

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. 20.

Jörg Gloede^{a,b}; Hans Gross^{a,b}; Jan Michalski^{a,b}; Marek Pakulski^{a,b}; Aleksandra Skowrońska^{a,b}

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower, Chaussee b
Zentrum für Molekulare und Makromolekulare Untersuchungen, Polnische Akademie der
Wissenschaften, Lódź, Boczna, Polen

To cite this Article Gloede, Jörg , Gross, Hans , Michalski, Jan , Pakulski, Marek and Skowrońska, Aleksandra(1982) 'DERIVATE DES PHOSPHORSÄURE-o-PHENYLENESTERS. 20.', *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 13: 2, 157 — 162

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208081172

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081172>

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. 20.¹

Halogениerung von aromatischen o-Phenylenphosphiten. Ein Gleichgewicht zwischen Phosphonium- und Phosphoranstruktur

JÖRG GLOEDE, HANS GROSS, JAN MICHALSKI, MAREK PAKULSKI
und ALEKSANDRA SKOWROŃSKA

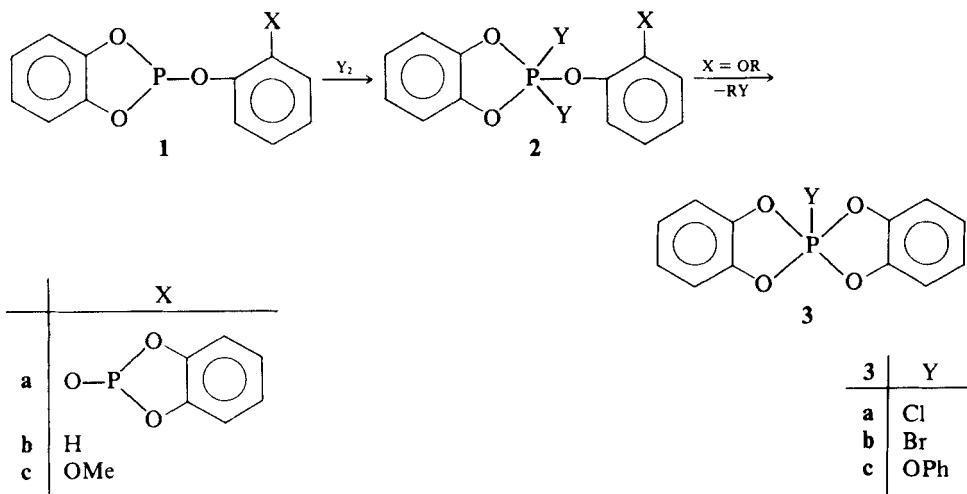
Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR,
DDR—1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5;
Zentrum für Molekulare und Makromolekulare Untersuchungen, Polnische Akademie
der Wissenschaften, 90-362 Łódź, Boczna 5, Polen

(Received November 9, 1981)

The halogenation of phenyl- and o-methoxyphenyl-o-phenylene phosphites (**1b**, **1c**) gives at low temperature pentacoordinated dihalogenophosphoranes **4a**, **4b**, **5a**, **5b**. They are stable at room temperature with the exception of **5b**. Even at -100°C **5b** slowly gives a bromospirophosphorane **3b** by breaking the ether linkage. The primary formed phosphorane is in an equilibrium with the phosphoniumsalt; both phosphorus compounds are proved with ³¹P n.m.r. spectroscopy.

Die Halogenierung von Phenyl- und o-Methoxyphenyl-o-phenylenphosphit (**1b**, **1c**) führt bei tiefen Temperaturen zu pentakoordinierten Dihalogenophosphoranen **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur mit Ausnahme von **5b** stabil sind. Aus **5b** entsteht bereits bei -100°C langsam unter Etherspaltung ein Spirophosphoran **3b**. Das primär gebildete Phosphoran liegt mit dem Phosphoniumsalz im Gleichgewicht vor; beide Phosphorverbindungen sind NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Bei der Chlorierung des o-substituierten aromatischen o-Phenylenphosphits **1a** konnten wir kürzlich erstmals ein bei Raumtemperatur stabiles pentakoordiniertes Addukt **2a** NMR-spektroskopisch nachweisen,² das sich langsam unter Spaltung der OR-Bindung als Spiroverbindung **3a** stabilisiert.



S. Bone, S. Trippett, P. J. Whittle vermuteten als Reaktionsprodukt aus Phenyl-o-phenylenphosphit **1b** mit Chlor eine 2-analoge Verbindung, ohne sie jedoch näher zu charakterisieren.³ Bei der Bromierung von **1a** sowie von **1c** erhielten wir sofort **3b**, die entsprechenden Zwischenprodukte waren nicht nachweisbar,^{2,4} und bei der Bromierung von **1b** entstand ein Gemisch von Phosphortribromid, Tetraphenoxyphosphoniumbromid und der Spiroverbindung **3c**.¹ Wir nehmen an, dass auch bei diesen Reaktionen primär ein 2-analoges Produkt entsteht. Zur Prüfung dieser Annahme führten wir die genannten Umsetzungen bei tiefen Temperaturen durch und kontrollierten den Reaktionsverlauf ³¹P-NMR-spektroskopisch.⁵

RESULTATE

Bei der Umsetzung von Phenyl-o-phenylenphosphit **1b** und von o-Methoxyphenyl-o-phenylenphosphit **1c** mit Chlor bei -100°C finden wir im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -34$ ppm bzw. -35 ppm. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bleibt das Signal lagestabil. Auch das Produkt der Bromierung von **1b** bei -100°C zeigt nur ein Signal, $\delta = -109$ ppm, das seine Lage beim Erwärmen nicht verändert. Das Signal verschwindet jedoch bei Zugabe von $\text{SbBr}_3/\text{Br}_2$ zum Reaktionsgemisch bei -90°C zugunsten eines neuen Signals mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 37.5$ ppm, das ebenfalls beim Erwärmen relativ stabil ist ($\delta = 35.8$ ppm/ 0°C).

FIGURE 1

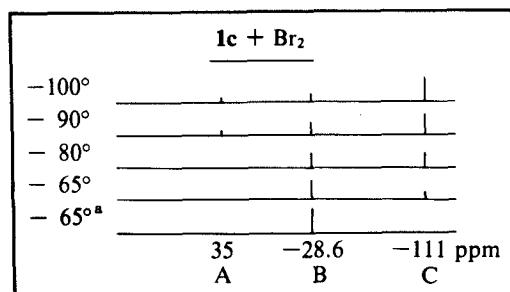
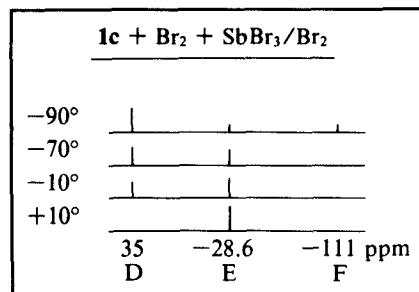
^a (nach 5 Min)

FIGURE 2

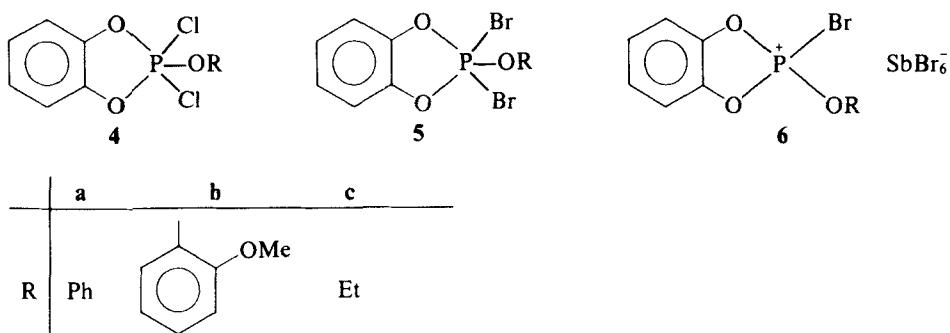


Bei der Bromierung des o-Methoxyphenyl-o-phenylenphosphits **1c** bei -100°C sind im Spektrum 3 Signale sichtbar (s. Figure 1) mit den chemischen Verschiebungen $\delta = 35$ ppm (Signal A), -28.6 ppm (Signal B) und -111 ppm (Signal C). Beim Erwärmen verschwindet erst das Signal A (-80°C) und später das Signal C (-65°C); das Signal B ist stabil. Durch Zugabe von $\text{SbBr}_3/\text{Br}_2$ zum Reaktionsgemisch bei -90°C tritt wiederum eine Veränderung ein (s. Figure 2); es sind 3 Signale sichtbar mit den chemischen Verschiebungen $\delta = 35$ ppm (Signal D), -28.6 ppm (Signal E) und in Spuren -111 ppm (Signal F). Beim Erwärmen verschwindet sofort das Signal F und später das Signal D ($+10^{\circ}\text{C}$); das Signal E ist stabil.

DISKUSSION

Die Halogenierung der aromatischen o-Phenylenphosphite **1** muss bereits bei -100°C quantitativ erfolgt sein, denn die Signale der Ausgangsprodukte waren nie nachweisbar. Die Werte der chemischen Verschiebung bei der Chlorierung von **1b**

und **1c** sprechen für das Vorliegen der pentakoordinierten Phosphorverbindungen **4a** bzw. **4b**.

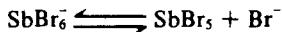


Die bei der Chlorierung von aliphatischen o-Phenylenphosphiten erhaltenen δ -Werte liegen ebenfalls bei -35 ppm.⁵ Offenbar übt der Rest R auf die magnetischen Eigenschaften des Phosphoratoms in **4** keinen entscheidenden Einfluss aus. Die aromatischen Dichlorophosphorane **4a** und **4b** sind gegenüber dem aliphatischen Vertreter **4c** wesentlich stabiler. Die gleiche Situation finden wir bei der Bromierung von **1b**: schon bei -100°C erfolgt ein quantitativer Umsatz; der Wert der chemischen Verschiebung von $\delta = -109$ ppm spricht wiederum für eine Phosphoranstruktur **5a** (**5c**: $\delta = -108$ ppm); die Stabilität von **5a** ist gegenüber **5c** stark erhöht. Halogenophosphorane lassen sich durch Zusatz von Antimonpentahalogenid in Phosphoniumsalze überführen.^{8,9,10} Die gleiche Reaktion läuft auch bei dem Phosphoran **5a** ab; hier entsteht bereits bei -90°C das Salz **6a** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 37.5$ ppm.

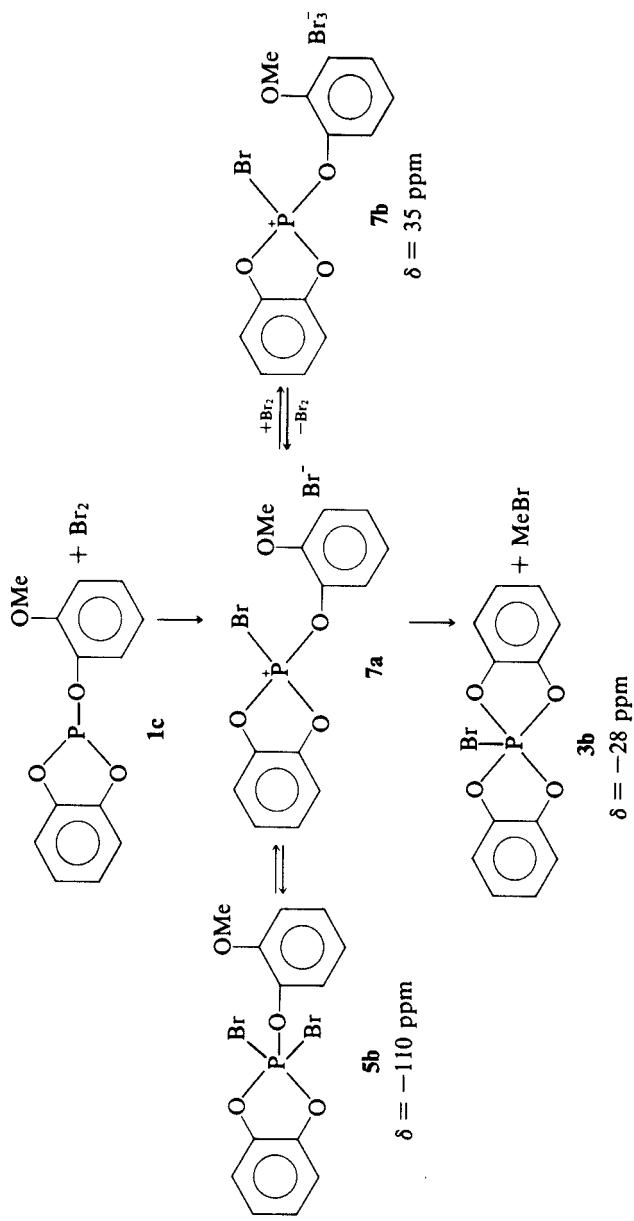
Die bei der Bromierung von **1c** bei -100°C nachweisbaren Signale A, B und C sind dem Phosphoniumsalz **7b**¹¹ bzw. den Phosphoranen **3b** und **5b** zuzuordnen.

Damit sind erstmals bei einem Addukt aus Phosphorigsäureester und Halogen beide möglichen Zwischenprodukte, die pentakoordinierte Phosphoran- und die tetrakoordinierte Phosphoniumstruktur, in Lösung eindeutig nebeneinander nachgewiesen; zwischen beiden Strukturen besteht offenbar ein Gleichgewicht. Das Vorliegen von Phosphoran-Phosphonium-Gleichgewichten konnten wir schon früher bei Untersuchungen zur Arbusov-Reaktion an optisch aktiven Phosphorigsäureestern zeigen.⁷

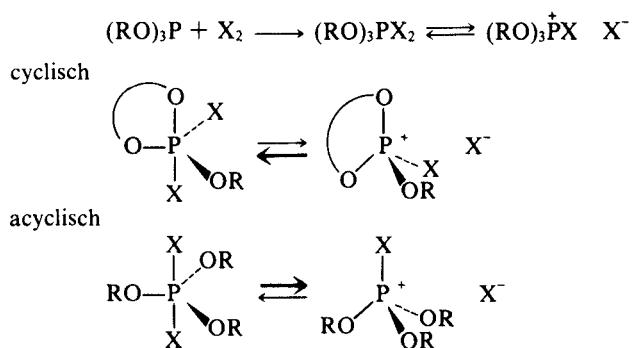
Bemerkenswert ist, dass bereits bei -100°C eine geringe Aryl-methyletherspaltung erfolgt sein muss. Mit steigender Erhöhung der Temperatur wird die irreversible Etherspaltung stark beschleunigt, und ab -65°C sind die Zwischenprodukte **5b** und **7b** NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Durch Zugabe von $\text{SbBr}_3/\text{Br}_2$ zum Reaktionsgemisch wird auch hier die Phosphoniumsalz-Struktur stabilisiert (s. Figure 2); wir finden bei -90°C neben **6b** (Signal D) auch etwas **3b** (Signal E) und **5b** (Signal F). Demnach tritt auch hier Etherspaltung ein, sie verläuft nur wesentlich langsamer und ist erst bei 10°C beendet. Die Ursache für diese Spaltungsreaktion beim Phosphoniumsalz dürfte mit einer partiellen Dissoziation des Hexabromoantimonat-Anions zu Antimonpentabromid und Bromidanion bei "höherer"



Temperatur zu erklären sein. Das Bromidanion verursacht dann die oben beschriebene irreversible Etherspaltung. Diese Untersuchungen zeigen eindeutig, dass bei



der Halogenierung von aromatischen o-Phenylenphosphiten die pentakoordinierten Addukte **4** und **5** entstehen, die mit Ausnahme von **5b** bei Raumtemperatur stabil sind.¹² Auch bei der Tief temperaturhalogenierung aliphatischer o-Phenylenphosphite sind pentakoordinierte Phosphorderivate nachweisbar.⁵ Dagegen besitzen die Primärprodukte der Halogenierung von aromatischen und aliphatischen acyclischen Phosphiten eine tetrakoordinierte Struktur.^{8,9}



Wir nehmen an, dass bei der Halogenierung von Phosphiten immer tetra- und pentakoordinierte Phosphorspezies entstehen. Beide Verbindungen befinden sich im Gleichgewicht. Bei den cyclischen Vertretern ist die Phosphoranstruktur bevorzugt, da die Ablösung eines Halogenatoms zu einer energetisch wenig begünstigten Winkelweiterung im Ring führt. Bei den acyclischen Vertretern ist dagegen die Phosphoniumsalzstruktur bevorzugt, da bei der tetraedrischen Anordnung der Liganden ein Energieminimum erreicht wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorschrift: Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von **1b** bzw. **1c** (0.75 mmol) in absolutem Nitropropan (3 ml) wurde langsam eine auf -100°C gekühlte Lösung von Halogen (0.75 mmol) in absolutem Nitropropan (1 ml) gegeben, gut vermischt und sofort bei -100°C NMR-spektroskopisch vermessen (JEOL R-90H Spektrometer); dann wurde die Lösung langsam erwärmt und wiederum vermessen (Ergebnisse siehe folgende Tabelle).

TABELLE I

Startprodukte	$\delta_{31}\text{P}$ -Werte in ppm ^a	
	-100°	$+20^\circ$
1b + Cl ₂	-34.8	-34.5
1c + Cl ₂	-35.9	-34.6
1b + Br ₂	-108.5	-109.4
1b + Br ₂ + SbBr ₃ /Br ₂	37.5 ^c	35.8
1c + Br ₂	35, -28.6, -110 ^b	-28.8
1c + Br ₂ + SbBr ₃ /Br ₂	35, -28.6, -111 ^{b,c}	-28.4

^a Positive Vorzeichen bedeuten eine Verschiebung nach tieferem Feld (85 proz. H₃PO₄, $\delta = 0$ ppm);
^b s. Figures 1 und 2.

^c -90°C .

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. 19. Mitteilung: J. Gloede und H. Gross, *J. prakt. Chem.*, **321**, 1029 (1979).
2. J. Gloede und H. Gross, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 57 (1979).
3. S. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, *J. C. S. Perkin I*, 2125 (1974).
4. J. Gloede und H. Gross, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **458**, 108 (1979).
5. Mit der gleichen Methode hatten wir kürzlich die Struktur der Zwischenprodukte von Arbusov-Reaktionen (Halogenierung von aliphatischen o-Phenylenphosphiten, Trialkyl- und Triaryl-phosphiten) eindeutig aufklären können.^{6,7,8,9}
6. A. Skowrońska, J. Mikolajczak und J. Michalski, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1975**, 791.
7. J. Michalski, J. Mikolajczak, M. Pakulski und A. Skowrońska, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 233 (1978).
8. J. Michalski, M. Pakulski und A. Skowrońska, *J. C. S. Perkin I*, 833 (1980).
9. J. Michalski, M. Pakulski, A. Skowrońska, J. Gloede und H. Gross, *J. Org. Chem.*, **45**, 3122 (1980).
10. J. Gloede und H. Gross, *J. prakt. Chem.*, **320**, 140 (1978).
11. Von den Phosphoniumsalzen **7** ist **7b** das stabilere (s.a.⁸).
12. Bei der Raumtemperatur-Bromierung von **1b** ist **5a** jedoch nicht nachweisbar, denn unter diesen Bedingungen reagiert das erwartete Dibromophosphoran **5a** sehr schnell mit dem Startprodukt **1b** weiter.¹ Bei -100°C ist die Reaktion total unterdrückt.