0.9239(3)	4.10(9)
C(14)	-0.0925(5)	0.1614(3)	0.9569(5)	6.7(1)
C(15)	-0.1762(5)	0.0897(4)	0.9222(5)	8.7(2)
C(16)	-0.1208(6)	0.0276(3)	0.8535(5)	7.1(1)
C(17)	0.0190(5)	0.0346(3)	0.8215(4)	6.1(1)
C(18)	0.1050(5)	0.1059(3)	0.8548(4)	5.3(1)

TABLE II  
Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

P(1) - O(1)	1.584(3)
P(1) - O(2)	1.468(3)
P(1) - C(7)	1.784(4)
P(1) - C(13)	1.777(4)
O(1) - C(1)	1.391(4)
O(3) - C(6)	1.349(5)
C(1) - C(2)	1.374(6)
C(1) - C(6)	1.393(5)
C(2) - C(3)	1.363(7)
C(3) - C(4)	1.367(7)
C(4) - C(5)	1.372(6)
C(5) - C(6)	1.379(6)
C(7) - C(8)	1.371(6)
C(7) - C(12)	1.389(6)
C(8) - C(9)	1.376(7)
C(9) - C(10)	1.373(8)
C(10) - C(11)	1.337(8)

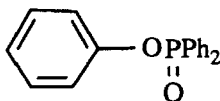
TABLE II (Continued)

C(11) - C(12)	1.376(7)
C(13) - C(14)	1.375(6)
C(13) - C(18)	1.386(6)
C(14) - C(15)	1.378(8)
C(15) - C(16)	1.364(8)
C(16) - C(17)	1.348(8)
C(17) - C(18)	1.382(7)
C(7) - P(1) - C(13)	109.6(2)
O(2) - P(1) - C(13)	114.4(2)
O(2) - P(1) - C(7)	110.9(2)
O(1) - P(1) - C(13)	100.2(2)
O(1) - P(1) - C(7)	106.9(2)
O(1) - P(1) - O(2)	114.2(2)
P(1) - O(1) - C(1)	123.9(2)
O(1) - C(1) - C(6)	117.1(4)
O(1) - C(1) - C(2)	122.3(4)
C(2) - C(1) - C(6)	120.5(4)
C(1) - C(2) - C(3)	120.5(4)
C(2) - C(3) - C(4)	119.2(5)
C(3) - C(4) - C(5)	121.4(5)
C(4) - C(5) - C(6)	120.0(5)
C(1) - C(6) - C(5)	118.4(4)
O(3) - C(6) - C(5)	124.4(4)
O(3) - C(6) - C(1)	117.2(4)
P(1) - C(7) - C(12)	119.0(4)
P(1) - C(7) - C(8)	122.1(3)
C(8) - C(7) - C(12)	118.9(4)
C(7) - C(8) - C(9)	120.6(5)
C(8) - C(9) - C(10)	119.4(6)
C(9) - C(10) - C(11)	120.7(6)
C(10) - C(11) - C(12)	120.8(6)
C(7) - C(12) - C(11)	119.7(5)
P(1) - C(13) - C(18)	122.4(3)
P(1) - C(13) - C(14)	118.8(4)
C(14) - C(13) - C(18)	118.8(5)
C(13) - C(14) - C(15)	119.8(6)
C(14) - C(15) - C(16)	120.9(6)
C(15) - C(16) - C(17)	120.0(6)
C(16) - C(17) - C(18)	120.3(6)
C(13) - C(18) - C(17)	120.3(5)

lar assoziierten P(O)-Gruppe entspricht der aus der Literatur bekannten Größenordnung.<sup>8</sup>

<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie: **2a** zeigte eine chemische Verschiebung von  $\delta P = 39$  ppm und der entsprechende unsubstituierte Ester **3** von  $\delta P = 31$  ppm. Diese

Tieffeldverschiebung von 8 ppm könnte für das Vorliegen einer intramolekularen Wasserstoffbrücke sprechen.<sup>9</sup>



3

Wir glauben, daß die Reaktionsträgheit der o-ständigen HO-Gruppe von **2a** durch die stark ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden kann.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Phosphinsäure-o-hydroxyphenylester **2** (Allgemeine Vorschrift): Zu einer Lösung von 27 mmol (5,1 g) **1**<sup>11</sup> in 15 ml absolutem Ether und 15 ml absolutem Methylenchlorid wird bei 0°C unter starkem Rühren eine Lösung von 60 mmol Grignardverbindung in 15–30 ml Ether getropft, 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann eine 10proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugefügt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Methylenchlorid ausgeschüttelt (2 × 20 ml). Die organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum eingedampft und umkristallisiert. Die Ausbeuten und die physikalischen Konstanten sind in der Tabelle III zusammengefaßt.

*Kristalldaten und Datensammlung von 2a* (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>PO<sub>3</sub>, *M* = 310,3). Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n; *a* = 9.000(3), *b* = 15.514(3), *c* = 11.325(4) Å, β = 95.68(3)°, *V* = 1573 (1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d<sub>x</sub>* = 1.31 g cm<sup>-3</sup>; Kristallgröße 0.4 × 0.3 × 0.4 mm<sup>3</sup>; Enraf-Nonius CAD 4 - Diffraktometer; Graphit-monochromatisierte MoK α-Strahlung (0.71069 Å); 2131 gemessene Reflexe im Bereich 1.5° < Θ < 22° (*h* – 9 → 9), *k* 0 → 16, *l*

TABLE III  
Phosphinsäure-o-hydroxyphenylester **2**

Pro- dukt	Ausb. (%)	Fp. (°C)	δ(P) <sup>a</sup> (ppm)	MS <sup>b</sup> ( <i>m/z</i> )	Summenformel (Mol-Gew.)	Analyse (%) ber./gef.
<b>2a</b>	72 43 <sup>c</sup>	172–74 (EtOH)	39	310	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> P (310, 3)	C 69.67 69.51 H 4.87 4.84
<b>2b</b>	52	162–64 (EtOH)	40	370	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> P (370, 4)	C 64.86 64.88 H 5.17 5.18
<b>2c</b>	68	188–194 (Dioxan)	41	410	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> P (410, 4)	C 76.09 75.50 H 4.67 4.67 P 7.55 7.05
<b>2d</b>	46	165–69 (EtOH/H <sub>2</sub> O)	46	394	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> P (394, 4)	C 73.08 71.60 <sup>d</sup> H 6.90 6.81
<b>2e</b>	74	154–59 (EtOH)	24	322	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub> (322, 3)	C 52.16 51.77 H 3.44 3.44 S 19.90 19.87
<b>2f</b>	– <sup>e</sup>	Sirup	67	270		
<b>2g</b>	– <sup>e</sup>	105–08 (Benzin)	66	322	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> P (322, 4)	C 67.06 67.03 H 8.44 8.70

<sup>a</sup> Varian Gemini 300 Spektrometer; Standard 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel Methylenchlorid

<sup>b</sup> Hewlett-Packard 5938-B Spektrometer (70 eV)

<sup>c</sup> Hergestellt aus Brenzkatechin und Diphenylphosphinsäurechlorid

<sup>d</sup> Die Analysenwerte sprechen für C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>P × 1/2 H<sub>2</sub>O (403,4; ber.

C 71.46 H 7.00)

<sup>e</sup> Als Sirup erhalten; gereinigt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 0,04–0,063 mm /Merck)

$0 \rightarrow 11$ ),  $\omega = 2\Theta$ -Scans; Lorentz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskorrektur mit DIFABS<sup>12</sup>; Strukturbestimmung mit MULTAN 11/82<sup>13</sup>; 1411 Reflexe mit  $|F_0| > 2\sigma|F_0|$ , 260 verfeinerte Parameter,  $R = 0,040$ ,  $\Delta\rho = 0,14 \text{ e\AA}^{-3}$ ; Anwendung von Enraf-Nonius SDP-PLUS Version 1.0.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55373, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer IFS 66 der Fa. Bruker aufgenommen. Die Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  wurden von der Fa. Fluka AG bzw. Merck AG bezogen.

## LITERATUR

1. Derivate des Phosphorsäure-o-phenylenesters, 38.; 37. Mitteilung: J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
2. P. C. Crofts, in Kossolapoff-Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 6, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1973, S. 18.
3. K. D. Berlin, T. H. Austin, M. Peterson und M. Nagabhushanam, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 1, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1964, S. 17.
4. R. S. Edmundson und J. O. L. Wrigley, *Tetrahedron*, **23**, 283 (1967).
5. W. D. S. Motherwell, PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, Univ. of Cambridge, England, 1976.
6. S. Kulpe und I. Seidel, *Kristall und Technik*, **14**, 1421 (1979).
7. M. Ramm, B. Schulz und H. Groß, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
8. L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.
9. <sup>13</sup>C-NMR Verschiebungen von CO-Gruppen zeigen bei Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beträchtliche Tieffeldverschiebungen (ca. 10 ppm; vgl. Toluol und o-Kresol sowie Acetophenon und 2-Hydroxyacetophenon).<sup>10</sup>
10. W. Bremser, L. Ernst, B. Franke, R. Gerhards und A. Hardt, *Carbon-13 NMR Spectral Data*, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
11. H. Groß, S. Katzwinkel und J. Gloede, *Chem. Ber.*, **99**, 2831 (1966).
12. N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A39**, 158 (1983).
13. P. Main, S. J. Friske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Derclercq und M. M. Woolfson, MULTAN 11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Univ. of York, England, and Louvain, Belgium, 1982.