

Hydridophosphate mit hexakovalentem Phosphor

Markus Wieber*, Keywan Foroughi und Hans Klingl

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

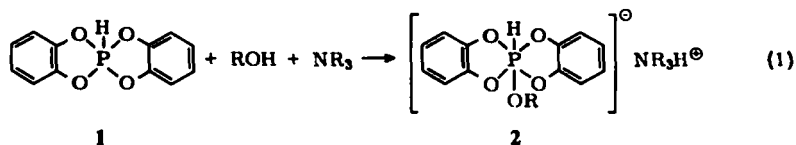
Eingegangen am 9. November 1973

2-Organo-1,3,2-benzodioxaphosphole (**3a–e**) reagieren mit Brenzcatechin bei Anwesenheit von Ammoniak bzw. Triäthylamin als Protonenacceptoren zu Salzen mit dem Anion Hydridoorganobis(*o*-phenylenedioxy)phosphat(1–) (**4a–e**, **5a–c**). Die thermische Zersetzung der λ^6 -Phosphor-Verbindungen in Substanz und in Lösung führt in Abhängigkeit vom Organosubstituenten am Phosphoratom unter Abspaltung von Wasserstoff oder des organischen Restes zu 2,2'-Spirobi[1,3,2 λ^5 -benzodioxaphospholen] (**6**).

Hydridophosphates with Hexavalent Phosphorus

2-Organo-1,3,2-benzodioxaphospholes (**3a–e**) react with pyrocatechol in the presence of ammonia or triethylamine to yield salts which contain the anion hydridoorganobis(*o*-phenylenedioxy)phosphate(1–) (**4a–e**, **5a–c**). Thermal decomposition of the λ^6 -phosphorus-compounds in solid form and in solution leads to the formation of 2,2'-spiropbi[1,3,2 λ^5 -benzodioxaphospholes] (**6**) with liberation of hydrogen or the organic residue, depending on the organic substituent at the phosphorus.

Organophosphorverbindungen mit hexakovalentem Phosphor sind, verglichen mit anderen phosphororganischen Verbindungen, relativ wenig untersucht¹⁾. Hydridophosphate, in denen Wasserstoff an das hexakoordinierte Phosphoratom gebunden ist, waren bisher nur in Form der Tetrafluoro-hydridoorganophosphat-Anionen (RHPF₄)[⊖] bekannt^{2,3)}. Vor kurzem gelang es Lopez et al.⁴⁾ und Burgada et al.⁵⁾ nach Schema (1) Hydridophosphate **2** darzustellen, indem das Spirophosphoran **1** mit Alkoholen und Aminen umgesetzt wurde.



1) G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorous Compounds, Bd. 3, S. 213, Verlag Wiley-Interscience, New York 1972.

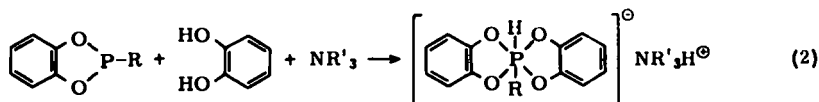
2) R. G. Cawell und J. F. Nixon, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 229.

3) G. L. Drozd, S. Z. Jvin und V. V. Shelchenko, Zh. Obsch. Khim. 37, 1343 (1967) [C. A. 67, 108 707 U (1967)].

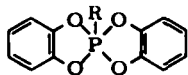
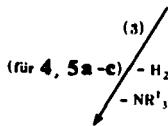
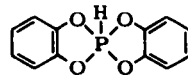
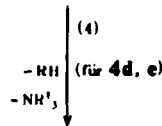
4) L. Lopez, M. T. Boisdon und J. Barrans, C. R. Acad. Sci. Ser. C 275, 295 (1972).

5) R. Burgada, D. Bernard und C. Laurencu, C. R. Acad. Sci. Ser. C 276, 297 (1973).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das reaktive Verhalten von 2-Organobis(1,3,2-benzodioxaphospholen)⁶⁾ **3a–e** berichteten wir gleichzeitig und unabhängig von den genannten Autoren über die Synthese der Hydridophosphate **4a** und **c**⁷⁾. Die Darstellung dieser und weiterer P- λ^6 -Verbindungen erfolgt dabei durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Phosphol **3a–e**, Brenzcatechin und Triäthylamin bzw. Ammoniak in ätherischer Lösung.

**3a–e****4a–e** ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$) **5a–c** ($\text{R}' = \text{H}$)

	R
a	CH ₃
b	C(CH ₃) ₃
c	C ₆ H ₅
d	C ₆ F ₅
e	OCH ₃

**6a–c****6d**

Die Triäthylammonium- bzw. Ammonium-hydridoorganobis(*o*-phenylendioxo)-phosphate(1-) **4a–e**, **5a–c** entstehen nach (2) in praktisch quantitativer Ausbeute als farblose kristalline Produkte. Versuche, als Protonenacceptor die schwächere Base Pyridin einzusetzen, schlugen fehl.

Thermische Zersetzung von **4a–e**, **5a–c**

Die thermische Zersetzung der Verbindungen erfolgt am Zersetzungspunkt exotherm⁸⁾. Letzterer liegt bei den Ammoniumsalzen **5a–c** im allgemeinen etwas niedriger als bei den Triäthylammoniumsalzen **4a–c**. Die Zersetzungsprodukte wurden isoliert. Der Zerfall erfolgt in Abhängigkeit vom Rest R im Hydridophosphat auf zwei verschiedenen Wegen nach (3) oder (4).

Nach (3) wird aus den Hydridophosphaten **4a–c** und **5a–c** Wasserstoff abgespalten, d. h. das Hydrid-Ion ist stärker nucleofug als die Reste R – CH₃, C(CH₃)₃ und C₆H₅. Bei (4) wird dagegen das im Vergleich zu H⁺ stärker nucleofuge C₆F₅⁺ bzw. CH₃O⁺ eliminiert, und es entstehen Pentafluorbenzol bzw. Methanol neben NR'₃ und **6d**⁵⁾.

Zersetzung von **4a–e** und **5a–c** in Lösung

Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt. In benzolischer Lösung (**4a–d** und **5a–c** sind schlecht, **4e** nahezu unlöslich) erfolgt der Zerfall der Salze nach (3) und (4) bereits bei niedrigerer Reaktionstemperatur. So entwickelt **4b**

⁶⁾ M. Wieber und W. R. Hoos, Monatsh. Chem. **101**, 776 (1970).

⁷⁾ M. Wieber und K. Foroughi, Angew. Chem. **85**, 444 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 419 (1973).

(Zers.-P. 72°C) in Lösung bereits bei Raumtemperatur langsam Wasserstoff. In siedendem Benzol zerfallen alle Hydridophosphate relativ schnell. Anschließend werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale der Zersetzungsprodukte **6a**–**d** gefunden.

In Acetonitril sind bei Raumtemperatur die Verbindungen besser, mit Ausnahme von **4b**, **5b** und **4e** unzersetzt, löslich, so daß auch in diesem Lösungsmittel $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zum Strukturbeweis aufgenommen werden können. Die Zersetzung von **4e** erfolgt langsam in Umkehrung der Bildung nach (1). **4b** und **5b** zerfallen momentan und quantitativ in der Rückreaktion nach (2), so daß in den NMR-Spektren nur die Signale der Ausgangsprodukte **3b**, von Brenzcatechin und Triäthylamin bzw. Ammoniak gefunden werden.

Den *Farbenfabriken Bayer* danken wir für die Überlassung von Chemikalien, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: 100 MHz, TMS ext.; $^{31}\text{P-NMR}$: 40.5 MHz, H_3PO_4 ext., Lösungsmittel CD_3CN , soweit nicht anders vermerkt.

Alle Substanzen sind feuchtigkeitsempfindlich, zum Teil auch oxidationsempfindlich – daher werden sie unter trockenem Stickstoff gehandhabt. Zers.-Punkt⁸⁾.

1. Darstellung der Phosphole 3

2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphosphol⁹⁾ (**3a**)

2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaphosphol¹⁰⁾ (**3c**)

2-Methoxy-1,3,2-benzodioxaphosphol¹¹⁾ (**3e**)

2-tert-Butyl- (**3b**) und 2-Pentafluorphenyl-1,3,2-benzodioxaphosphol (**3d**): Zu 0.22 mol Triäthylamin in 500 ml trockenem Äther tropft man gleichmäßig unter Rühren und Kühlen (Eisbad) gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern 0.1 mol Brenzcatechin in 100 ml Äther und 0.1 mol *tert*-Butyldichlorphosphin¹²⁾ bzw. Dibrom(pentafluorphenyl)phosphin¹³⁾ in ätherischer Lösung. Nach 2stdg. Nachrühren wird vom Niederschlag in einer Umkehrfritte abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende ölige Rückstand i. Vak. destilliert.

3b: Sdp. 53–55°C/0.1 Torr, Ausb. 69%. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ δ – 0.86 ppm (d, J = 12 Hz, 9H), C_6H_4 6.8 (m, 4H). – $^{31}\text{P-NMR}$: δ = –209.1 ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$ (196.2) Ber. C 61.30 H 6.66

Gef. C 60.58 H 6.20 Mol.-Masse 192 (kryoskop. in Benzol)

3d: Sdp. 117–119°C/0.1 Torr, Schmp. 86°C, Ausb. 59%. – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , TMS int.): C_6H_4 δ = 6.9 ppm (m). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): δ = –162.0 ppm (tt, $J_{\text{P-Ortho}}$ = 21.0; $J_{\text{P-Fmeta}}$ = 5.6 Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_5\text{O}_2\text{P}$ (306.1) Ber. C 47.08 H 1.32

Gef. C 47.72 H 1.57 Mol.-Masse 311 (kryoskop. in Benzol)

⁸⁾ Thermal Analyzer Mod. 990, Du Pont.

⁹⁾ M. Wieber und J. Otto, Chem. Ber. **100**, 974 (1967).

¹⁰⁾ M. Wieber und W. R. Hoos, Tetrahedron Lett. **1968**, 5333.

¹¹⁾ A. E. Arbuzov, V. M. Zoroastrova und N. I. Rizpoloskenskü, Bull. Acad. Sci. USSR, Cl. Sci. Chim. **1948**, 208 [C. A. **42**, 4932 g (1948)].

¹²⁾ W. Voskuil und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

¹³⁾ A. H. Cowley und R. P. Pinnell, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4533 (1966).

2. *Reaktion von 3a-e mit Brenzcatechin und Triäthylamin:* Zu 0.1 mol Phosphol **3a-e** und 0.1 mol Triäthylamin in ca. 300 ml trockenem Äther wird unter Kühlen (Eis/Kochsalz) und Rühren 0.1 mol Brenzcatechin in ca. 100 ml Äther getropft. Der ausfallende farblose voluminöse Niederschlag wird in einer Umkehrfritte abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Triäthylammonium-hyridomethylbis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) (**4a**): Zers.-P. 83°C (Lit.⁷⁾ 83°C), Ausb. 94%. — ¹H-NMR: CH₃ δ = 0.6 ppm (dd, *J*_{P-C-H} = 10.7, *J*_{H-P-C-H} = 1.5 Hz, 3H), PH 6.4 (dq, *J*_{P-H} = 620, *J*_{H₃C-P-H} = 1.5 Hz, 1H), C₆H₄ 6.0 (m, 8H), CCH₃ 0.6 (t, 9H), CH₂C 2.4 (q, 6H), NH 7.3 (s, 1H). — ³¹P-NMR: δ = +113.5 ppm.

[C₆H₁₆N]C₁₃H₁₂O₄P (365.4) Ber. C 61.9 H 7.57 N 3.60 P 8.31
Gef. C 62.4 H 7.67 N 3.83 P 8.47

Triäthylammonium-tert-butylhydridobis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) (**4b**): Zers.-P. 72°C, Ausb. 82%.

[C₆H₁₆N]C₁₆H₁₈O₄P (407.4) Ber. C 64.86 H 8.35 N 3.43 P 7.61
Gef. C 65.7 H 8.48 N 3.30 P 7.82

Das ¹H-NMR-Spektrum von **4b**, gelöst in CD₃CN, zeigt die Signale einer äquimolaren Mischung von Brenzcatechin, Triäthylamin und **3b**. — ³¹P-NMR (CD₃CN): δ = -209.1 ppm, entspricht dem Signal von **3b**. **4b** löst sich in Benzol bei schwachem Erwärmen unter H₂-Entwicklung. Die Lösung zeigt neben den Triäthylamin-Signalen diejenigen von **6b**.

Triäthylammonium-hyridophenylbis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) (**4c**): Zers.-P. 128°C (Lit.⁷⁾ 128°C), Ausb. 96%. — ¹H-NMR: C₆H₅ δ = 6.9 ppm (m, 5H), C₆H₄ 6.0 (m, 8H), PH 6.7 (d, *J*_{P-H} 642 Hz, 1H). — ³¹P-NMR: δ = +108.8 ppm.

[C₆H₁₆N]C₁₈H₁₄O₄P (427.4) Ber. C 67.4 H 7.22 N 3.27 P 7.02
Gef. C 68.1 H 7.02 N 3.32 P 7.60

Triäthylammonium-hyrid(o-pentafluorphenyl)bis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) (**4d**): Zers.-Bereich 95–110°C, Ausb. 75% (fällt zuerst als Öl an; kristallisiert beim Stehenlassen). — ¹H-NMR: C₆H₄ δ = 6.2 ppm (m, 8H), CH₃ 0.6 (t, 9H), CH₂ 2.4 (q, 6H), PH 6.92 (d, *J*_{P-H} = 716 Hz, 1H). — ³¹P-NMR: δ = +133.45 ppm.

[C₆H₁₆N]C₁₈H₉F₅O₄P (517.4) Ber. C 55.7 H 4.8 N 2.7 Gef. C 55.4 H 4.9 N 2.4

Triäthylammonium-hyridomethoxybis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) (**4e**)⁵⁾: Subl. ab 130°C, Ausb. 82%. — ¹H-NMR: C₆H₄ δ = 6.2 ppm (m, 8H), CH₃ 0.6 (t, 9H), CH₂ 2.4 (q, 6H), NH 7.0 (s, 1H), OCH₃ 3.12 (d, *J* = 12 Hz, 3H), PH 5.82 (d, *J* = 800 Hz, 1H). — ³¹P-NMR: δ = +97.2 ppm. — Beim Stehenlassen der NMR-Proben beobachtet man die langsame Abspaltung von Methanol in der Lösung: CH₃ δ = 2.72 ppm (s, 3H), OH 7.65 (s, 1H).

[C₆H₁₆N]C₁₃H₁₂O₅P (381.4) Ber. C 59.53 H 7.31 N 3.65 P 8.13
Gef. C 58.81 H 7.61 N 3.45 P 8.78

3. *Reaktion von 3a-c mit Brenzcatechin und Ammoniak:* In die Lösung äquimolarer Mengen (ca. 0.05 mol) Phosphol **3a-c** und Brenzcatechin in ca. 300 ml trockenem Äther wird unter Rühren und Kühlen (Eis/Kochsalzbad) über KOH getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Sobald von der Lösung nichts mehr absorbiert wird, wird der Niederschlag in einer Umkehrfritte abfiltriert, mit kaltem Äther gewaschen und i. Vak. kurz getrocknet.

Ammonium-hyridomethylbis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) (**5a**): Zers.-P. 92°C, Ausb. 82%. — ¹H-NMR: C₆H₄ δ = 6.0 ppm (m, 8H), NH₄ 4.06 (s breit, 4H), PH 6.4 (dq, *J* = 624 und 1.6 Hz, 1H), CH₃P 0.6 (dd, *J* = 10.8 und 1.6 Hz, 3H). — ³¹P-NMR: δ = +113.3 ppm.

[NH₄]C₁₃H₁₂O₄P (281.2) Ber. C 55.5 H 5.69 N 4.98 P 11.03
Gef. C 54.5 H 5.80 N 5.60 P 10.74

Ammonium-tert-butylhydridobis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) (**5b**): Zers.-P. 58°C, Ausb. 83%.

$[\text{NH}_4]\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{P}$ (323.2) Ber. C 59.4 H 6.80 N 4.39 P 9.59
Gef. C 57.8 H 6.50 N 4.25 P 9.23

¹H- und ³¹P-NMR in CD₃CN-Lösung zeigen einen **4b** analogen Zerfall in die Ausgangsprodukte. In benzolischer Lösung entsteht unter H₂- und NH₃-Abspaltung **6b**.

Ammonium-hydridophenylbis(o-phenylendioxo)phosphat(1-) (**5c**): Zers.-P. 106°C, Ausb. 91%. ¹H-NMR: C₆H₄ δ = 6.0 ppm (m, 8H), C₆H₅ 6.9 (m, 5H), NH₄ 3.66 (s breit, 4H), PH 6.7 (d, J = 646 Hz, 1H). — ³¹P-NMR: δ = 108.4 ppm.

$[\text{NH}_4]\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{P}$ (343.2) Ber. C 62.97 H 5.70 N 4.08 P 9.03
Gef. C 61.84 H 5.32 N 4.86 P 9.12

4. *Präparative Thermolyse*: In einen 50-ml-Kolben mit seitlichem Hahn werden 3–5 mmol des Hydridophosphats eingewogen. Über eine Kühlfalle führt die Schlauchverbindung zu einer 100-ml-Hg-Gasbürette mit Druckausgleich. Nachdem die Luft im System durch trockenen Stickstoff ersetzt ist, wird das Salz im Reaktionskolben unter magnetischem Rühren thermisch zersetzt (Badtemp. ca. 50°C über dem jeweiligen Zers.-P. des Salzes). Kondensierbare Gase (NH₃, Triäthylamin, C₆F₅H) werden in der Falle durch Kühlen mit flüss. Luft ausgefroren, der Wasserstoff in der Gasbürette aufgefangen. Im Zersetzungskolben verbleiben die Spirophosphorane **6a–d**, die isoliert und NMR-spektroskopisch identifiziert wurden.

Hydridophosphat	Inhalt der Kühlfalle	H ₂ (%)	Rückstand im Reakt.-Kolben
4a	N $\ddot{\text{A}}$ t ₃	96.0	6a ¹⁰⁾
b	N $\ddot{\text{A}}$ t ₃	97.1	6b
c	N $\ddot{\text{A}}$ t ₃	98.2	6c ¹⁰⁾
d	C ₆ F ₅ H	0	N $\ddot{\text{A}}$ t ₃ , 6d ⁵⁾
e	Subl. 4e + CH ₃ OH	0	Subl. 4e + N $\ddot{\text{A}}$ t ₃ , 6d ⁵⁾
5a	NH ₃	101.2	6a ¹⁰⁾
b	NH ₃	100.3	6b
c	NH ₃	94.9	6c ¹⁰⁾

2-tert-Butyl-2'-spirobi[1,3,2λ⁵-benzodioxaphosphol] (**6b**): Schmp. 173°C (aus Benzol), Ausb. 87%. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 1.46 ppm (d, J_{P-C-C-H} 18 Hz, 9H), C₆H₄ 6.8 (m, 8H). — ³¹P-NMR (Benzol): δ = -5.6 ppm.

C₁₆H₁₇O₄P (304.3) Ber. C 63.16 H 5.59 P 10.18 Gef. C 62.37 H 6.18 P 9.92