

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 SUBSTITUIERTEN 2-CHLOR-BENZOTHLAZA- UND 2-CHLOR-BENZODIAZAPHOSPHOL¹

Jörg Gloede^{ab}

^a Zentrum für Selektive Organische Synthese, Berlin-Adlershof, BRD ^b zum 65. Geburtstag gewidmet,

To cite this Article Gloede, Jörg(1993) 'CHLORIERUNG VON SUBSTITUIERTEN 2-CHLOR-BENZOTHLAZA- UND 2-CHLOR-BENZODIAZAPHOSPHOL¹', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 82: 1, 211 — 214

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308047424

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308047424>

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.

Communication

CHLORIERUNG VON SUBSTITUIERTEN 2-CHLOR-BENZOTHAIAZA- UND 2-CHLOR-BENZODIAZAPHOSPHOL¹

JÖRG GLOEDE

Zentrum für Selektive Organische Synthese, Rudower Chaussee 5,
 Berlin-Adlershof, O-1199, BRD

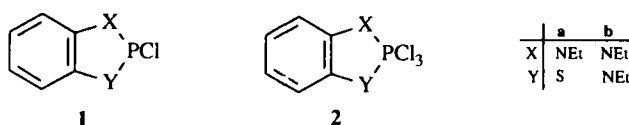
Prof. Dr. E. Schmitz zum 65. Geburtstag gewidmet

(Received April 19, 1993)

The 2-benzophospholes **1a** and **1b** add chlorine. **1a** gives the pentacoordinated adduct **2a** and **1b** gives the tetracoordinated adduct **4**. The adducts react with antimony pentachloride to give the corresponding 2λ⁵-benzophospholium hexachloroantimonates **3** and **5**, respectively.

Key words: Cyclic dichloro-mercapto-aminophosphonium salt; cyclic dichloro-diaminophosphonium salt.

2-Chlorbenzophosphole vom Typ **1** (X = O; Y = O, S, NEt) addieren sehr leicht Chlor; es entstehen stabile 2,2,2-Trichlor-2λ⁵-benzophospholderivate **2**.² Die Chlorierung des Dithiaderivats **1** (X, Y = S) führt zu Phosphortrichlorid; das 2-analoge Addukt ist nicht stabil.³ Dieses unterschiedliche Verhalten veranlaßte uns, weitere Untersuchungen zur Stabilität der Halogenaddukte von cyclischen P(III)-Verbindungen durchzuführen. Hier berichten wir über die Chlorierung der Derivate **1a** und **1b**.



2-Chlor-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzothiazaphosphol (**1a**) (X = NEt, Y = S) reagierte bei 0°C sofort mit Chlor. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung war ein Signal bei –41 ppm sichtbar, das nach Zugabe von Antimonpentachlorid

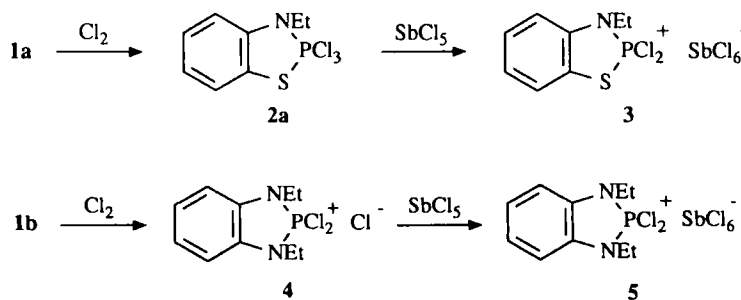



TABELLE I

$\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von  $\text{PCl}_2^+ \text{SbCl}_6^-$

X	Y	$\delta(^{31}\text{P})$ -Wert [ppm]
S	S	125 ^{3*}
S	NEt	89
O	O	77 ^{6,7}
O	NEt	64 ^{2a}
NEt	NEt	43

*Der Wert gilt für das 5-Methylderivat.

verschwand und durch ein neues Signal mit einer chemischen Verschiebung von 89 ppm ersetzt wurde. Dieser Wert ist dem Dichlorphosphonium-hexachloroantimonat **3** zu zuordnen. Das Salz konnte in 80% Ausbeute isoliert werden. Die Chlorierung von **1a** mit Antimonpentachlorid (Molverhältnis 1:2) führte ebenfalls zu **3** (81% Ausbeute). Diese Resultate sprechen eindeutig dafür, daß bei der Chlorierung von **1a** das pentakoordinierte Chloraddukt **2a** entsteht.

Die Chlorierung von 2-Chlor-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol (**1b**) (X, Y = NEt) verlief analog. Jedoch im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde an Stelle eines negativen δ -Wertes (erwarteter Bereich: –60 bis –80 ppm)⁴ ein positiver δ -Wert gefunden, der nach Zugabe von Antimonpentachlorid nur eine geringe Änderung erfuhr (39 ppm → 41 ppm). Dementsprechend wird bei der Chlorierung von **1b** das tetrakoordinierte Chloraddukt **4** erhalten. Es ist das erste Beispiel, daß bei der Halogenierung eines 2-Benzophospholderivats ein Chlorphosphonium-chlorid entsteht. Das Hexachloroantimonat **5** konnte sowohl aus **4** als auch aus **1b** in guten Ausbeuten gewonnen werden.

In der Tabelle I sind die δ -Werte der 2,2-Dichlor-2 λ^5 -benzophospholium-hexachloroantimonate zusammengestellt.

Der Trend der Werte entspricht den Erwartungen, nach denen der Austausch von S durch O bzw. O durch NEt zu einer Hochfeldverschiebung führt.

EXPERIMENTELLER TEIL

2-Chlor-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzothiaphosphol (1a). Zu 11,6 g (76 mmol) *N*-Ethyl-*o*-aminothiophenol⁸ wurden 10 ml (115 mmol) PCl₃ und dann 1 Tropfen Wasser gegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion (HCl-Entwicklung) wurde das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und im Wasserstrahlvakuum unumgesetztes PCl₃ abdestilliert. Der viskose Rückstand wurde destilliert (Kugelrohrdestillation). **1a**: 10,2 g (62% Ausbeute); Kp._{0,02} 135–140°C; feuchtigkeitsempfindlich; $\delta(^{31}\text{P})$ 169 ppm (Dichlormethan) (Spur Oxydationsprodukt 47 ppm, entspricht dem Chlorphosphat); Analyse: C₈H₉ClNPS (217,7) ber. C 44,14%, H 4,17%, N 6,43%, Cl 16,29%, gef. C 44,73%, H 4,35%, N 6,54%, Cl 17,50%.

Reaktion von 1a mit Chlor. Zu einer Lösung von 0,8 g (3,67 mmol) **1a** in 2 ml absolutem Dichlormethan wurde bei -5° bis 0°C langsam eine Lösung von 0,26 g (3,66 mmol) Chlor in 1 ml absolutem Dichlormethan getropft. Nach 0,5 stündigem Stehen bei 0°C und 2 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung vermessen. ^{31}P -NMR: -41 ppm (**2a**) (in Spuren 48, 92, 219 ppm).

2,2-Dichlor-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzothiazaphospholium-hexachloroantimonat (3).

a. Zu einer Lösung von 0,8 (3,67 mmol) **1a** in 2 ml absolutem Dichlormethan wurde bei -5° bis 0°C langsam eine Lösung von 0,26 g (3,66 mmol) Chlor in 1 ml absolutem Dichlormethan getropft und dann 1,1 g (3,67 mmol) Antimonpentachlorid zugegeben. Nach 2 stündigem Stehen wurden 3 ml absoluter Ether zugefügt, der ausgefallene Festkörper unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgetrennt, mit einer Mischung Dichlormethan/Ether (1:1) gewaschen und getrocknet. **3**: 1,7 g (80% Ausbeute), gelbe Kristalle, feuchtigkeitsempfindlich; $\delta(^{31}\text{P})$ 89,4 ppm (Nitromethan); Analyse: $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_6\text{NPSSb}$ (587,6) ber. Cl 48,27%, N 2,38%, gef. Cl 48,11%, N 2,36%.

b. Zu einer Lösung von 0,55 g (2,5 mmol) **1a** in 3 ml absolutem Dichlormethan wurde langsam bei 0°C eine Lösung von 1,5 g (5 mmol) Antimonpentachlorid in 2 ml absolutem Dichlormethan getropft, dann 3 ml absoluter Ether zugefügt und, wie vorstehend, aufgearbeitet. **3**: 1,2 g (81% Ausbeute), Fp. $79-83^{\circ}\text{C}$ (im Röhrchen); $\delta(^{31}\text{P})$ 89 ppm (Dichlormethan).

2-Chlor-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol (1b). Zu einem Gemisch von 8 g (48,7 mmol) *N,N'*-Diethyl-*o*-phenyldiamin^a und 6,4 g (71,4 mmol) PCl_3 wurden 1–2 Tropfen Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde solange unter Rückfluß erhitzt, bis der feste Kolbeninhalt geschmolzen war. Die Lösung wurde unter Argon filtriert und destilliert (Kugelrohrdestillation). **1b**: 8,7 g (79% Ausbeute), Kp._{0,01} $117-120^{\circ}\text{C}$ (die Flüssigkeit kristallisiert nach kurzer Zeit durch); $\delta(^{31}\text{P})$ 150 ppm (Dichlormethan); Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNP}$ (228,7) ber. C 52,52%, H 6,17%, N 12,25%, Cl 15,50%, gef. C 52,23%, H 6,66%, N 12,14%, Cl 15,58%.

Reaktion von 1b mit Chlor. Zu einer Lösung von 0,84 g (3,67 mmol) **1b** in 3 ml absolutem Dichlormethan wurde bei -5° bis 0°C langsam eine Lösung von 0,26 g (3,66 mmol) Chlor in 1 ml absolutem Dichlormethan getropft. Nach 0,5 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die Lösung vermessen. ^{31}P -NMR: 39 ppm (**4**).

2,2-Dichlor-1,3-diethyl-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzodiazaphospholium-hexachloroantimonat (5).

a. Zu einer Lösung von 0,84 g (3,67 mmol) **1b** in 3 ml absolutem Dichlormethan wurde langsam bei 0°C eine Lösung von 0,26 g (3,66 mmol) Chlor in 1 ml absolutem Dichlormethan getropft und dann 1,1 g (3,67 mmol) Antimonpentachlorid zugegeben. Nach 2 stündigem Stehen wurden 3 ml absoluter Ether zugefügt, der ausgefallene Festkörper unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgetrennt und mit einer Mischung von Ether/Dichlormethan (1:1) gewaschen. **5**: 1,7 g (77,5% Ausbeute), gelbe Kristalle, stark feuchtigkeitsempfindlich; $\delta(^{31}\text{P})$ 43,5 ppm (Nitromethan).

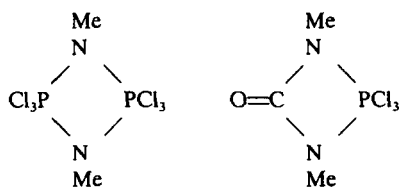
b. Zu einer Lösung von 0,57 g (2,4 mmol) **1b** in 3 ml absolutem Dichlormethan wurden unter Eiskühlung 1,5 g (5 mmol) Antimonpentachlorid zugegeben. Nach 10 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurden 3 ml absoluter Ether zugefügt und, wie vorstehend, aufgearbeitet. **5**: 1,2 g (80% Ausbeute), Fp. $176-178^{\circ}\text{C}$ (im Röhrchen); Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{PSb}$ (598,6) ber. C 20,06%, H 2,36%, N 4,68%, gef. C 20,83%, H 2,40%, N 4,83%; $\delta(^{31}\text{P})$ 42,9 ppm (Nitromethan).

DANK

Herrn Dr. B. Costisella danke ich für die Durchführung der NMR-Messungen; dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. Derivate des Phosphorsäure-*o*-phenylenesters. 41. Mitteilung. 40. Mitteilung: J. Gloede und G. Lutze, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
2. a. J. Gloede, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **55**, 255 (1991), b. D. Stollberg, J. Gloede und K. Andrä, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527**, 180 (1985), c. J. Gloede, *Z. Chem.*, **28**, 352 (1988).
3. J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **69**, 263 (1992).
4. Die δ -Werte der entsprechenden viergliedrigen Verbindungen mit analoger Struktureinheit liegen bei -78 ppm^{5a} bzw. -60 ppm^{5b}.



5. a. E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **320**, 64 (1963), b. R. E. Dunmur und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.*, **1971**, 1289.
6. K. B. Dillon, R. N. Reeve und T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1978**, 1465.
7. J. Gloede und R. Waschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **585**, 197 (1990).
8. Durch LiAlH_4 -Reduktion der *N*-Acetylverbindungen (analog Lit.⁹). *N*-Ethyl-*o*-aminothiophenol: 77% Ausbeute, Sirup. *N,N'*-Diethyl-*o*-phenylendiamin: 84% Ausbeute, $K_{p,0.01}$ 83–100°C (Kugelrohr), farblose Flüssigkeit, kristallisiert langsam, weiße Kristalle.
9. H. B. Stegmann, H. V. Dumm und K. Scheffler, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, 159 (1978).