

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>

UNTERSCHIEDLICHES VERHALTEN VON AROMATISCHEN PHOSPHITEN GEGENÜBER ACYLSULFENYLCHLORIDEN¹

J. Gloede^a; G. Lutze^a

^a Zentrum für Selektive Organische Synthese, Berlin-Adlershof, BRD

To cite this Article Gloede, J. and Lutze, G.(1993) 'UNTERSCHIEDLICHES VERHALTEN VON AROMATISCHEN PHOSPHITEN GEGENÜBER ACYLSULFENYLCHLORIDEN¹', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 78: 1, 265 — 269

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308032442

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308032442>

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.

UNTERSCHIEDLICHES VERHALTEN VON AROMATISCHEN PHOSPHITEN GEGENÜBER ACYLSULFENYLCHLORIDEN¹

J. GLOEDE und G. LUTZE

Zentrum für Selektive Organische Synthese, Rudower Chaussee 5,
1199 Berlin-Adlershof, BRD

(Received September 1, 1992; in final form September 29, 1992)

The acylsulfenyl chlorides **1** or **2** react with acyclic and cyclic aromatic phosphites. The acyclic derivative **3** gives the corresponding thiophosphate **4** and the cyclic derivatives **5** give the corresponding phosphates **6**. The different behaviour is discussed.

Key words: Acylsulfenyl chlorides; aromatic phosphites; oxidation of P(III)compounds.

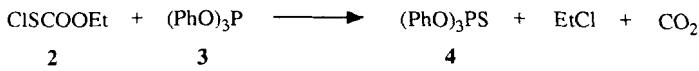
EINLEITUNG

Trialkyl- und Triarylphosphite werden durch Acylsulfenylchloride oxidiert. So reagieren aliphatische acyclische und cyclische Phosphite mit Acetylsulfenylchlorid zu den entsprechenden Thiophosphaten.^{2,3} Dagegen verläuft die Reaktion der Phosphite mit Phosphorylsulfenylchloriden zu Gemischen, die Thiophosphate, Phosphate und S-haltige Phosphorsäureanhydride enthalten. Die Zusammensetzung der Gemische ist von der Struktur der P(III)-Verbindung und von der Reaktionstemperatur abhängig.^{2,4}

Über die Reaktionsweise von Triarylphosphiten mit Acylsulfenylchloriden ist wenig bekannt. Bisher wurden nur einige Umsetzungen von Triphenylphosphit mit Phosphorylsulfenylchloriden beschrieben, auch sie führten zu Gemischen; so reagierte z.B. Diethoxyphosphorylsulfenylchlorid (**1**) mit Triphenylphosphit zu einem Gemisch von Triphenylthiophosphat (85%) und Triphenylphosphat (15%).² Wir beschreiben hier das Verhalten von aromatischen acyclischen und cyclischen Phosphiten mit Ethoxycarbonylsulfenylchlorid (**2**) sowie mit Diethoxyphosphorylsulfenylchlorid (**1**). Bei den Reaktionen mit **2** erwarteten wir einen selektiven Verlauf, da die Primärprodukte im Vergleich zu den Phosphorylverbindungen eine geringere Stabilität aufweisen sollten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Triphenylphosphit (**3**) reagierte mit **2** in Methylchlorid zum Triphenylthiophosphat (**4**); Triphenylphosphat war nur in Spuren nachweisbar (s. Tabelle I).

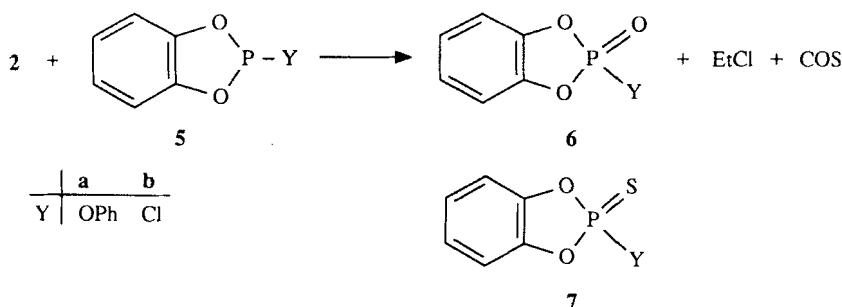


Demnach ist hier die Übertragung des Schwefels die dominierende Reaktion; die geringe Menge an Triphenylphosphat könnte auch durch Hydrolyse des Zwischenprodukts



entstanden sein, da nicht unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gearbeitet wurde.

Überraschend war nun, daß bei der Reaktion von Phenyl-o-phenylenphosphit (**5a**) mit **2** das entsprechende Thiophosphat **7a**⁵ nur in Spuren im Spektrum sichtbar war. Es entstand Phenyl-o-phenylenphosphat (**6a**) (s. Tabelle I). Somit erfolgt hier eine Sauerstoffübertragung.



Analog verhielt sich o-Phenyl-chlorphosphit (**5b**); wir fanden im ³¹P-NMR-Spektrum das Signal für das Chlorphosphat **6b** neben zwei kleinen Signalen, die dem Chlorthiophosphat **7b** und dem Startprodukt **5b** zuzuordnen sind (s. Tabelle I).

Zum Vergleich setzten wir die Phosphite **3** und **5a** auch mit **1** um; wir beobachteten ein ähnliches Verhalten. Das acyclische Phosphit **3** wurde zum Thiophosphat **4⁶** und das cyclische Phosphit **5a** zum cyclischen Phosphat **6a** oxidiert (s. Tabelle I).⁷

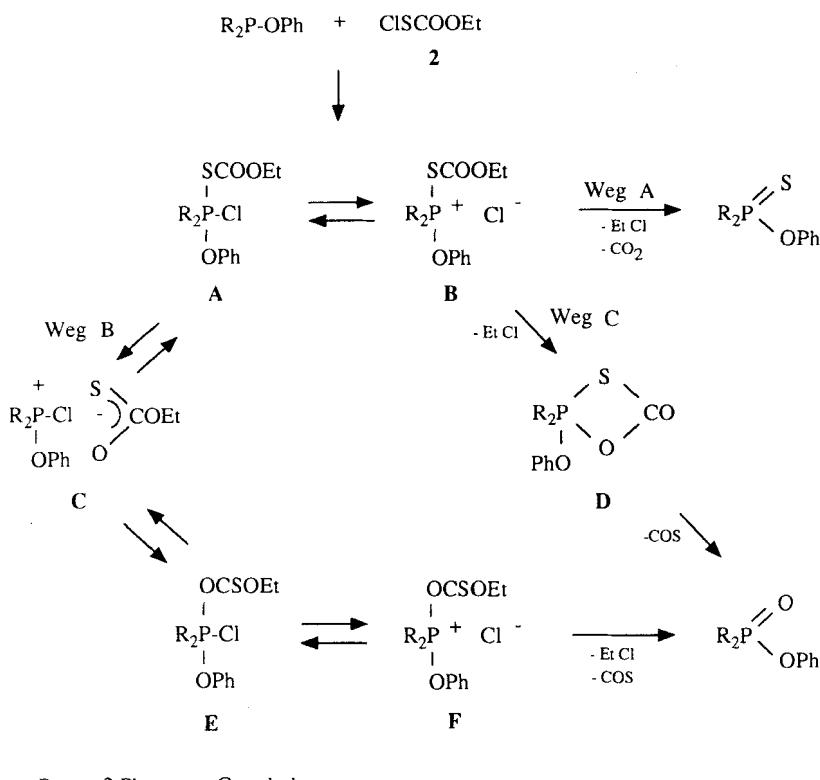
TABELLE I
P-NMR-Werte mit Zuordnung

Startprodukte	³¹ P-NMR-Werte [ppm] ^{a,b}	Zuordnung
2 + 3	53; (-18)	4, (16)
2 + 5a	6; (72)	6a, (7a)
2 + 5b	20; (76); (173)	6b, (7b), (5b)
1 + 3	53; 3; (-17)	4, 15, (16)
1 + 5a	6; 68; (71); (3); (127)	6a, 14, (7a), (15), (5a)
8 + 3	-22,8; 219	9, 13
8 + 5a	-34; (-43)	11, (12)

^aIn Klammern angegebene Werte gelten für Signale mit einer Intensität <10%.

^bLit.-Werte [ppm] (cat = catechyl): 219 PCl₃ **13**; 173 **5b**¹³; 127 **5a**; 76 catP(S)Cl **7b**¹³; 72 **7a**³; 68 (EtO)₂P(S)Cl **14**¹⁴; 53 **4**¹⁴; 19 **6b**¹³; 6 **6a**¹⁵; 3 (EtO)₂P(O)Cl **15**¹⁴; -18 (PhO)₃PO **16**¹⁴; -22,8 **9**¹⁶; -34 **11**¹⁷; -43 **12**¹⁷.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß sich das acyclische und das cyclische Phosphit gegenüber den Acylsulfenylchloriden unterschiedlich verhalten und stützen damit die Annahme von Michalski *et al.*,² nach der bei der Umsetzung von P(III)-



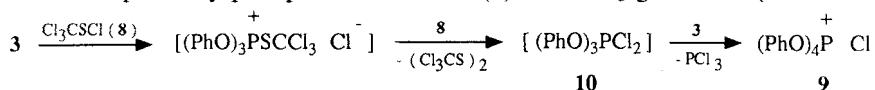
SCHEMA I

Verbindungen mit Sulfenylchloriden die Struktur der P(III)-Verbindung einen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion ausübt.

Im Schema I ist der unterschiedliche Reaktionsverlauf skizziert (vgl. auch⁴).

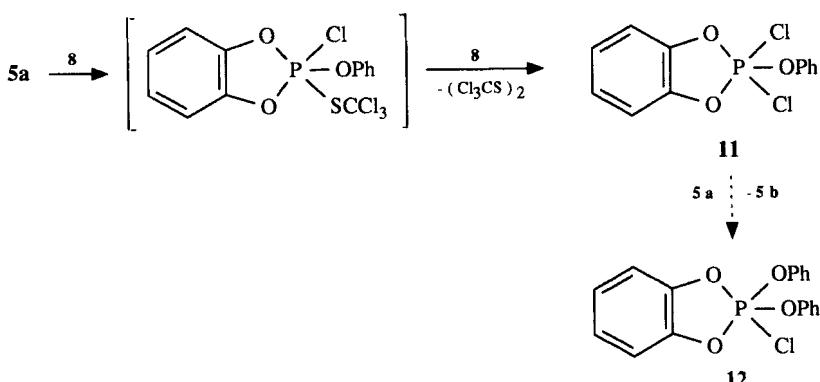
Die acyclische Verbindung reagiert mit 2 entsprechend Weg A. Auch die Reaktion mit 1 sollte analog ablaufen. Die cyclischen Verbindungen, hier nur formuliert für 5a, reagieren mit 2 entsprechend Weg B. Als weitere Alternative könnte auch der Weg C über die P-Spiroverbindung D diskutiert werden. Die Tendenz der cyclischen Verbindungen, bevorzugt pentakoordinierte Zwischenstufen auszubilden (s. Weg B und C), könnte das unterschiedliche Verhalten der P(III)-Verbindungen 3 und 5 gegenüber Acylsulfenylchloriden erklären.⁸

Anzumerken ist, dass die Phosphite 3 und 5a mittels Trichlormethylsulfenylchlorid (8) halogeniert werden. So wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum bei der Reaktion von 3 mit 8 Tetraphenoxy-phosphoniumchlorid (9) und PCl_3 gefunden (s. Tabelle I).



Auch die Umsetzungen von 3 mit Phenyl-bzw. 4-Nitrophenylsulfenylchlorid sollten analog verlaufen, d.h. es sollte nicht, wie beschrieben,^{9,10} Triphenoxy-dichlorphosphoran (10) sondern 9 entstehen. Bei der Reaktion des cyclischen Phosphits

5a mit **8** wurde das Chloraddukt, o-Phenylendioxy-phenoxy-dichlorphosphoran (**11**), erhalten, weiterhin war im ^{31}P -NMR-Spektrum etwas o-Phenylendioxy-diphenoxy-chlorphosphoran **12** nachweisbar (s. Tabelle I).



Diese Resultate befinden sich im Einklang mit den Ergebnissen der Chlorierung von **3** und **5a** mit Chlor.¹¹

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 3,4 mmol **3** bzw. **5** in 3 ml absolutem Methylenchlorid wurden 3,4 mmol Sulfenylchlorid (**1**, **2**, **8**)¹² bei 0°C getropft und die Reaktionslösung nach einer Stunde vermessen. Auf eine Isolierung der Produkte wurde verzichtet, da sie bereits in der Literatur beschrieben worden sind. Ergebnisse s. Tabelle I.

DANK

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

LITERATUR und FUSSNOTEN

- Derivate des Phosphorsäure-o-phenylenesters, 40. 39. Mitteilung: J. Gloede und R. Waschke, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **69**, 263 (1992).
- J. Michalski und A. Skowronska, *J. Chem. Soc. C*, 703 (1970); B. Krawiecka, J. Michalski, J. Mikolajczak, M. Mikolajczyk, J. Omelanczuk und A. Skowronska, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 630 (1974).
- M. Mikolajczyk, J. Krzywanski und B. Ziemnicka, *J. Org. Chem.*, **42**, 190 (1977).
- A. Skowronska, J. Mikolajczak und J. Michalski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 791 (1975); A. Skowronska, E. Krawczyk und J. Burski, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 233 (1983); J. Omelanczuk, P. Kielbasinski, J. Michalski, J. Mikolajczak und A. Skowronska, *Tetrahedron*, **31**, 2809 (1975).
- Für Vergleichszwecke wurde **7a** aus **7b** und Phenol synthetisiert; δP 72 ppm.
- J. Michalski und Mitarbeiter² fanden 15% **16**; wir beobachteten im NMR-Spektrum weniger als 10%.
- Auch bei der Umsetzung von Ethyl-o-phenylenphosphit mit **1** wurde bei einem Handversuch nur eine Sauerstoffübertragung beobachtet.
- Diese Aussage darf nicht verallgemeinert werden, denn bei der Umsetzung von **3** und **5a** mit Acetylulfenylchlorid beobachteten wir kein unterschiedliches Verhalten; es entstand in beiden Fällen nur Thiophosphat (δP 53 ppm und δ 72 ppm).
- K. A. Petrov, G. A. Sokolski und B. M. Polejov, *Zh. obshch. Khim.*, **26**, 3381 (1956).
- A. C. Poskus und J. E. Herweh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4245 (1957).
- J. Gloede, *Z. Chem.*, **28**, 352 (1988).
- 1** dargestellt nach E. V. Bayandina, Kh. R. Giniyatullin und I. A. Nuretdinov, *Isv. Akad. Nauk*,

- Ser. Khim.*, 153 (1977); **1** zersetzt sich während der Destillation; für die Reaktionen wurde das Rohprodukt eingesetzt (δP 18,7 ppm [Toluol]). **2** dargestellt nach G. Zumach und E. Kühle, *Angew. Chem.*, **82**, 63 (1970).
- 13. E. Fluck, H. Gross, H. Binder und J. Gloede, *Z. Naturforsch.*, **21B**, 1125 (1966).
 - 14. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. v. Wazer, *Top. Phosphorus Chem.*, **5**, 227 (1967).
 - 15. J. Gloede, H. Gross und R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 15 (1987).
 - 16. J. Gloede, *Z. anorg. allg. Chem.*, **500**, 59 (1983).
 - 17. J. Gloede, *Z. Chem.*, **22**, 126 (1982).