

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 10

S. 3139—3466

Marko Kirilov und Galin Petrov

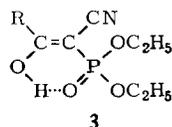
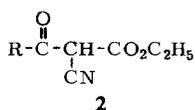
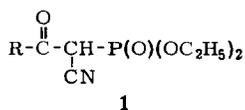
Darstellung, Struktur und Reaktionsfähigkeit des Magnesium-diäthylphosphono-acetons. IR-Spektroskopische Angaben über seine Kationotropie in Lösung

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für Organische Chemie

(Eingegangen am 14. März 1967)

Magnesium reagiert mit dem Diäthylester des Phosphono-acetons in flüssigem Ammoniak in hoher Ausbeute zu Magnesium-diäthylphosphono-aceton, das mit Acetylchlorid das *O*-Acetylderivat, mit Äthyljodid hingegen das *C*-Äthylderivat des Diäthylphosphono-acetons liefert. Aus den IR-Spektren folgt, daß Magnesium-diäthylphosphono-aceton in kristallinem Zustand ein Enolat mit Chelatbildung zwischen dem Magnesium und dem Sauerstoff der P=O-Gruppe darstellt, während in CCl₄-Lösung Kationotropie zwischen der Chelat- und der Carbeniatform besteht.

Kürzlich haben wir die Darstellung von α -Acylderivaten des Diäthylphosphono-acetonitrils beschrieben¹⁾, Verbindungen, die als Ester von α -Cyan- β -keto-phosphonsäuren (1) bzw. Phosphoranaloga der α -Cyan- β -keto-carbonsäureester (2) angesehen werden können.

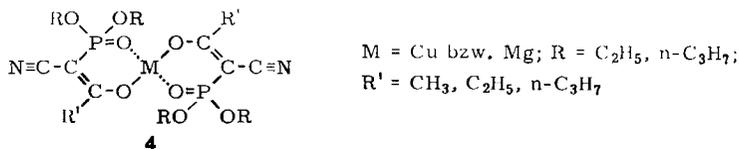


Als Ester von β -Ketosäuren besitzen diese Verbindungen ein bewegliches Wasserstoffatom in α -Stellung und lassen die Keto-Enol-Tautomerie zu. Wie bereits berichtet¹⁾, verstärkt das Vorliegen der Cyangruppe in α -Stellung die Enolisierung (65% in Methanol) der α -Cyan- β -keto-phosphonsäureester, was sowohl auf die

¹⁾ *M. Kirilov und G. Petrov*, Dokl. Bulg. Akad. Wiss. **18**, Nr. 4, 331 (1965), C. A. **63**, 11660[†] (1965); *M. Kirilov und G. Petrov*, unveröffentlicht. Mitteil.

Konjugation dieser Gruppe mit der C=C-Doppelbindung als auch auf die Wasserstoffbrückenbildung zwischen der OH- und P=O-Gruppe der Enolform (3) zurückgeht.

Bei Umsetzung mit Kupfer(II)-¹⁾ bzw. Magnesiumacetat ¹⁾ in ätherischer Lösung bilden die Ester 1 leicht Salze mit Chelatstruktur (4):



Auffallend ist manches Verhalten der β -Keto-phosphonsäureester ohne CN-Gruppe in α -Stellung. Das Diäthylphosphono-aceton besitzt reaktionsfähige α -Wasserstoffatome²⁾, der Enolgehalt ist mit etwa 1% gering³⁾.

Somit leuchtet ohne weiteres ein, warum unsere Versuche, durch Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit Diäthylphosphono-aceton unter verschiedenen Bedingungen ein Kupfersalz zu erhalten, scheiterten. In flüssigem Ammoniak setzt sich Diäthylphosphono-aceton jedoch mit metallischem Magnesium glatt zum entsprechenden Magnesiumderivat um. Infolge der großen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 22$ bei -33°) und der hohen Basizität ist flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium zur Metallierung phosphororganischer Verbindungen mit aktiver Methylengruppe gut geeignet. Hierbei muß für die Metallierung das metallische Magnesium und nicht etwa das bei der Reaktion entstehende Magnesiumamid maßgeblich sein; denn nach I. c.⁴⁾ soll noch keine direkte Umsetzung von Magnesium mit dem flüssigen Ammoniak unter Ausschluß von CH-aciden Verbindungen beobachtet worden sein.

Die Metallierung des Diäthylphosphono-acetons mit Magnesium in flüssigem Ammoniak verläuft in 3–4 Stdn., wenn man das Molverhältnis 2:1 wählt. In der Regel nimmt man jedoch das Phosphono-aceton in etwa 30proz. Überschuß, der restlos regeneriert wird. Nach beendeter Reaktion wird das Ammoniak durch Äther ersetzt, wobei sich geringe Mengen eines in Äther unlöslichen farblosen Stoffes absetzen, der phosphorfrei ist und einen (komplexometrisch bestimmten) hohen Mg-Gehalt aufweist. Sein IR-Spektrum (in Nujol) läßt Banden im Bereich 3300–3500/cm (ν NH) und im Bereich 1590–1650/cm (δ NH)⁵⁾ erkennen. Der Niederschlag ist nicht brennbar und unter Ammoniakentwicklung wasserlöslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich. Wir halten ihn demnach für ein als Nebenprodukt entstandenes Magnesiumamid. Aus der Ätherlösung kommen farblose (rhombische und hexagonale) Kristalle von Magnesium-diäthylphosphono-aceton (5).



Die Alkylierung von 5 mit Alkylhalogeniden verläuft auch unter forcierten Bedingungen schwierig. So erhielten wir α -Äthyl-diäthylphosphono-aceton in nur 10proz. Ausbeute durch 12stdg. Erhitzen von 5 mit überschüssigem Äthyljodid in absol.

²⁾ A. N. Pudowik und N. M. Lebedewa, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 90, 799 (1953), C. A. 50, 2429 (1956).

³⁾ B. A. Arbusow und W. S. Winogradowa, Dokl. Akad. Nauk SSSR 99, 85 (1954), C. A. 49, 13925 (1955); 106, 263 (1956), C. A. 50, 13787 (1956).

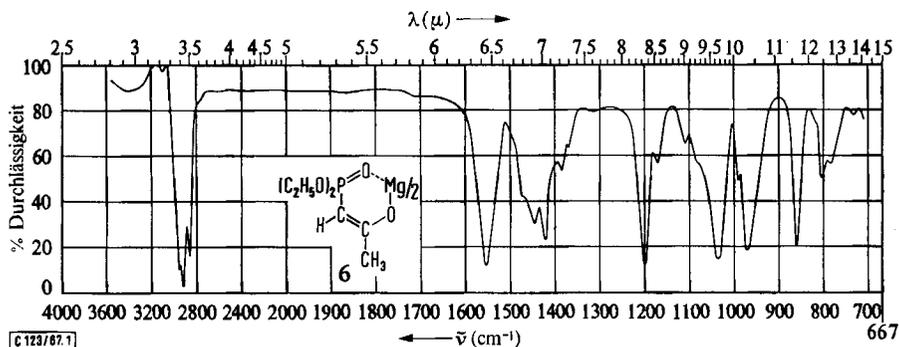
⁴⁾ P. Markov, Ch. Ivanov und M. Arnaudov, Chem. Ber. 97, 2987 (1964).

⁵⁾ L. J. Bellamy, Infrarotspektren der Moleküle (russ. Auflage), S. 298, 219–230, 364, Izd. Inostranoj Literatry, Moskau 1957; K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy (practical) (russ. Aufl.) S. 45, 55, 68, 51, Izdat. „Mir“, Moskau 1965.

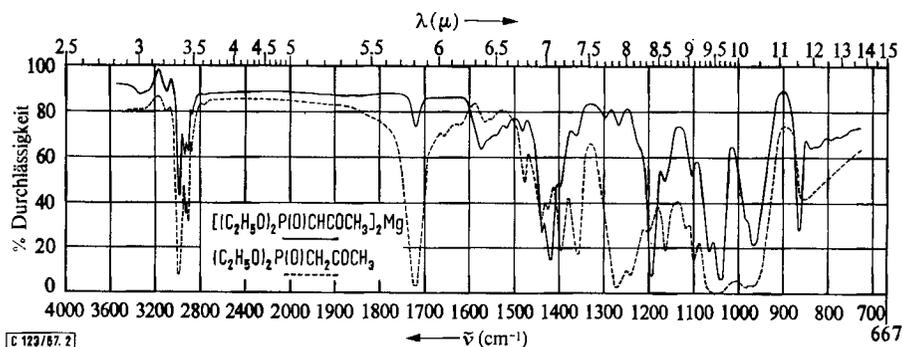
Äthanol. Die Struktur dieses Alkylierungsproduktes als C-Äthylderivat des Diäthylphosphono-acetons belegt das IR-Spektrum: ν_{CO} bei $1722/\text{cm}$; keine Absorption für C=C.

Die Acylierung von **5** gelingt glatt. So liefert es z. B. nach 3stdg. Kochen mit Acetylchlorid in 66proz. Ausbeute den Diäthylester der [β -Acetoxy-propenyl]-phosphonsäure, d. h. das O-Acetylderivat der Enolform des Diäthylphosphonoacetons. Das IR-Spektrum bestätigt mit Absorptionsbanden bei 1208, 1663 und $1770/\text{cm}$ die Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindung. Die zwei erstgenannten Banden entsprechen den C—O- und C=C-Schwingungen in Vinyläthern, die dritte der C=O-Estergruppe in der für Enolacetate charakteristischen Kette C=C—O—C=O⁵⁾. Darüber hinaus stimmen die Konstanten der Verbindung mit denen eines nach l. c.⁶⁾ unabhängig dargestellten authentischen Präparats überein.

Magnesium-diäthylphosphono-aceton (**5**) zeigt im festen Zustand (Nujol) und in Lösung (CCl_4) unterschiedliche charakteristische Frequenzen im Bereich 1000 bis $1800/\text{cm}$ (Genauigkeit der Bestimmung $\pm 1/\text{cm}$), die aus Abbild. 1 und 2 sowie der Tabelle ersichtlich sind.



Abbild. 1. IR-Spektrum des festen Magnesium-diäthylphosphono-acetons, suspendiert in Nujol



Abbild. 2. IR-Spektren (1-mm-Küvette) von — Magnesium-diäthylphosphono-aceton (~ 1 proz. in CCl_4) und ---- Diäthylphosphono-aceton (CCl_4)

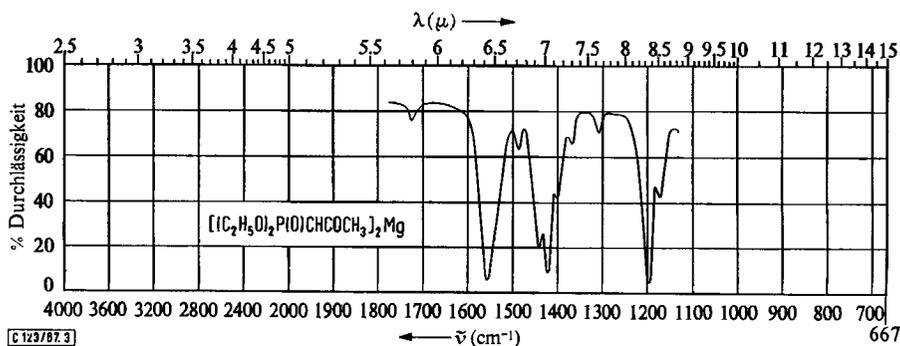
⁶⁾ I. F. Lucenko, M. Kirilov und G. B. Postnikowa, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 263 (1962), C. A. **57**, 16649 (1962).

Charakteristische Frequenzen der IR-Spektren von Magnesium-diäthylphosphono-aceton (5) (cm^{-1})

In Nujol	In CCl_4 -Lösung	In Nujol nach Verdunsten der CCl_4 -Lösung
1038	1040	1038
1104	1103	1105
1168	1172	1168
1196	1198	1197
—	1272	—
1552	1557	1552
—	1723	—

Die Frequenzen 1038 und 1104/ cm in Nujol sowie die entsprechenden Frequenzen 1040 und 1103/ cm in CCl_4 sind auf die C—O-Schwingungen in Phosphoestern (C—O—P)⁵⁾ zurückzuführen. Die Frequenzen 1168 und 1172/ cm in Nujol bzw. CCl_4 -Lösung dürften die P—O-Valenzschwingungen in der gleichen Kette⁵⁾ charakterisieren.

In Nujol und CCl_4 -Lösung werden die gleichen intensiven Banden bei 1196 bzw. 1198/ cm beobachtet. Nach l. c.⁷⁾ und ¹⁾ charakterisieren diese Frequenzen die an der metallischen Chelatkomplexbildung beteiligte P=O-Gruppe; für das Magnesiumsalz des Diäthylesters der α -Cyan- β -keto-propanphosphonsäure liegt die charakteristische Frequenz im Bereich 1200/ cm (Doppelmaximum bei 1200 und 1215/ cm vermutlich unter dem Einfluß des Nujols¹⁾). Die Banden 1552/ cm (Nujol) bzw. 1557/ cm (Lösung)^{*)} haben vermutlich einen komplizierten Charakter und dürften durch Überdeckung von Banden entstanden sein, die von den Schwingungen C \equiv C und C \equiv O im Chelatring^{1,4,8)} herühren.



Abbild. 3. IR-Spektrum (0,1-mm-Küvette) von Magnesium-diäthylphosphono-aceton (5) (5proz. in CCl_4)

*) Infolge der Absorption des Lösungsmittels (CCl_4) im Bereich 1500–1600/ cm bei der 1-mm-Küvette wurde das Spektrum einer 5proz. Lösung in der 0,1-mm-Küvette aufgenommen; die Bande bei 1557/ cm erscheint hinreichend deutlich (s. Abbild. 3).

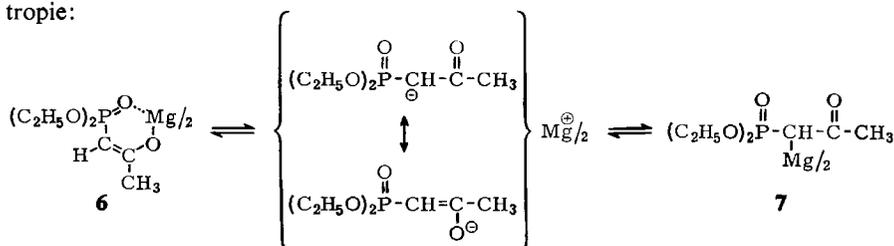
⁷⁾ F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bannister, J. chem. Soc. [London] 1960, 2199.

⁸⁾ R. Mecke und E. Funk, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1124 (1956).

In CCl_4 -Lösung erscheinen zwei neue Banden bei 1272 und 1723/cm. Ähnliche Frequenzen (1275 und 1724/cm) weist auch das von uns aufgenommene IR-Spektrum des Diäthylphosphono-acetons (Abbild. 2) in CCl_4 auf. Sie sind zweifellos durch die Schwingungen der (freien) P=O- bzw. der C=O-Gruppe bedingt⁵⁾. Nach l. c.⁹⁾ sind im IR-Spektrum des Diäthylphosphono-acetons in der Flüssigkeitsschicht die Frequenzen im Bereich $\sim 7.9 \mu$ (1265/cm) und 5.84μ (1712/cm) für die gleichen Schwingungen charakteristisch.

Die Möglichkeit, die vorstehenden Absorptionsbanden im Lösungs-Spektrum von **5** könnten von (etwa bei der Spektroskopie durch teilweise Hydrolyse des Magnesiumderivats entstandenem) Ausgangs-Diäthylphosphono-aceton herrühren, kann ausgeschlossen werden; nach Verdunsten des Lösungsmittels aus der spektroskopierten Lösung weist der feste Rückstand das gleiche Spektrum in Nujol auf wie das vorher aufgenommene Spektrum von **5** in Nujol.

Eine Erklärung für das unterschiedliche spektrale Verhalten von **5** in festem Zustand und in Lösung bietet die bei dieser Verbindung in Lösung vorhandene Kationotropie:



Die Frequenzen 1272 und 1723/cm des Lösungs-Spektrums gehen auf die P=O- und C=O-Valenzschwingungen in der Carbeniatform (**7**) von Magnesium-diäthylphosphono-aceton zurück. In festem Zustand liegt dieses lediglich als Chelat vor (**6**). In Lösung geht ein Teil davon in das Carbeniat über. Unsere vorläufigen kinetischen und quantitativen IR-Messungen sprechen für die Annahme eines Gleichgewichts.

Kürzlich⁴⁾ wurde Kationotropie in CHCl_3 -Lösung von Magnesiumacetessigsäureester und nach l. c.¹⁰⁾ im Reagens von Reformatski nachgewiesen. Beim Magnesiumacetessigsäureester finden die Autoren⁴⁾ in Lösung auch eine dritte Form, nämlich ein nichtchelatisiertes Enolat. Im Reagens von Reformatski wird das Vorliegen einer solchen Form angezweifelt¹⁰⁾. Beim Magnesium-diäthylphosphono-aceton wurde kein nichtchelatisiertes Enolat (**8**) nachgewiesen.

Spektroskopisch wurde gleichfalls das Fehlen eines möglichen Isomeren von Phosphoryliden-Struktur (**9**) bestätigt:



Daß in unserem Fall kein nichtchelatisiertes Magnesiumenolat vorliegt, dürfte an der größeren Polarität der Phosphorylgruppe gegenüber der Estercarbonylgruppe¹¹⁾,

⁹⁾ B. A. Arbuzov und M. Mowsesjan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Sekt. Chem. Wiss. 1959, 267; C. A. 53, 19850 (1959).

¹⁰⁾ M. Caudemar, Bull. Soc. chim. France 1966, (10), 3113.

¹¹⁾ M. Green und R. Hudson, J. chem. Soc. [London] 1963, 1004.

infolgedessen auch an ihrer größeren komplex- bzw. chelatbildenden Fähigkeit, liegen. Aus demselben Grunde ist die Elektronendichte im Chelatring des Magnesium-diäthylphosphono-acetons in hohem Maße ausgeglichen und der Chelatkomplex **6** erheblich stabiler als der entsprechende Komplex beim Magnesiumacetessigsäureester. Ähnliches wurde bei den Kupfersalzen des Acetylacetons und des Acetessigesters festgestellt¹²⁾.

Ein Hinweis darauf ist auch die viel größere Löslichkeit von festem **5** in verhältnismäßig unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. (Das Spektrum des Magnesiumacetessigsäureesters wurde, da wenig löslich in CCl_4 , in CHCl_3 aufgenommen⁴⁾.) Daher ist anzunehmen, daß die nichtchelatisierte Enolatform des Magnesium-diäthylphosphono-acetons, selbst wenn sie in der Lösung entstehen sollte, sehr schnell in die erheblich stabilere Chelatform übergeht und aus diesem Grunde spektroskopisch nicht erfaßbar ist.

Die von uns beobachtete Kationotropie des Magnesium-diäthylphosphono-acetons bekräftigt die Hypothese von Hückel¹³⁾ hinsichtlich der Struktur und Reaktivität von Metallsalzen der Ketoenole.

Die experimentellen Befunde bei der Darstellung von *O*- und *C*-Derivaten des Diäthylphosphono-acetons sind im Einklang mit den vorstehenden Auffassungen von der Struktur des Magnesium-diäthylphosphono-acetons und sind daher aus dieser Sicht einleuchtend.

Für die Mitwirkung bei vorliegender Arbeit schulden die Autoren dem Diplomanden *Dimitr Brnev* und wissenschaftl. Mitarb. *Michail Arnaudov* Dank und Anerkennung.

Beschreibung der Versuche

I. Magnesium-diäthylphosphono-aceton (5): In einem mit Rührer, Luftkühler und Scheidetrichter versehenen Dreihalskolben suspendiert man in etwa 150 ccm flüss. Ammoniak 0.49 g (20 mg-Atom) Magnesiumpulver. Unter energischem Rühren werden 10.10 g *Diäthylphosphono-aceton* (40 mMol + 2.34 g Überschuß) zugetropft. Nach 3–4 Stdn. ist das Magnesium vollständig umgesetzt, man entfernt das Ammoniak im Alkoholbad und setzt etwa 100 ccm Äther zu. In geringer Menge entsteht ein farbloser Niederschlag, während die Hauptmasse des gebildeten **5** in Lösung bleibt. Man erhitzt eine Zeitlang bis zur völligen Auflösung des Produkts, filtriert die Ätherlösung vom unlöslichen Niederschlag (0.4 g) ab und wäscht diesen mit Äther aus. Nach Einengen der Lösung scheiden sich in der Kälte 7.6 g (93 %) **5** in farblosen Kristallen ab. Aus Äther Schmp. 186–187°.

5 ist an der Luft beständig, in organischen Lösungsmitteln einschließlich der wenig polaren oder nichtpolaren (Äther, Dioxan, Alkohol, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) leicht löslich. Nach längerem Aufbewahren (2 Monaten) behält es seine Löslichkeit und Reaktivität bei.

$\text{Mg}[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{P}_2$ (408.6) Ber. C 40.94 H 6.87 Mg 5.94 Gef. C 41.02 H 6.76 Mg 6.02

Der nichtumgesetzte Überschuß an Diäthylphosphono-aceton (2.20 g, n_D^{20} 1.4355, d_4^{20} 1.1230, Sdp._2 100–101°) wird aus der Mutterlauge regeneriert¹⁴⁾.

¹²⁾ S. Basu und K. Chatterjee, *Naturwissenschaften* **42**, 413 (1955).

¹³⁾ W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Bd. I, S. 256–288, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig (russ. Aufl.), *Izd. Inostrannoj literatury*, Moskau 1955.

¹⁴⁾ B. A. Arbusow und W. S. Winogradowa, *Izw. Akad. Nauk SSSR, Sekt. Chem. Wiss.* 1957, 54–56, C. A. **51**, 10365 (1957).

II. Umsetzungen des Magnesium-diäthylphosphono-acetons (5)

1. *Diäthylester des α -Äthyl-phosphono-acetons*: In 30 ccm absol. Äthanol werden 5.7 g (14 mMol) 5 und 16 g (100 mMol) Äthyljodid 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel und überschüss. Äthyljodid völlig abdestilliert sind, wird das verbleibende farblose Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung kalt mit verd. Salzsäure (1:20) behandelt und die saure Wasserschicht mehrmals mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherauszug wird (nach Waschen mit etwas Wasser und Trocknen mit wasserfreiem Na_2SO_4) das Lösungsmittel abdestilliert und der Rest i. Vak. fraktioniert: 0.62 g (10%) α -Äthyl-diäthylphosphono-aceton vom Sdp.₃ 100–103°, n_D^{20} 1.4430, d_4^{20} 1.0917.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (222.2) Ber. P 13.94 Gef. P 13.90, 13.97

(Lit.¹⁵): Sdp.₁₁ 128–129°, n_D^{20} 1.4370, d_4^{20} 1.0724, gef. P 14.32, 14.44).

2. *Diäthylester der [β -Acetoxy-propenyl]-phosphonsäure*: Zur Lösung von 2.9 g (7 mMol) 5 in 40–50 ccm wasserfreiem Äther gibt man tropfenweise 1.1 g (14 mMol) frisch dest. Acetylchlorid. Nach 3 stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß (Calciumchloridrohr!) wird es mit verd. Salzsäure (1:20) kalt behandelt, die Ätherschicht abgeschieden und die saure wäßr. Schicht mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigte ätherische Lösung wird nach Waschen mit Wasser mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert: 2.2 g (66%) Diäthylester der [β -Acetoxy-propenyl]-phosphonsäure vom Sdp.₂ 106–107°; n_D^{20} 1.4468, d_4^{20} 1.1214 (Lit.⁶): Sdp.₁ 99–100°, n_D^{20} 1.4468, d_4^{20} 1.1207).

Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Spektrophotometer UR-10 aufgenommen.

¹⁵ A. N. Pudowik und N. M. Lebedewa, J. allg. Chem. (russ.) 25, 1920 (1955), C. A. 50, 8442 (1956).