

Notizen

Eine reduktive *Michaelis-Becker*-Reaktion: Darstellung und Eigenschaften des (Pentachlorphenyl)phosphonigsäure-diethylesters

Winfried Boenigk und Gerhard Hägele*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1

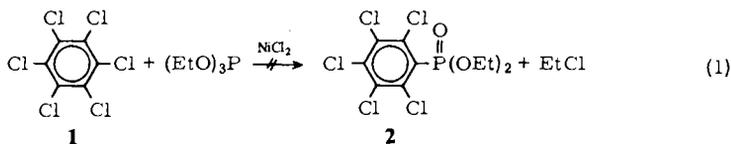
Eingegangen am 22. Juli 1983

A Reductive *Michaelis-Becker* Reaction: Synthesis and Properties of Diethyl (Pentachlorophenyl)phosphonite

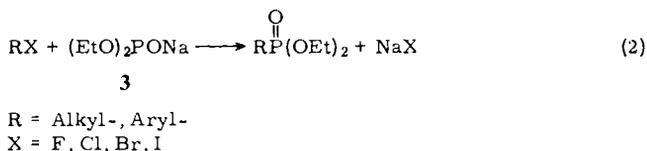
Hexachlorobenzene (**1**) reacts with sodium diethyl phosphite (**3**) to form diethyl (pentachlorophenyl)phosphonite (**6**) in a novel heterogeneous redox reaction. Subsequent reactions and NMR data are reported.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Synthesen und kernresonanzspektroskopische Eigenschaften von Phosphonsäuren interessieren wir uns auch für haloarylstudierte Derivate. Diese Verbindungsklasse vereint zwei aus getrennten Untersuchungen der Insektizidchemie¹⁾ bekannte Wirkungsprinzipien, von deren Kombination wir uns neue Erkenntnisse zur Biorelevanz versprechen. An dieser Stelle beschreiben wir die von uns durch Umsetzungen von Hexachlorbenzol (**1**) erschlossene Gruppe der Pentachlorphenylphosphorverbindungen.

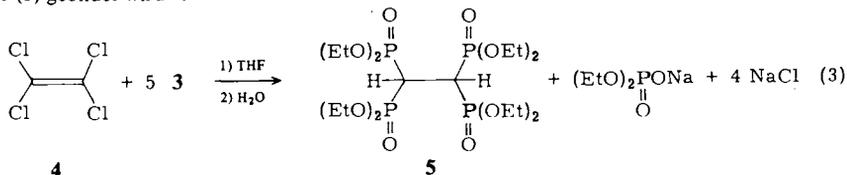
Eine wichtige Methode zur Phosphonylierung von Halogenaromaten stellt die von *Tavs*²⁾ modifizierte *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion dar. Aber selbst eine Aktivierung mit NiCl_2 reicht nicht aus, das träge Hexachlorbenzol zur Reaktion zu bringen.



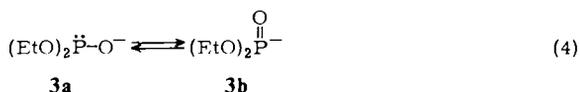
Wir hofften daher, durch Anwendung des *Michaelis-Becker*-Prinzips in die Chemie des (Pentachlorphenyl)phosphonsäure-diethylesters (**2**) gelangen zu können.



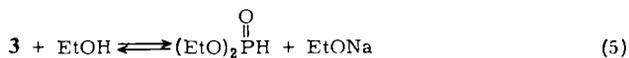
In vorangegangenen Untersuchungen stellten wir fest, daß die Reaktivität des Natriumdiethylphosphits (**3**) maßgeblich durch Solventien beeinflusst wird. So reagiert **3** mit Tetrachlorethylen (**4**) in Ethanol quantitativ zum Triethylphosphat, während in Tetrahydrofuran (THF) die gewünschte Phosphonylierung eintritt und der 1,1,2,2-Ethantetrayltetraphosphonsäure-octaethyl-ester (**5**) gebildet wird³⁾.



Offensichtlich steuern Solventien die ambidenten Ionen **3a, b**.



In alkoholischen Solventien treten zusätzlich sekundäre Austauschreaktionen auf.

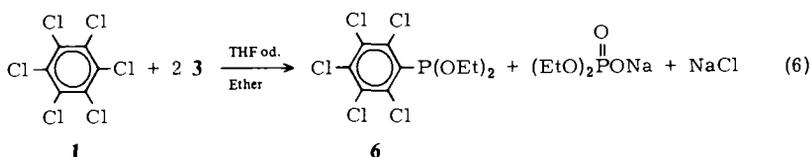


³¹P{¹H}-NMR-Messungen lassen vermuten, daß in Lösungen von Diethylether, THF und ähnlichen Ethern vorwiegend **3a**, in Benzol **3b**, in Ethanol ein Gleichgewicht nach (5) vorliegt.

Tab. 1. Solvensabhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_p von **3**

Solvens	Konzentration	δ_p (ppm vs. H ₃ PO ₄)
Diethylether	gesättigt	153.7
THF	1 M	150.7
Dioxan	1 M	151.2
Diglyme	1 M	153
Benzol	gesättigt	30.6
Ethanol	1 M	48 (breit)

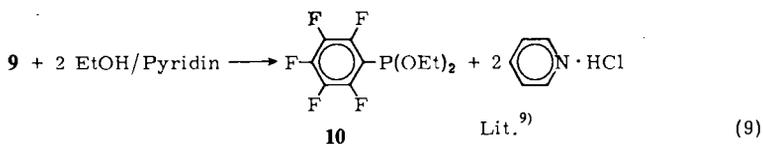
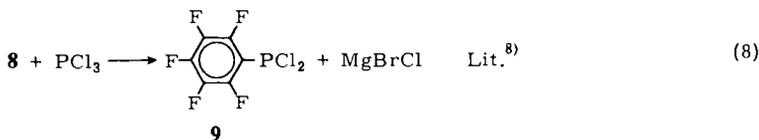
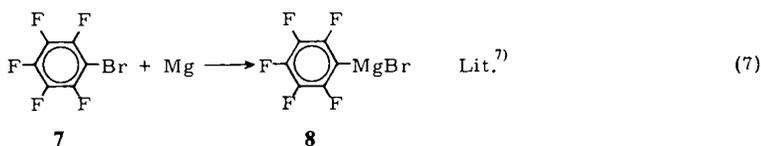
Mit Kenntnis dieser Befunde lag es nahe, das Prinzip der solvensaktivierten Phosphonylierung auf Hexachlorbenzol (**1**) anzuwenden. Bringt man die Reaktanden **1** und **3** in homogener Lösung in den Solventien THF oder Diethylether auf Rückflußtemperaturen, so tritt selbst bei 20stündigem Erwärmen keine Umsetzung ein. Erhitzt man ferner eine Suspension von **1** in einer gesättigten Lösung von **3** oder auch umgekehrt, so tritt ebenfalls keine Reaktion der beiden Komponenten auf. Liegen **1** und **3** aber simultan als Feststoff in einer Suspension der gesättigten Lösung vor, so bildet sich in einer mechanistisch noch nicht verstandenen Reaktion der (Pentachlorphenyl)-phosphonigsäure-diethylester (**6**).



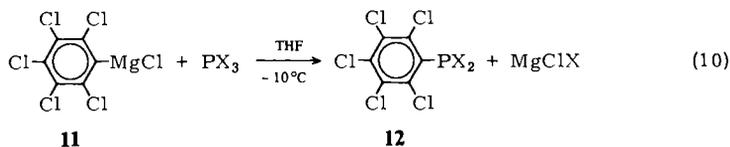
Wird die Umsetzung in Diethylether statt in THF durchgeführt, so erhöht sich die Ausbeute von 18% auf 45%, was wir auf die schlechtere Löslichkeit von **3** in Diethylether zurückführen.

Mit der von uns als reduktive *Michaelis-Becker*-Reaktion bezeichneten Umsetzung gelingt es erstmals, ein P^{III} -Derivat (hier: **6**) statt des erwarteten P^V -Esters zu erhalten. Mit der bequemen Synthese von **6** eröffnen sich Wege in der Chemie der bisher wenig erforschten Pentachlorphenylphosphorverbindungen. So wurden bisher nur Verbindungen des Typs $(C_6Cl_5)_n(C_6H_5)_{3-n}P$ ($n = 1^4$), $n = 2^5$), $n = 3^5,6$) beschrieben, nicht jedoch funktionalisierbare Derivate, die in die Klasse der Phosphonig- oder Phosphonsäuren führen.

Der zur Darstellung von (Pentafluorphenyl)phosphonigsäure-diethylester (**10**) bewährte Reaktionsweg (7)–(9) läßt sich nicht auf Pentachlorphenylverbindungen übertragen.



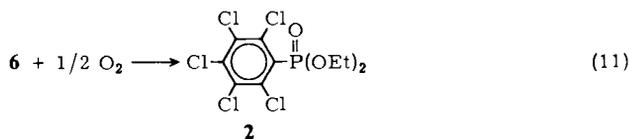
Nach unseren Befunden führen Umsetzungen mit C_6Cl_5MgCl ¹⁰) nicht in übersichtlicher Weise zu den gewünschten Zielprodukten.



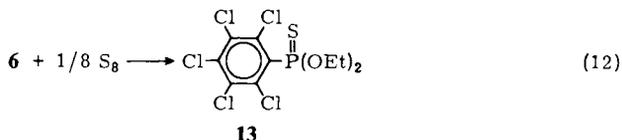
X = Cl, Br

Unsere Eintopfsynthese umgeht die experimentellen Schwierigkeiten und führt in direkter Umsetzung zum reaktiven Phosphonigsäureester **6**.

Durch Luftoxidation läßt sich **6** in den eingangs gesuchten (Pentachlorphenyl)phosphonsäure-diethylester (**2**) überführen.

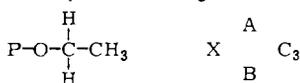


Mit Schwefel in Dichlormethan erhält man den (Pentachlorphenyl)thiophosphorsäure-*O,O*-diethylester (**13**).



NMR-Parameter der iterativen Behandlung von ^1H -Spektren der Verbindungen **6**, **2** und **13** sind in Tab. 2 aufgeführt. Man achte auf die Abhängigkeit der Parameter vom Valenzzustand des Phosphors.

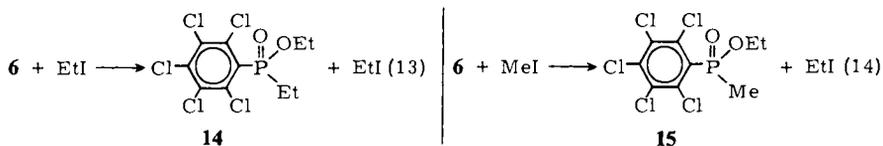
Tab. 2. 200-MHz- ^1H - und 36.43-MHz- ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **6**, **2** und **13** (20proz. in CDCl_3)
Spinbezeichnungen:



	6	2	13	
ν_A	863.50 ± 0.07	858.83 ± 0.02	866.90 ± 0.03	Hz
ν_B	859.84 ± 0.07	843.37 ± 0.02	851.73 ± 0.03	Hz
ν_C	$262.98^{\text{a)}$	$277.75^{\text{a)}$	$281.75^{\text{a)}$	Hz
J_{AB}	10.41 ± 0.05	10.07 ± 0.02	10.11 ± 0.04	Hz
J_{AC}	7.39 ± 0.07	7.11 ± 0.02	7.08 ± 0.03	Hz
J_{AX}	10.22 ± 0.13	8.08 ± 0.03	9.12 ± 0.06	Hz
J_{BC}	6.65 ± 0.07	7.03 ± 0.02	7.01 ± 0.03	Hz
J_{BX}	9.11 ± 0.13	8.72 ± 0.03	11.87 ± 0.05	Hz
J_{CX}	n. a. ^{b)}	$0.66^{\text{a)}$	n. a. ^{b)}	Hz
δ_A	4.318	4.294	4.335	ppm
δ_B	4.299	4.217	4.259	ppm
δ_C	1.315	1.389	1.409	ppm
δ_X	164.7	8.7	72.1	ppm
rms	0.142	0.098	0.157	

^{a)} Nicht iteriert. – ^{b)} Nicht aufgelöst.

Der Phosphonigsäureester **6** kann auch als P^{III} -Komponente in *Michaelis-Arbuzov*-Reaktionen eingesetzt werden. Nach Zugabe katalytischer Mengen Ethyliodid isomerisiert **6** beim Erhitzen zum Ethyl(pentachlorphenyl)phosphinsäure-ethylester (**14**).



Mit überschüssigem Methyljodid erhält man Methyl(pentachlorphenyl)phosphinsäure-ethylester (**15**).

Über weitere Umsetzungen des Synthons **6** werden wir in Kürze berichten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel und der Fa. *Henkel KGaA* für Durchführung von Elementaranalysen und Aufnahme von 200-MHz- ^1H -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunktapparatür Büchi 510; Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – ^{31}P -NMR: HX 90 R, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH; ^1H -NMR: WP 200, idem. – Alle Umsetzungen wurden unter trockenem N_2 ausgeführt.

(*Pentachlorphenyl*)phosphonigsäure-diethylester (**6**): In einem 4-l-Dreihalskolben werden 1.5 l absol. Diethylether und 69 g (3.0 mol) Natrium in kleinen Stücken vorgelegt. Unter KPG-Rührung tropft man innerhalb von 5 h 414 g (3.0 mol) Diethylphosphit zu. Unter H_2 -Entwicklung bildet sich Natriumdiethylphosphit (**3**), das als farbloser Festkörper ausfällt. Nach Ende der Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion 2 h unter Rückfluß gekocht. Zur Suspension werden 285 g (1.0 mol) Hexachlorbenzol (**1**) in fester Form zugegeben. Das heterogene System wird 8 h unter Rückflußbedingungen bei effizienter Rührung umgesetzt. Die etherische Phase wird abgetrennt und eingengt. Die Reinigung des resultierenden gelben Öles erfolgt durch fraktionierende Destillation. Am Dünnschichtverdampfer (KDL 1; Leyboldt-Heraeus) werden im 1. Durchlauf bei $90^\circ\text{C}/0.1$ Torr leichtflüchtige Nebenprodukte abdestilliert. Im 2. Durchlauf bei $125^\circ\text{C}/0.1$ Torr erhält man als Destillat 165 g (45%, bezogen auf **1**) farbloses **6**. Schmp. 28°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{O}_2\text{P}$ (370.3) Ber. C 32.43 H 2.70 Cl 47.87 P 8.36
Gef. C 32.5 H 2.3 Cl 46.3 P 8.4 Molmasse 368 (MS)

(*Pentachlorphenyl*)phosphonsäure-diethylester (**2**): 6.0 g (16 mmol) **6** werden in 50 ml Ligroin ($60 - 80^\circ\text{C}$) gelöst. Bei Raumtemp. leitet man 5 h einen langsamen Sauerstoffstrom durch die Lösung. Nach Abziehen des Solvens wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (80%) **2**. Nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren verläuft die Umsetzung quantitativ. Schmp. 70°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{O}_3\text{P}$ (386.3) Ber. C 31.09 H 2.59 Cl 45.88 P 8.02
Gef. C 31.9 H 2.3 Cl 46.5 P 7.8 Molmasse 384 (MS)

(*Pentachlorphenyl*)thiophosphonsäure-*O*,*O*-diethylester (**13**): 6.0 g (16 mmol) **6** in 50 ml Dichlormethan werden mit 1.0 g (31 mmol) Schwefel 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Dichlormethans wird überschüssiger Schwefel durch fraktionierendes Lösen in CHCl_3 abgetrennt. Nach Umkristallisation aus Ligroin ($60 - 80^\circ\text{C}$) erhält man 5.4 g (83%) **13**. Schmp. 87°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{O}_2\text{PS}$ (402.4) Ber. C 29.84 H 2.49 Cl 44.05 P 7.70 S 7.97
Gef. C 30.3 H 2.2 Cl 42.8 P 7.6 S 9.2 Molmasse 400 (MS)

Ethyl(*pentachlorphenyl*)phosphinsäure-ethylester (**14**): 18.5 g (50 mmol) **6** und 3.9 g (25 mmol) Ethyliodid werden 5 h bei 70°C umgesetzt. Die Reaktion verläuft nach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR quantitativ. Das resultierende Öl kristallisiert aus *n*-Pentan und wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 13.5 g (73%) **14**. Schmp. $29 - 30^\circ\text{C}$. – ^{31}P -NMR (20proz. in CDCl_3): $\delta = 41.9$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{O}_2\text{P}$ (370.3) Ber. C 32.43 H 2.70 Cl 47.87 P 8.36
Gef. C 32.7 H 2.9 Cl 47.1 P 8.4 Molmasse 368 (MS)

Methyl(*pentachlorphenyl*)phosphinsäure-ethylester (**15**): 2.5 g (6.7 mmol) **6** werden in 8.0 g (56 mmol) Methyljodid gelöst und 4 h unter Rückfluß umgesetzt. Laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR quantitative Reaktion. Die leichtflüchtigen Verbindungen werden abdestilliert. Der Rückstand wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (83%) **15**. Schmp. $102 - 103^\circ\text{C}$. – ^{31}P -NMR (20proz. in CDCl_3): $\delta = 37.2$.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_5\text{O}_2\text{P}$ (356.3) Ber. C 30.34 H 2.25 Cl 49.75 P 8.69
Gef. C 30.7 H 2.4 Cl 48.5 P 8.5 Molmasse 354 (MS)

Versuch der Darstellung von 2 nach (1): 28.5 g (0.1 mol) Hexachlorbenzol (1), 16.6 g (0.1 mol) Triethylphosphit und 1.3 g (0.01 mol) NiCl₂ werden 8 h auf 150 °C erwärmt. Mit ³¹P{¹H}-NMR ist keine Phosponylierung des Aromaten nachweisbar.

Versuch der Darstellung von 12 nach (10): 28.5 g (0.1 mol) 1 und 2.3 g (0.1 mol) angeätzte Mg-Späne werden in 500 ml absol. THF vorgelegt. Die heterogene Mischung wird ohne Rühren auf Rückflußtemp. erwärmt. Man startet die Umsetzung durch Zugabe geringer Mengen eines C₂H₅Br/Mg/THF-Gemisches und hält sie weiterhin unter Rückfluß. Man beginnt mit dem Rühren, wenn sich das THF dunkel färbt. Nach ca. 3 h ist die Umsetzung beendet.

Zu einer Lösung von 13.8 g (0.1 mol) PCl₃ [27.1 g (0.1 mol) PBr₃] in 500 ml absol. THF gibt man unter Kühlen auf -10 °C und Rühren innerhalb von 5 h die oben hergestellte Grignard-Lösung zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. weist ein ³¹P{¹H}-Spektrum ein komplexes Reaktionsgemisch mehrerer Phosphorverbindungen nach. Versuche zur Trennung schienen nicht lohnenswert.

- ¹⁾ K. H. Büchel (Hrsg.), Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, 1. Aufl., Thieme Stuttgart 1977.
- ²⁾ P. Tavs, Chem. Ber. **103**, 2428 (1970).
- ³⁾ ^{3a)} Henkel KGaA (Erf. G. Hägele), Ger. Offen. DE 3 111 152 (30. Sept. 1982) [Chem. Abstr. **98**, 126378w (1983)]. - ^{3b)} G. Hägele und Mitarb., unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁴⁾ M. D. Rausch, F. E. Tibbetts und H. B. Gordon, J. Organomet. Chem. **5**, 493 (1966).
- ⁵⁾ S. S. Dua, R. C. Edmondson und H. Gilman, J. Organomet. Chem. **24**, 703 (1970).
- ⁶⁾ J. M. Miller, J. Chem. Soc. A **1967**, 828.
- ⁷⁾ E. Nield, R. Stephens und J. C. Tallow, J. Chem. Soc. **1959**, 166.
- ⁸⁾ D. D. Magnelli, G. Tesi, J. U. Lowe jr. und W. E. McQuiston, Inorg. Chem. **5**, 457 (1966).
- ⁹⁾ M. Fild, I. Hollenberg und O. Glemser, Naturwissenschaften **54**, 89 (1967).
- ¹⁰⁾ H. E. Ramsden, A. E. Balint, W. R. Whitford, J. J. Walburn und R. Cserr, J. Org. Chem. **22**, 1202 (1957).

[251/83]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim 1984 - Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form - durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren - reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. - All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form - by photoprint, microfilm, or any other means - nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. - Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the U.S.A.: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.