

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>

2,2,2-TRICHLORO-1,3,2-DIOXAPHOSPHOCINEIN STABLES CHLORO-DIOXYPHOSPHORAN

Jörg Gloede^a; Iris Keitel^a

^a Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Berlin, Germany

To cite this Article Gloede, Jörg and Keitel, Iris(1998) '2,2,2-TRICHLORO-1,3,2-DIOXAPHOSPHOCINEIN STABLES CHLORO-DIOXYPHOSPHORAN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 132: 1, 9 – 14

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808036969

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808036969>

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.

2,2,2-TRICHLORO-1,3,2-DIOXAPHOSPHOCIN- EIN STABILES CHLORO-DIOXYPHOSPHORAN

JÖRG GLOEDE* and IRIS KEITEL

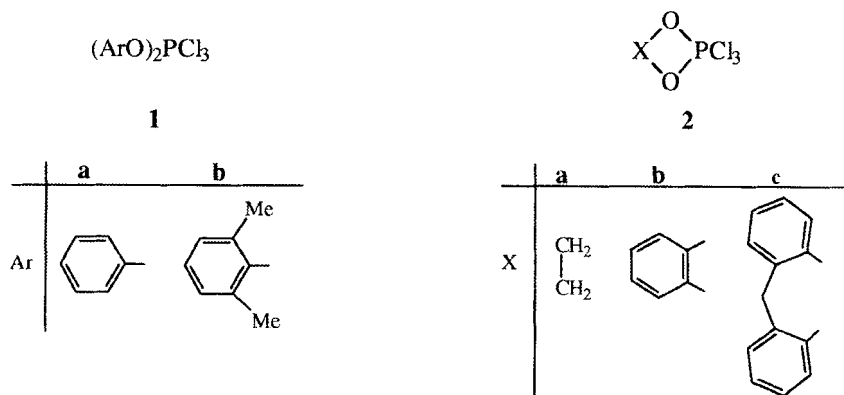
*Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5, D-12489
 Berlin, Germany**

(Received 3 November 1997)

6*H*-2,2,2-Trichloro-di(2-*tert*.butyl-4-methyl-benzo)[*d,g*][1,3,2]dioxaphosphocine (**4**) was synthesized and the structure was confirmed by ^{31}P -NMR and by hydrolysis.

Keywords: 1,3,2-Dioxaphosphocines; cyclic trichloro-dioxyphosphorane

In den letzten Jahren studierten wir das Verhalten von acyclischen und cyclischen Aryloxy-chlorophosphoranen. Bei diesen Untersuchungen bemerkten wir, daß die Stabilität der Verbindungen durch Strukturänderungen stark beeinflußt wird. [1] So beobachteten wir, daß das unsubstituierte Diaryloxy-



trichlorophosphoran **1a** instabil ist, - es reagiert sofort unter Ligandenaustausch weiter -, [2] während das o,o-disubstituierte Derivat **1b** in Lösung stabil ist. [3]

*Corresponding author.

Bei den cyclischen Dioxy-trichlorphosphoranen vom Typ **2** beobachteten wir, daß die aliphatische Verbindung **2a** nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, [4] während das aromatische Derivat **2b** im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann. [5]

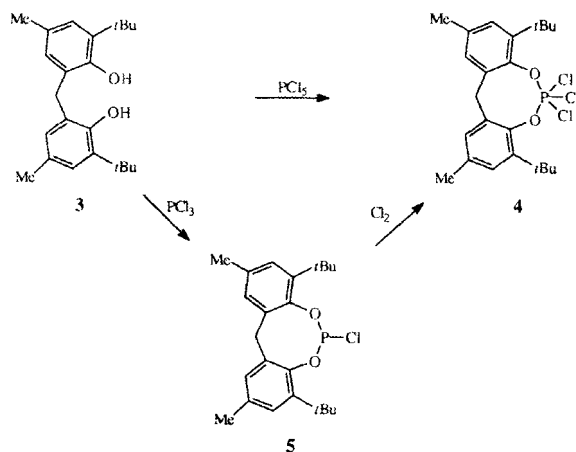
Der Nachweis für das Vorliegen von Chlorophosphoranen in einer Reaktionslösung gelingt normalerweise mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Die Verbindungen besitzen δ -Werte im Bereich von -10 bis -80 ppm. [1b]

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an phosphorylierten Calixarenen interessierte uns die Stabilität von 8-gliedrigen, cyclischen Trichlorophosphoranen vom Typ **2c** und deren ^{31}P -NMR-Verhalten. Ein Vertreter wurde bereits beschrieben. [6] Leider wurden keine ^{31}P -NMR-Untersuchungen durchgeführt; zur Strukturbestimmung wurden die Chlorwerte sowie Folgereaktionen herangezogen.

Wir berichten hier über die Synthese, ^{31}P -NMR-Untersuchungen und Reaktionen des 6*H*-2,2,2-Trichloro-di(2-*tert*.butyl-4-methyl-benzo)[*d,g*][1,3,2]dioxaphosphocins (**4**).

Als Startprodukt wählten wir das Bisphenol **3**, es reagiert mit Phosphorpentachlorid (Molverhältnis 1:1) in quantitativer Ausbeute zum Phosphocin **4**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung fanden wir nur ein Signal bei $-51,4$ ppm. Dieser Wert liegt im erwarteten Bereich; das vergleichbare acyclische Derivat **1b** hat einen δ -Wert von -56 ppm. [3, 7] Wir konnten **4** auch aus dem 2-Chlorophosphocin **5** durch Chloraddition gewinnen.

Fügten wir zur Reaktionslösung von **4** Antimonpentachlorid, so beobachteten wir ein neues Signal bei 39 ppm, das dem Dichlorophosphonium-hexa-

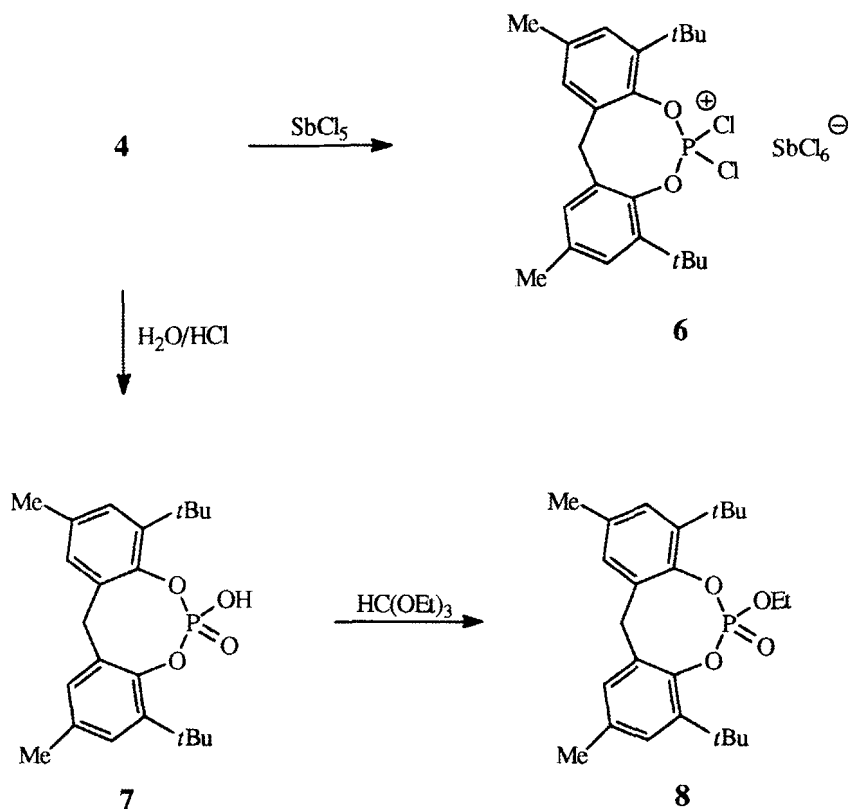


chloroantimonat **6** zugeordnet werden könnte. Die analogen, aliphatischen Salze vom Typ $(\text{ArO})_2\text{PCl}_2^+\text{SbCl}_6^-$ haben δ -Werte im Bereich von 35-37 ppm. [3, 8]

Zur weiteren Struktursicherung hydrolysierten wir das Trichlorophosphoran **4** mit konzentrierter Salzsäure und erhielten das cyclische, saure Phosphat **7** [$\delta(\text{P}) -11,4$ ppm]. [9, 10] Der $\delta(\text{P})$ -Wert stimmt mit einem kürzlich von uns dargestelltem Calixarendiphosphat, das ebenfalls das Phosphocinelement enthält, gut überein [$\delta(\text{P}) -8,8$ ppm]. [12]

Weiterhin alkylierten wir **7** durch mehrstündiges Kochen mit Orthoameisensäure-triethylester und isolierten in 69 prozentiger Ausbeute das Phosphat **8**, das bereits früher auf anderem Weg dargestellt wurde. [13] Die physikalischen Konstanten befinden sich in guter Übereinstimmung.

Mit den vorgestellten Untersuchungen wird erstmals die pentakoordinierte Struktur eines 2,2,2-Trichloro-1,3,2-dioxaphosphocins eindeutig gesichert.



EXPERIMENTELLER TEIL

Für die ^{31}P -NMR-Messungen wurde ein Varian Unity_{plus} 300-Gerät benutzt.

6H-2,2,2-Trichloro-di(2-*tert*.butyl-4-methylbenzo)[*d,g*][1,3,2]dioxaphosphocin (4)

a) Zu einer Lösung von 0,17 g (0,5 mmol) **3** in 10 ml absolutem Tetrachlormethan wurden 0,104 g (0,5 mmol) Phosphorpentachlorid zugefügt und unter Argon 4 Stunden gekocht. Unter Argon wurde wenig Festkörper abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der noch etwas Lösungsmittel enthaltende, feste Rückstand (0,31 g) vermessen. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $-51,4$ ppm, daneben $-2,5$ und $-7,4$ ppm (kleine Signale), nach 30 minütigem Stehen des Rückstandes an der Luft, $-2,7$ ppm (breites Signal).

Zur Lösung im NMR-Röhrchen wurden einige Tropfen Antimonpentachlorid gegeben und vermessen. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $39,1$ ppm (Hauptsignal).

b) Zu einer Lösung von **5** in *p*-Chlortoluol, hergestellt nach Lit. [14] aus 0,5 g (1,47 mmol) **3** und 0,14 ml (1,65 mmol) Phosphortrichlorid, wurde bei 0°C Chlor eingeleitet. Der nach kurzer Zeit ausgefallene, gelbe Festkörper wurde unter Argon abgetrennt (0,476 g **4**, 68% Ausbeute, bezogen auf **3**) und vermessen. ^{31}P -NMR (CHCl_3): $-50,4$ ppm.

6H-2-Hydroxy-2-oxy-di(2-*tert*.butyl-4-methylbenzo)[*d,g*][1,3,2]dioxaphosphocin (7)

Ein Gemisch von 0,42 g (Rohprodukt) **4**, 3 ml konzentrierter Salzsäure und 3 ml Dioxan wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und im Vakuum eingedampft (0,298 g 78% Rohausbeute, bezogen auf **3**). Der Rückstand wurde mit Petrolether/Ether (1:1) aufgekocht und filtriert. 0,164 g **7** (43% Ausbeute, bezogen auf **3**), Fp. $287\text{--}291^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR (CHCl_3): $-11,4$ ppm; MS (FAB): $[\text{M} + 1]^+$ 403; $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P} \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (411,48), ber. C 67,13, H 7,83%, gef. C 67,16, H 7,63%.

6H-2-Ethoxy-2-oxy-di(2-*tert*.butyl-4-methylbenzo)[*d,g*][1,3,2]dioxaphosphocin (8)

Ein Gemisch von 72 mg **7**, 3 ml Orthoameisensäure-triethylester und 2 ml Dimethylformamid wurde 12 Stunden unter Rückfluß gekocht und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Petrolether/Ether (1:1) aufgekocht, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. 52 mg **8** (69% Ausbeute), Fp.

110-113°C; ^{31}P -NMR (CHCl_3): $-11,5$ ppm, Lit. $-11,9$ ppm [13]; $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ (430,54), ber. C 69,75, H 8,19%, gef. C 69,68, H 8,34%.

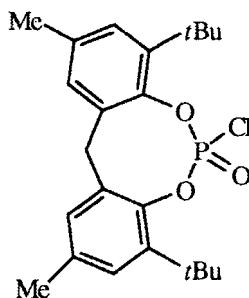
Beim Kochen von **4** mit Ethanol entstand ein Gemisch von **7** und **8** (^{31}P -NMR: $-11,3$ und $-11,5$ ppm [Verhältnis 2:1]).

Dank

Herrn Dr. Habicher, Technische Universität Dresden, danken wir für die Bereitstellung von **3** und Herrn Dr. Costisella, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, für die Durchführung der ^{31}P -NMR-Messungen. Diese Arbeit wurde finanziert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie der Bundesrepublik Deutschland und durch die Senatsverwaltung für Wissenschaft und Kultur des Landes Berlin (Projekt 03C3005).

References

- [1] a) J. Gloede, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **75**, 217 (1993); b) J. Gloede, *Z. Chem.* **28**, 352 (1988); siehe dort weitere Literatur.
- [2] J. Gloede, H. Gross, R. Waschke, *J. Prakt. Chem.*, **327**, 904 (1985).
- [3] J. Gloede, R. Waschke, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 187 (1992).
- [4] J. Gloede, M. Pakulski, A. Skowronska, H. Gross, J. Michalski, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 163 (1982).
- [5] H. Gross, J. Gloede, *Chem. Ber.*, **96**, 1387 (1963).
- [6] V. G. Gruzdev, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 2172 (1975).
- [7] Es ist auffällig, daß die ^{31}P -NMR-Werte der beschriebenen Phosphocinderivate im gleichen Bereich liegen wie die der analogen, aliphatischen Verbindungen.
- [8] J. Gloede, H. Gross, R. Waschke, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 15 (1987).



9

- [9] Wurde das NMR-Röhrchen mit der Reaktionslösung für 24 Stunden nicht verschlossen und dann vermessen, so beobachteten wir ein Hauptsignal bei $-2,5$ ppm, das dem Chlorophosphat **9** entsprechen könnte. Eine Isolierung erfolgte nicht.

- [10] Eine analoge Verbindung, bei der die *tert.* Butylgruppen durch Methylgruppen ersetzt sind, wurde bereits beschrieben; wiederum wurden keine ^{31}P -NMR-Daten mitgeteilt. [11]
- [11] J. D. Goddard, A. W. Payne, N. Cook, H. R. Luss, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 575 (1988).
- [12] J. Gloede, I. Keitel, B. Costisella, A. Kunath, M. Schneider, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **117**, 67 (1996).
- [13] T. König, W. D. Habicher, U. Hähner, J. Pionteck, C. Rüger, K. Schwetlick, *J. prakt. Chem.*, **334**, 333 (1992).
- [14] N. A. Mukmeneva, V. Kh. Kadyrova, V. M. Zharkova, O. A. Cherkasova, O. V. Voskresenskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 2267 (1986).