

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>

PHOSPHORPENTACHLORID UND CALIX[4]AREN

J. Gloede^a; B. Costisella^a; M. Ramm^a; R. Bienert^a

^a Zentrum für Selektive Organische Synthese Rudower Chaussee, Berlin, Adlershof, Germany

To cite this Article Gloede, J. , Costisella, B. , Ramm, M. and Bienert, R.(1993) 'PHOSPHORPENTACHLORID UND CALIX[4]AREN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 84: 1, 217 — 222

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034334

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034334>

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.

PHOSPHORPENTACHLORID UND CALIX[4]AREN¹

J. GLOEDE, B. COSTISELLA, M. RAMM und R. BIENERT
*Zentrum für Selektive Organische Synthese Rudower Chaussee 5,
 12484 Berlin-Adlershof, Germany*

Prof. Dr. Hans Groß zum 65. Geburtstag

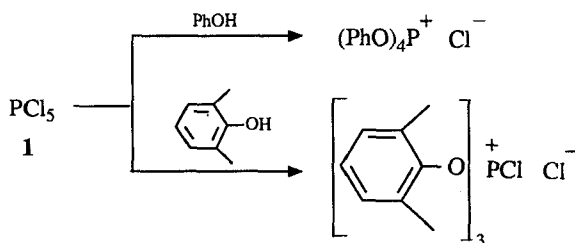
(Received August 3, 1993)

Phosphorus pentachloride reacts with p-tert.butylcalix[4]arene to give the P-bridged calix[4]-arene derivative **3**, which has three differently coordinated phosphorus atoms ($\sigma^4\lambda^5$ -, $\sigma^5\lambda^5$ -, $\sigma^6\lambda^5$ -phosphorus). **3** reacts with antimony pentachloride to give the unsymmetrical calix[4]arene bisphosphonium salt **4**, and **3** reacts with ethanol to give the unsymmetrical calix[4]arene diphosphate **6**.

Key words: P-bridged calix[4]arenes; lower rim; chloro-oxyphosphoranes; phosphonium salts; diphosphate.

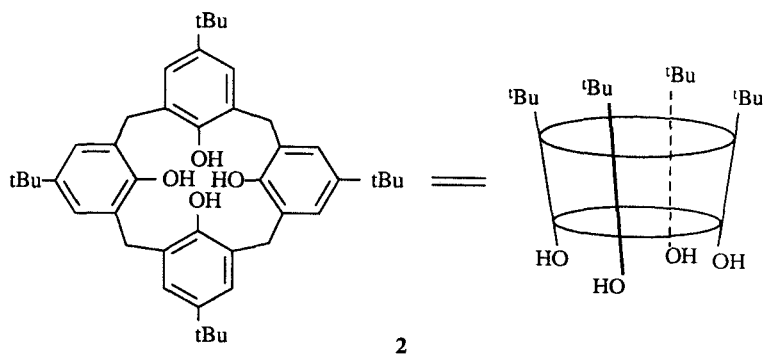
EINLEITUNG

Die Reaktion von Phosphorpentachlorid (**1**) mit Phenol führt zum Tetraphenoxyphosphonium-chlorid; es werden vier Chloratome des Chlorids **1** gegen Phenoxygruppen ausgetauscht.² Befinden sich in den o-Stellungen des Aromaten Substituenten, so werden nur drei Chloratome ausgetauscht, es entstehen Triaryloxychlorphosphoniumchloride bzw. Triaryloxy-dichlorphosphorane.^{3,4}



Es lag nun nahe, Calixarene—ebenfalls o,o-substituierte Phenole—mit in die Untersuchungen einzubeziehen. Die Calix[4]arenderivate werden in einer Kurzform dargestellt (z.B. p-tert.Butyl-calix[4]aren (**2**) s. nachstehendes Bild).

Es sollte geprüft werden, ob sich die an einem Makrocyclus befindenden phenolischen Hydroxygruppen gegenüber **1** analog verhalten und dabei eventuell P-verbrückte Calixarenderivate entstehen. Einige P-haltige Calixarene sind bereits beschrieben: so reagiert z.B. **2** mit Diethylchlorphosphat zu einem Di- oder Tetraphosphat^{5–7} bzw. mit Tris(dimethylamino)phosphan zu einem Calixarenderivat mit hexakoordiniertem Phosphor.⁸ In einigen Fällen können diese Verbindungen bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Amin oder Alkohol in P-verbrückte Calixarenphosphite bzw. -phosphate überführt werden.^{8,9}



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir setzten Phosphorpentachlorid (1) mit p-tert.-Butyl-calix[4]aren (2) in Dichlormethan im Molverhältnis 3:1 um. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung fanden wir drei Signale gleicher Intensität:

$$\delta_1 = 8.1 \text{ ppm,}$$

$$\delta_2 = -66 \text{ ppm,}$$

$$\delta_3 = -296 \text{ ppm.}$$

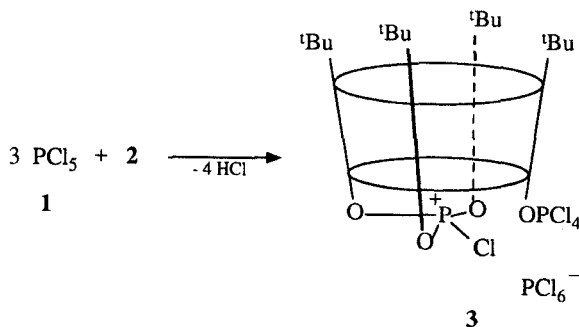
Die δ -Werte sprechen für folgende P-enthaltende Strukturelemente:

$$\delta_1 \text{ für } (\text{ArO})_3\text{PCl}^+ \quad (\delta = 7.7 \text{ Ar} = \text{Ph}^{10}; \delta = 5.8 \text{ ppm, Ar} = 2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3^3),$$

$$\delta_2 \text{ für } \text{ArOPCl}_4 \quad (\delta = -66 \text{ ppm, Ar} = 2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3^3),$$

$$\delta_3 \text{ für } \text{PCl}_6^- .^{10}$$

Demnach sollte bei der Reaktion die Verbindung 3 entstanden sein. Beim Eindampfen der Lösung erhielten wir einen sehr hygroskopischen Festkörper mit einem Schmelzpunkt um 210°C .



Zum weiteren Strukturbeweis setzten wir 3 mit Antimonpentachlorid um. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung fanden wir ebenfalls drei Signale:

$$\delta_4 = 10.3 \text{ ppm},$$

$$\delta_5 = 65 \text{ ppm},$$

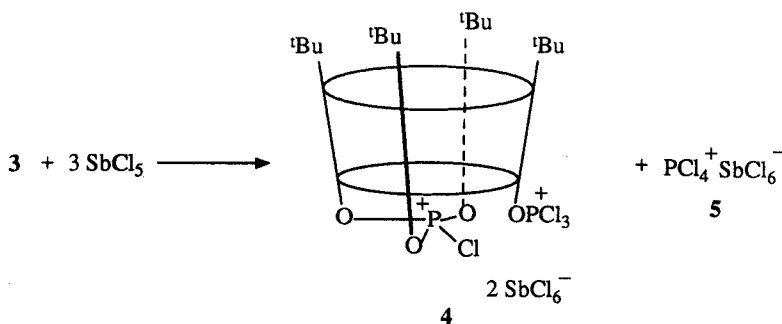
$$\delta_6 = 87 \text{ ppm}.$$

Beim Vergleich mit den δ -Werten von **3** fällt auf, daß der erste Wert (δ_4) relativ stabil ist (Differenz: 2 ppm) und die anderen Werte (δ_5 und δ_6) stark verschoben sind (Differenz: 131 bzw. 383 ppm). Die δ -Werte können folgenden Chlorphosphoniumsalztypen zugeordnet werden:

$$\delta_4 - (\text{ArO})_3\text{PCl}^+ \text{ (s.o.)},$$

$$\delta_5 - \text{ArOPCl}_3^+ \text{ } (\delta = 65.5 \text{ ppm, Ar} = \text{Ph}^{10}; \delta = 64 \text{ ppm, Ar} = 2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3^3),$$

$$\delta_6 - \text{PCl}_4^+.^{10}$$



Demnach entstehen bei der Reaktion die Salze **4** und **5**.

Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit Beobachtungen überein, die wir früher bei der Zugabe von Antimonpentachlorid zu den Halogenaddukten der 2,6-Dimethylphenylphosphite machten.³ Weiterhin setzten wir **3** mit Ethanol um und fanden im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wiederum drei Signale, die im Phosphatbereich liegen:

$$\delta_7 = -21 \text{ ppm},$$

$$\delta_8 = -6 \text{ ppm},$$

$$\delta_9 = -1.7 \text{ ppm}.$$

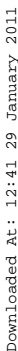
Die δ -Werte können folgenden Phosphattypen zugeordnet werden:

$$\delta_7 - (\text{ArO})_3\text{PO} \text{ } (\delta = -18 \text{ ppm, Ar} = \text{Ph}^{11}; \delta = -22 \text{ ppm, verbrückte Calixarenphosphate}),^9$$

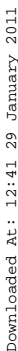
$$\delta_8 - \text{ArOP(O)(OEt)}_2 \text{ } (\delta = -5 \text{ ppm, Ar} = \text{Ph}^{11}; \delta = -6.4 \text{ ppm, Diethylcalixarenphosphate}),^7$$

$$\delta_9 - (\text{EtO})_3\text{PO}.^{11}$$

Somit entsteht bei der Alkoholyse von **3** das unsymmetrische p-tert-Butylcalix[4]-arendiphosphat **6** und Triethylphosphat.^{12,13}



Downloaded At: 12:41 29 January 2011



Downloaded At: 12:41 29 January 2011

Downloaded At: 12:41 29 January 2011

Downloaded At: 12:41 29 January 2011

Downloaded At: 12:41 29 January 2011

Reaktion von PCl_5 (1**) mit *p*-tert.-Butylcalix[4]aren (**2**).** Zu einer Lösung von 0.42 g (0.65 mmol) **2** in 10 ml absolutem Dichlormethan wurden 0.41 g (1.95 mmol) **1** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Eindampfen der Reaktionslösung im Vakuum unter Argon wurden Kristalle erhalten. 0.73 g **3** (quantitative Ausbeute); stark hydrolyseempfindlich; Fp. um 210°C; $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_{11}\text{O}_4\text{P}_3$ (1127.9), ber.: Cl 34.58 P 8.24%; gef.: Cl 33.85 P 8.73%. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 8.1 (δ_1), -66 (δ_2), -296 (δ_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 31.17 s, 31.20 s ($\text{CH}_3\text{-C}$), 34.79 s, 35.03 s ($\text{CH}_2\text{-C}$; 3:1), 34.39 bs, 36.30 bs (CH_2 ; 1:1), 127.61 d (J 3.2), 127.65 bs, 128.60 d (J 4.0), 128.77 d (J 1.8), 128.85 d (J 2.0), 129.31 d (J 1.2), 129.92 d (J 2.0), 129.98 bs, 130.51 d (J 8.8) (aromat. CH und C-CH_2), 142.96 d (2J 12.1), 147.60 d (2J 24.7), 148.19 d (2J 15.1) (aromat. C-O ; 1:1:2), 152.32 d (5J 3.4), 152.35 bs, 154.39 d (5J 3.3) (aromat. C-C).¹⁷

Beim Umsatz von **1** mit **2** (Molverhältnis 4:1) ist im ^{31}P -NMR-Spektrum zusätzlich das Signal für **1** sichtbar (δ -81).

Reaktion von **3 mit SbCl_5 .** Zu der oben erhaltenen Lösung von **3** wurden bei 0°C 0.58 g (1.95 mmol) SbCl_5 gegeben und dann 4 ml absolutes Nitromethan zugefügt, um den ausgefallenen Festkörper zu lösen. Die Lösung wurde NMR-spektroskopisch vermessen. ^{31}P -NMR: 10.3 (δ_4), 65 (δ_5), 86 (δ_6).

Reaktion von **3 mit Ethanol.** Zu einer Lösung von 0.7 g **3** in 4 ml absolutem Dichlormethan wurden 3 ml Ethanol gegeben und die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen [^{31}P -NMR: -21.2 (δ_7), -6.5 (δ_8), -1.75 (δ_9)]. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit wenig Ethanol aufgenommen. Nach einiger Zeit fielen Kristalle aus. 0.38 g **6** (75% Ausbeute); Fp. 299–304°C (EtOH); $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_8\text{P}_2$ (829.0), ber.: C 69.55 H 7.54 P 7.47%; gef.: C 69.37 H 7.73 P 7.46%. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): -22.1 (δ_7), -6.5 (δ_8); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 15.51 d (3J 5.5) ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 31.38 s, 31.49 s ($\text{CH}_2\text{-C}$; 3:1), 34.17 s, 34.28 s, 34.53 s ($\text{CH}_2\text{-C}$; 2:1:1), 35.39 bs, 36.71 bs (CH_2 ; 1:1), 64.03 d (2J 6.4) ($\text{CH}_2\text{-O}$), 125.05 bs, 126.03 bs, 127.17 bs, 128.23 bs (aromat. CH), 129.58 d (3J 4.1), 130.48 d (3J 2.9), 130.76 d (3J 1.8), 132.26 d (3J 7.2) (aromat. C-CH_2 ; 1:1:1:1), 143.81 d (2J 8.0), 145.31 d (2J 10.1), 146.90 d (2J 11.3) (aromat. C-O ; 1:1:2), 147.82 s, 149.03 d (5J 1.9), 149.36 d (5J 2.8) (aromat. C-C ; 2:1:1).¹⁷

Zur Mutterlauge wurde Wasser gegeben; weiteres **6** fiel aus. 0.08 g (15% Ausbeute); Fp. 285–296°C.

Kristalldaten und Datensammlung von **6.** Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$; $a = 10.210(1)$, $b = 22.589(2)$, $c = 20.597(3)$ Å, $\beta = 103.50(1)^\circ$, $V = 4619(1)$ Å³, $Z = 4$, $d_x = 1.192$ g cm⁻³; Kristallgröße $0.08 \times 0.18 \times 0.32$ mm³; Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; Graphit-monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (1.54184 Å); 8161 gemessene Reflexe im Bereich $1.5^\circ < \theta < 65^\circ$ ($h -11 \rightarrow 11$, $k 0 \rightarrow 26$, $l 0 \rightarrow 24$), $\omega - 2\theta$ - Scans; Lorentz- und Polarisationskorrektur; Strukturbestimmung mit MULTAN 11/82¹⁸; 3679 Reflexe mit $F > 3\sigma$ (F), 499 verfeinerte Parameter, $R = 0.084$, $\Delta\rho = 0.78$ e Å⁻³; Anwendung von Enraf-Nonius Molen.¹⁹

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 1-57474, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

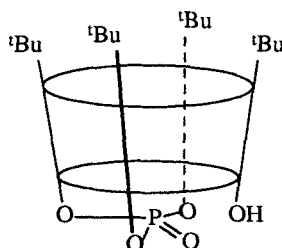
DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. J. Gloede, Vortrag auf dem 9. Internationalen Symposium über Phosphorchemie, St. Petersburg, Rußland, 16.-20.5.1993; *Zh. Obshch. Khim.*, in Vorbereitung.
2. J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **27**, 341 (1986).
3. J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 187 (1992).
4. H. Hotoda, T. Wada, M. Sekine und T. Hata, *Tetrahedron Letters*, **28**, 1681 (1987).
5. Z. Goren und S. E. Biali, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1484 (1990).
6. Y. Ting, W. Verboom, L. C. Groenen, J. D. v. Loon und D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1432 (1990).
7. L. N. Markovsky, V. I. Kalchenko und N. A. Parhomenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 2811 (1990).
8. D. V. Khasnis, M. Lattman und C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9422 (1990); D. V. Khasnis, J. M. Burton, M. Lattman und H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 562 (1991).
9. F. Grynspar, O. Aleksyuk und S. E. Biali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13 (1993).
10. J. Gloede, H. Gross und R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 15 (1987).

11. V. Mark, C. H. Dunigan, M. M. Crutchfield und J. R. v. Wazer, *Top. Phosphorus Chem.*, **5**, 227 (1967).
12. Hier verläuft die Synthese eines verbrückten Calixarenphosphats bereits bei Raumtemperatur.
13. Erste Versuche zur Hydrolyse von **3** lassen vermuten, daß die entsprechende verbrückte Phosphorsäure entsteht. Genauere Untersuchungen sind jedoch noch notwendig.
14. Kürzlich wurde die Struktur des Monophosphats **7** vorgestellt. Die Verbindung liegt ebenfalls in der 'partial cone' Form vor (weitere Angaben sind noch nicht publiziert).¹⁵

**7**

15. D. V. Khasnis, J. M. Burton, J. D. McNeil, H. Zhang und M. Lattman, Vortrag auf der 12. Internationalen Konferenz über Phosphorchemie, Toulouse, Frankreich, 6.-10.7.1992; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **75**, 253 (1993).
16. E. Keller, SCHAKAL 92, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg/Breisgau, 1993.
17. Untersuchungen zur Zuordnung der C-Atome sowie der Kopplungen des Phosphors in die benachbarten C-Atome werden demnächst publiziert.
18. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Dercqlercq 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 Louvian, Belgium, 1982.
19. C. K. Fair, Molen. An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.