

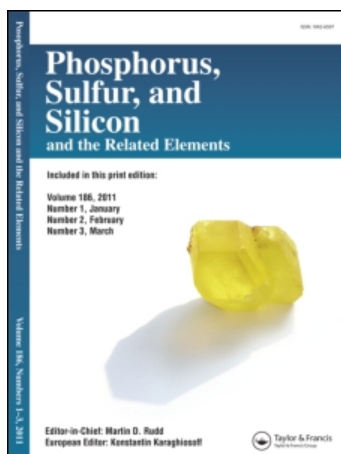
This article was downloaded by:

On: 28 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>

NUCLEOPHILE FLUOR-SUBSTITUTION AN (η^6 -FLUORAREN)TRICARBONYLCHROMKOM-PLEXEN MIT DIALKYLPHOSPHITEN

K. Kirschke^a; J. Deutsch^a; H. -J. Niclas^a

^a Institut für Angewandte Chemie Adlershof e. V, Berlin

To cite this Article Kirschke, K. , Deutsch, J. and Niclas, H. -J.(1996) 'NUCLEOPHILE FLUOR-SUBSTITUTION AN (η^6 -FLUORAREN)TRICARBONYLCHROMKOM-PLEXEN MIT DIALKYLPHOSPHITEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 117: 1, 293 — 298

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608038792

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608038792>

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.

Communication

NUCLEOPHILE FLUOR-SUBSTITUTION AN (η^6 -FLUORAREN)TRICARBONYLCHROM- KOM-PLEXEN MIT DIALKYLPHOSPHITEN

K. KIRSCHKE*, J. DEUTSCH und H.-J. NICLAS

Institut für Angewandte Chemie Adlershof e. V., Rudower Chaussee 5, D-12484 Berlin

(Received 10 April 1996; Revised 10 June 1996)

The activation of fluoroarenes in their tricarbonylchromium complexes is used for the substitution of the fluoride with dialkyl phosphites under mild conditions. The resulting (η^6 -dialkylphosphonoarene)tricarbonylchromium complexes **3a–f** were characterized by IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P nmr and mass spectrometry. Using **3f** the decomplexation to the dialkyl arylphosphonate **4** is demonstrated.

Keywords: (η^6 -dialkylphosphonoarene)tricarbonylchromium; dialkyl arylphosphonate; nucleophilic aromatic substitution

EINLEITUNG

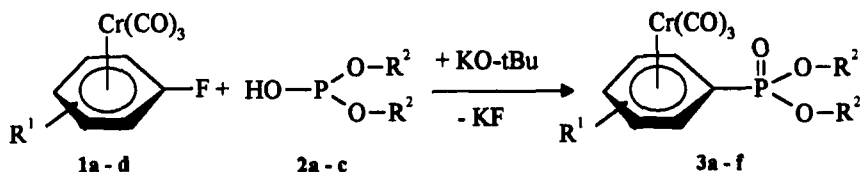
Die Koordination von Übergangsmetallen mit dem aromatischen π -System führt zu einer Aktivierung des Aromaten für nucleophile Additions- und Substitutionsreaktionen. Mit den Tricarbonylchrom-Komplexen der Halogenaromaten gelingt so die nucleophile ipso-Substitution des Halogens, vorzugsweise von Fluor und Chlor, durch Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelnucleophile¹. Wir berichten über erste Versuche, die Reaktion auch zur Substitution von aromatisch gebundenem Fluor durch Phosphor-Nucleophile zu nutzen.

*Corresponding author.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Fluorbenzol sowie 2-, 3- und 4-Fluortoluol, deren (η^6 -Fluoraren)tricarbonylchrom-Komplexe **1a–d** aus den entsprechenden Aromaten und Chromhexacarbonyl leicht zugänglich sind^{2–4}, dienten uns als Modells substanzen für die ipso-Substitution. Als Phosphor-Nucleophile setzten wir Dimethyl-, Diethyl- und Bis(2-ethylhexyl)phosphit (**2a–c**) ein.

Die Reaktion wird in DMSO bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Deprotonierung der Dialkylphosphite **2a–c** mit Kalium-*tert*-butylat werden die Tricarbonylchrom-Komplexe **1a–d** zugesetzt. Die Lösung trübt sich sofort, weil sich Kaliumfluorid abscheidet. Die Bildung der (η^6 -Dialkylphosphonoaren)tricarbonylchrom-Komplexe **3a–f** kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden, von denen nach ca. 3 Stunden 70–80% vorliegen. Nicht umgesetzte (η^6 -Fluoraren)tricarbonylchrom-Komplexe werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel abgetrennt. **3a–f** sind gelbe Verbindungen, die unter Luft- und Lichtausschluß stabil sind. Sie können in Analogie zu anderen Arentricarbonylchrom-Komplexen durch Oxidation mit Iod unter Freisetzung der aromatischen Phosphonsäureester dekomplexiert werden^{1,5}. Wesentlich einfacher gestaltet sich die Dekomplexierung mit Luftsauerstoff unter Belichtung, so wird aus dem Chromcarbonyl-Komplex **3f** in 85%iger Ausbeute 4-Methylphenylphosphonsäurebis(2-ethylhexylester) **4** erhalten.



1a: $R^1 = \text{H}$

1b: $R^1 = 2\text{-CH}_3$

1c: $R^1 = 3\text{-CH}_3$

1d: $R^1 = 4\text{-CH}_3$

2a: $R^2 = \text{CH}_3$

2b: $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$

2c: $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$

3a: $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_3$

3b: $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$

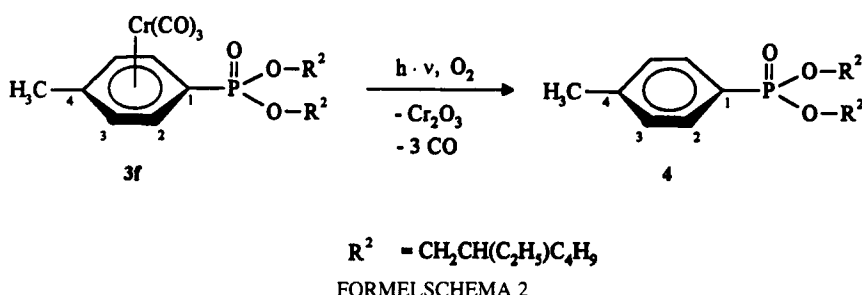
3c: $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$

3d: $R^1 = 2\text{-CH}_3, R^2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$

3e: $R^1 = 3\text{-CH}_3, R^2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$

3f: $R^1 = 4\text{-CH}_3, R^2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$

FORMELSCHEMA 1



Die CO-Liganden am Chrom zeigen im IR-Spektrum (CCl_4) zwei charakteristische starke Banden bei 1905–1910 sowie 1980–1990 cm^{-1} , im ^{13}C -NMR-Spektrum (DMSO) erscheint das CO-Signal bei 232 ppm. Die Aromatensignale im ^{13}C -NMR-Spektrum sind gegenüber denen der nicht komplexierten aromatischen Phosphonsäureester durch die Komplexbildung stark zu höherem Feld verschoben (siehe Tabelle 1). Analoges gilt für das ^{31}P -NMR- und die ^1H -NMR-Signale, die letzteren sind stark verbreitert.

Die Untersuchungen sind eine methodische Ergänzung zu den bekannten Synthesen von Arylphosphonsäureestern aus Brom- und Iodaromaten mit Kupfer-⁶, Nickel-⁷ und Palladiumkatalysatoren⁸. Die Reaktion ist für ipso-Substitutionen von Fluor mit Phosphiten unter sehr milden Reaktionsbedingungen geeignet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Elementaranalyse: Carbo-Erba-Elementaranalyzer 1106– ^1H - und ^{13}C -NMR (Standard HMDS, intern): Gema 300 (Varian) (300 bzw. 75 MHz), Lösungsmittel: DMSO- D_6 — ^{31}P -NMR (Standard 85%ig. H_3PO_4 , extern): Unityplus-300 und -500 (Varian) (122,2 bzw. 202,4 MHz), Lösungsmittel: CDCl_3 ; alle δ -Werte sind

TABELLE I Vergleich ausgewählter NMR-Daten des Chrom-komplexes **3f** mit dem 4-Methylbenzolphosphonsäurebis(2-ethylhexylester) **4**

		3f	4
$^{31}\text{P}[\text{ppm}]^a$		16,6	19,4
$^{13}\text{C}[\text{ppm}]^b$	C-1 ^c	88,3 ($^1J_{\text{C-P}} = 202 \text{ Hz}$)	125,2 ($^1J_{\text{C-P}} = 190 \text{ Hz}$)
	C-2	98,4 ($^2J_{\text{C-P}} = 11,0 \text{ Hz}$)	131,4 ($^2J_{\text{C-P}} = 9,7 \text{ Hz}$)
	C-3	91,5 ($^3J_{\text{C-P}} = 14,0 \text{ Hz}$)	129,3 ($^3J_{\text{C-P}} = 14,9 \text{ Hz}$)
	C-4	113,5	142,7 ($^4J_{\text{C-P}} = 2,9 \text{ Hz}$)

^a in Chloroform.

^b in DMSO- D_6 .

^c Numerierung siehe Reaktionsschema

in ppm angegeben—Massenspektrometrie: Hewlett Packard 5985B—IR: Specord (Carl Zeiss Jena), Lösungsmittel: CCl_4 —Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 230–400 mesh (Merck).

(η^6 -Dialkylphosphonoaren)tricarboxylchrom **3a–f** (allgemeine Vorschrift): 10 mmol Kalium-tert-butylat werden bei Raumtemperatur und unter Argon in 10 ml abs. DMSO gelöst und unter Rühren mit 10 mmol Dialkylphosphit **2a–c** versetzt. Nach 15 min. werden dann 10 mmol (η^6 -Fluoraren)tricarboxylchrom **1a–d** (Herstellung^{2–4}) in das Reaktionsgemisch eingetragen, das dann 2–4 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Der Umsatz wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach ca. 80% Umsatz wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml Essigsäureethylester verdünnt, die organische Phase dreimal mit Wasser oder mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bei max. 40°C eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch von Ausgangsmaterial gereinigt (**3a, b**: Toluol/Essigsäureethylester = 1:1, **3c–f**: Toluol/Essigsäureethylester = 9:1).

(η^6 -Dimethylphosphonobenzol)tricarboxylchrom (**3a**): Ausb.: 75%; Fp. 68–70°C (Diethylether); ^{31}P -NMR: δ 19,2; ^1H -NMR: δ 3,76 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$ Hz, 6 H, CH_3), 3,78 (s, 3 H, CH_3), 5,58 (m, 2 H, arom.), 6,01 (m, 3 H, arom.); ^{13}C -NMR: δ 53,5 ($^2J_{\text{C,P}} = 6,1$ Hz, CH_3), 89,5 ($^1J_{\text{C,P}} = 200$ Hz, arom. C-1), 91,1 ($^3J_{\text{C,P}} = 11,1$ Hz, arom. C-3), 98,4 (arom. C-4), 98,4 ($^2J_{\text{C,P}} = 9,2$ Hz, arom. C-2), 232,4 (CO); IR [cm^{-1}]: 1980, 1910; MS (LSIMS, magic bullet): m/z 323 ($\text{M}^+ + \text{H}$), 266 ($\text{M}^+ - 2$ CO), 238 ($\text{M}^+ - 3$ CO); $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{CrO}_6\text{P}$ (322,17) ber. C 41,01, H 3,44%, gef. C 41,36, H 3,50%.

(η^6 -Diethylphosphonobenzol)tricarboxylchrom (**3b**): Ausb.: 73%; Fp. 51–53°C; ^{31}P -NMR: δ 16,3; ^1H -NMR: δ 1,23 (t, 6 H, CH_3), 4,08 (m, 4 H, CH_2), 5,52 (br. s, 2 H, arom.), 5,95 (m, 3 H, arom.); ^{13}C -NMR: δ 16,1 ($^3J_{\text{C,P}} = 6,1$ Hz, CH_3), 62,8 ($^2J_{\text{C,P}} = 6,1$ Hz, CH_2), 90,9 ($^1J_{\text{C,P}} = 200$ Hz, arom. C-1), 91,0 ($^3J_{\text{C,P}} = 11,4$ Hz, arom. C-3), 98,2 (arom. C-4), 98,4 ($^2J_{\text{C,P}} = 9,5$ Hz, arom. C-2), 232,5 (CO); IR [cm^{-1}]: 1980, 1905; MS (LSIMS, magic bullet): m/z 351 ($\text{M}^+ + \text{H}$), 294 ($\text{M}^+ - 2$ CO), 266 ($\text{M}^+ - 3$ CO); $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{CrO}_6\text{P}$ (350,23) ber. C 44,58, H 4,32%, gef. C 44,71, H 4,24%.

[η^6 -Bis(2-ethylhexyl)phosphonobenzol]tricarboxylchrom (**3c**): Ausb.: 87%; gelbes Öl; ^{31}P -NMR: δ 16,4; ^1H -NMR: δ 0,85 (br. s, 12 H, CH_3), 1,26 (br. s, 16 H, CH_2), 1,55 (br. s, 2 H, CH), 3,98 (br. s, 4 H, OCH_2), 5,58 (br. s, 2 H, arom.), 5,94 (br. s, 2 H, arom.), 6,02 (br. s, 1 H, arom.); ^{13}C -NMR: δ 10,7, 13,8 (CH_3), 22,4, 22,6, 28,2, 29,4 (CH_2), 40,2 [(CDCl_3) , CH], 68,2 ($^2J_{\text{C,P}} = 6,1$ Hz, OCH_2), 90,6 ($^1J_{\text{C,P}} = 199$ Hz, arom. C-1), 91,0 ($^3J_{\text{C,P}} = 11,3$ Hz, arom. C-3), 97,8 (arom. C-4), 97,9 ($^2J_{\text{C,P}} = 9,1$ Hz, arom. C-2), 231,9 (CO); IR [cm^{-1}]: 1990, 1910 (CO); MS (EI): m/z 462 (8%, $\text{M}^+ - 2$ CO), 434 (100%, $\text{M}^+ - 3$ CO); $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{CrO}_6\text{P}$ (518,55) ber. C 57,89, H 7,59%, gef. C 58,02, H 7,77%.

$\{\eta^6\text{-}1\text{-}[\text{Bis}(2\text{-ethylhexyl})\text{phosphono}]\text{-}2\text{-methylbenzol}\}\text{tricarbonylchrom}$ (**3d**): Ausb.: 72%, gelbes Öl; ^{31}P -NMR: δ 17,8; ^1H -NMR: δ 0,84 (br. s, 12 H, CH_3), 1,25 (br. s, 16 H, CH_2), 1,52 (br. s, 2 H, CH), 2,33 (br. s, 3 H, CH_3), 4,00 (br. s, 4 H, OCH_2), 5,45 (br. s, 2 H, arom.), 6,10 (br. s, 2 H, arom.); ^{13}C -NMR: δ 10,6, 13,7, 19,4 (CH_3), 22,3, 22,8, 28,2, 29,4 (CH_2), 40,2 [(CDCl_3) , CH], 67,9 (OCH_2), 68,1 ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 6$ Hz, OCH_2), 88,7 ($^3\text{J}_{\text{C,P}} = 11,1$ Hz, arom. C-3), 89,9 ($^1\text{J}_{\text{C,P}} = 201$ Hz, arom. C-1), 93,0 ($^3\text{J}_{\text{C,P}} = 10,6$ Hz, arom. C-5), 99,0 (arom. C-4), 100,8 ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 9,1$ Hz, arom. C-6), 144,0 ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 8,8$ Hz, arom. C-2), 232,7 (CO); IR [cm^{-1}]: 1980, 1905; MS (LSIMS, magic bullet): m/z 448 ($\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$); $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{CrO}_6\text{P}$ (532,58) ber. C 58,64, H 7,76%, gef. C 59,06, H 8,02%.

$\{\eta^6\text{-}1\text{-}[\text{Bis}(2\text{-ethylhexyl})\text{phosphono}]\text{-}3\text{-methylbenzol}\}\text{tricarbonylchrom}$ (**3e**): Ausb.: 63%, gelbes Öl; ^{31}P -NMR: δ 16,6; ^1H -NMR: δ 0,86 (br. s, 12 H, CH_3), 1,26 (br. s, 16 H, CH_2), 1,55 (br. s, 2 H, CH), 2,16 (br. s, 3 H, CH_3), 3,99 (br. s, 4 H, OCH_2), 5,82 (m, 4 H, arom.); ^{13}C -NMR: δ 10,6, 13,7, 19,8 (CH_3), 22,3 (2 CH_2), 28,2, 29,3 (CH_2), 40,2 [(CDCl_3) , CH], 68,3 ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 6,1$ Hz, OCH_2), 92,3 ($^1\text{J}_{\text{C,P}} = 198$ Hz, arom. C-1), 92,4 ($^3\text{J}_{\text{C,P}} = 12,2$ Hz, arom. C-5), 95,3 ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 8,4$ Hz, arom. C-2), 97,2 ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 9,2$ Hz, arom. C-6), 97,7 (arom. C-4), 107,5 ($^3\text{J}_{\text{C,P}} = 11,4$ Hz, arom. C-3), 232,8 (CO); IR [cm^{-1}]: 1980, 1905; MS (LSIMS, magic bullet): m/z 448 ($\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$); $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{CrO}_6\text{P}$ (532,58) ber. C 58,64, H 7,76%, gef. C 58,75, H 8,02%.

$\{\eta^6\text{-}1\text{-}[\text{Bis}(2\text{-ethylhexyl})\text{phosphono}]\text{-}4\text{-methylbenzol}\}\text{tricarbonylchrom}$ (**3f**): Ausb.: 73%, gelbes Öl; ^{31}P -NMR: δ 16,6; ^1H -NMR: δ 0,89 (br. s, 12 H, CH_3), 1,29 (br. s, 18 H, CH_2 , CH), 2,25 (br. s, 3 H, CH_3), 3,98 (br. s, 4 H, OCH_2), 5,51 (br. s, 2 H, arom.), 6,00 (br. s, 2 H, arom.); ^{13}C -NMR: δ 10,5, 13,6, 20,0 (CH_3), 22,3, 22,7, 28,2, 29,3 (CH_2), 40,2 [(CDCl_3) , CH], 68,1 ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 6,1$ Hz, OCH_2), 88,3 ($^1\text{J}_{\text{C,P}} = 202$ Hz, arom. C-1), 91,5 ($^3\text{J}_{\text{C,P}} = 14,0$ Hz, arom. C-3), 98,4 ($^2\text{J}_{\text{C,P}} = 11,0$ Hz, arom. C-2), 113,5 (arom. C-4), 232,5 (CO); IR [cm^{-1}]: 1980, 1905; MS (LSIMS, Nitrobenzylalkohol): m/z 532 (20%, M^+), 448 (100%, $\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$); $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{CrO}_6\text{P}$ (532,58) ber. C 58,64, H 7,76%, gef. C 58,62, H 8,04%.

4-Methylphenylphosphonsäurebis(2-ethylhexylester) (**4**): 3,90 g (ca. 7,3 mmol) **3f** (Rohprodukt) werden unter Rühren in 250 ml Chlorbenzol bei 70–80°C 18 h mit Luft begast und gleichzeitig mit zwei 100 W Wolfram-Glühlampen bestrahlt. Die Lösung wird dann durch CELIT filtriert und weitere 18 h unter Bestrahlung mit Luft behandelt. Nach erneutem Filtrieren der Lösung durch CELIT und Einengen i. Vak. erhält man ein hellgrünes Öl, das durch Flash-Chromatographie (Toluol/Essigsäureethylester 5:1) gereinigt wird. Ausb.: 2,47 g (85%), farb- und geruchloses Öl; ^{31}P -NMR: δ 19,4; ^1H -NMR: δ 0,81 (m, 12 H, CH_3), 1,22 (m, 16 H, CH_2), 1,48 (m, 2H, CH), 2,35 (s, 3 H, CH_3), 3,83 (m, 4 H, OCH_2), 7,33 (dd, $\text{J}_{\text{H,H}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H,P}} = 3,9$ Hz, 2 H, arom.), 7,61 (dd, $\text{J}_{\text{H,H}} = 8,0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 13$ Hz, 2 H, arom.); ^{13}C -NMR: δ 10,6, 13,7, 21,0 (CH_3),

22,3, 22,8, 28,2, 29,4 (CH₂), 39,4 (CH), 66,9 (²J_{C-P} = 5,7 Hz, OCH₂), 125,2 (¹J_{C-P} = 190 Hz, arom. C-1), 129,3 (³J_{C-P} = 14,9 Hz, arom. C-3), 131,4 (²J_{C-P} = 9,7 Hz, arom. C-2), 142,7 (arom. C-4); MS (LSIMS, magic bullet): m/z 397 (M⁺ + H); C₂₃H₄₁ O₃P (396,55) ber. C 69,66, H 10,42%, gef. C 69,39, H 10,44%.

Literatur

- [1] M. F. Semmelhack, "Comprehensive Organic Synthesis", (B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford 1991), Vol. 4, 517.
- [2] C. A. L. Mahaffy u. P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **28**, 136 (1990).
- [3] F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, L. Mignon U. J. Garcia-Oricain u. C. Knobler, *J. Organomet. Chem.* **363**, 297 (1989).
- [4] F. Rose-Munch, K. Aniss, E. Rose u. J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem.* **415**, 223 (1991).
- [5] R. P. Houghton, M. Voyle u. R. Price, *J. Organomet. Chem.* **259**, 183 (1983).
- [6] A. Osuka, N. Ohmasa, Y. Yoshida u. H. Suzuki, *Synthesis* **1983**, 69.
- [7] N. N. Demik, M. M. Kabachnik, Z. S. Novikova, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim* **1992**, 2432; *CA* **118**, 169216 r (1993).
- [8] M. Bayle-Lacoste, J. Moulines, N. Collignon, A. Boumekouez, E. de Tinguy-Moreaud u. E. Neuzil, *Tetrahedron* **46**, 7793 (1990).