

Markus Wieber und Joachim Otto

Reaktionen von Methylchlorphosphin mit einigen *o*-disubstituierten Benzolen

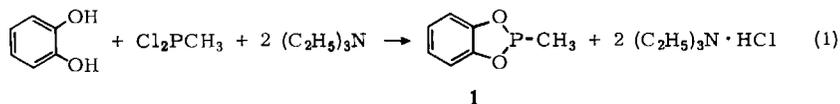
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 22. September 1966)

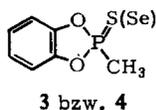
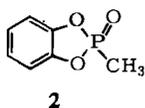
Methylchlorphosphin reagiert mit Brenzcatechin, Thiobrenzcatechin und *o*-Amino-thiophenol in ätherischer Lösung bei Anwesenheit äquivalenter Mengen Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor zu den entsprechenden Benzophospholen. Durch Anlagerung von Sauerstoff, Schwefel oder Selen erhält man auf einfache Weise cyclische Ester, Thioester und Thioesteramide der Methanphosphon-, Methanthiophosphon- und Methansenophosphonsäure.

Vor einiger Zeit konnten wir über die Reaktionen von Methylchlorphosphin¹⁾ mit aliphatischen und aromatischen Dithiolen, die zur Bildung von 1.3.2-Dithiaphospholanen bzw. 1.3.2-Benzodithiaphospholanen führten, berichten²⁾; wie wir zeigten, können letztere ihrerseits Schwefel und Selen unter Erhaltung des Ringsystems abbauen.

Wir haben nun unsere Arbeiten auf weitere bifunktionelle Benzolderivate ausgedehnt und konnten so durch Umsetzung von Methylchlorphosphin mit Brenzcatechin bei Anwesenheit äquivalenter Mengen Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor nach der Gl. (1) in trockener Stickstoffatmosphäre 2-Methyl-1.3.2-benzodioxaphosphol (1) in etwa 40-proz. Ausbeute darstellen.



Der Destillationsrückstand stellt ein farbloses Pulver dar, das bisher noch nicht identifiziert werden konnte. Es handelt sich dabei aber sicherlich nicht um das einfache Oxydations- oder Hydrolyseprodukt, wie es Berlin bei der entsprechenden Phenylverbindung gefunden hat³⁾. Wir konnten nämlich das Oxydationsprodukt 2-Methyl-1.3.2-benzodioxaphosphol-2-oxid (2, Schmp. 84°, Sdp.₂ 120°) aus Methanphosphonsäure-dichlorid und Brenzcatechin darstellen und mit dem bisher ungeklärten Nebenprodukt (Schmp. 68°, Sdp.₂ 130°) der Reaktion vergleichen.



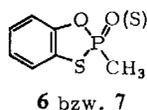
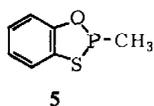
1) J. B. Reesor, B. J. Perry und I. L. Ferron, *Canad. J. Chem.* **41**, 2299 (1963).

2) M. Wieber, J. Otto und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 648 (1964).

3) K. D. Berlin und M. Nagabhushanam, *J. org. Chemistry* **29**, 2056 (1964).

Umsetzung von **1** mit elementarem Schwefel bzw. Selen führt in quantitativer Ausbeute zum cyclischen Diester der Methanthio(bzw. seleno)phosphonsäure. **3** bzw. **4** stellen hydrolyseempfindliche, kristalline Verbindungen vom Schmp. 50° bzw. 46° dar, die ohne Zersetzung destilliert werden können.

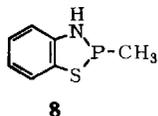
Bei Verwendung von Monothiobrenzcatechin anstelle von Brenzcatechin erhält man 2-Methyl-1.3.2-benzoxathiaphosphol (**5**) in etwa 60-proz. Ausbeute als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₂ 88°. Ein Nebenprodukt definierter Zusammensetzung konnte dabei im Unterschied zur vorher beschriebenen Umsetzung nicht beobachtet werden.



Auch **5** reagiert quantitativ mit Sauerstoff oder Schwefel zu den entsprechenden Methanphosphonsäurederivaten **6** und **7**.

Die dabei entstehenden Verbindungen stellen hydrolyseempfindliche Öle dar, deren Zusammensetzung durch Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und ¹H-NMR-Daten (Tab. 1) gesichert wurde. Die beiden Isomeren **3** und **6** unterscheiden sich deutlich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften (s. auch Tab. 1 und Tab. 2).

Aus *o*-Amino-thiophenol und Methylchlorphosphin entsteht analog ein Thio-esteramid der Methanphosphinigsäure in guter Ausbeute und ohne Nebenprodukt. **8** siedet bei 122–124°/2 Torr und erstarrt nach längerem Stehen zu wachsartigen Kristallen (Schmp. 120°).



Mit elementarem Schwefel bzw. Selen reagiert **8** wiederum zu den entsprechenden Thio- (**9**) bzw. Selenophosphonsäurederivaten (**10**).

¹H-NMR-Spektren⁴⁾

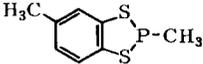
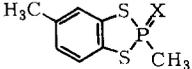
Eine zusammenfassende Übersicht über die ¹H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen zeigt Tab. 1. In dieser Tabelle sind auch die Spektren der vor kurzem dargestellten²⁾ 1.3.2-Benzodithiaphosphole mit aufgenommen.

Die Spektren sind sehr einfach zuzuordnen: Das als Dublett erscheinende Signal entspricht den Methylprotonen am Phosphor und das bei etwa –7 ppm erscheinende Multiplett den „Aromatenprotonen“. Das bei –2.3 ppm lagekonstant auftretende Signal der 1.3.2-Benzodithiaphosphole ist den Methylprotonen am Aromaten zuzuordnen.

Das Signal der P-CH₃-Protonen verschiebt sich beim Übergang vom dreibindigen zum vierbindigen Phosphor nach niedrigeren Feldern. Im Einklang damit steht die Zunahme der Kopplungskonstanten.

⁴⁾ 5-proz. Lösung in CCl₄, Varian A-60 (60 MHz), δ-Skala, Tetramethylsilan als innerer Standard.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der dargestellten Verbindungen

Substanz	δCH_3 aromat. (ppm)	$\delta\text{H}_{\text{aromat.}}$ Multiplett (ppm)	δPCH_3 Dublett (ppm)	$J(^{31}\text{P}^1\text{H}_3)$ (Hz)	
1		-7.05	-1.18	9.2	
5		-6.69	-1.42	11.0	
8		-7.01	-1.22	9.0	
2		-6.9	-1.85	17.8	
6		-6.99	-2.52	16.6	
3		-7.1	-2.18	15.7	
7		-7.21	-2.38	14.5	
9		-7.0	-2.42	14.5	
4		-7.14	-2.38	14.0	
10		-7.1	-2.65	14.0	
		-2.3	-7.1	-1.5	11.0
	X = S	-2.3	-7.1	-2.48	13.5
	X = Se	-2.3	-7.1	-2.7	13.0

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. Max Schmidt, sind wir für finanzielle Unterstützung der Arbeit ebenso zu Dank verpflichtet wie dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Beschreibung der Versuche

1. *Umsetzung von Brenzcatechin, Thiobrenzcatechin und o-Amino-thiophenol mit Methyl-dichlorphosphin bzw. Methanphosphonsäure-dichlorid:* In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter trockenem Stickstoff 0.1 Mol des *o-disubstit. Benzols* und 0.2 Mol Triäthylamin in ca. 100 ccm Äther vorgelegt. Während des Zutropfens von 0.1 Mol *Methyldichlorphosphin*, gelöst in ca. 50 ccm Äther, wird der Reaktionskolben in Eiswasser gekühlt. Dann wird noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, vom gebildeten Triäthylammoniumchlorid unter N_2 abfiltriert, der Äther abgezogen und der ölige Rückstand bei vermindertem Druck destilliert.

2. *Umsetzung des Phosphols mit Sauerstoff:* Durch die Lösung von ca. 0.01 Mol *Phosphol* in 20 ccm CCl_4 saugt man ca. 1 Stde. trockene Luft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert.

3. *Umsetzung des Phosphols mit Schwefel bzw. Selen:* Äquivalente Mengen (ca. 0.01 Mol) *Phosphol* und *Schwefel* bzw. *Selen* werden in ca. 30 ccm Toluol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt das Reaktionsprodukt, das seinerseits in einigen Fällen destillativ gereinigt werden kann. Eine Zusammenfassung der Synthesen und der analytischen Daten der dargestellten Verbindungen gibt Tabelle 2.

Tab. 2. Präparative und analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Ausgangsprodukte	einges. Menge (Mol)	Reaktionsprodukt	Umsetz. nach	Ausb. (%)	Sdp.°/Torr	Schmp.	Mol.-Gew. (osmometr. in Benzol)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N P S	
Brenzcatechin + CH ₃ PCl ₂	0.1	2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphosphol ¹	1.)	42	76/10	2°	152	C ₇ H ₇ O ₂ P (154.1)	Ber. 55.0 5.26 Gef. 54.9 4.65	19.3 19.8
Thiobrenzcatechin + CH ₃ PCl ₂	0.02	2-Methyl-1,3,2-benzoxathia ⁵ phosphol	1.)	60	88/2		184	C ₇ H ₇ OPS (170.2)	Ber. 49.4 4.11 Gef. 48.6 4.51	18.3 18.8 17.5 18.2
o-Aminothiophenol + CH ₃ PCl ₂	0.1	2-Methyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzothiazaphosphol ⁸	1.)	65	122-124/2	120°	177	C ₇ H ₈ NPS (169.2)	Ber. 49.7 4.77 8.28 Gef. 50.0 5.28 8.25	18.3 18.9 17.8 19.5
Brenzcatechin + CH ₃ POCl ₂	0.1	2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphosphol-2-oxid ²	1.)	65	120/2	84°	177	C ₇ H ₇ O ₃ P (170.1)	Ber. 49.4 4.14 Gef. 48.8 4.53	18.2 17.9
5 + O ₂	0.002	2-Methyl-1,3,2-benzoxathia ⁶ phosphol-2-oxid	2.)	Rohausb. quant.	Öl		180	C ₇ H ₇ O ₂ PS (186.2)	Ber. 45.1 3.76 Gef. 44.6 3.98	16.6 17.2 16.1 17.5
1 + S	0.01	2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphosphol-2-sulfid ³	3.)	80	88/2	50°	179	C ₇ H ₇ O ₂ PS (186.2)	Ber. 45.1 3.76 Gef. 44.8 3.57	16.6 17.2 17.1 16.8
5 + S	0.002	2-Methyl-1,3,2-benzoxathia ⁷ phosphol-2-sulfid	3.)	Rohausb. quant.	Öl		210	C ₇ H ₇ OPS ₂ (202.2)	Ber. 41.6 3.47 Gef. 40.6 3.41	15.3 31.7 15.1 32.0
8 + S	0.01	2-Methyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzothiazaphosphol-2-sulfid ⁹	3.)	85		88°	211	C ₇ H ₈ NPS ₂ (201.3)	Ber. 41.8 3.98 7.0 Gef. 41.6 3.44 7.5	31.8 32.3
1 + Se	0.01	2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphosphol-2-selenid ⁴	3.)	80	90/2	46°	215	C ₇ H ₇ O ₂ PSe (233.1)	Ber. 36.0 2.99 Gef. 35.8 3.15	13.2 14.0
8 + Se	0.01	2-Methyl-2,3-dihydro-1,3,2-benzothiazaphosphol-2-selenid ¹⁰	3.)	Rohausb. quant.	Öl		256	C ₇ H ₈ NPSSe (248.2)	Ber. 33.8 3.22 5.7 Gef. 32.3 3.12 6.1	12.5 12.9 12.7 12.8