

This article was downloaded by:
On: 30 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>

DERIVATE DES PHOSPHORSÄURE-O-PHENYLENESTERS. XVII.¹

PENTAKOORDINIERTE PHOSPHORSÄUREESTERHALOGENIDE AUS O-PHENYLENPHOSPHITEN, SYNTHESE UND UMWANDLUNG

Jörg Gloede^a, Hans Gros^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee

To cite this Article Gloede, Jörg and Gros, Hans(1978) 'DERIVATE DES PHOSPHORSÄURE-O-PHENYLENESTERS. XVII.¹ PENTAKOORDINIERTE PHOSPHORSÄUREESTERHALOGENIDE AUS O-PHENYLENPHOSPHITEN, SYNTHESE UND UMWANDLUNG', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 7: 1, 57 — 59

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069923

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069923>

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.

DERIVATE DES PHOSPHORSÄURE-*O*-PHENYLENESTERS.

XVII.¹ PENTAKOORDINIERTE PHOSPHORSÄUREESTERHALOGENIDE AUS *O*-PHENYLENPHOSPHITEN, SYNTHESE UND UMWANDLUNG

JÖRG GLOEDE und HANS GROSS

Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199
Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

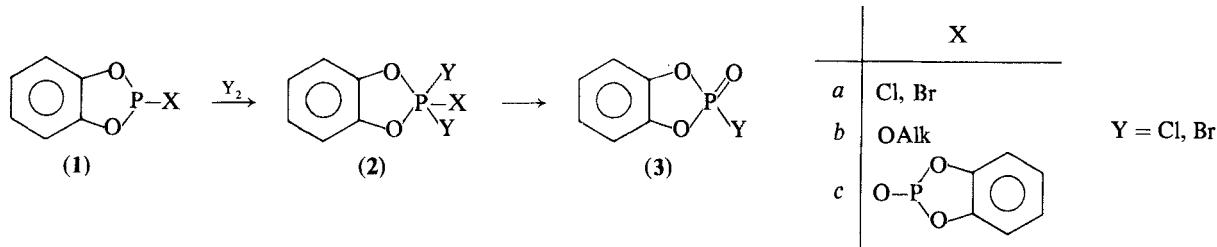
(Received August 4, 1978)

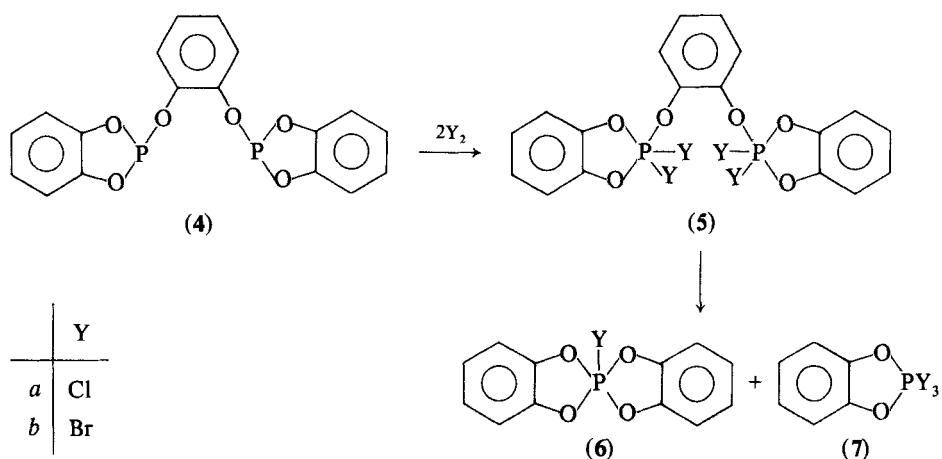
Bei der Halogenierung des *o*-Phenylenphosphits (**4**) bei 0°C entstehen als stabile Endprodukte Orthophosphorsäure-bis-*o*-phenylenesterhalogenide (**6**) und Orthophosphorsäure-*o*-phenylenester-trihalogenide (**7**). Bei der Chlorierung von (**4**) konnte ein zweifach pentakoordiniertes Tetrachlorid (**5a**) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das bisher unbekannte Spirobromid (**6b**) konnte unabhängig auch aus dem Arylphosphit (**9**) gewonnen werden, wobei Etherspaltung unter ungewöhnlich milden Bedingungen eintritt.

The phosphite (**4**) gives with halogen two stable products: orthophosphoric acid bis-*o*-phenyleneester-halogenides (**6**) and orthophosphoric acid *o*-phenyleneester-trihalogenides (**7**). A double pentacoordinated tetrahalogenide (**5a**) can be identified by NMR spectroscopy when chlorinating (**4**). The hitherto unknown spirobromide (**6b**) could be synthesized independently by brominating the arylphosphite (**9**) via splitting an ether-linkage under extraordinarily mild conditions.

Halogeniert man Derivate des Phosphorigsäure-*o*-phenyleneesters (**1**) bei 0°C, so können die erwarteten pentakoordinierten Phosphorverbindungen (**2**) nur für X = Halogen isoliert werden.^{2,3} Aus (**1b**) erhielten wir unter Alkylhalogenidabspaltung sofort das Säurechlorid (**3**), und auch bei (**1c**) beobachteten wir bei der Halogenierung bei 0°C nur eine Spaltung der Anhydridbindung zu (**2a**) und (**3**).^{4,5} Michalski und Mitarbeitern^{6,7} gelang es, bei der Tieftemperaturhalogenierung von (**1b**) bei -85°C das Primärprodukt (**2b**)³¹ P-NMR-spektroskopisch eindeutig nachzuweisen. Im Gegensatz zum Alkylester (**1b**) liegen bei dem von Anschütz und Broeker⁸ beschriebenen "o-Phenylenphosphit" (**4**) Arylester-

bindungen vor. Das hieraus durch Chlorierung erwartete pentakoordinierte Tetrachlorid (**5a**) war jedoch überraschenderweise auch nur kurzzeitig stabil: unmittelbar nach Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff war im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Signal bei -33,5 ppm sichtbar, das mit den Werten für die analog strukturierten Verbindungen des Typs (**2b**) (-35 ppm bei -85°C^{6,7}) gut übereinstimmt. Nach mehrtätigem Stehen bei Raumtemperatur war das Signal für (**5a**) verschwunden. Dafür wurden zwei neue Signale bei -9,5 ppm und -26 ppm gefunden, die dem Spirochlorid (**6a**) und dem Trichlorid (**7a**) zuzuordnen sind.⁹ Das Tetrachlorid (**5a**) wandelt sich demnach im Verlauf einer intra-





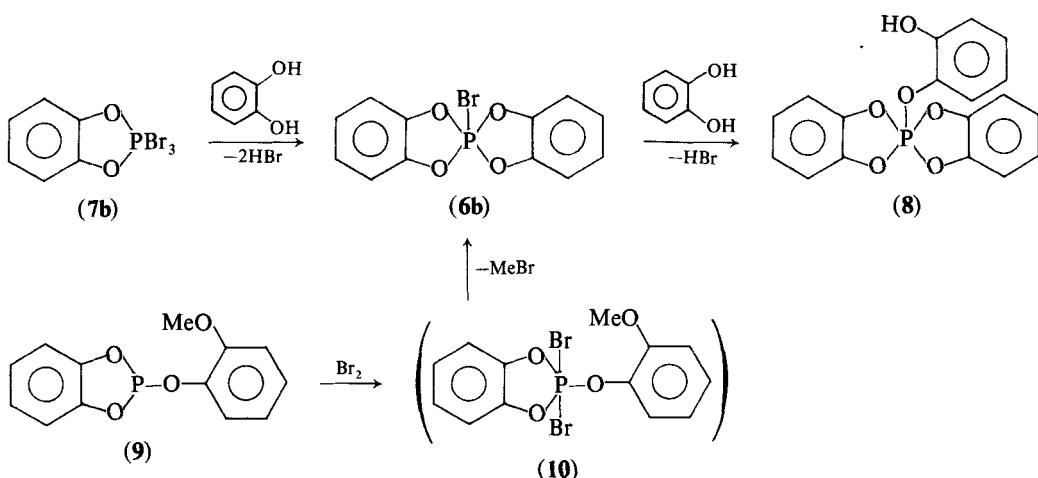
molekularen Ligandaustauschreaktion in die offenbar stabileren Spaltprodukte (**6a**) und (**7a**) um. Ein drittes Signal sehr geringer Intensität bei 19,5 ppm entspricht dem Oxychlorid (**3a**), das vermutlich aus dem extrem feuchtigkeitsempfindlichen (**5a**) bzw. (**7a**) durch partielle Hydrolyse entstanden ist. Chlorierten wir (**4**) in Petrolether bei 0°C, so wurde das hier unlösliche (**6a**) in 94 proz. Ausbeute kristallin abgeschieden. Bei der Bromierung von (**4**) in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C war das Tetrabromid (**5b**) nicht nachweisbar. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte wiederum drei Signale, die den Verbindungen (**6b**) (−28,3 ppm), (**7b**) (−188,7 ppm) und (**3b**) (4,7 ppm) zuzuordnen sind.⁹

Die Bromierung von (**4**) verläuft demnach ganz analog wie die Chlorierung, nur ist hier das Primärprodukt wesentlich instabiler. Das bisher unbekannte

Spirobromid (**6b**) konnte beim Arbeiten in Petrolether in kristalliner Form isoliert werden (95% Ausbeute).

Das Spirobromid (**6b**) konnte auch noch auf anderem Wege gewonnen werden: das Tribromid (**7b**) reagierte mit Brenzcatechin in erwarteter Weise zu (**6b**); daneben zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum auch den Orthophosphorsäureester (**8**), der aus (**6b**) durch weitere Reaktion mit Brenzcatechin entsteht. Analoge Reaktionen beobachteten wir bereits früher bei der Umsetzung der Chlorderivate (**7a**) bzw. (**6a**) mit Brenzcatechin.¹⁰

Schließlich entstand (**6b**) auch bei der Bromierung des aromatischen Phosphits (**9**): wie bei (**5b**) war auch hier das pentakoordinierte Primärprodukt (**10**) NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Hier tritt unter ungewöhnlich milden Bedingungen



(0°C/CCl₄) eine Spaltung des Methylethers ein. Die Stabilisierung des Moleküls erfolgt unter Cyclisierung zu dem offenbar energetisch begünstigten (**6b**).

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorschrift: Das in absolutem Tetrachlorkohlenstoff gelöste Phosphit wird bei 0°C halogeniert und dann im Vakuum das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird in absolutem Methylenchlorid gelöst und sofort NMR-spektroskopisch vermessen (Ergebnisse siehe folgende Tabelle).

Startprodukte	$\delta_{31}\text{P}$ -Werte in ppm ^a
(4) + 2Cl ₂	-33,5
(4) + 2Cl ₂ ^b	-26,4, -9,6, 19,5
(4) + 2Br ₂	-188,7, -28,3, 4,7
(9) + Br ₂	-28,3
(4)	+129,3
(9)	+132,0
(7b) + O-C ₆ H ₄ (OH) ₂	-30,3, ^c -28,3, 4,8

^a Positive Vorzeichen bedeuten eine Verschiebung nach tieferem Feld (85 proz. H₃PO₄, $\delta = 0$ ppm)

^b Messung nach zwei Tagen

^c δ -Wert ist vom Lösungsmittel abhängig, CHCl₃: -27,2 ppm¹⁰; CH₂Cl₂: -30,3 ppm

Orthophosphorsäure-bis-o-phenylenester-chlorid (6a)

In eine Lösung von 2,4 g (6,2 mmol) (4) in 15 ml absolutem Petrolether und 3 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff wird langsam bei 0°C Chlor eingeleitet, bis im Kühler die Chlorfarbe sichtbar ist. Nach 12 stündigem Stehen wird der kristalline Festkörper unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert (Ausbeute 1,65 g, 94% d.Th.).

³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = -9,5$ ppm, Lit.: $\delta = -9,7$.⁹

Orthophosphorsäure-bis-o-phenylenester-bromid (6b)

Zu einer Lösung von 4 g (10,3 mmol) (4) in 20 ml absolutem Petrolether und 4 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff wird langsam eine Lösung von 1,05 ml (10,3 mmol) Brom in 6 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff getropft und analog vorstehend aufgearbeitet (Ausbeute 3,2 g, 95% d.Th.)

³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = -28,3$ ppm.

C₁₂H₈BrPO₄ (327,1) Ber: Br 24,44 P 9,47
(Rohprodukt) Gef: 25,49 8,53

LITERATUR

1. 16. Mitteilung: J. Gloede und H. Groß, *J. prakt. Chem.* **320**, 140 (1978).
2. H. Groß und J. Gloede, *Chem. Ber.* **96**, 1387 (1963).
3. H. Groß und U. Karsch, *J. prakt. Chem.* [4] **29**, 315 (1965).
4. H. Groß, S. Katzwinkel und J. Gloede, *Chem. Ber.* **99**, 2631 (1966).
5. J. Gloede, A.-R. Grimmer und H. Groß, *Z. Chem.* **10**, 148 (1970).
6. A. Skrowrońska, J. Mikołajczak und J. Michalski, *J.C.S. Chem. Comm.* **1975**, 791.
7. J. Michalski, J. Mikołajczak, M. Pakulski und A. Skowrońska, *Phosphorus and Sulfur* **4**, 233 (1978).
8. L. Anschütz und W. Broeker, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61**, 1264 (1928).
9. E. Fluck, H. Groß, H. Binder und J. Gloede, *Z. Naturforsch.* **21b**, 1126 (1966).
10. J. Gloede, H. Groß und G. Engelhardt, *J. prakt. Chem.* **319**, 188 (1977).
11. S. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, *J.C.S. Perkin I*, **1974**, 2125. Die Autoren formulieren bei der Synthese von Tetraoxypyrophoraten ausgehend von Phosphorigsäure-o-phenylen-phenylester und Chlor ebenfalls ein penta-kordiniertes Zwischenprodukt, ohne es jedoch genauer zu charakterisieren.