

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>

EIN PENTAKOORDINIERTES ZWISCHENPRODUKT BEI DER REAKTION VON ETHYLENCHLOROPHOSPHIT MIT CHLOR

J. Gloede^a; M. Pakulski^a; A. Skowroska^a; H. Gross^a; J. Michalski^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, und Zentrum für Molekulare und Makromolekulare Untersuchungen, Polnische Akademie der Wissenschaften, Lodz, Boczna, Polen

To cite this Article Gloede, J. , Pakulski, M. , Skowroska, A. , Gross, H. and Michalski, J.(1982) 'EIN PENTAKOORDINIERTES ZWISCHENPRODUKT BEI DER REAKTION VON ETHYLENCHLOROPHOSPHIT MIT CHLOR', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 13: 2, 163 — 164

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208081173

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081173>

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.

EIN PENTAKOORDINIERTES ZWISCHENPRODUKT BEI DER REAKTION VON ETHYLENCHLOROPHOSPHIT MIT CHLOR

J. GLOEDE, M. PAKULSKI, A. SKOWROŃSKA, H. GROSS
und J. MICHALSKI

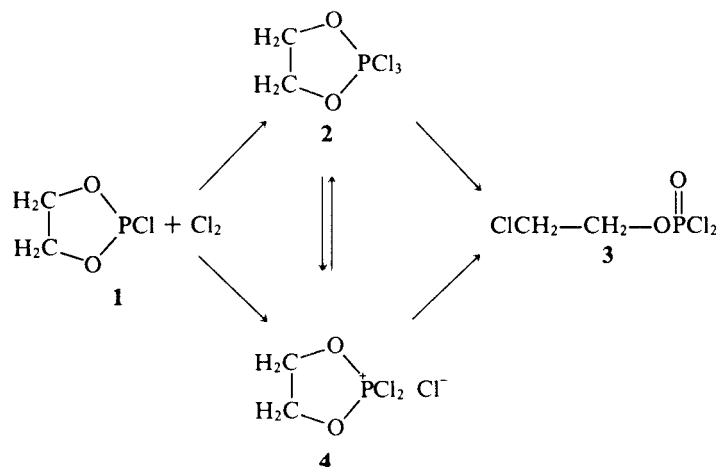
*Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, und Zentrum für Molekulare und
Makromolekulare Untersuchungen, Polnische Akademie der Wissenschaften,
90-362 Lodz, Boczna 5, Polen*

(Received November 9, 1981)

A pentacoordinated intermediate is detected with ^{31}P n.m.r. by chlorination of ethylen chlorophosphite.

Mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei der Chlorierung von Ethylenchlorophosphit ein pentakoordiniertes Zwischenprodukt entsteht.

Die Chlorierung von Ethylenchlorophosphit **1** führt zum β -Chlorethyldichlorophosphat **3**.¹ Als Zwischenprodukt wurde einerseits ein pentakoordiniertes Phosphoran **2**^{1,2} und andererseits ein tetrakoordiniertes Phosphoniumsalz **4**³ diskutiert.



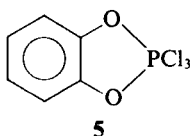
Wir überprüfen jetzt den Ablauf dieser Reaktion mit Hilfe der Tieftemperatur— ^{31}P -NMR-Spektroskopie⁴ und erhielten die in der Tabelle angegebenen Werte für die chemische Verschiebung.

Danach erhalten wir bei -100°C primär ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -29.4$ ppm, das nur dem pentakoordinierten Zwischenprodukt **2** zugeordnet werden kann, denn die analoge aromatische Verbindung **5** hat eine chemische Verschiebung von $\delta = -26$ ppm.⁵ Die pentakoordinierte Phosphorverbindung **2** lagert sich bei Temperaturerhöhung langsam zum Dichlorophosphat **3** ($\delta = 5$

TABELLE I

³¹P-NMR-Daten der Reaktion 1 mit Chlor*

Temp. (°C)	δ-Werte	(ppm)
–100	–29.4	—
– 90	–29.4	4.4 ^a
– 70	–29.0	4.6
– 60	–28.5 ^b	4.7
– 50	–28.9 ^a	4.8
– 40	—	4.9

^a Spür^b <10%* Positive Verzeichen bedeuten eine Verschiebung nach tieferem Feld (85%-ige H₃PO₄, δ = 0 ppm)

ppm⁵) um und ist ab –40°C nicht mehr nachweisbar. Für das Phosphoniumsalz 4 (erwarteter Bereich: δ = 30–20 ppm⁶) konnte kein Signal beobachtet werden. Somit ist das Phosphoran 2⁷ und nicht das Phosphoniumsalz 4 das stabilere Zwischenprodukt der Chlorierung von 1; sofern 4 bei der Reaktion von 2 zu 3 als Zwischenprodukt auftritt, ist die Verbindung nur in sehr geringer Konzentration vorhanden bzw. nur sehr kurzzeitig stabil.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. P. A. Rossiiskaja u. M. I. Kabachnik, *Isvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.*, 509 (1947), (C.A. 42, 2924 (1948)).
2. M. A. Pericas u. F. Serratos, *Tetrahedron Letters*, 2603 (1978).
3. J. Emsley u. D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper and Row Publishers, London, 1976, S. 124.
4. Mit dieser Methode hatten wir kürzlich die Struktur der Zwischenprodukte der Arbusov-Reaktion aufklären können (z.B. A. Skowrońska, J. Mikołajczak u. J. Michalski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 791 (1975); J. Michalski, M. Pakulski, A. Skowrońska, J. Gloede u. H. Gross, *J. Org. Chem.*, 45, 3122 (1980); J. Michalski, M. Pakulski u. A. Skowrońska, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 833 (1980).
5. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield u. J. R. v. Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, S. 227 (1967).
6. Die chemische Verschiebung für die 4-analoge aromatische Verbindung beträgt 21 ppm; J. Gloede u. H. Gross, *J. prakt. Chem.*, 320, 140 (1978).
7. Das 2-analoge Phosphoran 5, dargestellt durch Chlorierung von 6, ist destillierbar; Kp.₁₂ 132°C; H. Gross u. J. Gloede, *Chem. Ber.*, 96, 1387 (1963).

