

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 EINES 2-CHLOR-2,3-DIHYDRO-1,3,2-BENZOXAZAPHOSPHOLS¹

Jörg Gloede^a

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

To cite this Article Gloede, Jörg(1991) 'CHLORIERUNG EINES 2-CHLOR-2,3-DIHYDRO-1,3,2-BENZOXAZAPHOSPHOLS¹', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 55: 1, 255 – 260

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045948

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045948>

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.

CHLORIERUNG EINES 2-CHLOR-2,3-DIHYDRO-1,3,2-BENZOXAZAPHOSPHOLS¹

JÖRG GLOEDE

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

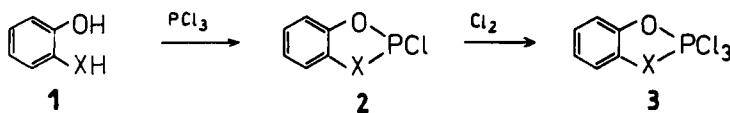
(Received February 26, 1990; in final form March 24, 1990)

2-Chloro-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole **2c**, prepared from *N*-ethyl-*o*-aminophenol and PCl_3 , reacts with chlorine to give 2,2,2-trichloro-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphosphole **3c**. Some reactions of **3c** are described. The n.m.r. data of 2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphospholes are compared with the data of 1,3,2-benzodioxaphospholes.

2-Chloro-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole **2c**, dargestellt aus *N*-Ethyl-*o*-aminophenol und PCl_3 , reagiert mit Chlor zum 2,2,2-Trichloro-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphosphole **3c**. Einige Reaktionen von **3c** werden beschrieben. Die NMR-Daten der 2,3-Dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole und der 1,3,2-Benzodioxaphosphole werden verglichen.

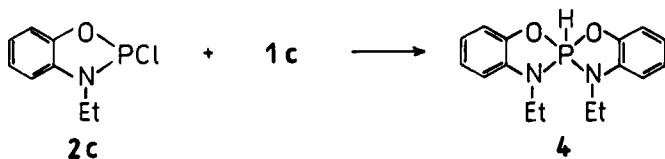
Key words: 2,3-Dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole, 2,3-Dihydro-1,3,2 λ^5 -benzoxazaphosphole, ^{31}P n.m.r.

Aus *o*-substituierten Phenolen des allgemeinen Typs **1** sind durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid 2-Chlor-1,3,2-benzoxaphosphole **2** darstellbar, die wir im Fall von $X = O$ und S durch Chlorierung in die 2,2,2-Trichlor-1,3,2 λ^5 -benzoxaphosphole **3** überführen konnten.^{2,3} Es war nun die Frage von Interesse, ob auch die entsprechenden Stickstoffderivate **2** und **3** ($X = \text{NR}$) nach dem gleichen Prinzip zugänglich sind.⁴



	a	b	c
X	O	S	NEt

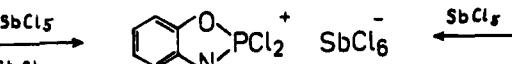
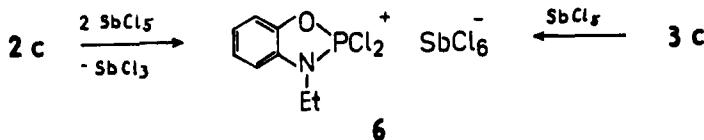
N-Ethyl-*o*-aminophenol **1c** reagierte mit PCl_3 und einer Spur Wasser⁶ in 76proz. Ausbeute zum 2-Chloro-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphol **2c**. Das Chlorid ließ sich durch Reaktion mit **1c** in das bereits auf anderem Weg synthetisierte Spirophosphoran **4** überführen.^{8,9}



Bei der Umsetzung von **2c** mit der äquivalenten Menge Chlor konnte in quantitativer Ausbeute das Trichlorphosphoran **3c** erhalten werden.¹⁰ Die gleiche Ver-

bindung hatten wir bereits früher bei der Umsetzung von **2c** mit *N*-Chlordinethylamin auf NMR-spektroskopischem Weg eindeutig nachweisen können.¹¹ Auch bei der Reaktion von **1c** mit Phosphorpentachlorid (Molverhältnis 1:1) war das Signal von **3c** im ³¹P-NMR-Spektrum als Hauptprodukt sichtbar; eine Isolierung von **3c** gelang hier nicht (s. Tabelle I).

Die Halogenierung von **2c** mit Antimonpentachlorid (Molverhältnis 1:2) führte zum Phosphoniumsalz **6**. Wahrscheinlich



entsteht zunächst **3c**, das, wie schon bei den 1,3,2-Benzodioxaphospholen beobachtet,¹ mit SbCl_5 unter Salzbildung weiterreagiert. Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden: **3c** reagierte mit SbCl_5 zum Phosphoniumsalz **6**.

Das Trichlor-phosphoran **3c** zeigte das erwartete Reaktionsverhalten. So ließen sich die Halogenatome, ebenso wie die von **3a**,¹² leicht austauschen.

TABELLE I
 $\delta_{31\text{P}}$ -Werte mit Zuordnung

Reaktionspartner	$\delta_{31\text{P}}$ -Werte/ppm ^a	Zuordnung
1c + PCl₃	165, J_{PNCH} 14 Hz	2c
2a + 1c	-35, (129), (173)	5 , (13), ^b (2a)
2c + 1a	-35, J_{PH} 882 Hz, ^c (-21, J_{PH} 906 Hz), (129)	5 , (14), ^d (13)
2c + 1c	-51,5, J_{PH} 864 Hz, J_{PNCH} 17 Hz ^e	4
2c + Cl₂	-51, (21) ^f	3c , (9) ^f
1c + PCl₅	-51, (-35,5), (21), (219)	3c , (7a), (9), (PCl ₃)
1c + 1/2 PCl₅	-35,5	7a
2c + 2 SbCl₅	62,5 (Beule)	6
2c + S	72, (165)	10 , (2c)
3a + 1c	-23	7b
3c + 1a	-23, -39	7b , 8b
3c + 1c	-35	7a
3c + HOAc	21	9
3c + SbCl₅	64	6
11a + Cl₂	-55,6, (-29), (219)	12 , (15), ^g (PCl ₃)
11a + 1/2 Cl₂	-29, 219	15 , PCl ₃
11b + Cl₂	3	POCl ₃

^a Werte in Klammern: Signale mit einer Intensität <10%.

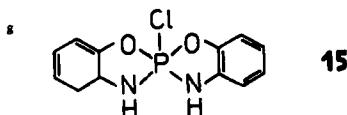
^b catPOR (13): Lit. für aromatische *o*-Phenylenphosphite¹⁸ (cat Tab. II).

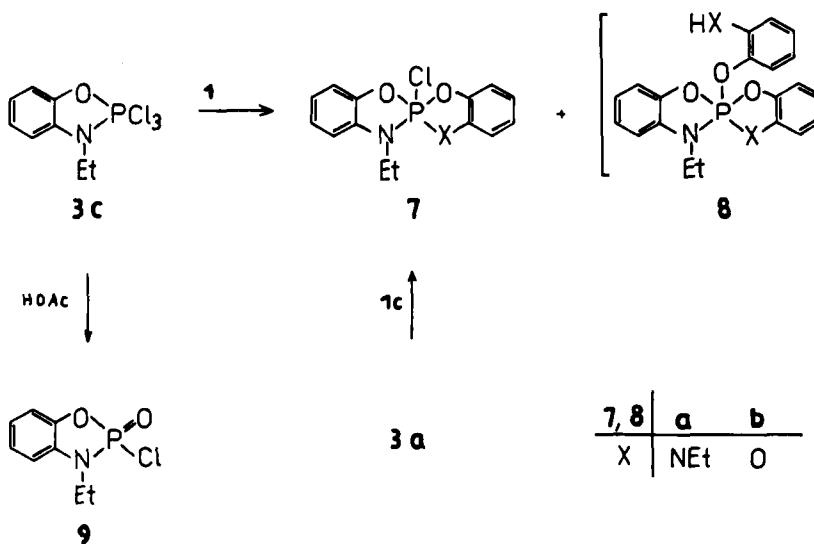
^c *N*-Methylverbindung: Lit. $\delta_p = -36$ ppm, J_{PH} 880 Hz.⁸

^d cat₂PH (14): Lit. $\delta_p = -21$ ppm, J_{PH} 907 ppm.¹⁹

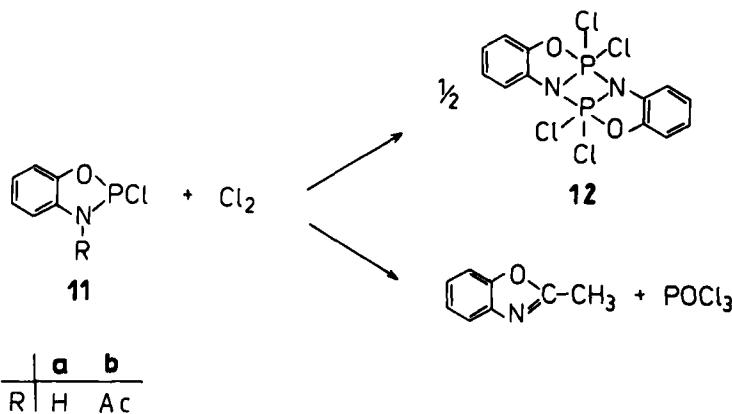
^e Lit. s. experimenteller Teil.

^f in Spuren (Hydrolyseprodukt).





Mit *N*-Ethyl-*o*-aminophenol (**1c**) reagierte **3c** zum Spirophosphoran **7a**.¹³ Mit Brenzkatechin (**1a**) gab **3c** ein Gemisch von **7b** und **8b**; **7b** entstand ebenfalls bei der Umsetzung von **3a** mit **1c**. Die Acidolyse führte zum cyclischen Chlorophosphat **9**.¹⁴ Bei den genannten Reaktionen wurden die Endprodukte nicht isoliert, sondern die Reaktionslösungen nur NMR-spektroskopisch untersucht (s. Tabelle I). Die Chlorierung des *N*-unsubstituierten Chlorids **11a** führte zum Diazadiphosphatidin **12**¹⁵ und die des *N*-acetylierten Chlorids **11b** zu 2-Methyl-1,3-benzoxazol und Phosphorochlorid¹⁷ (s. Tabelle I).



Zum Vergleich wurden die hier erhaltenen ^{31}P -NMR-Werte der 2,3-Dihydro-1,3,2-benzoxazaphosphole **16** den analogen Daten der 1,3,2-Benzodioxaphosphole **17** gegenübergestellt (s. Tabelle II).

Es zeigte sich, daß durch den Austausch eines O-Atoms gegen eine NEt-Gruppe die chemische Verschiebung des Phosphoratoms charakteristisch verändert wird. Während bei den tri- und tetrakoordinierten P-Chloriden die Verschiebung zum

höheren Feld ($\sim 10\text{--}15$ ppm) den Erwartungen entspricht, tritt bei den tetrakoordinierten cyclischen Phosphaten nur eine geringe Veränderung

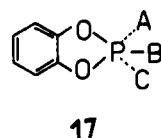
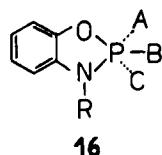
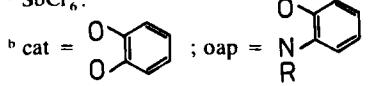


TABELLE II
Vergleich der ^{31}P -NMR-Werte von **16** und **17**

A	B	C	δ -Werte /ppm/ (J _{P-H} /Hz/)	16 (X = NR)		17 (X = 0)	
				A . . . B	R		
Cl	—	—	162		Et	173 ²⁰	
Cl	—	—	156		H		
Cl	Cl	— ^a	64		Et	76 ¹	
O=	Cl	—	21		Et	19 ²⁰	
S=	Cl	—	72		Et	76 ²⁰	
Cl	Cl	Cl	−51		Et	−26 ²⁰	
—	—	Cl	−23	cat ^b	Et	−9,7 ²⁰	
—	—	H	−35 (882)	cat	Et	−21 (907) ¹⁹	
—	—	H	−35 (884) ^b	cat	H		
—	—	Cl	−35,5	oap ^b	Et	−23	
—	—	Cl	−29	oap	H		
—	—	H	−51,5 (860)	oap	Et	−35 (882)	
—	—	H	−47,5 (835) ^k	oap	H		

^a SbCl₆[−].



der chemischen Verschiebung auf. Bei dem pentakoordinierten P-Chlorid **3c** beobachteten wir eine starke Verschiebung zum höheren Feld (~ 25 ppm), und bei den Spiroverbindungen erfolgen wiederum Veränderungen um rund 15 ppm bzw. beim doppelten Austausch um 25–30 ppm.

Auch bei den P-H-Kopplungskonstanten ist ein Unterschied zu bemerken: die Derivate **16** haben gegenüber den Derivaten **17** einen kleinen Wert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte mit einem "Varian CFT 20"-Gerät (Standard: H₃PO₄ extern).

Reaktion von 1c mit PCl_3 . Zu 4,4 g (32 mmol) **1c**²¹ wurden 4,25 ml (143 mmol) Phosphortrichlorid und 0,02 ml Wasser gegeben. Die stark HCl entwickelnde Mischung wurde langsam erwärmt und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung filtriert und destilliert. 4,7 g (73% Ausbeute) **2c**; K_{p,15} 149°C; n_D²¹ 1,5948; δ_P = 165 ppm; Analyse: C₈H₉ClNOP (201,6) ber. Cl 17,59%, gef. 17,59%.

Chlorierung von 2c mit Chlor. In eine Lösung von 17 mmol **2c** in 10–15 ml absolutem Dichlormethan wurde bei $−5^\circ$ bis 0°C langsam mit Hilfe eines Stickstoffstromes 1 ml (22 mmol) Chlor eingeleitet.

Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen bei 0°C und 2 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die Lösung eingengt. 4,5 g (98% Ausbeute) **3c**; $\delta P = -51$ ppm; Analyse: $C_{12}H_9Cl_3NOPS$ (272,5) ber. Cl 39,03%, gef. 38,34%. **3c** ist stark hydrolyseempfindlich; eine Destillation ist sehr verlustreich (K_p , 0,5 182°C); für die weiteren Reaktionen konnte das Rohprodukt benutzt werden.

Wurde **2c** bis zur Gelbfärbung im Kühler chloriert, so entstand ein Gemisch von zwei P-haltigen Verbindungen: $\delta P = -39$ ppm (Heptachlor-3-ethyl-2,3-dihydro-1,3,2- λ^5 -benzoxazaphosphol; K_p , 0,5 182°C; MS: m/e 407, Isotopenmuster für 7 Chloratome sichtbar); $\delta P = -48$ ppm.

Bei der analogen Chlorierung von **1a** entstand ein Festkörper. **12**: Fp. 255–282°C, Lit. Fp. 270°C;¹⁶ $\delta P = -55,6$ ppm; Analyse: $C_{12}H_8Cl_3N_2O_2P_2$ (416,0) ber. C 34,64%, H 1,94%, N 6,73%, gef. C 34,50%, H 1,82%, N 6,44%. Bei der Reaktion von *o*-Aminophenol mit PCl_5 wurde ebenfalls **12** erhalten (Fp. 278–286°C /Dichlormethan/; $\delta P = -55,4$ ppm).

Chlorierung von 2c mit Antimonpentachlorid. Zu einer Lösung von 2,5 mmol **2c** in 3 ml absolutem Dichlormethan wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 0,64 ml (5 mmol) $SbCl_5$ in 1 ml absolutem Dichlormethan getropft. Die dunkelgefärbte Lösung wurde NMR-spektroskopisch vermessen (s. Tabelle I).

Reaktion von 1c mit PCl_5 . Ein Gemisch von 2,5 mmol **1c** und 0,52 g (2,5 mmol) PCl_5 wurde eine Stunde auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in absolutem Dichlormethan gelöst und vermessen (s. Tabelle I).

Reaktion von 1 mit 2. Eine Lösung von 3 mmol **2** und 3,3 mmol **1** in 10 ml absolutem Toluol wurde 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in absolutem Dichlormethan aufgenommen und vermessen (s. Tabelle I).

Bei der Reaktion von **1c** mit **2c** kristallisierte der Rückstand durch; **4** (98% Ausbeute); Fp. 115°C (Cyclohexan), Lit. Fp. 107°C;⁸ $\delta P = -51,5$ ppm, J_{PH} 860 Hz, $\delta H = 8,80$ ppm, J_{PH} 864 Hz, Lit. $\delta P = -50$ ppm, $\delta H = 8,80$ ppm, J_{PH} 852 Hz.⁸

Reaktion von 2c mit Schwefel. Eine Mischung von 0,5 g (2,5 mmol) **2c** und 0,08 g (2,5 mmol) Schwefel wurde 5 Minuten erhitzt (~260°C), nach dem Abkühlen in absolutem Dichlormethan gelöst und vermessen (s. Tabelle I).

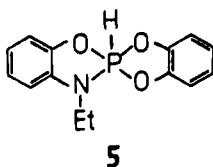
Reaktion von 3 mit 1. Eine Lösung von 3 mmol **3** und 3 mmol **1** in 10 ml absolutem Toluol oder Dichlormethan wurde eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen vermessen (s. Tabelle I).

Reaktion von 3c mit Essigsäure. Zu einer Lösung von 1 g (3,7 mmol) **3c** in 2 ml absolutem Dichlormethan wurden bei 0°C 0,22 g (3,7 mmol) Eisessig getropft und das Reaktionsgemisch vermessen (s. Tabelle I).

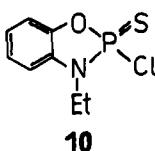
Reaktion von 3c mit Antimonpentachlorid. Zu einer Lösung von 1,35 g (5 mmol) **3c** in 2 ml absolutem Dichlormethan wurden bei 0°C 0,64 ml (5 mmol) $SbCl_5$ getropft. Der aus der dunklen Lösung ausgefallene, stark feuchtigkeits-empfindliche Festkörper wurde abgetrennt. 0,6 g (36% Ausbeute) **6**; $\delta P = 64$ ppm; Analyse: $C_8H_9Cl_3NOPSb$ (571,6), ber. Cl 49,63%, N 2,45%, gef. Cl 50,04%, N 2,46%.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

- Derivate des Phosphorsäure-*o*-phenylenesters; 36. Mitteilung. 35. Mitteilung: J. Gloede and R. Waschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- H. Gross and J. Gloede, *Chem. Ber.*, **96**, 1387 (1963).
- D. Stollberg, J. Gloede and K. Andrä, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527**, 180 (1985).
- Auf Teilaspekte dieser Mitteilung wurde in einer Zusammenfassung (Halogenierung von Phosphorigsäurederivaten) kurz hingewiesen⁵.
- J. Gloede, *Z. Chem.*, **28**, 352 (1988).
- Auch für die Synthese von **2a** aus **1a** und PCl_5 ist ein Zusatz einer geringen Menge von Wasser erforderlich⁷.
- L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher and A. Ohnheiser, *Chem. Ber.*, **76**, 218 (1943).
- R. Burgada and C. Laurencó, *J. Organomet. Chem.*, **66**, 255 (1974).
- Bei der analogen Umsetzung von **2c** mit **1a** sowie von **2a** mit **1c** entstand als Hauptprodukt das Spirophosphoran **5** (s. Tabelle I).



10. Wurde die Chlorierung von **2c** erst nach Auftreten der gelben Chlorfarbe im Kühler, also unter Anwendung eines Chlorüberschusses, beendet, so entstanden offenbar kernchlorierte Trichlorphosphorane ($\delta P = -39$ und -48 ppm).
11. J. Gloede and S. Schramm, *Phosphorus and Sulfur*, **22**, 369 (1985).
12. J. Gloede, *Z. Chem.*, **22**, 126 (1982).
13. **7a** war auch im ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisbar, wenn **1c** mit PCl_5 (Molverhältnis 2:1) umgesetzt wurde (s. Tabelle I).
14. Das analoge Thiophosphat **10** wurde durch Schwefeladdition an **2c** gewonnen.



15. Bereits dargestellt aus *o*-Aminophenol und PCl_5 ¹⁶.
16. M. I. Kabachnik, I. A. Tikhonina, B. A. Korlev and V. A. Gilyarov, *Dokl. Akad. Nauk*, **204**, 1352 (1972); I. A. Tikhonina, G. I. Timofejeva, E. I. Matrosov, V. A. Gilyarov and M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 2414 (1975).
17. Auch die Umsetzung von *N*-Acetyl-*o*-aminophenol mit PCl_5 gab $POCl_3$.
18. R. Burgada, *Bull. Soc. Chem. France*, 407 (1975).
19. R. Burgada and D. Bernhard, *Compt. Rend.*, (Ser. C), **273**, 164 (1971); J. Gloede and H. Gross, *J. Prakt. Chem.*, **314**, 184 (1972).
20. E. Fluck, H. Gross, H. Binder and J. Gloede, *Z. Naturforsch.*, **21B**, 1125 (1966).
21. H. B. Stegmann, H. V. Dumm and K. Scheffler, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, 159 (1978).