

TRIS-o-PHENYLENDIOXY-PHOSPHORAT(VI) - EINE HEXACOVALENTE PHOSPHORSAURE ¹⁾

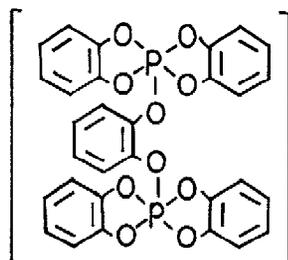
Jörg Gloede und Hans Gross

Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

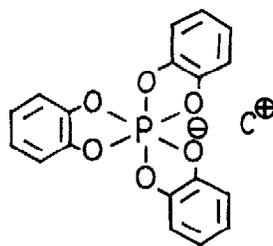
DDR -1199 Berlin-Adlershof

(Received in Germany 2 February 1976, received in UK for publication 16 February 1976)

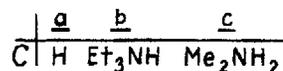
Aus Brenzcatechin und PCl_5 soll nach Anschutz²⁾ "o-Phenylen-orthophosphat" 1 entstehen. Wir erhielten dieselbe Verbindung auf dem gleichen Wege und auch aus Brenzcatechin 7 und Orthophosphorsäure-bis-(o-phenylenester)-chlorid 3a. Die chemische Verschiebung dieser Verbindung liegt mit $\delta_{31\text{P}} = 85 \text{ ppm (DMF)}$ ³⁾ jedoch nicht in dem für ein pentacovalentes Oxyphosphoran erwarteten Bereich um 30 ppm, sie stimmt dagegen gut mit den Werten für Salze des Tris-o-phenylenedioxy-phosphorat(VI)⁴⁾ vom Typ 2 überein⁵⁾. Die Vermutung, daß hier zu-



1

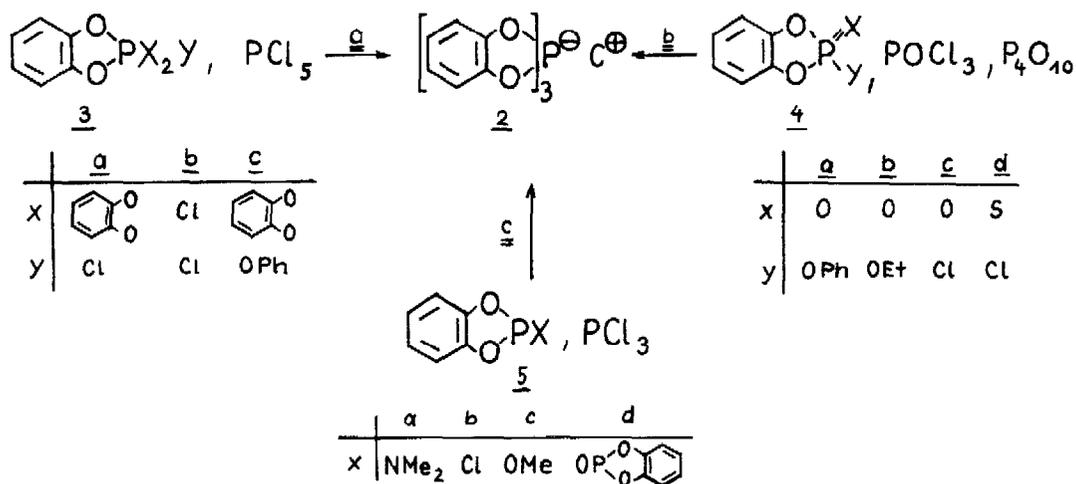


2



mindest in Lösung die freie Säure 2a vorliegt, ließ sich experimentell bestätigen: mit NEt_3 entstand das bereits von Allcock⁶⁾ beschriebene Triäthylammoniumsalz 2b. Somit hat die von Anschutz als 1 angesehene Verbindung die Struktur des Phosphorat(VI) 2a. Unseres Wissens ist 2a die erste hexacovalente P-Verbindung mit 6 Sauerstoff-Funktionen, die als freie Säure vorliegt. Der Versuch zur Synthese von 1 aus 3a und 7 in Gegenwart von NEt_3 (2:1:2) gab ebenfalls nur wieder 2b (beim Umsatz im Molverhältnis 1:1:2, 95 % Aus-

beute an 2b). Andere pentacovalente P-Verbindungen (PCl_5 , 3a-c) reagieren mit 7 und NET_3 analog (a).



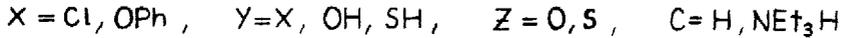
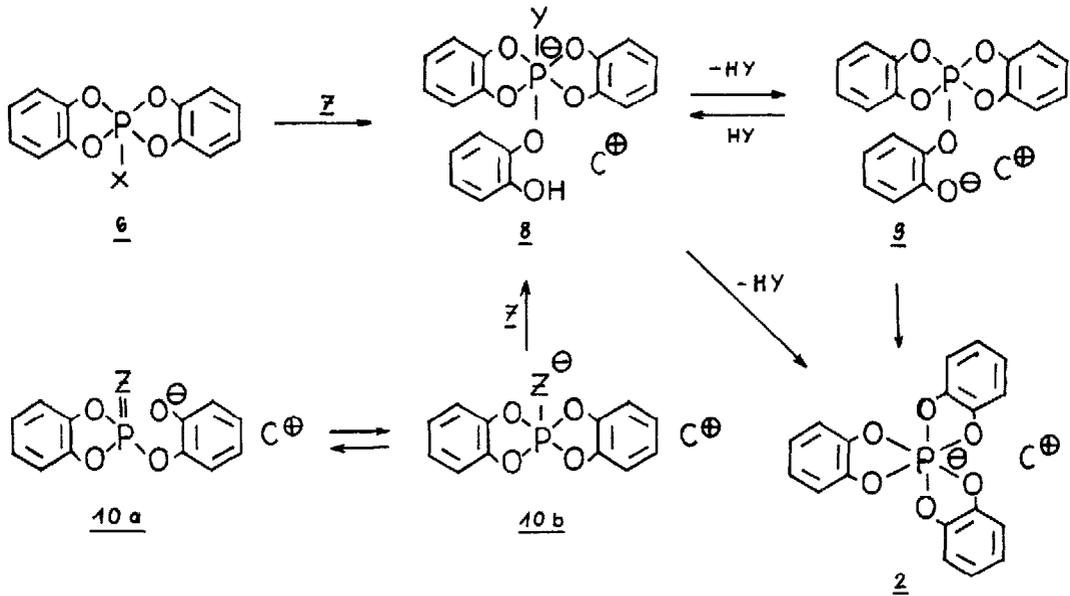
Die Ausbildung der hexacovalenten Struktur 2 mit der o-Phenylendioxy-gruppe als Ligand scheint energetisch sehr begünstigt zu sein, da dieser Verbindungstyp auch aus tetrakoordinierten P-Verbindungen mit einer Phosphorylgruppe entstehen kann. So gibt Phosphorsäurephenylester-dichlorid mit 7/ NET_3 nicht 4a, sondern 2b⁷⁾. Wir haben andere tetrakoordinierte P-Derivate (4b-d, POCl_3 ⁸⁾, P_4O_{10}) mit 7 und NET_3 in Dioxan umgesetzt und konnten in 35-60 % Ausbeute 2b isolieren; P_4O_{10} reagierte nur zu 9 % (b).

Schließlich entstehen Verbindungen des Typs 2 sogar aus trivalenten P-Derivaten. Aus 5a und Amidoximen bildet sich 2c (keine Ausbeuteangabe)⁹⁾. Wir erhielten bei der Reaktion von 7/ NET_3 mit 5b-d bzw. PCl_3 ebenfalls 2b in Ausbeuten um 50 % (c).

Das Primärprodukt bei der Bildung des Phosphorat(VI) 2 aus pentacovalenten P-Verbindungen (PCl_5 , 3b) ist 6. Aus 6 sollte durch Addition von 7 dann 8 entstehen, das sich unter Abspaltung von HCl bzw. Phenol über das pentacovalente 9 (oder aber direkt) in 2 umwandelt. Prinzipiell wäre auch ein Gleichgewicht zwischen 2 und 9 denkbar; im ³¹P-NMR-Spektrum (HMPT) ist jedoch ein für 9 zu erwartendes Signal im Bereich von ca. 30 ppm nicht nach-

weisbar.

Die Reaktion von trivalenten P-Verbindungen zu 2b muß von zusätzlichen Oxidations- bzw. Redox-Reaktionen begleitet sein (s. hierzu auch ⁸⁾).



Tetrakoordinierte P-Derivate sollten über eine tetrakoordinierte Vorstufe 10a reagieren, die mit dem pentacovalenten 10b im Gleichgewicht steht. Weitere Reaktion mit 7 führt über 8 bzw. 9 zu 2.

Offenbar ist wegen der besonderen Bildungstendenz der hexacovalenten Struktur eine "Aktivierung" der P=O-Bindung nicht erforderlich; das abgespaltene Wasser wird von den dehydratisierenden Startprodukten¹⁰⁾ aufgenommen. Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch unterstützt: beim Umsatz des Thiophosphorsäure-esterchlorids 4d mit 7/NEt₃ unter gleichen Bedingungen entsteht 2b (85%) und H₂S, das aus dem Abgas als Sulfid gefällt werden konnte.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) Derivate des Phosphorsaure-o-phenylenesters XIV. XIII.Mitt.
J. Gloede, K.-H. Schano, G. Lehmann u. H. Gross, J.prakt.Chem., im Druck
- 2) L. Anschutz, Liebigs Ann. 454, 71 (1927)
- 3) F. Ramirez, A. J. Bigler u. C. P. Smith, Tetrahedron 24, 5041 (1968)
- 4) Für hexacovalente Phosphorverbindungen mit 6 Sauerstofffunktionen ist bisher keine allgemeingültige Benennung im Gebrauch. Die Bezeichnung "Phosphorat(VI)" für diesen Verbindungstyp kommt den IUPAC-Nomenklaturregeln am nächsten.
- 5) D. Hellwinkel u. H.-J. Wilfinger, Chem.Ber. 103, 1056 (1970)
- 6) H. R. Allcock, J.Amer.Chem.Soc. 85, 4050 (1963); 86, 2591 (1964)
H. R. Allcock u. E. C. Bissell, Chem.Comm. 1972, 676; J.Amer.Chem.Soc. 95, 3154 (1973)
- 7) T. Koizumi, Y. Watanabe, Y. Yoshida u. E. Yoshii, Tetrahedron Letters 1974, 1075
- 8) Prof. Dr. R. Wolf, Vortrag Martin-Luther-Universität Halle, 17.12.1975;
A. Munoz, M. Gallagher, A. Kläbe u. R. Wolf, Tetrahedron Letters, im Druck. Die Autoren beobachteten ebenfalls die Bildung von 2a aus POCl_3 und Brenzcatechin.
- 9) L. Lopez, M.-T. Boisdon u. J. Barrans, Compt.rend. 275, 295 (1972);
L. Lopez u. J. Barrans, Compt.rend. 276, 1211 (1973)
- 10) H. Gross, S. Katzwinkel u. J. Gloede, Chem.Ber. 99, 2631 (1966)
s.a. Dissertation S. Katzwinkel, Humboldt-Universität Berlin 1968