

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. II¹

Winfried Boenigk^a; Ulrich Fischer^a; Gerhard Hägele^a

^a 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. II¹

WINFRIED BOENIGK, ULRICH FISCHER und
GERHARD HÄGELE*

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

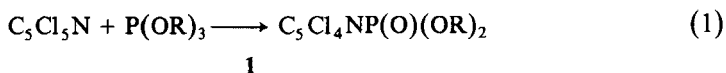
(Received January 31, 1983)

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.

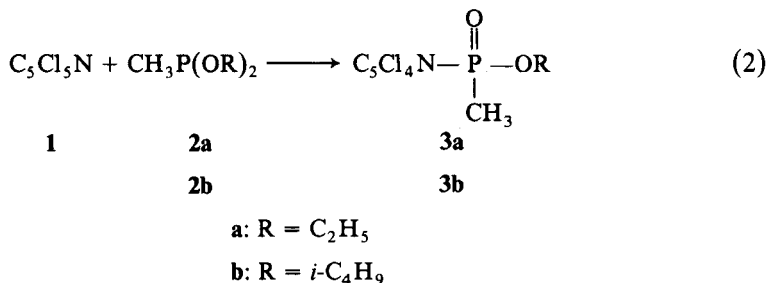
Pentachloropyridin setzt sich mit Methanphosphonigssäuredialkylestern zu den 2,3,5,6-Tetrachlorpyridyl-methyl-phosphinsäurealkylestern um. Pentafluoropyridin wird zum 2,3,5,6-Tetrafluoropyridin reduziert.

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

Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, daß Pentachloropyridin mit Trialkylphosphiten zu den 2,3,5,6-Tetrachlorpyridylphosphonsäuredialkylestern umgesetzt werden kann:^{1,2}

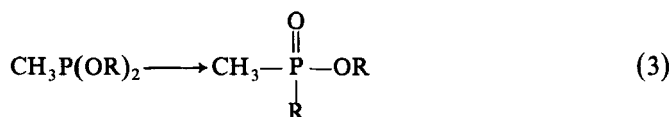


Wir fanden, daß auch entsprechende 2,3,5,6-Tetrachlorpyridyl-methyl-phosphinsäurealkylester durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion gewonnen werden können:³



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.

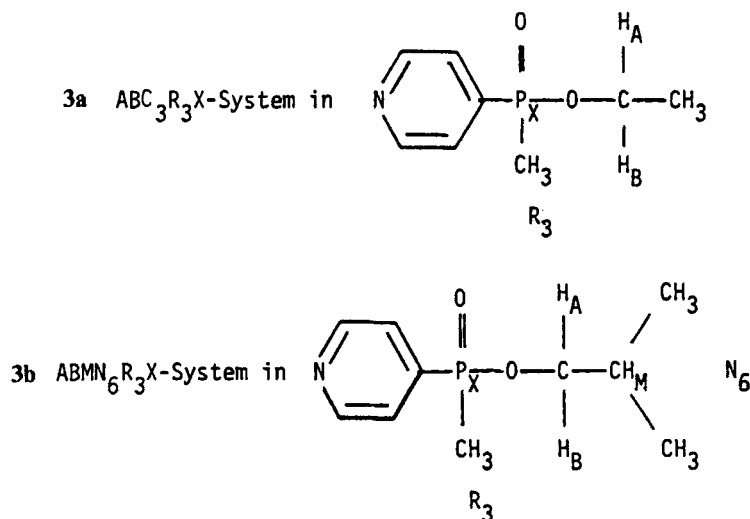
Hierbei empfiehlt es sich Pentachloropyridin und Methanphosphonigsäuredialkylester in Gegenwart von Solventien umzusetzen, um so eine Auto-Arbuzov-Reaktion



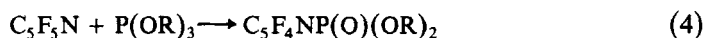
zu unterdrücken. Verfahren nach Gl. 2 liefern die farblosen, festen Phosphinsäureester **3a** und **3b**, die durch verlustreiches Umkristallisieren aus Hexan in reiner Form gewonnen werden können:

Verbindung	Umsetzung	Ausbeute	Schmp.	δ_P
3a	47%	20%	96°C	35,4 ppm 20% in CDCl_3
3b	46%	20%	79°C	35,6 ppm 20% in CDCl_3

Wir haben die Verbindungen **3a** und **3b** u.a. auch durch explizite Analyse ihrer ^1H - 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:



Pentafluoropyridin kann mit Trialkylphosphiten zu den 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylphosphonsäuredialkylestern umgesetzt werden¹



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

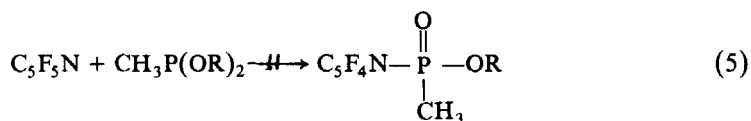


TABELLE 1A

¹H-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	3a	2a	
δ_A	4,0	3,9	ppm
δ_B	4,3	3,9	ppm
δ_C	1,4	1,3	ppm
δ_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

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

Parameter	3b	2b	
δ_A	3,6	3,6	ppm
δ_B	4,0	3,6	ppm
δ_M	2,1	1,8	ppm
δ_N	1,0	0,9	ppm
δ_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: UEAIR, LAOCOON.

Ausgangsverbindungen

Methanphosphonigsäurediethylester 2a nach Lit.⁴

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*-Pentan tropft man bei 0°C innerhalb von 1,5 h 179 g (2 Mol) Methylchlorphosphan. 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 eingengt. Schonende Feinfraktionierung liefert nahezu quantitative Ausbeuten von farblosem **2b**. Flüssigkeit vom Sdp. 24°C 0,01 Torr. δ_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. δ_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. δ_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).