

This article was downloaded by:
On: 28 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>

SYNTHESE VON (2-MERCAPTOPHENYL)-METHANPHOSPHONSÄUREESTERN

K. Kirschke^a; E. Wolff^b

^a Institut für Angewandte Chemie Adlershof, Berlin ^b Agfa-Gevaert AG, Leverkusen

To cite this Article Kirschke, K. and Wolff, E.(1997) 'SYNTHESE VON (2-MERCAPTOPHENYL)-METHANPHOSPHONSÄUREESTERN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 122: 1, 209 – 214

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509708043510

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708043510>

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.

Communication

SYNTHESE VON (2-MERCAPTOPHENYL)- METHANPHOSPHONSÄUREESTERN

K. KIRSCHKE^{a,*} and E. WOLFF^b

^a*Institut für Angewandte Chemie Adlershof e. V., Rudower Chaussee 5, D-12484
Berlin;* ^b*Agfa-Gevaert AG, D-51368 Leverkusen*

(Received 16 August 1996; In final form 5 December 1996)

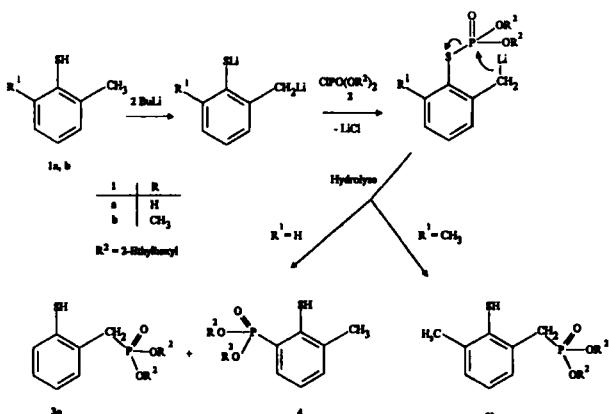
2-Methyl-thiophenoles **1** react after bis-lithiation with dialkyl chlorophosphates **2** under formation of dialkyl (2-mercaptophenyl)methanephosphonates **3**. The migration of the phosphoryl group from the sulfur of the S-aryl-O-dialkyl phosphate intermediates to the ortho methyl group is preferred to the nucleous position.

Keywords: Dialkyl (2-mercaptophenyl)methanephosphonates; phosphoryl group migration

(2-Mercaptophenyl)methanphosphonsäureester mit langen Alkylresten im Ester-Teil sollten als farbfotografisch interessante nucleofuge Austrittsgruppen in Zweiaquivalentfarbkupplern untersucht werden. Die Synthese von (2-Mercaptophenyl)methanphosphonsäureestern gelingt durch Öffnen des Benzothiien-Vierrings mit Trialkylphosphiten bzw. Phosphortrichlorid und einem Alkohol.¹ Bei der Suche nach alternativen Synthesewegen erwiesen sich 2-Methyl- (**1a**) und 2,6-Dimethylthiophenol (**1b**) als geeignete Edukte. Aus den Untersuchungen von Masson, Saint-Clair und Saquet² ist bekannt, daß Thiophenol nach Bisolithierung und Reaktion mit Phosphonsäuredialkylesterchloriden zunächst am Schwefel phosphoryliert wird und der Phosphorylrest dann in die ortho-Position unter Bildung von 2-Mercaptobenzolphosphonsäureestern wandert. Befindet sich nun in ortho-Position zur Mercaptogruppe eine Methylgruppe, erfolgt die Wanderung des Phosphorylrestes vom Schwefel zur

*Corresponding author.

2-Methylgruppe. Unter Anwendung der von Masson, Saint-Clair und Saquet² beschriebenen Reaktionsbedingungen gelingt so aus **1a, b** und Phosphorsäure-bis(2-ethylhexylester)chlorid (**2**) die Synthese der (2-Mercaptoaryl)methan-phosphonsäureester **3a; b**.

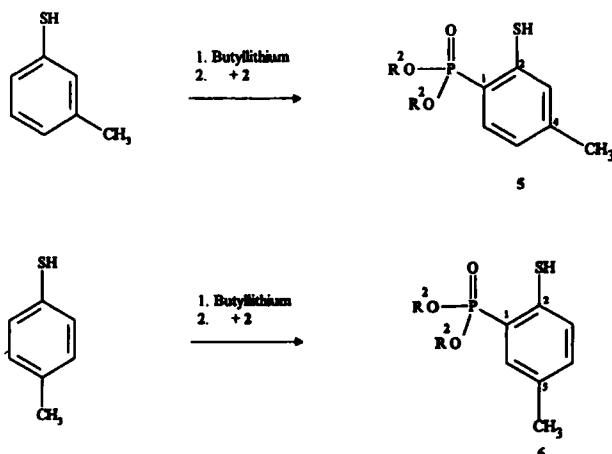


SCHEMA 1

Im Fall von **1a** entsteht neben **3a** als Hauptprodukt (^{31}P -NMR: 26.2 ppm) in geringer Menge (ca. 5%) auch am Kern phosphoryliertes Produkt **4** (^{31}P -NMR: 18.5 ppm).

Phosphorsäuredimethylesterchlorid sowie -diethylesterchlorid sind für die Reaktion ungeeignet, weil nach der Umlagerung zu den (2-Mercaptoaryl)methanphosphonsäureestern bereits bei Raumtemperatur Selbst-alkylierungen der Mercaptogruppe zu Gemischen mit (2-Alkylthioaryl)-methanphosphonsäurediestern und -monoestern ablaufen.

Die Wanderung des Phosphorylrestes ist auf die ortho-ständige Methylgruppe beschränkt; was für einen intramolekularen Reaktionsverlauf spricht. Befindet sich die Methylgruppe in m- oder p-Position zur Mercaptogruppe, verläuft die Reaktion analog der Phosphorylierung von Thiophenol². Der Phosphorylrest wandert in die freie ortho-Position unter Bildung von **5** bzw. **6**, wobei vermutlich sterische Effekte zur selektiven Bildung von **5** als eines der beiden denkbaren Phosphorylierungsprodukte beitragen.



SCHEMA 2

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (interner Standard HMDS) wurden mit einem GEMA 300 (Varian) oder mit einem Bruker WP SY, die ^{31}P -NMR-Spektren (externer Standard 85 %ig. H_3PO_4) mit einem Unityplus-300 und -500 (Varian) (122,2 bzw. 202,4 MHz), die Massenspektren mit einem Hewlett Packard 5985B aufgenommen und die CHN-Analysen mit einem Carlo Erba Elementaranalyzer 1106 durchgeführt. Für die Säulenchromatografie wurde Kieselgel 60 (Merck), 0.040–0.063 mm verwendet. Für alle präparativen Arbeiten mit lithiierten Verbindungen wurde mit absoluten Lösungsmitteln unter Argon als Schutzgas gearbeitet.

(2-Mercaptophenyl)methanphosphonsäure-bis(2-ethylhexylester) (3a)

Zu 15.85 ml (0.105 mol) Tetramethylendiamin in 100 ml Cyclohexan werden unter Eiskühlung langsam durch ein Septum 43.75 ml (0,105 mol) 2.5 molare Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Unter kräftigem Rühren wird anschließend wieder durch ein Septum bei 0°C eine Lösung von 6.21 g (0.05 mol) 2-Methylthiophenol in 10 ml Cyclohexan getropft. Nach ca. 4 Stdn. beginnt die Abscheidung der Dilithium-Verbindung als feiner weißer Niederschlag. Nach 20 Stdn. Röhren bei Raumtemperatur lässt man den Niederschlag absetzen und dekantiert die überstehende Lösung ab. Der Niederschlag wird zweimal mit je 50 ml n-Hexan durchgeführt und jeweils erneut dekantiert. Das Reaktionsgefäß mit dem Niederschlag in etwas n-Hexan wird auf -78°C gekühlt und durch ein

Septum mit 75 ml THF, das auf 0°C vorgekühlt wurde, versetzt. Unter kräftigem Röhren werden 11.9 g (0.035 mol) Phosphorsäure-bis(2-ethylhexylester)chlorid [hergestellt durch Chlorierung von Phosphorigsäure-bis(2-ethylhexylester)³] innerhalb von 30 min. durch das Septum eingetropft. Unter Röhren lässt man die Reaktionsmischung innerhalb von 20 Stdn. sich auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wird der Ansatz unter Röhren in eine eisgekühlte Mischung aus ca. 5 g Ammoniumchlorid in 100 ml 2 N Salzsäure und 150 ml Essigsäureethylester gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch einmal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und am Rotationsverdampfer eingeengt. Es werden 12.34 g Öl als Rohprodukt erhalten, das bei 0.05 Torr und bei 100°C mit einer Kugelrohrdestillation von leichtflüchtigen Bestandteilen sowie unumgesetztem 2-Methylthiophenol befreit wird. Der Rückstand wird säulenchromatografisch mit Hexan/Essigsäureethylester = 4:1 gereinigt. Ausb.: 3.7 g (25%). ³¹P-NMR (CHCl_3) [ppm]: δ = 26.2. ¹H-NMR (CDCl_3) [ppm]: δ = 0.80 (m_c , 12 H, CH_3), 1.21 (m_c , 18 H, CH_2), 1.41 (m_c , 2 H, CH), 3.32 (d, ${}^2J_{\text{H,P}}$ = 21.8 Hz, P- CH_2), 3.80 (m_c , 4 H, OCH_2), 4.05 (s, 1 H, SH), 7.06 (m_c , 2 H, arom.), 7.22 (m_c , 1 H, arom.), 7.32 (m_c , 1 H, arom.). ¹³C-NMR (CDCl_3) [ppm]: δ = 10.7, 13.8 (CH_3), 22.8, 23.1, 28.7, 29.7 (CH_2), 32.2 (${}^1J_{\text{P,CH}_2}$ = 139 Hz, P- CH_2), 40.1 (${}^3J_{\text{P,CH}}$ = 6.3 Hz, CH), 68.0 (${}^2J_{\text{P,CH}_2}$ = 7.3 Hz, OCH_2), 126.5 (${}^4J_{\text{P,C}}$ = 3.3 Hz, CH), 127.2 (${}^4J_{\text{P,C}}$ = 3.7 Hz, CH), 130.5 (${}^3J_{\text{P,C}}$ = 7.1 Hz, C-S), 131.0 (${}^3J_{\text{P,C}}$ = 5.5 Hz, CH), 132.0 (${}^2J_{\text{P,C}}$ = 9.8 Hz, C- CH_2), 132.5 (${}^5J_{\text{P,C}}$ = 3.0 Hz, CH). Massenspektrum (ESI): m/e = 429 ($\text{M}^+ + \text{H}$), 451 ($\text{M}^+ + \text{Na}$). $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{PS}$ (428.61): Ber.: C 64.45 %, H 9.64 %, Gef.: C 64.61 %, H 10.03 %

(2-Mercapto-6-methylphenyl)methanphosphonsäure-bis(2-ethylhexylester) (3b)

Die Herstellung erfolgt analog **3a** aus 6.42 g (0.05 mol) 2,6-Dimethylthiophenol. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Heptan/Essigsäureethylester 4:1 gereinigt. Ausb.: 11.2 g (72%). ³¹P-NMR (CHCl_3) [ppm]: δ = 26.5. ¹H-NMR (CDCl_3) [ppm]: δ = 0.79 (m_c , 12 H, CH_3), 1.18 (m_c , 18 H, CH_2), 1.42 (m_c , 2 H, CH), 2.35 (s, 3 H, arom. CH_3), 3.38 (d, 2 H, ${}^2J_{\text{H,P}}$ = 21.8 Hz, P- CH_2), 3.80 (m_c , 4 H, O- CH_2), 3.92 (s, 1 H, SH), 7.10 (m_c , 3 H, arom.). ¹³C-NMR (CDCl_3) [ppm]: δ = 10.9, 14.1 (aliphatic CH_3), 22.7 (aromatic CH_3), 23.0, 23.3, 28.9, 29.9 (CH_2), 33.1 (${}^1J_{\text{C,P}}$ = 138 Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$), 40.2 (${}^3J_{\text{C,P}}$ = 6.2 Hz, CH), 68.2 (${}^2J_{\text{C,P}}$ = 7.1 Hz, OCH_2), 125.8* (${}^4J_{\text{C,P}}$ = 3.4 Hz, CH), 128.9* (${}^5J_{\text{C,P}}$ = 3.8 Hz, CH), 128.9 (${}^3J_{\text{C,P}}$ = 7.8 Hz, CH), 130.9 (${}^3J_{\text{C,P}}$ = 6.8 Hz, C-S), 132.5 (${}^2J_{\text{C,P}}$ = 9.9 Hz, C), 139.1 (${}^4J_{\text{C,P}}$ = 3.2 Hz, C- CH_3) (* vertauschbar). Massenspektrum

(LSIMS/magic bullet): m/e = 443 ($M^+ + H$). $C_{24}H_{43}O_3PS$ (442.64): Ber.: C 65.12 %, H 9.79 %, Gef.: C 65.37 %, H 10.01 %.

2-Mercapto-4-methylbenzolphosphonsäurebis(2-ethylhexylester) (5)

Zu 15.85 ml (0.105 mol) Tetramethylendiamin in 100 ml Cyclohexan werden unter Eiskühlung langsam durch ein Septum 43.75 ml (0.105 mol) 2.5 molare Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Unter kräftigem Rühren wird anschließend wieder durch ein Septum bei 0°C eine Lösung von 6.53 g (0.05 mol) 95%ig. 3-Methylthiophenol in 10 ml Cyclohexan zugetropft. Die leicht getrübte Lösung wird unter Rühren auf -78°C gekühlt und mit 65 ml auf 0°C vorgekühltem THF versetzt, um ein Kristallisieren des Cyclohexans zu verhindern. Dann werden 11.9 g (0.035 mol) Phosphorsäure-bis(2-ethylhexylester)chlorid (hergestellt nach Lit.³) innerhalb von 30 min. durch ein Septum zugetropft. Die weitere Bearbeitung erfolgt analog **3a**. Der ölige Rückstand wird säulenchromatografisch mit Hexan/Essigsäureethylester = 9:1 gereinigt. Ausb.: 7.20 g (33%). ³¹P-NMR ($CHCl_3$) [ppm]: δ = 18.8 ppm. ¹H-NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ = 0.90 (m_c, 12 H, CH₃), 1.32 (m_c, 18 H, CH₂), 1.58 (m_c, 2 H, CH), 2.32 (s, 3 H, arom. CH₃), 3.96 (m_c, 4 H, OCH₂), 5.41 (s, 1 H, SH), 6.98 (br. d, 1 H, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, arom. H), 7.16 (d, 1 H, $J_{H,H}$ = 4.9 Hz, arom. H), 7.68 (dd, 1 H, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, $J_{H,P}$ = 13.7 Hz, arom. H). ¹³C-NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ = 10.9, 14.1 (aliphat. CH₃), 21.3 (arom. CH₃), 23.0, 23.3, 28.9, 30.0 (CH₂), 40.2 (³ $J_{C,P}$ = 6.5 Hz), 68.3 (² $J_{C,P}$ = 6.3 Hz, OCH₂), 122.1 (¹ $J_{C,P}$ = 192 Hz, C-P), 125.7 (³ $J_{C,P}$ = 13.7 Hz, CH), 131.1 (³ $J_{C,P}$ = 13.7 Hz, CH), 134.9 (² $J_{C,P}$ = 9.1 Hz, CH), 138.1 (² $J_{C,P}$ = 9.1 Hz, C-S) 143.3 (⁴ $J_{C,P}$ = 2.9 Hz, C-CH₃). Massenspektrum (ESI) m/e = 429 ($M^+ + H$), 451 ($M^+ + Na$), $C_{23}H_{41}O_3PS$ (428.61): Ber.: C 64.45%, H 9.64%, Gef.: C 64.62%, H 9.95%.

2-Mercapto-5-methylbenzolphosphonsäurebis(2-ethylhexylester) (6)

Die Herstellung erfolgt analog **3a** aus 6.21 g (0.05 mol) 4-Methylthiophenol. Der ölige Rückstand wird säulenchromatografisch mit Heptan/Essigsäureethylester = 9:1 gereinigt. Ausb.: 12 g (56%). ³¹P-NMR ($CHCl_3$) [ppm]: δ = 18.5 ppm. ¹H-NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ = 0.87 (m_c, 12 H, CH₃), 1.32 (m_c, 18 H, CH₂), 1.60 (m_c, 2 H, CH), 2.31 (s, 3 H, arom. CH₃), 3.96 (m_c, 4 H, OCH₂), 5.13 (s, 1 H, SH), 7.16 (1 H, J = 8.0 Hz, arom. H), 7.22 (1 H, J = 5.5 Hz, arom. H), 7.65 (br. d_c, 1 H, arom. H). ¹³C-NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ = 10.8, 14.0 (aliphat. CH₃), 20.6 (arom. CH₃), 22.9, 23.4, 28.9, 30.0 (CH₂), 40.2 (³ $J_{C,P}$ = 6.9 Hz, CH), 68.1 (² $J_{C,P}$ = 5.8 Hz, OCH₂), 125.2 (¹ $J_{C,P}$ = 188 Hz, C-P), 130.6 (³ $J_{C,P}$ = 14.4 Hz, CH), 133.4

($^4J_{C,P} = 2.8$ Hz, CH), 134.3 ($^2J_{C,P} = 13.7$ Hz, C-S), 134.4 ($^3J_{C,P} = 8.0$ Hz, C-CH₃), 135.4 ($^2J_{C,P} = 8.6$ Hz, CH). Massenspektrum (ESI) m/e = 429 (M⁺ + H), 451 (M⁺ + Na). C₂₃H₄₁O₃PS (428.61): Ber.: C 64.45%, H 9.64 %, Gef.: C 64.66%, H 10.00 %.

Acknowledgement

Herrn Prof. Dr. Hans Schick mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

References

- [1] H.-P. Niedermann, H.-L. Eckes, and H. Meier, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 155, (1989); H.-L. Eckes, H.-P. Niedermann and H. Meier, *Chem. Ber.*, **124**, 377, (1991).
- [2] S. Masson, J.-F. Saint-Clair, and M. Saquet, *Synthesis*, **1993**, 485.
- [3] H. Grosse-Ruyken and K. Uhlig, *J. Prakt. Chem.* [4], **18**, 287, (1962).