

Cyclische Ester von Phosphin- und Thiophosphinsäuren

Von

M. Wieber und B. Eichhorn

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 1. September 1967)

Chlormethyl-methyl-phosphinsäurechlorid $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ und Chlormethyl-methyl-thiophosphinsäurechlorid $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ reagieren mit aromatische 1,2-Diolen wie Brenzcatechin, mit *o*-Aminophenol, *o*-Aminothiophenol und Toluol-3,4-dithiol unter Substitution der beiden Chloratome zu den entsprechenden Benzophosphorinanen.

$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ and $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ react with aromatic diols like catechol, *o*-aminophenol, *o*-aminothiophenol and toluene-3,4-dithiol with the formation of benzophosphorinanes.

Phosphin- und Thiophosphinsäureester, $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OR}$ und $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OR}$, sind lange bekannte Verbindungsklassen¹. Abgesehen von wenigen Ausnahmen in der Patentliteratur^{2, 3} sind cyclische Ester nicht bekannt. Im Rahmen unserer Untersuchungen über phosphorhaltige Heterocyclen^{4, 5} fanden wir eine einfache Methode zur Synthese derartiger Verbindungen.

1. Darstellung von $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ und $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$

Chlormethyl-methyl-phosphinsäurechlorid ist einfach und in über 80% Ausbeute aus Methylchlorphosphin⁶ und äquivalenten Mengen

¹ *Houben-Weyl*, Meth. organ. Chemie, Bd. 12/1, Thieme, Stuttgart 1963.

² *A. Garner*, U. S. Pat. 2 916 510; Chem. Abstr. 54, 5571 (1960).

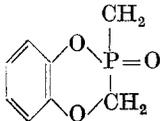
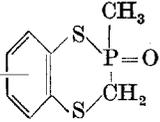
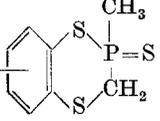
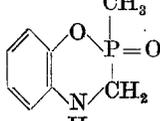
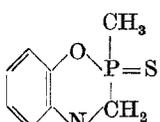
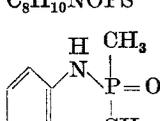
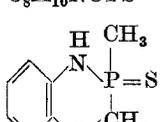
³ *C. W. Smith*, U. S. Pat. 2 648 965; Chem. Abstr. 48, 8252 (1954).

⁴ *M. Wieber, J. Otto und M. Schmidt*, Angew. Chem. 76, 648 (1964).

⁵ *M. Wieber und J. Otto*, Chem. Ber. 100, 974 (1967).

⁶ *J. B. Reesor, B. J. Perry und I. L. Ferron*, Canad. J. Chem. 41, 2299 (1963).

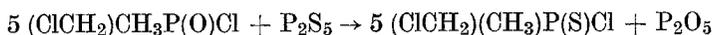
Tabelle 1. Analytische und physikalische

		C Ber. Gef.	H Ber. Gef.	N Ber. Gef.	S Ber. Gef.
1	 $C_8H_9O_3P$	51,9 51,2	4,93 4,88		
2	 $C_9H_{11}OPS_2$	46,7 46,0	4,78 5,41		26,8 25,8
3	 $C_9H_{11}PS_3$	43,0 43,8	4,48 4,53		39,8 39,1
4	 $C_8H_{10}NO_2P$	52,4 52,0	5,49 5,94	7,65 8,04	
5	 $C_8H_{10}NOPS$	48,4 48,6	5,03 5,62	7,05 7,64	16,0 15,5
6	 $C_8H_{10}NOPS$	48,4 48,07	5,03 5,05	7,05 7,16	16,3 15,4
7	 $C_8H_{10}NPS_2$	44,6 43,2	4,69 5,24	6,51 6,24	29,8 29,0

Daten der dargestellten Heterocyclen

P Ber. Gef.	Mol. Gew. Kryosk., Benzol	Sdp. 0,001, °C	Schmp. °C	Reakt.-Zeit Lösungsm.	Ausb. % Reinpr.
16,8 17,3	184,2 195	114	52—57	14 Stdn. Benzol	82,5
13,5 13,8	230,3 236	176—177	76—78	14 Stdn. Benzol	44
12,6 12,1	246,4 229	150—155	92—96	14 Stdn. Benzol	46
16,9 16,5	183,2 198	180 Zers.	68—74	2 Tage Toluol	64
15,5 16,1	199,3 202	166—169	96—100	2 Tage Toluol	47
15,5 15,1	199,3 217		Umkr. Essigester 192—196 Zers.	14 Stdn. Benzol	49
14,4 13,9	215,4 207	174—178	102—109	4 Tage Xylol	54

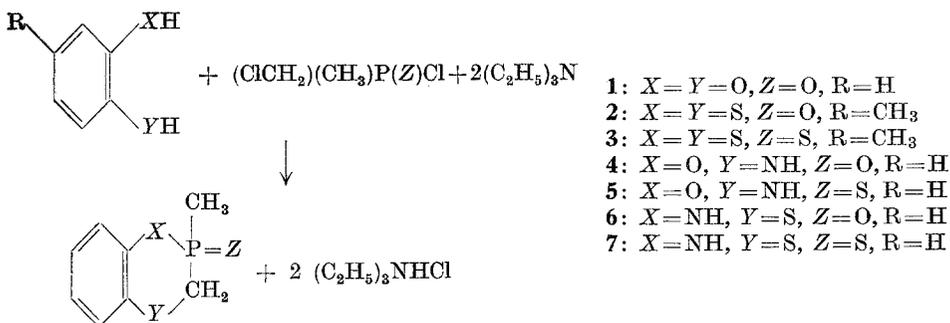
Paraformaldehyd darstellbar⁷. Eine analoge Synthese des Chlormethylmethylthiophosphinsäurechlorids aus Methylchlorphosphin und Parathioformaldehyd führt hingegen nicht zum gewünschten Produkt. Es entsteht vielmehr unter Entschwefelung des Thioformaldehyds Methylthiophosphonsäuredichlorid $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$. Die gewünschte Verbindung, die *Groenweghe* 1961 erstmals in 39% Ausbeute darstellte⁷, kann jedoch in besseren Ausbeuten (85% d. Th.) nach einer allgemeinen⁸ Reaktion nach dem Schema



synthetisiert werden.

2. Umsetzung von $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ und $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ mit aromatischen Diolen

Nach der Gleichung



- 1: X = Y = O, Z = O, R = H
- 2: X = Y = S, Z = O, R = CH₃
- 3: X = Y = S, Z = S, R = CH₃
- 4: X = O, Y = NH, Z = O, R = H
- 5: X = O, Y = NH, Z = S, R = H
- 6: X = NH, Y = S, Z = O, R = H
- 7: X = NH, Y = S, Z = S, R = H

werden Brenzcatechin, Toluol-3,4-dithiol, o-Aminophenol und o-Aminothiophenol mit den chlorierten Phosphinsäurechloriden bei Anwesenheit von äquivalenten Mengen Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor in einem siedenden inerten Lösungsmittel (je nach Reaktivität der Komponenten in Benzol, Toluol oder Xylol) zur Umsetzung gebracht. Die neuartigen Heterocyclen entstehen dabei in guten Ausbeuten neben geringen Mengen polymerer Produkte, die mit dem ausfallenden Triäthylammoniumchlorid entfernt werden. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Öle sind im Ölpumpenvakuum oder besser im Hg-Vakuum destillierbar und erstarren in der Destillationsvorlage meist wachsartig. Eine zusammenfassende Übersicht über die synthetisierten Benzophosphorinane mit ihren analytischen und physikalischen Daten zeigt Tab. 1.

⁷ L. C. D. *Groenweghe* und J. H. *Payne*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1811 (1961).

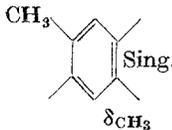
⁸ M. J. *Kabachnik* und N. N. *Godovikov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **110**, 217 (1956).

Dabei fällt die verschiedene Bildungstendenz der einzelnen Substanzen auf. Während **1**, **2**, **3** und **6** glatt nach 14 Stdn. in sied. Benzol gebildet werden, ist zur Synthese von **4** und **5** schon siedendes Toluol, zur Synthese von **7** siedendes Xylol und 4 Tage Reaktionszeit nötig. Dies dürfte im Falle von **4** und **5** mit der erschwerten Bildungsmöglichkeit einer C—N—C-Bindung zusammenhängen, während es im Falle des 2-Methyl-2-sulfo-1,4,2-thiazaphosphorinans (**7**) Hinweise gibt, daß eine stabile salzartige Zwischenstufe die Reaktion erschwert.

Der Sinn dieser Arbeit ist es aber, nicht nur neue phosphorhaltige Heterocyklen darzustellen, sondern vor allem die Substitutionsfähigkeit von Chloratomen, die an Phosphor gebunden sind, mit solchen, die an Kohlenstoff gebunden sind, gegenüber von aromatischen „-olen“ zu vergleichen. Hierzu stellen die beiden Phosphinsäurechloride ideale Modellsubstanzen dar. Daß die Substitutionsfähigkeit in der gleichen Größenordnung und innerhalb der 6-Ringbildungstendenz liegt, zeigen die Beispiele **1**, **2** und **3**. Daß aber doch eine Unterschiedlichkeit bezüglich der Selektivität der einzelnen „ol“-Gruppen besteht, zeigt **4**, **5**, **6** und **7**. Bei **4** und **5** liegt nämlich eindeutig eine C—O—P-Bindung und eine C—N—C-Bindung vor, während bei **6** und **7** C—N—P- und C—S—C-Bindungsbildung auftritt^{9, 10, 11}. Dies kann eindeutig nachgewiesen werden:

Auf Grund der H¹-NMR-Spektren (s. Tab. 2) treten *keine* Isomerenmische auf; dies zeigt das scharfe P—CH₃-Resonanzdublett. (Das CH₂-Signal tritt wegen verschiedener Kopplungen und Ringkonfigurationen als Multiplett auf und hat daher geringere Aussagekraft.) Welches der

Tabelle 2. H¹-NMR-Daten der dargestellten Heterocyklen
(5proz. Lösung in CDCl₃, int. Stand. TMS, δ- und J-Werte in Hz; Varian A 60, 60 Mc)

Verbindung	P—CH ₃ -Dubl.		P—CH ₂ -Multipl.		 Multipl.	 Sing. δCH ₃
	δCH ₃	J _{31P-C-1H}	δCH ₂	J _{31P-C-1H}		
1	105	14,5	260		415	
2	121	13	190		430	139
3	127	12	201		430	139
4	102	14,5	207		410	
5	118	13,5	215		410	
6	115	13,5	170	9	420	
7	126	13	180	8,5	415	

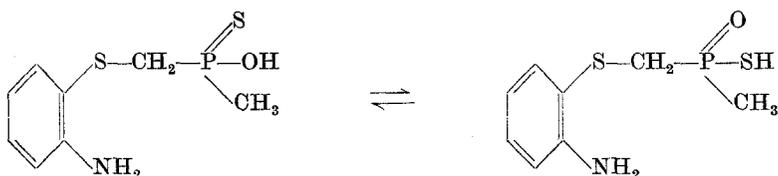
⁹ M. Wieber und M. Schmidt, J. Organometal. Chem. **1**, 22 (1963).

¹⁰ M. Wieber und C. D. Frohning, J. Organometal. Chem. **8**, 459 (1967).

¹¹ H. Goldwhite und D. G. Rowsell, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3572 (1966).

beiden möglichen Isomeren jeweils vorliegt, kann nach der hydrolytischen Spaltung der P—X—C-Bindung nachgewiesen werden.

4 und 5 zeigen dabei eine negative Reaktion auf primäres Amin (mit NaNO_2 und β -Naphthol); der Stickstoff liegt also C—N—C-gebunden vor. 6 und 7 zeigen nach der Hydrolyse dagegen eine positive Reaktion auf primär gebundenen Stickstoff, d. h. im Heterocyclus liegt eine hydrolysierbare C—N—P-Bindung vor. Ferner reagiert 6 nicht mit Jodlösung, was die Abwesenheit einer SH-Gruppe im Hydrolyseprodukt beweist. Substanz 7 verbraucht dagegen genau ein Äquivalent Jod, was aus dem Gleichgewicht des Hydrolyseproduktes zu verstehen ist:



Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *Max Schmidt*, danken wir ebenso für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Heterocyclen

In einem 500-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer werden in etwa 300 ml Lösungsmittel (s. Tab. 1) 0,05 Mol Diol und 0,1 Mol Triäthylamin gelöst. Dann werden 0,05 Mol Phosphinsäurechlorid, gelöst in der 10fachen Menge Lösungsmittel, unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann die entsprechende Zeit am Rückfluß gekocht und das ausgeschiedene Triäthylammoniumchlorid nach dem Abkühlen abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der ölige Rückstand im Vak. einer Quecksilberpumpe destilliert.