

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 EINES CYCLISCHEN CHLOR-DITHIOPHOSPHITS¹

Jörg Gloede^a; Regine Waschke^a

^a Alfred Rieche zum 90. Geburtstag Zentrum für Selektive Organische Synthese Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof

To cite this Article Gloede, Jörg and Waschke, Regine(1992) 'CHLORIERUNG EINES CYCLISCHEN CHLOR-DITHIOPHOSPHITS¹', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 69: 3, 263 — 265

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208040645

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208040645>

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 EINES CYCLISCHEN CHLOR-DITHIOPHOSPHITS¹

JÖRG GLOEDE und REGINE WASCHKE

Alfred Rieche zum 90. Geburtstag

Zentrum für Selektive Organische Synthese

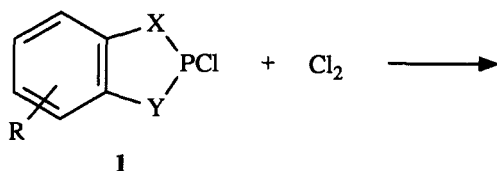
Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, O-1199, BRD

(Received January 29, 1992)

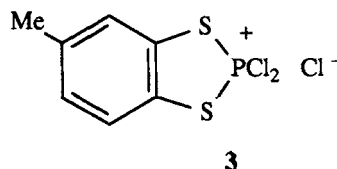
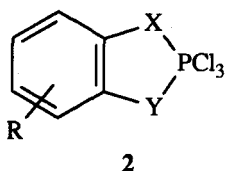
2-Chloro-5-methyl-1,3,2-benzodithiaphosphole **1f** reacts with chlorine to give phosphorus trichloride and the polymeric disulfide **5**, and **1f** reacts with antimony pentachloride to give the stable 2,2-dichloro-5-methyl-1,3,2λ⁵-benzodithiaphospholium hexachloroantimonate **6**. The corresponding chloride **3** cannot be found.

Key words: 1,3,2-Benzodithiaphosphole; dichloro-dimercaptophosphonium salt.

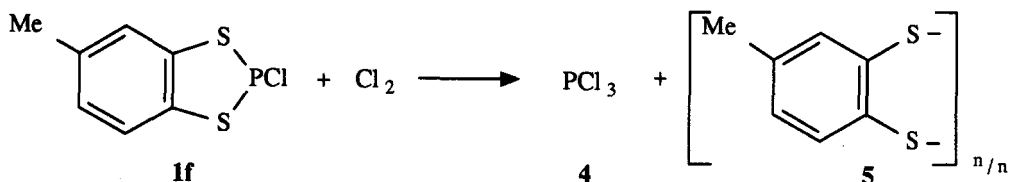
Bei der Chlorierung der cyclischen Chlorphosphite **1a–e** entstehen stabile cyclische Trichlorphosphorane **2**.² Aber bei der Chlorierung der Dithioverbindung **1f** fanden Denney und Mitarbeiter³ im ³¹P-NMR-Spektrum ein Signal ($\delta P = 214$ ppm), das dem Phosphoran **2f** nicht entsprechen konnte. Sie ordneten deshalb das Signal dem Dichlorphosphoniumsalz **3** zu.



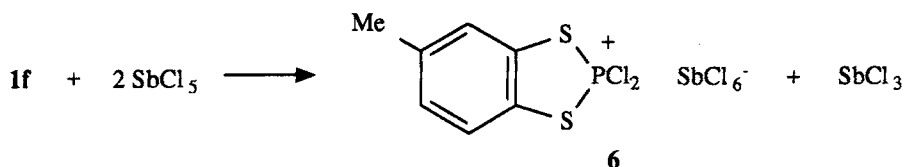
	a	b	c	d	e	f
X	O	O	S	S	O	S
Y	O	O	O	O	NEt	S
R	H	o-Me	H	m-MeO	H	m-Me



Wir hatten Zweifel an der Zuordnung und wiederholten den Versuch. Auch wir fanden nur ein Signal in der Reaktionslösung, jedoch mit einer chemischen Verschiebung von 219 ppm.⁴ Bei Zugabe von Phosphortrichlorid zur Reaktionslösung beobachteten wir eine Vergrößerung des Signals. Demnach entsteht bei der Reaktion PCl₃ (**4**) und, wie bereits beschrieben,³ das polymere Disulfid **5**.⁵



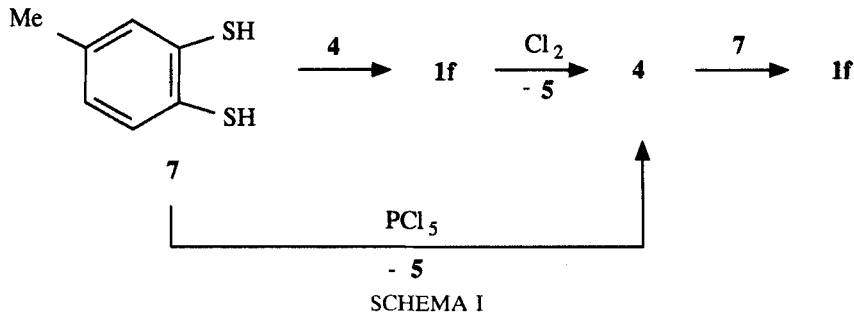
Auch wir nehmen an, daß die Reaktion über eine P^V -Verbindung (**2f** oder **3**) verläuft, die dann sofort zerfällt. Hinweise auf die Existenz der Halogenaddukte **2f** und **3** waren nicht zu finden. Häufig lassen sich aber instabile Halogenaddukte als Chlorphosphonium-hexachloroantimonate abfangen, wenn die Chlorierung der P^{III} -Verbindungen mit Antimonpentachlorid vorgenommen wird.⁷ So setzten wir auch **1f** mit $SbCl_5$ (Molverhältnis 1:2) um und konnten in 54 prozentiger Ausbeute das stabile Dichlorphosphonium-hexachloroantimonat **6** erhalten.



Der δP -Wert liegt bei 125 ppm und unterscheidet sich gegenüber dem für **3** angegebenen δ -Wert um rund 90 ppm. Mit der erstmaligen Isolierung eines Dichloro-dimercapto-phosphoniumsalzes wird die Annahme gestützt, daß bei der Chlorierung von Arylthiophosphit-derivaten primär der Phosphor oxidiert wird.

Es ist anzumerken, daß die beschriebenen Reaktionen³ des Dithiols (**7**) mit PCl_3 (**4**)/ Cl_2 /**7** und mit PCl_5 (2:1) mit dem vorgestellten Ergebnis einfacher zu deuten sind (s. Schema I).

Beide Reaktionen führen über **4** zu **1f**.



EXPERIMENTELLER TEIL

Chlorierung von 1f mit Chlor. In eine Lösung von 0.81 g (3.7 mmol) **1f**⁸ ($\delta P = 162$ ppm) in 2 ml absolutem Methylenchlorid wurde bei 0°C langsam eine Lösung von 0.26 g (3.7 mmol) Chlor in 1 ml absolutem Methylenchlorid gegeben. Nach 2 Stunden wurde die Lösung P-NMR-spektroskopisch vermessen; $\delta P = 219$ ppm (Phosphortrichlorid). Wurde zur Reaktionslösung PCl_3 gegeben, so war eine Vergrößerung des NMR-Signals gegenüber dem Signal des Standards zu beobachten.

2,2-Dichlor-5-methyl-1,3,2λ⁵-benzodithiaphospholium-hexachloroantimonat (6**).** In eine Lösung von 0.9 g (4.1 mmol) **1f** in 2 ml absolutem Methylenchlorid wurde bei 0°C 1.04 ml (8.1 mmol) Antimonpentachlorid in 1 ml absolutem Methylenchlorid getropft. Das Ausfallen des Festkörpers wurde durch Zugabe von 2 ml absolutem Ether vervollständigt. Es wurden gelbe Kristalle erhalten; 1.3 g (54% Ausbeute) **6**; stark hygroskopisch; $\delta P = 125$ ppm; $C_7H_6Cl_8PS_2Sb$ (590.7), Cl ber. 48.03%, gef. 48.41%, S ber. 10.86%, gef. 10.95%. Beim längeren Stehen verfärbt sich **6** langsam.

DANK

Herrn Dr. B. Costisella danken wir für Aufnahme und Interpretation der ^{31}P -NMR-Spektren.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. Derivate des Phosphorsäure-o-phenylenesters 39.; 38. Mitteilung: J. Gloede, A. Hauser und M. Ramm, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im. Druck.
2. Zusammenfassung: J. Gloede, *Z. Chem.*, **28**, 352 (1988).
3. D. B. Denney, D. Z. Denney und L. T. Liu, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 243 (1982).
4. Die Differenz des δ -Wertes von rund 5 ppm könnte eventuell durch einen Meßfehler erklärt werden, da auch der δ -Wert von **1f** um rund 5 ppm verschoben ist.
5. Bei der Chlorierung von acyclischen Arylthio- bzw. Chlor-arylthiophosphiten entstanden ebenfalls keine Arylthio-chlorphosphorane sondern **4** und Diaryldisulfide.⁶
6. K. Sasse, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. XII/2, Stuttgart, G. Thieme-Verlag, 1963, S. 84, 95.
7. J. Gloede und S. Schramm, *Phosphorus and Sulfur*, **22**, 369 (1985); J. Gloede, H. Groß und R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 15 (1987); J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **61**, 331 (1991).
8. M. Baudler, A. Moog, K. Glinka und U. Kelsch, *Zeitsch. f. Naturforsch.*, **28B**, 363 (1973).