

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>

ARBUZOW REAKTION MIT 2-CHLORIMIDCHLORIDEN

Gerhard Salbeck^a

^a Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt (Mainz)

To cite this Article Salbeck, Gerhard(1985) 'ARBUZOW REAKTION MIT 2-CHLORIMIDCHLORIDEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 22: 3, 353 — 356

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073374

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073374>

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.

ARBUZOW REAKTION MIT 2-CHLORIMIDCHLORIDEN*

GERHARD SALBECK

Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt (Main) 80

(Received November 28, 1984)

In the reaction of 2-chloro-acetimidoyl-chlorides with trialkylphosphites the main reaction products are 2-chloro-2-amino-vinylphosphonates. The tautomeric imino-compounds could not be detected. The synthesized products are new.

Bei der Umsetzung von 2-Chlorimidchloriden mit Trialkylphosphiten bzw. Dialkylphosphoniten erhält man in sehr guten Ausbeuten 2-Chlor-2-amino-vinylphosphonate. Die tautomere Iminform konnte nicht nachgewiesen werden. Die synthetisierten Verbindungen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

EINLEITUNG

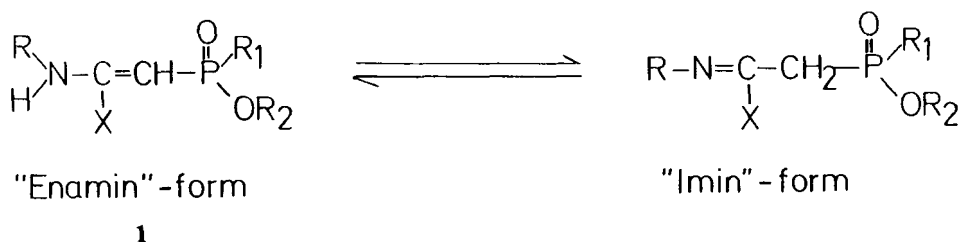
Phosphorylierte Enamine **1** sind in der Literatur breit bearbeitet. Sie sind wertvolle Zwischenprodukte,¹ z. B. zur Herstellung von Aldehyden,² Heterocyclen,³ Ketoverbindungen,⁴ Ausgangsmaterialien für Cycloadditionen.⁵ Ihre Herstellung, physikalische Eigenschaften, insbesondere die Tautomerie (Schema 1), sind ebenfalls untersucht.⁶

Bisher sind in der Literatur nur Verbindungen beschrieben, die als Substituenten X = H tragen.

Wir berichten über eine überraschend verlaufende Reaktion zur Herstellung von Verbindungen des Typs **1** in denen X = Chlor bedeutet.

UMSETZUNG VON 2-CHLORIMIDCHLORIDEN MIT PHOSPHITEN

Setzt man 2-Chlorimidchloride **2**⁷ unter den Reaktionsbedingungen einer Arbuzow Reaktion mit Trialkylphosphiten bzw. Dialkylphosphoniten **3** um, so erhält man in guten Ausbeuten die Verbindungen des Typs **1** mit X = Cl. Der Reaktionsverlauf



SCHEMA 1

*Herrn Professor Dr. Rolf Sammet zum 65. Geburtstag gewidmet.

kann durch Schema 2 wiedergegeben werden. Der ebenfalls denkbare Reaktionsweg B tritt nicht ein. Die Verbindungen des Typs **1** liegen eindeutig in der "Enamin"-form vor, die tautomere "Imin"-form konnte unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden.

Auch bei Verwendung der doppelt molaren Menge **3** sind die Hauptprodukte der Reaktion die Verbindungen **1**. Bei der Aufarbeitung kann der größte Teil des überschüssigen **3** wiedergewonnen werden.

Die Struktur der Verbindungen **1** ergibt sich eindeutig aus den spektralen Daten, ^1H -NMR-Spektrum, ^{13}C -Spektrum (vgl. experimentellen Teil).

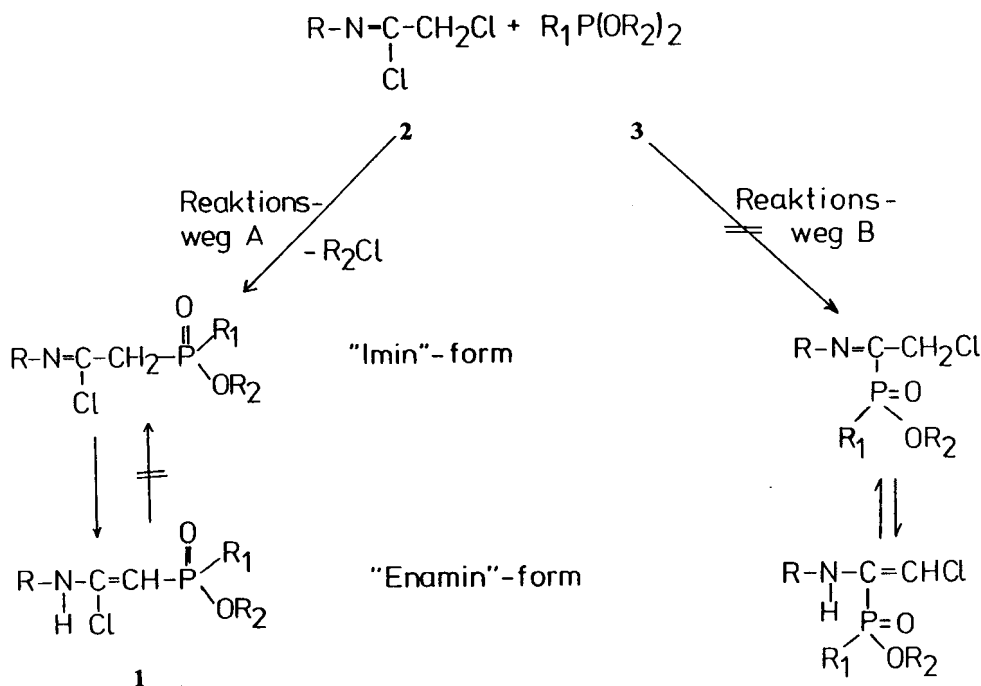
Ueberraschend ist, daß die Verbindungen **1**, $\text{R} = \text{Aryl}$, in der Enaminform vorliegen. Die entsprechenden Verbindungen **1** mit $\text{X} = \text{H}$, $\text{R} = \text{Aryl}$ liegen in der Iminform vor, mit $\text{X} = \text{H}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$ liegen die Verbindungen weitgehend in der Enaminform vor⁶. Die hergestellten Verbindungen sind in Tabelle I aufgeführt.

Die Verbindungen **1a, c, d, f, g** lassen sich am Kugelrohr im Hochvakuum destillieren. Die übrigen Verbindungen zersetzen sich, teilweise explosionsartig, bei der Destillation. Die Verbindungen fallen als Rohprodukte (Oele) in einer Reinheit $> 90\%$ an (^1H -NMR).

EXPERIMENTELLER TEIL

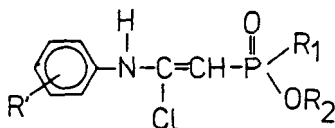
Variante 1

1a. 0.1 Mol (25.7 g) 2-Chlor-*N*-(2,4-Dichlorphenyl)-acetimidoylchlorid⁷ werden in 150 ml trockenem Xylol zum Rückfluß erhitzt. Innerhalb von 0.5 Std. tropft man bei Rückfluß 0.1 Mol (16.6 g) Triethyl-



SCHEMA 2

TABELLE 1



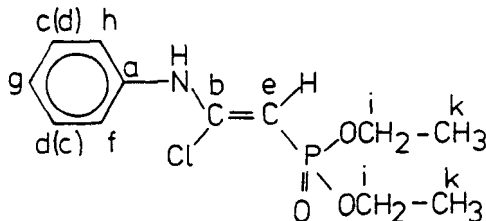
1

Verb. Nr.	R'	R ₁	R ₂
1a	2,4-Cl	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1b	2,4-Cl	OC ₄ H ₉	C ₄ H ₉
1c	2,4-Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
1d	2-Cl	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1e	2-Cl	OCH ₃	CH ₃
1f	2-Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
1g	2,3-Cl	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
1h	2-CH ₃ ; 4-Cl	OCH ₃	CH ₃

phosphit zu. Es tritt Abspaltung von Ethylchlorid ein. Nach Beendigung des Zutropfens kocht man noch 0.5 Std. unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird das verbleibende Oel am Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Man erhält 29 g (81% d. Th.) klare Flüssigkeit. Sdp. 160°C/0.8 mbar. ¹H-NMR (CDCl₃) 60 MHz: δ: CH₃ 1.3 (t, 6 H), OCH₂ 4.1 (m, 4 H), =CH 5.6 (d, 1 H breit), arom. H und NH 6.5–7.5 (m, 4 H).

Variante 2

1d. Zu 0.1 Mol (22.3 g) 2-Chlor-N (2-chlorphenyl)-acetimidoylchlorid tropft man bei Raumtemperatur 0.1 Mol (16.6 g) Triethylphosphit. Es tritt dabei keine exotherme Reaktion ein. Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren, ab ca. 60°C tritt Reaktion ein (Abspaltung von Ethylchlorid). Man rührt 4 Std. bei 80°C und destilliert den Reaktionsansatz am Kugelrohr. Sdp. 100–120°C/0.6 mbar. Ausbeute: 25.5 g ≅ 79% d. Th. ¹H-NMR (CDCl₃) 60 MHz: δ: CH₃ 1.3 (t, 6 H), OCH₂ 4.1 (m, 4 H), =CH 5.7 (m, 1 H breit), arom. H und NH 6.6–7.5 (m, 5 H). ¹³C-NMR (CDCl₃) 25.2 MHz δ: 137.8, 137.7 (C_a); 134.8 (C_b), 129.1, 126.8 (C_c, C_d); 122.5, 120.8 (C_e, J_{P-C} = 42 Hz); 121.8, 121.7 (C_f); 121.0 (C_g); 117.0 (C_h); 63.1, 62.9 (C_i), 16.3, 16.1 (C_k).



Die Konfiguration an der Doppelbindung wurde nicht bestimmt, jedoch liegt nur ein Isomeres vor. Die Verbindungen 1a–1h lassen sich nach Variante 1 und 2 herstellen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Patent: SU 433-155; Kazan Kirov. Chem. Techn.; Prior. 15.4.1972; A. J. Razumov, B. G. Liorber, M. P. Sokolov, A. Yu. Alikin, T. V. Zyкова, T. A. Tarzilova und R. A. Salakhutdinov, *Zh. Obshch.*

- Klim.*, **48** (2), 310 (1978); K. Burger, A. Meffert, *Liebigs Ann. Chem.*, **2**, 316 (1975); J. Y. Merour, T. T. Nguyen und P. Chabrier, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **280** (7), 473 (1975).
2. Patent: JA-7207778-R, Shionogi und Co. Ltd., Prior. 15.4.1968; JA-7115087-R, Shionogi und Co. Ltd., Prior. 15.4.1968; JA-7109577-R, Shionogi und Co. Ltd., Prior. 30.3.1968; Wataru Nagata und Yoshio Hayase, *J. Chem. Soc. C* (3), 460 (1969); Wataru Nagata und Yoshio Hayase, *Tetrahedron Lett.* (41), 4359 (1968); M. S. Chatta und A. M. Aguiar, *J. Org. Chem.*, **36** (19), 2892 (1971); N. A. Portnoy, C. J. Morrow, M. S. Chatta, S. C. Williams und A. M. Aguiar, *Tetrahedron Lett.* (18), 1397 (1971).
 3. A. J. Razumov, B. G. Liorber, M. P. Sokolov, A. Yu. Alikin, T. V. Zytkova und R. A. Salakhutdinov, *Zh. Obshch. Khim.*, **47** (5), 1190 (1977); J. C. Williams und J. A. Kuczkowski *et al.*, *Tetrahedron Lett.* (49), 4749 (1971).
 4. M. S. Chatta und A. M. Aguiar, *J. Org. Chem.*, **38** (16), 2908 (1973); M. S. Chatta und S. M. Aguiar, *J. Org. Chem.*, **37** (11), 1845 (1972).
 5. N. A. Portnoy, K. S. Yong und A. M. Aguiar, *Tetrahedron Lett.* (27), 2559 (1971); M. S. Chatta und A. M. Aguiar, *Tetrahedron Lett.* (18), 1419 (1971); D. J. Morgans und G. Stork, *Tetrahedron Lett.* (22), 1959 (1979).
 6. A. J. Razumov, M. P. Sokolov, B. G. Liorber, V. V. Moskva, Z. Ya. Sazanova und N. G. Loginova; *Zh. Obshch. Khim.*, **43** (5), 1019 (1973); C. Charrier, W. Chodkiewicz und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1002 (1966); M. S. Chatta und A. M. Aguiar, *J. Org. Chem.*, **38** (4), 820 (1973); A. J. Razumov, H. P. Sokolov, B. G. Liorber und V. V. Moskva, *Zh. Obshch. Khim.*, **42** (5), 1164 (1972).
 7. G. Salbeck, M. Koch und A. Waltersdorfer, *Pestic. Sci.* (13), 647 (1982).