

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>

### ÜBER DIE MICHAELIS-ARBUZOV-REAKTION PERHALOGENIERTER PYRIDINE. II<sup>1</sup>

Winfried Boenigk<sup>a</sup>; Ulrich Fischer<sup>a</sup>; Gerhard Hägele<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,  
Universitätsstrasse 1, Düsseldorf, Bundesrepublik, Deutschland

**To cite this Article** Boenigk, Winfried , Fischer, Ulrich and Hägele, Gerhard(1983) 'ÜBER DIE MICHAELIS-ARBUZOV-REAKTION PERHALOGENIERTER PYRIDINE. II", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 16: 3, 263 — 266

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648308080477

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308080477>

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.

# ÜBER DIE MICHAELIS-ARBUZOV-REAKTION PERHALOGENIERTER PYRIDINE. II<sup>1</sup>

WINFRIED BOENIGK, ULRICH FISCHER und  
GERHARD HÄGELE\*

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität  
Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-4000 Düsseldorf, Bundesrepublik  
Deutschland*

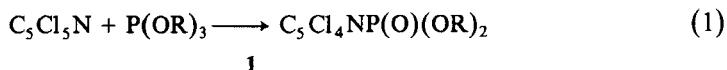
(Received January 31, 1983)

Pentachloropyridine and Methanephosphonous acid dialkylesters form 2,3,5,6-Tetrachloropyridyl-methyl-phosphinic acid alkyl esters. Pentafluoropyridine is reduced to 2,3,5,6-Tetrafluoropyridine.

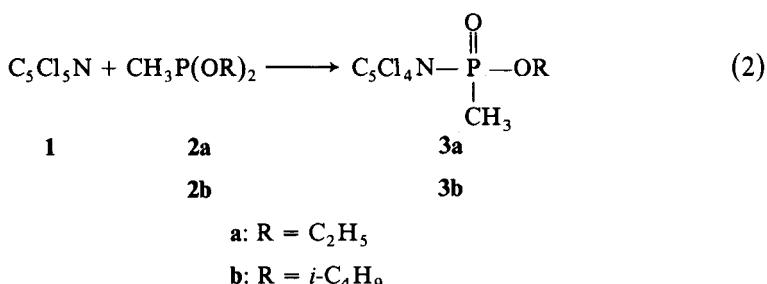
Pentachlorpyridin setzt sich mit Methanphosphonisäuredialkylestern zu den 2,3,5,6-Tetrachlorpyridyl-methyl-phosphinsäurealkylestern um. Pentafluorpyridin wird zum 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin reduziert.

Ester halogenierter Phosphon- und Phosphinsäuren beanspruchen Interesse als potentiell biorelevante Verbindungen. Verknüpfen sie doch die Wirkungsprinzipien halogenierter Kohlenwasserstoffe mit den Eigenschaften cholinesteraseblockierender Phosphor-Ester. In diesem Zusammenhang interessiert uns das Verhalten polyhalogenierter Aromaten und Heterozyklen in der Michaelis-Arbuzov-Reaktion.

Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, daß Pentachlorpyridin mit Trialkylphosphiten zu den 2,3,5,6-Tetrachlorpyridylphosphonsäuredialkylestern umgesetzt werden kann:<sup>1,2</sup>

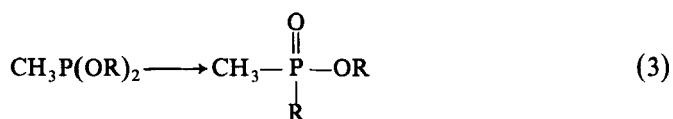


Wir fanden, daß auch entsprechende 2,3,5,6-Tetrachlorpyridyl-methyl-phosphinsäurealkylester durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion gewonnen werden können:<sup>3</sup>



Anschrift der Autoren: Prof. Dr. Gerhard Hägele, Dipl. Chem. Winfried Boenigk und Dipl. Chem. Ulrich Fischer, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf. Bundesrepublik Deutschland.

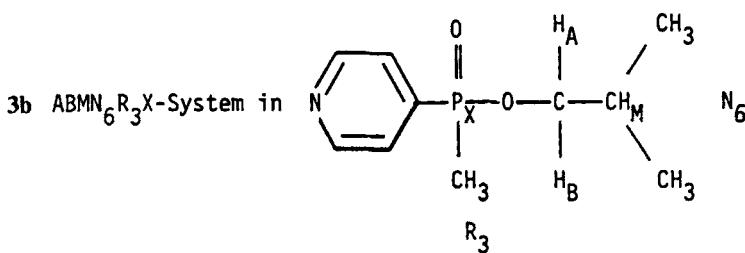
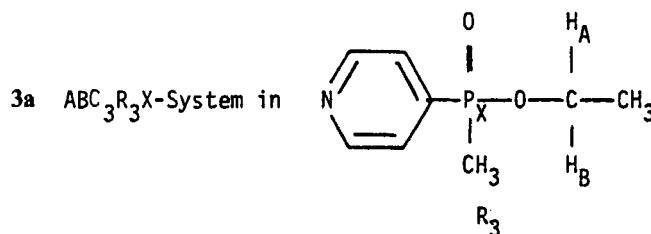
Hierbei empfiehlt es sich Pentachloropyridin und Methanphosphonigsäuredialkylester in Gegenwart von Solventien umzusetzen, um so eine Auto-Arbuzov-Reaktion



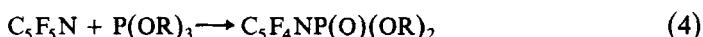
zu unterdrücken. Verfahren nach Gl. 2 liefern die farblosen, festen Phosphinsäureester **3a** und **3b**, die durch verlustreiches Umkristallisieren aus Hexan in reiner Form gewonnen werden können:

Verbindung	Umsetzung	Ausbeute	Schmp.	$\delta_p$
<b>3a</b>	47%	20%	96°C	35,4 ppm 20% in $\text{CDCl}_3$
<b>3b</b>	46%	20%	79°C	35,6 ppm 20% in $\text{CDCl}_3$

Wir haben die Verbindungen **3a** und **3b** u.a. auch durch explicite Analyse ihrer  $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}(^{31}\text{P})$  NMR-Spektren charakterisiert. Das chirale Phosphoratom der Modellsubstanzen gibt Anlass zu beträchtlichen Nichtäquivalenzeffekten benachbarter Methylenoxi-gruppierungen. Man beobachtet daher folgende Spinsysteme deren Daten in Tabelle I aufgeführt sind:



Pentafluorpyridin kann mit Trialkylphosphiten zu den 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyl-phosphonsäuredialkylestern umgesetzt werden<sup>1</sup>



Mit Methanphosphonigsäuredialkylestern bilden sich aber nicht in analoger Michaelis-Arbuzov-Reaktion die gewünschten 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyl-methyl-phosphinsäurealkylester:

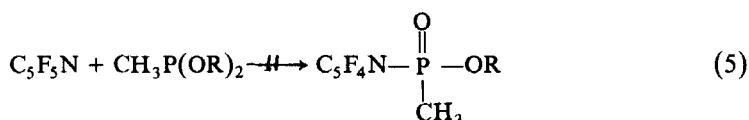


TABELLE 1A

<sup>1</sup>H-NMR-Parameter von 2,3,5,6-Tetrachlorpyridyl-methyl-phosphinsäureethylester **3a**  
im Vergleich mit Methanphosphonigsäurediethylester **2a**. nb = nicht bestimmte  
Parameter, hoher second-order-Charakter im Spektrum

Parameter	<b>3a</b>	<b>2a</b>	
$\delta_A$	4,0	3,9	ppm
$\delta_B$	4,3	3,9	ppm
$\delta_C$	1,4	1,3	ppm
$\delta_R$	1,9	1,2	ppm
$J_{AB}$	-10,0	nb	Hz
$J_{AC}$	7,0	6,8	Hz
$J_{BC}$	7,1	6,8	Hz
$J_{AX}$	8,3	nb	Hz
$J_{BX}$	8,0	nb	Hz
$J_{CX}$	0,0	nb	Hz
$J_{RX}$	15,6	8,1	Hz

TABELLE 1B

<sup>1</sup>H-NMR-Parameter von 2,3,5,6-Tetrachlorpyridyl-methyl-phosphinsäureisobutylester **3b**  
im Vergleich mit Methanphosphonigsäurediisobutylester **2b**.  
nb = nicht bestimmte Parameter

Parameter	<b>3b</b>	<b>2b</b>	
$\delta_A$	3,6	3,6	ppm
$\delta_B$	4,0	3,6	ppm
$\delta_M$	2,1	1,8	ppm
$\delta_N$	1,0	0,9	ppm
$\delta_R$	2,0	1,2	ppm
$J_{AB}$	-9,5	nb	Hz
$J_{AM}$	6,6	6,6	Hz
$J_{BM}$	6,4	6,6	Hz
$J_{AX}$	6,8	8,1	Hz
$J_{BX}$	7,3	8,1	Hz
$J_{MN}$	6,6	6,5	Hz
$J_{MX}$	0	0	Hz
$J_{NX}$	0	0	Hz
$J_{RX}$	15,3	8,3	Hz

Man beobachtet stattdessen eine Reduktion des Pentafluorpyridins zum 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin. Im Reaktionsgemisch identifiziert man ferner ein Phosphoran des Typs  $\text{CH}_3\text{PF}_2(\text{OR})_2$ .

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen sind unter trockenem Stickstoff als Schutzgas durchzuführen. Spektrometer: NMR: HX 90 R, Fa. Bruker, Karlsruhe. MS: CH5, Fa. Varian-Mat, Bremen. Rechner: TR445, Fa. Telefunken. NMR-Simulationsprogramme: UEAITR, LAOCOON.

### Ausgangsverbindungen

#### *Methanphosphonigsäurediethylester 2a nach Lit.<sup>4</sup>*

*Methanphosphonigsäurediisobutylester 2b.* Zu einer Mischung aus 322,4 g (4,3 Mol) absolutem Isobutanol, 515 g (4,3 Mol) *N,N*-Dimethylanilin und 1,4 Liter *n*-Pantan tropft man bei 0°C innerhalb von 1,5 h 179 g (2 Mol) Methyldichlorphosphan. Nach beendeter Zugabe wird 30 min nachgerührt, vom ausgefallenen *N,N*-Dimethylaniliniumhydrogenchlorid abfiltriert, und die nahezu klare Lösung bei 0°C und 50–100 Torr eingeengt. Schonende Feinfraktionierung liefert nahezu quantitative Ausbeuten von farblosem **2b**. Flüssigkeit vom Sdp. 24°C 0,01 Torr.  $\delta_p$  (rein) 177,9 ppm vs. 85%  $H_3PO_4$ .

*2,3,5,6-Tetrachlorpyridyl-methyl-phosphinsäureethylester 3a.* 25,1 g (0,1 Mol) **1** werden in 50 ml Toluol gelöst, mit 13,6 g (0,1 Mol) **2a** versetzt und 48 h lang auf 80–90°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird die verbleibende Flüssigkeit mit 60 ml Ethanol versetzt wobei nicht umgesetztes **1** ausfällt, das abfiltriert werden kann. Die klare Lösung wird bei ca. 10°C (Kühlschrank) zur Kristallisation gebracht. Durch Einengen der Mutterlauge und Wiederholung lässt sich die Rohausbeute schwach gelb gefärbter Kristalle verbessern. Mehrfaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan liefert 6,23 g (20%) **3a**, farbloser Festkörper vom Schmp. 96°C.  $\delta_p$  (20% in  $CDCl_3$ ) = 35,4 ppm vs. 85%  $H_3PO_4$ . Analyse: P 9,8% (9,6), C 30,5% (29,7), H 2,51% (2,50), N 4,47% (4,33), Cl 43,0% (43,9). MS: Mittlere Molmasse 322,9.  $M^+ = 325$  (11), 323 (23), 321 (19). Weitere Einzelheiten zu MS sowie IR sind von den Autoren zu erfragen.

*2,3,5,6-Tetrachlorpyridyl-methyl-phosphinsäureisobutylester 3b.* 25,1 g (0,1 Mol) **1** werden in 50 ml Toluol gelöst, mit 19,1 g **2b** versetzt und 7 h lang auf Rückflußtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird nicht umgesetztes **1** bei 100°C bei 0,03 Torr absublimiert. Der verbleibende Rückstand wird in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei ca. 10°C zur Kristallisation gebracht. Wiederholte Rekristallisation liefert 3,91 g (14%) **3b**, farbloser Festkörper vom Schmp. 79°C.  $\delta_p$  (20% in  $CDCl_3$ ) 35,6 ppm vs. 85%  $H_3PO_4$ . Analyse: P 8,8% (8,8), C 33,8% (34,2), H 3,4% (3,4), N 4,0% (4,0), Cl 38,6% (40,4). MS: Mittlere Molmasse 350,8.  $M^+ = 353$  (2), 351 (2), 349 (2). Weitere Einzelheiten zu MS sowie IR sind von den Autoren zu erfragen.

### DANK

Anerkennung: Die vorliegende Arbeit wurde durch Sach- bzw. Personalmittel des Fonds der Chemischen Industrie und des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Wir danken den Firmen Henkel KGaA und Hoechst AG für Chemikalien-Spenden.

### LITERATUR

1. W. Boenigk und G. Hägele, *Chem. Ber. zur Veröff.*, eingereicht.
2. (a) J. Bratt und H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1689 (1973); (b) Ya. N. Ivashchenko, L. S. Sologub, S. D. Moshchitskii und A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 1695 (1969).
3. U. Fischer, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1982.
4. A. Miles, F. U. Balthazar, A. L. Nufer und U. F. Beeney, *Org. Prep. Proc. Int.*, **11**, 11 (1979).