

This article was downloaded by:

On: 30 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>

ZUR REAKTION VON P(III)AMIDEN MIT ORTHOAMEISENSÄUREESTERCHLORIDEN¹

Burkhard Costisella^a; Hans Gross^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR, Berlin, Adlershof

To cite this Article Costisella, Burkhard and Gross, Hans(1980) 'ZUR REAKTION VON P(III)AMIDEN MIT ORTHOAMEISENSÄUREESTERCHLORIDEN¹', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 1, 99 — 103

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078169

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078169>

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.

ZUR REAKTION VON P(III)AMIDEN MIT ORTHOAMEISENSÄUREESTERCHLORIDEN¹

BURKHARD COSTISELLA und HANS GROSS

Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR, 1199—Berlin—Adlershof

(Received January 26, 1979; in final form May 17, 1979)

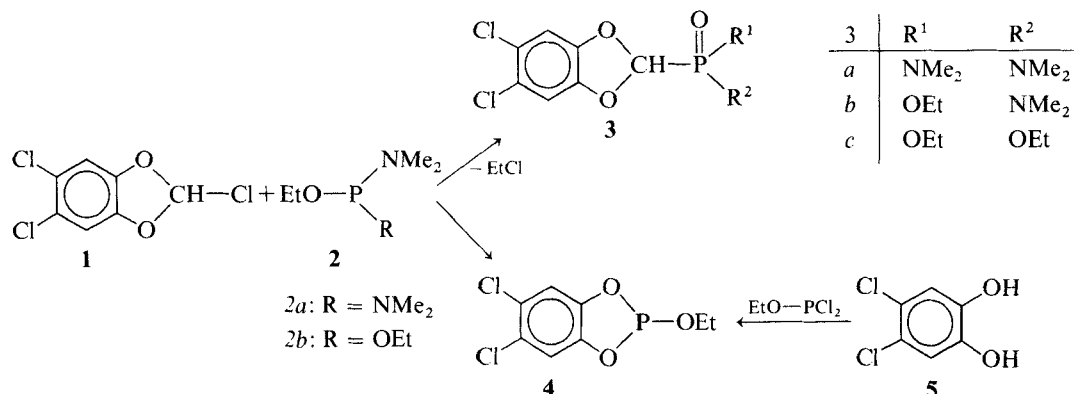
Phosphorigsäureesterdiamid **2a** bzw. -diesteramid **2b** geben mit dem Trichlor-benzdioxol **1** das erwartete Phosphonsäurediamid bzw. -esteramid **3** nur in sehr geringen Mengen, während als Hauptprodukt das Dioxaphosphol **4** entsteht. Analog gibt Phosphorigsäuretrisdimethylamid mit **1** das Dioxaphosphol **7**. Diese unerwartete Reaktion kann durch Konkurrenz zwischen N- bzw. P- "Diaryloxymethylenierung" beim P(III)Amid erklärt werden.

Eine ähnliche Konkurrenz zwischen P- und N-Angriff wurde bei der Umsetzung von Orthoameisensäureester mit Phosphorigsäure-bis-dimethylamid-chlorid **17** beobachtet.

Both ester diamide, **2a**, as well as diester amide, **2b**, derivatives of phosphorous acid react with trichlorobenzo-dioxole, **1**, to form the expected ester amide, **3**, in small yields only. The main product is the dioxaphosphole, **4**. Likewise, trisdimethylaminophosphine reacts with **1** with formation of the dioxaphosphole, **7**. This unexpected reaction may be rationalized by assuming competition between N- and P-"diaryloxymethylenation" of the P(III)amide. A similar competition has been observed in the reaction of orthoformate with bis(dimethylamino)chlorophosphine, **17**.

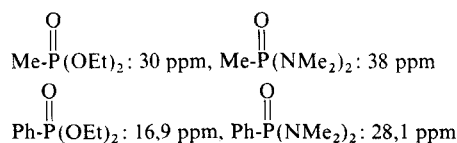
Bei Versuchen zur Synthese von Phosphonsäureamiden des Typs **3a** aus Phosphorigsäureethyl-ester-bis-dimethylamid **2a** und dem sehr reaktiven 2,5,6-Trichlor-1,3-benzodioxol **1** fiel bereits beim Vermischen der Komponenten in Toluol ein kristallines Produkt aus, das als Tetramethylforma-

Die Produkte ließen sich im Rückstand der Destillation von **4** einwandfrei mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie nachweisen: das Signal bei 16 ppm ist dem Diamid **3a**, das Signal bei 12,5 ppm dem Esteramid **3b** und das Signal bei 8 ppm dem Diester **3c** (Lit.²: 7,2 ppm) zuzuordnen. Schließlich

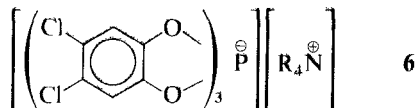


midiniumchlorid identifiziert werden konnte. Im Gasraum wurde Ethylchlorid nachgewiesen und in der Lösung kleine Mengen DMF; als einzige rein isolierbare Komponente ließ sich aus der resultierenden Mischung in 30%iger Ausbeute **4** durch Destillation gewinnen. Das Phosphonoamid **3a** hatte sich nur in geringen Mengen gebildet, daneben entstanden das Esteramid **3b** und der Diester **3c**.

† Beim Übergang von einem Phosphonsäurediester zu einem Phosphonsäurediamid wird bekanntlich eine Verschiebung zu tieferem Feld beobachtet:⁸



wurde ein weiteres Signal bei -79 ppm beobachtet, das dem hexakoordinierten Phosphorsäureester **6** zuzuordnen ist; Verbindungen

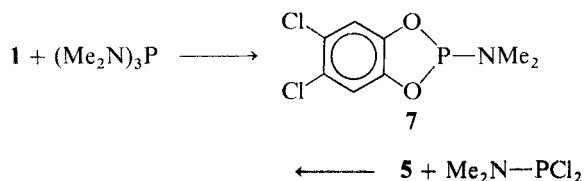


dieses Typs entstehen glatt bei der Reaktion von Brenzkatechinderivaten mit P^{III} und P^{V} -Verbindungen³ (unchloriertes Analogon von **6**: $\delta_{\text{P}}-83$ ppm).

Setzte man **1** mit 2 Mol **2a** um, so entstand das 2-Ethoxy-5,6-dichlorbenzo-1,3,2-dioxaphosphol **4** in 48%iger Ausbeute. Das bisher unbekannte **4** ließ sich unabhängig aus Dichlorbrenzkatechin **5** und Phosphorigsäureethylesterdichlorid darstellen.

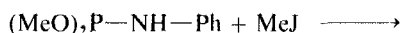
Die gleichen Produkte, wenn auch in anderen Mengenverhältnissen, entstanden aus **1** und dem Diesteramid **2b**: **4** wurde aus äquimolaren Mengen **1** und **2b** in 21%iger Ausbeute erhalten, der Rückstand enthielt wiederum ein nicht trennbares Gemisch von **3a**, **3b**, **3c** und **6**.

Ein prinzipiell ähnlicher Austausch des Formylkohlenstoffs in **1** gegen ein Phosphoratom wurde bei der Umsetzung von **1** mit Phosphorigsäuretrisdimethylamid beobachtet: in 41%iger Ausbeute entstand das 2-Dimethylamino-5,6-dichlorbenzo-1,3,2-dioxaphosphol **7**, der Destillationsrückstand enthielt lt. ^{31}P -NMR nur geringe Mengen an **6**; bei Hydrolyse des Rückstandes konnte das

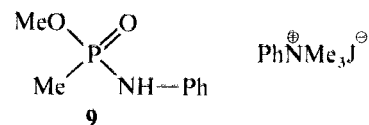


erwartete **3a** nicht isoliert werden. Auf unabhängigem Weg konnte **7** aus **5** und $\text{Me}_2\text{N-PCl}_2$ dargestellt werden.

Diese Austauschreaktionen waren unerwartet, da Halogenether des Typs **1** besonders glatt mit Phosphorigsäuretriethylester zum Phosphonsäurediester **3c** reagieren⁴ und ein Austausch des Formylkohlenstoffs gegen ein P^{III} -Atom bisher nicht beobachtet wurde. Andererseits verlaufen Michaelis-Arbusow-Reaktionen von Phosphorigsäureesteramiden nicht einheitlich. Kabachnik und Giljarow⁷ beobachteten bei Methylierung des

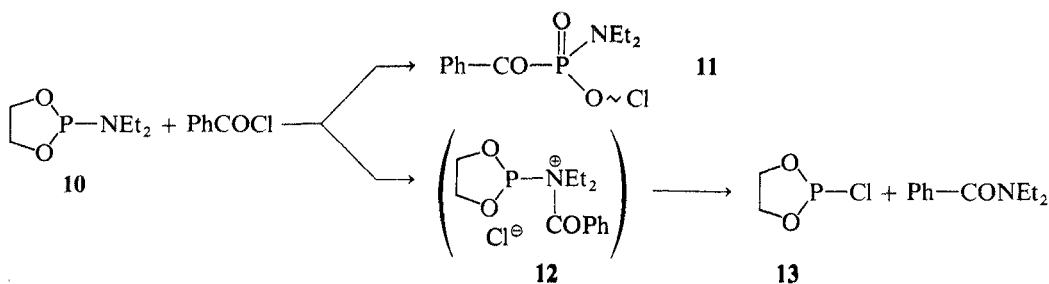


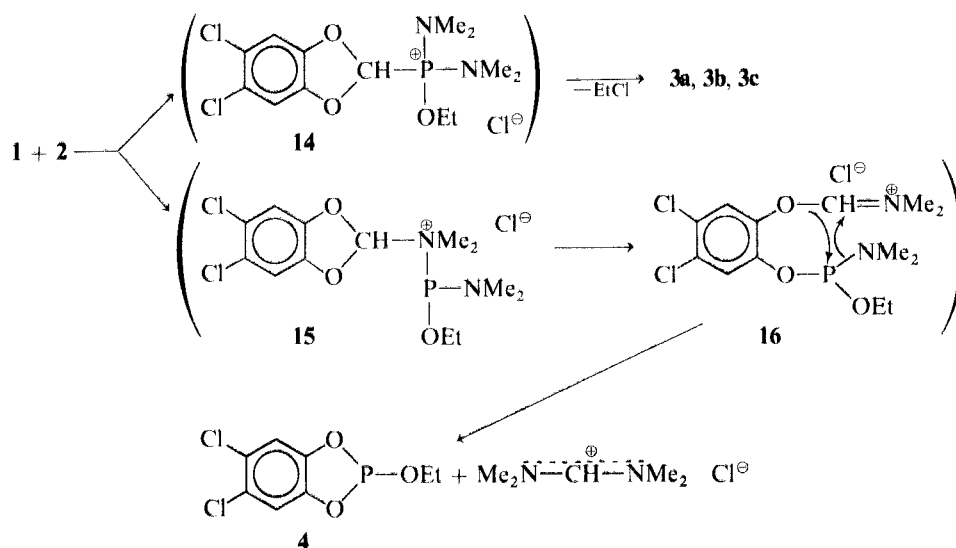
8



Esteranilids **8** Konkurrenz zwischen P- und N-Alkylierung: das P-Alkylierungsprodukt **9** entstand zu ca. 20%, daneben wurde als Endprodukt der N-Alkylierung Trimethylaniliniumjodid isoliert. Bei Acylierung des Esteramids **10** bei Raumtemperatur isolierten Brown und Hudson⁶ nur 5% des Michaelis-Arbusow-Produktes **11**, dagegen zu 95% das Esterchlorid **13** und N,N-Diethylbenzamid, die durch nucleophilen Angriff des Chlorids auf das N-Acylierungsprodukt **12** unter P-N-Spaltung entstehen.

Analoge Konkurrenzreaktionen treten vermutlich auch bei den von uns durchgeführten Reaktionen auf. Aus **1** und **2a** kann durch "P-Diaryloxymethylenierung" das Heterophosphoniumsalz **14** entstehen, das durch Entalkylierung **3a** bzw. nach Ligandenaustausch und Entalkylierung **3b** bzw. **3c** liefert. "N-Diaryloxymethylenierung" sollte das Ammoniumsalz **15** geben. Im nächsten Schritt wird die Phosphor-Ammonium-Stickstoff-Bindung gelöst, jedoch nicht wie bei **12** unter nucleophilen Angriff des Chlorid-Anions auf das P-Atom,





sondern unter Aryl-Sauerstoff-Angriff und Ring-
öffnung zum Formamidiniumderivat **16**, das dann
unter erneutem Aryl-Sauerstoff-Angriff und Aus-
tausch der Dimethylaminogruppe zu **4** und Tetra-
methylformamidiniumchlorid reagiert. Ganz anal-
og kann auch die Reaktion von **1** mit **2b** gedeutet
werden, wobei bei dem **15**-analogen Primärprodukt
noch Ligandenaustauschreaktionen ablaufen müs-
sen. Die beobachteten kleinen Mengen DMF
entstehen vermutlich durch Entalkylierung des
aus **16** abspaltbaren Formimidoesterchlorids. Das

vorgeschlagene Schema erklärt auch die Bildung
von **7** aus **1** und Phosphorigsäure-*tris*-dimethyl-
amid.

Über einen primären N-Angriff verläuft wahr-
scheinlich auch eine andere, unerwartete Reaktion:
aus Phosphorigsäure-*bis*-dimethylamid-chlorid **17**
und Orthoameisensäuretriethylester (OAE) sollte
—analog der Reaktion von Phosphorigsäuredi-
ethylesterchlorid und OAE⁷—nach einer Mi-
chaelis-Arbusow-Reaktion das Phosphonsäuredia-
mid **18** entstehen.

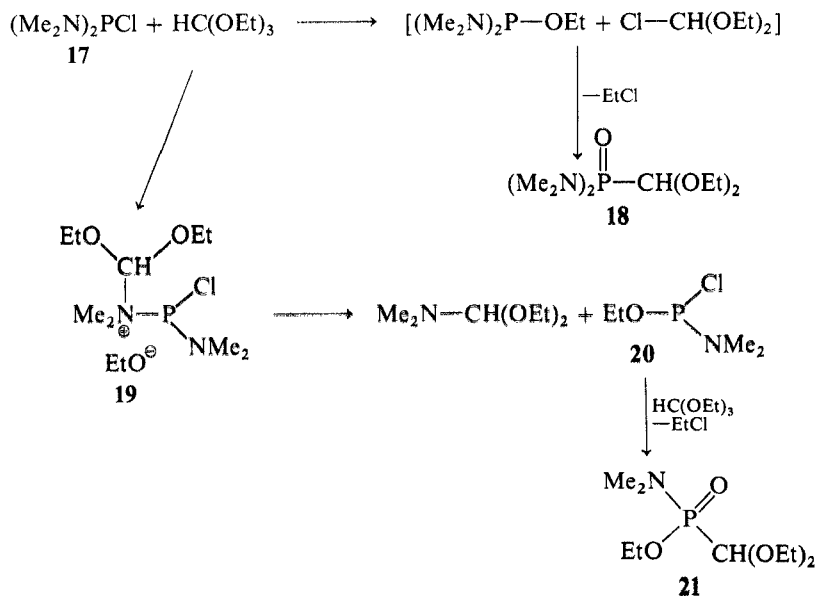
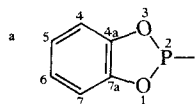


TABELLE I

2-Ethoxy-bzw. 2-dimethylamino-5,6-dichlor-benzo-1,3,2-dioxaphosphol (4 bzw. 7)

Nr.	Meth.	Mol-Verhältnis 1:2 Ausbeute	Kp. (°C/Torr) F (°C)	Summenformel (Mol-Gew.) Analysen	¹ H-NMR in CDCl ₃	¹³ C-NMR in CDCl ₃
		% d. Th.	(n _D bei 24°C)	Ber. Cl Gef. Cl	δ [ppm] (J in Hz)	δ [ppm] ^a (J in Hz)
4	A	1:1 (2a)	78–80/0.1 64–66	C ₈ H ₇ Cl ₂ O ₃ P (253.0) 28.03 27.65	CH ₃ : 1.18 t (7)	C _{4a,7a} : 145.9 d (7, 8)
	A	1:2 (2a)			CH ₂ : 3.96 dq (7; 6.8)	C _{5,6} : 125.6 s
	A	1:1 (2b)			Ar.: 7.15 d (1)	C _{4,7} : 113.2 s
	B	10	68–70/0.01 63–66			OCH ₂ : 60.6 s
						CH ₃ : 14.4 d (3.5)
7	A	1:1 (2c)	80–82/0.1 (1.5635)	C ₈ H ₈ Cl ₂ NO ₂ P (252.0) 28.14 27.80	CH ₃ : 2.55 d (9)	C _{4a,7a} : 146.2 d (8.6)
	B	12			Ar.: 7.0 s	C _{5,6} : 124.2 s
			(1.5647)			C _{4,7} : 112.5 s CH ₃ : 34.9 d (20.7)



Das Reaktionsprodukt bestand jedoch immer aus einer Mischung des Diamids **18** und dem Esteramid **21** im Mol-Verhältnis von ca. 1:1, unabhängig von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration). Diese Konkurrenzreaktion ist dadurch erklärbar, daß nach "N-Dialkoxymethylenierung" zu **19**, Ligandenaustausch zu Amidacetal[‡] und Esteramidchlorid **20** eintritt. Das Phosphorsäureamid **21** entsteht dann aus **20** und OAE.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: ¹H: Varian A-60A 60MHz (TMS interner Standard); ¹³C: Varian CFT 20 20 MHz (TMS interner Standard); ³¹P: Jeol-PFT 100 40,1 MHz (Standard H₃PO₄ extern-positive Vorzeichen bedeuten Verschiebung nach tieferem Feld).

2-Ethoxy-5,6-dichlor-benzo-1,3,2-dioxaphosphol 4:

Methode A: aus **1** und **2a** bzw. **2b** Zu einer Lösung von **1** in abs. Toluol tropft man unter Rühren die molare Menge oder doppelt molare Menge **2a** bzw. **2b** (s.Tab.I) in abs. Toluol innerhalb von 30 Min. zu. Hierbei tritt Erwärmung ein und

[‡] Amidacetale reagieren mit P^{III}-Chloriden—wie Kontrollversuche zeigten—in unübersichtlicher Weise.

gleichzeitig scheiden sich Kristalle ab. Nachdem alles zuge- tropft ist erwärmt man noch 2–3 Stdn. Unter Rückfluß, saugt das ausgefallene Tetramethylformamidiniumchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß ab (¹H-NMR (D₂O): δ_{NHMe₂} = 3,30 s [12H] δ_{CH} = 7.60 s [1H]; Ausbeuten: 60–75%), engt die Toluol- lösung im Vakuum ein und fraktioniert den Rückstand am Feinvakuum. (Daten s. Tabelle I).

Methode B: aus **5** und Phosphorigsäureethylester-dichlorid Zu einer Lösung von 0,01 Mol **5** und 0,02 Mol Triethylamin in abs. CH₂Cl₂ tropft man unter Rühren und Eiskühlung 0,01 Mol Phosphorigsäureethylester-dichlorid in abs. CH₂Cl₂ zu und rührt danach 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Man engt anschließend die Mischung ein, versetzt mit abs. Benzol, saugt vom Hydrochlorid ab, vertreibt das Benzol in Vakuum und destilliert den Rückstand im Feinvakuum. (Daten s. Tabelle I).

2 - Dimethylamino - 5,6 - dichlor - benzo - 1,3,2 - dioxaphosphol 7

Methode A: aus **1** und **2c** Zu einer Lösung von **1** in abs. Toluol tropft man unter Rühren die molare Menge **2c** in abs. Toluol. Unter Erwärmung scheiden sich Kristalle aus. Das Reaktions- gemisch wird anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt, das Formanidiniumchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, das Toluol im Vak. abgedampft und der Rückstand im Fein- vakuum destilliert (Daten s. Tabelle I).

Method B: aus **5** und Phosphorigsäure - dimethylamid - dichlorid Zu einer äquimolaren Mischung aus **5** und Triethylamin in abs. Ether tropft man unter Rühren bei 0°C die äquimolare Menge Phosphorigsäure-dimethylamid-dichlorid in abs. Ether rührt 2 Stdn. bei Raumtemperatur, saugt das Hydrochlorid ab,

engt die etherische Lösung ein und destilliert den Rückstand im Feinvakuum (Daten s. Tabelle I).

Umsetzung von 17 mit Orthoameisensäuretriethylester (OAE)
Zu OAE tropft man unter Rühren die äquimolare Menge 17, wobei keine sichtbare Reaktion eintritt. Die Mischung wird dann langsam erwärmt. Bei ca. 100°C beginnt Gasentwicklung; man hält bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 100°C, saugt nach Stehen über Nacht die ausgefallenen Kristalle unter Feuchtigkeitsausschluß ab (Formamidiniumchlorid: ¹H-NMR (D₂O): δ_{NMe₂H} = 3,27 s [12H], δ_{CH} = 7,63 s [1H], destilliert alle niedrig siedenden Bestandteile ab und fraktioniert den Rückstand im Feinvakuum. Gemisch von 18 und 21: Sdp. 73–75°C/0,01 Torr n_D²² = 1,4442

³¹P-NMR: 18 δ = 24,1 ppm Vergleich²: (EtO)₂P(=O)CH(OEt)₂
(in CHCl₃) 21 δ = 19,2 ppm δ = 13,9 ppm

¹H-NMR: 18 δ_{CH} = 4,66 (J_{PCH} = 7,1)
Vergleich²: (EtO)₂P(=O)CH(OEt)₂
(in CCl₄) 21 δ_{CH} = 4,57 (J_{PCH} = 6,2) δ_{CH} = 4,62 (J_{PCH} = 4,6)

Bei Durchführung der Reaktion in abs. Toluol wurden die gleichen Reaktionsprodukte erhalten.

LITERATUR

1. 35. Mitt. über α-substituierte Phosphonate, 34. Mitt. siehe: B. Costisella und H. Groß, *J. prakt. Chem.*, **321**, 361 (1979).
2. B. Costisella und H. Groß, *J. prakt. Chem.*, **319**, 8 (1977).
3. D. Hellwinkel und H.-J. Wilfinger, *Chem. Ber.*, **103**, 1056 (1970); J. Gloede, H. Groß, und G. Engelhardt, *J. prakt. Chem.*, **319**, 188 (1977).
4. H. Groß, G. Engelhardt, J. Freiberg, W. Bürger, und B. Costisella, *Liebigs Ann. Chem.*, **707**, 35 (1967).
5. M. I. Kabachnik und V. A. Giljarov, *Doklady Akad. SSSR* **96**, 991 (1954), C.A. **49**, 8842 (1955).
6. C. Brown und R. F. Hudson, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3191.
7. H. Groß, J. Freiberg und B. Costisella, *Chem. Ber.*, **101**, 1250 (1968) W. Dietsche, *Liebigs Ann. Chem.*, **712**, 21 (1968).
8. M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, und J. R. van Wazer, *Topics in Phosphorus Chem.*, **5**, (1967), S. 294, 296, 348; Interscience Publishers, a division of John Wiley u. Sons, New York, London, Sydney.