

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>

STABILE ADDUKTE BEI DER CHLORIERUNG VON 2,6-DIMETHYLPHENYLPHOSPHITEN

Jörg Gloede^a; Regine Waschke^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin, BRD

To cite this Article Gloede, Jörg and Waschke, Regine(1992) 'STABILE ADDUKTE BEI DER CHLORIERUNG VON 2,6-DIMETHYLPHENYLPHOSPHITEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 66: 1, 187 — 193

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208038347

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038347>

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.

STABILE ADDUKTE BEI DER CHLORIERUNG VON 2,6-DIMETHYLPHENYLPHOSPHITEN

JÖRG GLOEDE und REGINE WASCHKE

Zentralinstitut für Organische Chemie, Rudower Chaussee 5, 0-1199 Berlin, BRD

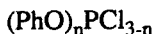
(Received August 5, 1991; in final form August 26, 1991)

P^{III} compounds of type **4** react with chlorine to give stable adducts. The phosphite **4a** gives the chlorophosphonium chloride **6** and the chlorophosphites **4b** and **4c** give the chlorophosphoranes **8** and **10**.

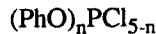
Die P^{III}-Verbindungen **4** reagieren mit Chlor zu stabilen Addukten. Das Phosphit **4a** gibt das Chlorphosphoniumchlorid **6** und die Chlorphosphite **4b** und **4c** geben die Chlorphosphorane **8** und **10**.

Key words: Chlorophosphonium salts; trichloro-diaroxyphosphorane; tetrachloro-aroxyphosphorane, ³¹P n.m.r.

Kürzlich berichteten wir, daß die Addukte **2**, dargestellt durch Chlorierung der Phosphorigsäurederivate **1**, nicht stabil sind. Sie reagieren sofort unter Austausch der Chloratome gegen Phenoxygruppen weiter (Halogenierungstemperatur –15° bis 0°C).^{1–4} Führten wir die Halogenisierung bei –90°C durch, dann gelang es, das Halogenaddukt **2a** ³¹P-NMR-spektroskopisch nachzuweisen; es besitzt jedoch keine pentakoordinierte sondern eine tetrakoordinierte Struktur.^{4,5}



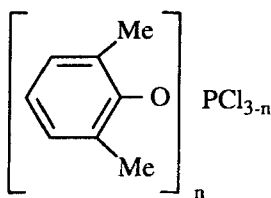
1



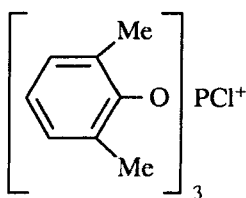
2

	a	b	c
n	3	2	1

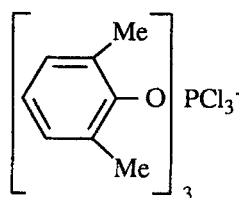
Es war zu erwarten, daß die Austauschreaktionen erschwert sein sollten, wenn die beiden Wasserstoffatome in den o-Stellungen des Phenylringes substituiert sind. Wir wählten als Ausgangsprodukte für unsere Untersuchungen die 2,6-Dimethylphenylphosphite **4**. Die Verbindungen sind leicht durch Reaktion von Phosphor-trichlorid mit 2,6-Dimethylphenol zugänglich.



4

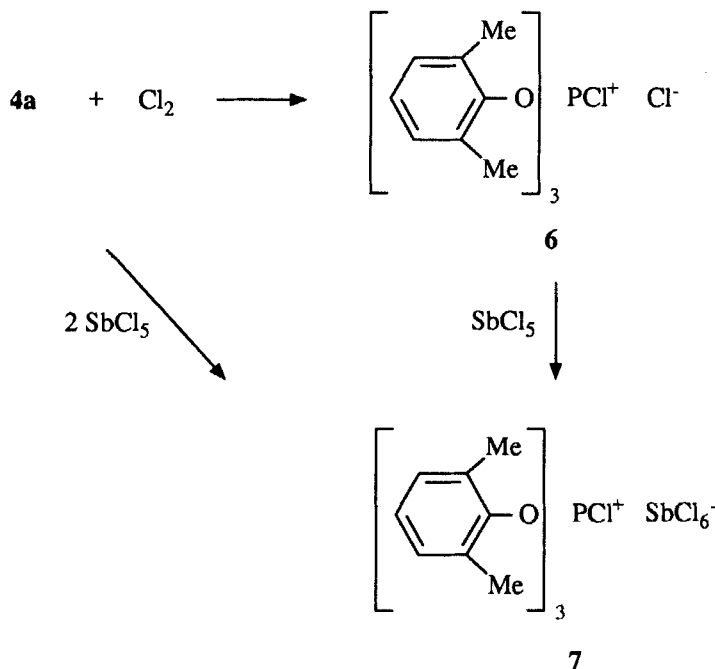


5



4	a	b	c
n	3	2	1

Die Chlorierung von **4a** war bereits von H. N. Rydon und B. L. Tonge⁷ beschrieben; sie erhielten beim Arbeiten in Leichtbenzin einen Festkörper, für den sie die Struktur **5** vorschlugen. Wir wiederholten die Reaktion und untersuchten die Reaktionslösung ³¹P-NMR-spektroskopisch. Als Lösungsmittel wählten wir Methylenchlorid. Wir fanden ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 5.8 ppm (Tabelle I), das seine Lage auch durch Zugabe von Antimonpentachlorid kaum veränderte ($\delta P = 5.7$ ppm).

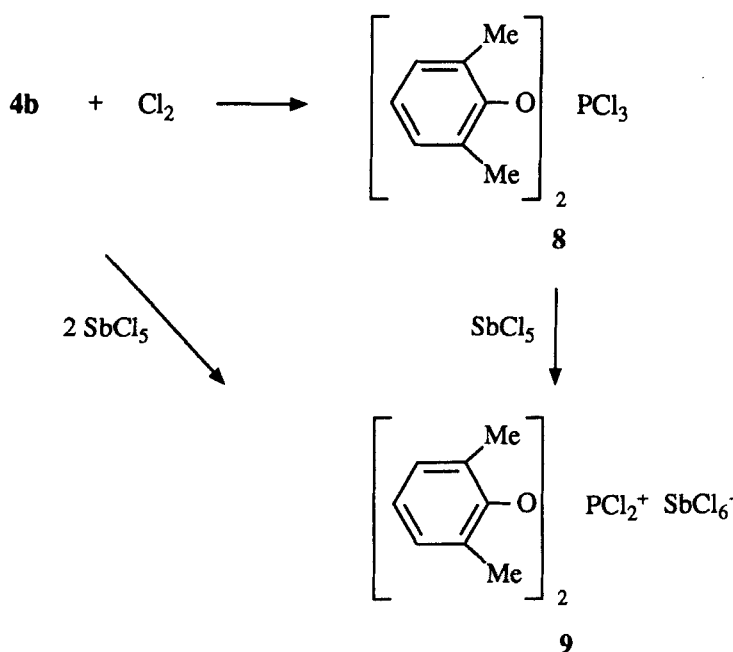


Dieser Wert spricht für das Chlorphosphoniumsalz **6**. Das unsubstituierte analoge Addukt **2a** hat bei -90°C einen Wert von 7 ppm.⁴ Signale für hexakoordinierte Phosphorverbindungen waren nicht nachweisbar.

Mit der Verbindung **6** konnte erstmals bei 0°C ein stabiles Halogen-Triarylphosphit-(1:1)-Addukt⁸ isoliert und damit unsere frühere Aussage,⁴ nach der die Addukte nicht penta- sondern tetrakoordiniert vorliegen, präparativ bestätigt werden.

Das Hexachloroantimonat **7** konnten wir aus **4a** über **6** in 68 prozentiger Ausbeute und aus **4a** und Antimonpentachlorid (Molverhältnis 1:2) in ebenfalls 68 prozentiger Ausbeute gewinnen.

Auch bei der Chlorierung von **4b** fanden wir im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur ein Signal (Tabelle I). Auffällig war, daß sich dieses Signal ($\delta P = -54$ ppm) nicht im Bereich der tetrakoordinierten P-Verbindungen (erwarteter δ -Wert um 35 ppm) sondern im Bereich der pentakoordinierten P-Verbindungen befand. Demnach sollte das Addukt **8** entstanden sein. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Zugabe von SbCl_5 zur Reaktionslösung. Das Signal wurde um rund 80 ppm zum tieferen Feld verschoben ($\delta P = 35$ ppm). Es ist dem Phosphonium-hexachloroantimonat **9** zuzuordnen; das analoge, in 2,6-Stellung unsubstituierte Salz hat einen δ -Wert von 37 ppm.¹



Das Hexachloroantimonat **9** konnten wir in 44 bzw. 59 prozentiger Ausbeute isolieren. Auch bei dieser Reaktion waren keine Produkte einer Austauschreaktion nachweisbar (s.z.B.²⁾).

Bei der Chlorierung des 2,6-Dimethylphenyl-dichlorphosphits (**4c**) fanden wir im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur ein Signal ($\delta\text{P} = -66$ ppm), das bei Zugabe von Antimonpentachlorid wiederum stark zum tieferem Feld verschoben wurde (Tabelle I).

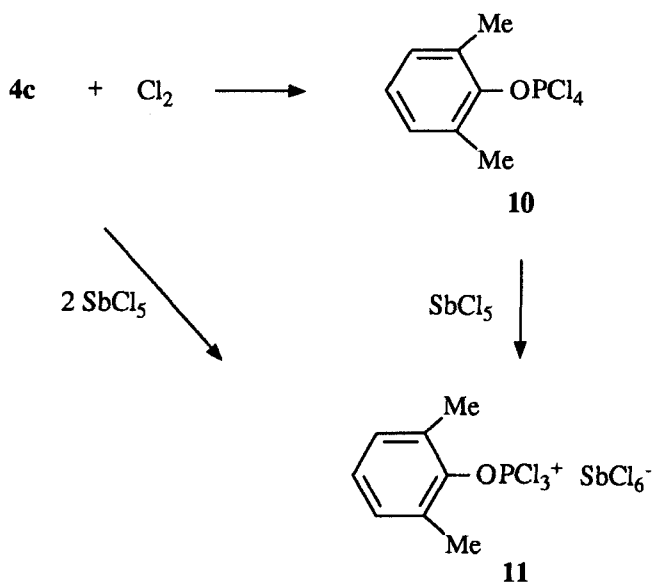


TABELLE I

³¹P-NMR-Werte mit Zuordnung

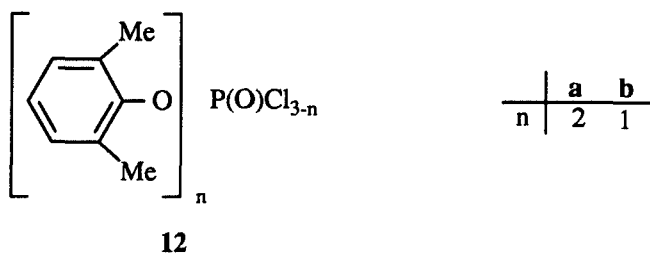
Reaktionspartner	δP-Werte /ppm/ ^{a,b}	Zuordnung
4a + Cl ₂	5,8; (-31) ^c	6
4a + Cl ₂ + SbCl ₅	5,7 ^d ; (-31)	7
4a + 2 SbCl ₅	5,5	7
4b + Cl ₂	-56 ^e ; (-66,9; 5,6)	8, (10, 6)
4b + Cl ₂ + SbCl ₅	35	9
4b + 2 SbCl ₅	35; (-4)	9, (12a)
4c + Cl ₂	-66,8 ^{f,g}	10
4c + Cl ₂ + SbCl ₅	65 ^h ; (37,5)	11, (9)
4c + 2 SbCl ₅	64; (4)	11, (12b)
9 + H ₂ O ⁱ	-4	12a
11 + H ₂ O ⁱ	5; (-4)	12b, (12a)
14 + PCl ₅	5,6	6
2 14 + PCl ₅	5,6	6

^a Gemessen in abs. CH₂Cl₂ (Reaktionslösung).^b Werte in Klammern gelten für Spuren anderer Verbindungen.^c Vermutlich Tetra(2,6-dimethylphenoxy)phosphonium-chlorid.^d In abs. MeNO₂ δP = 7,6 ppm.^e Nach Eindampfen und Lösen in abs. CH₂Cl₂ δP = -56 ppm.^f Nach Eindampfen und Lösen in abs. CH₂Cl₂ δP = 32-33 ppm (breites Signal) und nach Zugabe von SbCl₅ δP = 36; 87 ppm (9, PCl₄⁺SbCl₆⁻).^g Chlorierung in abs. Hexan und Zugabe von abs. CH₂Cl₂ δP = 31-30 ppm (Hauptsignal).^h Gemessen in abs. CH₂Cl₂/abs. MeNO₂.ⁱ Salz in feuchtem CH₂Cl₂ gelöst.

Demnach entstand hier ebenfalls ein stabiles, pentakoordiniertes Addukt (**10**). Mit SbCl₅ reagierte **10** zum Trichlorphosphoniumsalz **11**, das ebenfalls durch Reaktion von **4c** mit SbCl₅ (Molverhältnis 1:2) gewonnen werden konnte. Das entsprechende unsubstituierte Salz hat einen δ-Wert von 65.5 ppm.¹

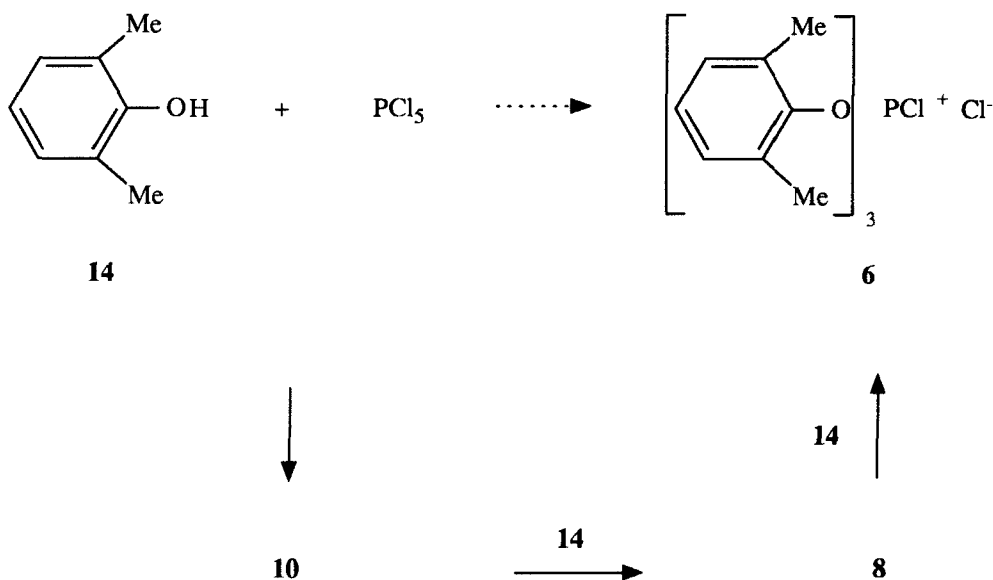
In der Reaktionslösung der Chlorierung von **4c** waren wiederum keine Produkte eines Ligandenaustausches sichtbar, aber beim Versuch der Isolierung von **10** durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum kam es zu einem Austausch eines Chloratoms gegen einen Aryloxyrest. Im Spektrum des gelösten Rückstandes fanden wir ein sehr breites Signal (δP = 32–33 ppm); es könnte eventuell Gleichgewichten zwischen tetra- und pentakoordinierten P-Spezies zugeschrieben werden. Bei Zugabe von SbCl₅ waren dann im ³¹P-NMR-Spektrum die erwarteten Signale für **9** und Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonat zu sehen (Tabelle I). Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Chlorierung von **4c** in Hexan⁷ fanden wir vorwiegend das breite Signal.

Die isolierten Hexachloroantimonate **9** und **11** hydrolysierten sehr schnell zu den entsprechenden Chlorphosphaten **12** (Tabelle I); schon beim Lösen in einem nicht getrockneten Lösungsmittel waren im NMR-Spektrum die Signale für die Phosphate als Hauptprodukt zu sehen.



Mit den Phosphoranen **8** und **10** konnten wir erstmals bei der Halogenierung von acyclischen aromatischen Phosphitderivaten stabile Addukte mit pentakoordiniertem Phosphor erhalten.^{12,13}

Überraschenderweise gelang es nicht, die Phosphorane **8** und **10** durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit 2,6-Dimethylphenol (**14**) zu synthetisieren; in beiden Fällen wurde im NMR-Spektrum nur **6** nachgewiesen. Wir nehmen an, daß, wie bei der Reaktion von PCl_5 mit Phenol,¹⁶ die primär entstehenden Chlorphosphorane **8** und **10** unter den Reaktionsbedingungen sehr schnell mit **14** weiterreagierten.



Während bei der Umsetzung PCl_5 /Phenol vier Chloratome des Phosphorpentachlorids gegen Aryloxygruppen ausgetauscht werden, beobachteten wir bei der Umsetzung PCl_5 /2,6-Dimethylphenol nur einen Austausch von drei Chloratomen. Dieses unterschiedliche Verhalten beruht hier zweifellos auf dem größeren Raumbedarf der o-ständigen Methylgruppen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphit (4a). Analog Lit.⁷ wurden 4 g (32.8 mmol) **14** und 0.8 ml (9.4 mmol) PCl_3 umgesetzt. Der feste Rückstand wurde destilliert (Kugelrohr). Das Destillat kristallisierte durch. 3 g (70% Ausbeute); $\text{Kp}_{0.01}$ 172–190°C; Fp. 78–84°C (Lit. Fp. 83–84°C⁷); δP = 143 ppm; MS: 394 (Molpeak), 273 (Basispeak).

Bis(2,6-dimethylphenyl)-chlorphosphit (4b). Zu 12.2 g (0.1 mol) **14** wurden 4.37 ml (0.05 mol) PCl_3 getropft. Das Gemisch wurde innerhalb von 4 Stunden auf 175°C erwärmt und destilliert. 10.8 g (70% Ausbeute); $\text{Kp}_{0.01}$ 130–135°C; n_D^{22} 1.5659; δP = 173.5 ppm; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClO}_2\text{P}$ (308.7) Cl ber. 11.49%, gef. 10.82%.

2,6-Dimethylphenyl-dichlorphosphit (4c). Zu 12.2 g (0.1 mol) **14** wurden 52 ml (0.6 mol) PCl_3 getropft und das Gemisch 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige PCl_3 wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. 19 g (85% Ausbeute); Kp_{10} 115–116°C; n_D^{25} 1.5533; δP = 200 ppm; $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{OP}$ (223.0) Cl ber. 31.79%, gef. 31.81%.

Chlorierung von 4. Zu einer Lösung von 3.7 mmol **4** in 2 ml absolutem Methylenchlorid wurde bei 0°C eine Lösung von 0.26 g (3.7 mmol) Chlor in 1 ml absolutem Methylenchlorid getropft und die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen (Ergebnisse Tabelle I).

2,6-Dimethylphenoxy-chlorphosphonium-hexachloroantimonat (7,9,11).

Methode A: Zu der vorstehenden Chlorierungslösung wurden bei 0°C 0.47 ml (3.7 mmol) SbCl_5 gegeben. Nach 12 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurden 3 ml absoluter Ether zugefügt und der ausgefallene Festkörper unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt.

Methode B: Zu einer Lösung von 2.5 mmol **4** in 2 ml absolutem Methylenchlorid wurde langsam eine Lösung 0.64 ml SbCl_5 in 2 ml absolutem Methylenchlorid gegeben und wie vorstehend aufgearbeitet. ^{31}P -NMR-Daten Tabelle I.

7: 68% (Meth. A), 68% (Meth. B) Ausbeute; $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{Cl}_7\text{O}_3\text{PSb}$ (764.4) Cl ber. 32.47%, gef. 32.65%.

9: 44% (Meth. A), 59% (Meth. B) Ausbeute; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_8\text{O}_2\text{PSb}$ (678.7) Cl ber. 41.79%, gef. 40.69%; Fp. 135–145°C (im Röhrchen).

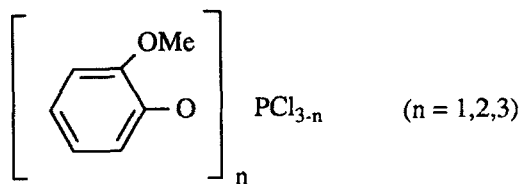
11: 92% (Meth. A), 81% (Meth. B) Ausbeute; $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_9\text{OPSb}$ (593.0) Cl ber. 53.81%, gef. 54.01%; Fp. 218–222°C (im Röhrchen).

DANK

Herrn Dr. B. Costisella danken wir für die Durchführung der NMR-Messungen.

LITERATUR

1. J. Gloede, H. Groß und R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 15 (1987).
2. J. Gloede, H. Groß und R. Waschke, *J. prakt. Chem.*, **327**, 904 (1985).
3. C. K. Tseng, *J. Org. Chem.*, **44**, 2793 (1979).
4. J. Michalski, M. Pakulski, A. Skowronska, J. Gloede, H. Groß, *J. Org. Chem.*, **45**, 3122 (1980).
5. Auch bei der Chlorierung der o-methoxylierten Phenylphosphitderivate **3** entstanden keine stabilen Addukte, sie cyclisierten unter Abspaltung von Methylenchlorid zu Phosphoranen.⁶

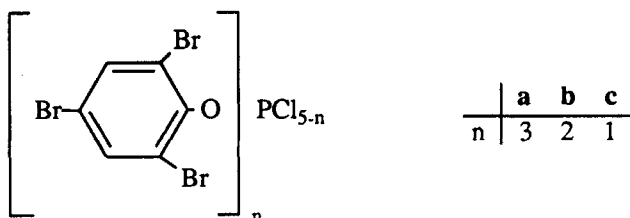


3

6. J. Gloede, B. Costisella und H. Groß, *Z. anorg. allg. Chem.*, **535**, 221 (1986); J. Gloede, *Z. Chem.*, **26**, 247 (1986); J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **6**, 33 (1991).
7. H. N. Rydon und B. L. Tonge, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3043.
8. Drei, bei 20°C stabile Halogen-Trialkylphosphit-(1:1)-Addukte sind schon länger bekannt. Die Halogenierung von Tris(2,2,2-trichlorethyl)phosphit gab ein Phosphoniumsalz⁹ und die Halogenie-

nung von Tris(hexafluorisopropyl)phosphit bzw. von Tris(1-methyl-2,2-dichlorvinyl)phosphit ein Dihalogendiphosphoran.^{10,11}

9. L. N. Markovsky, A. V. Solovyev, V. E. Pashimik und Y. G. Shermolovich, *Zh. obshch. Khim.*, **50**, 807 (1980).
10. D. Dakternieks, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, *J. Fluor. Chem.*, **11**, 387 (1978).
11. T. V. Kolodka, M. I. Povolotski und Y. G. Gololobov, *Zhur. obshch. Khim.*, **52**, 1511 (1982).
12. Ein entsprechendes Addukt aus einem aliphatischen Dichlorphosphit wurde bereits beschrieben.¹¹
13. Bei der Umsetzung von PCl_5 mit 2,4,6-Tribromphenol wurden kürzlich die Chlorphosphorane **13a** ($\delta\text{P} = -65$ ppm), **13b** ($\delta\text{P} = -56$ ppm) und **13c** ($\delta\text{P} = -65.4$ ppm) erhalten.^{14,15} Die dort angegebenen δ -Werte für die entsprechenden Phosphoniumsalze¹⁴ sind wahrscheinlich den Hydrolyseprodukten zuzuordnen (s.o.).



13

14. E. S. Kozlov, N. P. Kolesink, L. G. Bubenko und M. I. Povolotski, *Zh. obshch. Khim.*, **49**, 769 (1979); L. N. Markovsky, E. S. Kozlov und Y. G. Shermolovich, *Heteroatom Chem.*, **2**, 87 (1991).
15. J. Matsuzaki, H. Hotoda, M. Sekine und T. Hata, *Tetrahedron Letters*, **27**, 5645 (1986); H. Hotoda, T. Wada, M. Sekine und T. Hata, *Tetrahedron Letters*, **28**, 1681 (1987).
16. J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **27**, 341 (1986).