

Marko Kirilov und Galin Petrov

Darstellung, Struktur und Reaktionsfähigkeit einiger Metallderivate der Cyan-methanphosphonsäure-dialkylester (Dialkylphosphonoacetonitrile)

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für Organische Chemie (Eingegangen am 3. Juli 1970)

Durch direkte Metallierung von Cyan-methanphosphonsäure-diäthylester (Diäthylphosphonoacetonitril, DÄPAN) mit Magnesium in flüssigem Ammoniak bzw. Natrium bzw. Kalium in Äther/Dioxan (1:1) sowie des Dipropylesters derselben Säure wurden die Metallderivate erhalten. Die IR- und ¹H-kernresonanzspektroskopische Untersuchung ihrer Struktur weisen auf eine Isomerisierung hin. Mit Alkylhalogeniden bzw. Acylchloriden wurden aus Magnesium-diäthylphosphonoacetonitril die C-Alkyl- bzw. C-Acyl-Derivate in 10—44% Ausbeute erhalten.

Synthesis, Structure and Reactivity of Some Metal Derivatives of Dialkyl Cyanomethanephosphonate (Dialkylphosphonoacetonitrile)

By direct metallation of diethyl cyanomethanephosphonate (diethylphosphonoacetonitrile, DÄPAN) with magnesium in liquid ammonia, with sodium or potassium in ether/dioxane (1:1), as well as the dipropylester the metallic derivatives have been obtained. The i. r. and ¹H n.m.r. spectroscopic investigation indicates a slow isomerisation. By reaction of magnesium-diethylphosphonoacetonitrile with alkyl halides or acyl chlorides the C-alkyl or C-acyl derivatives have been obtained in 10—44% yields.

Im Zuge unserer Untersuchungen¹⁻³⁾ über Darstellung, Struktur und Reaktionsfähigkeit von Metallderivaten CH-acider phosphororganischer Verbindungen wird in der vorliegenden Mitteilung die Metallierung von Cyan-methanphosphonsäure-dialkylestern (Dialkylphosphonoacetonitrilen) beschrieben und auf einige Eigenheiten der erhaltenen Metallderivate hingewiesen.

Anders als beim Diäthylphosphonoaceton^{1,2)} verläuft die Metallierung von DÄPAN mit Magnesium (Mol-Verh. 2:1) in flüssigem Ammoniak sehr langsam. Erst bei größerem Überschuß an DÄPAN (5:1) wird die Metallierung unter Freisetzung von Wasserstoff in etwa 3—4 Stdn. abgeschlossen. Sie läuft vermutlich folgendermaßen ab:



¹⁾ M. Kirilov und G. Petrov, Chem. Ber. **100**, 3139 (1967).

²⁾ M. Kirilov und G. Petrov, Annuaire de l'univ. Sofia, Chimie **61**, 369 (1968); C. A. **71**, 81479d (1969).

³⁾ M. Kirilov, M. Arnaudov, G. Petrov und L. Shishkova, Chem. Ber. **103**, 3190 (1970).

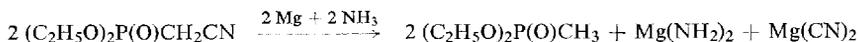
Tab. 1. Ergebnisse der Umsetzung von DÄPAN mit Magnesium bei variierten Reaktionsbedingungen

Nr.	Reaktanten		Reaktionszeit (Stdn.)	Reaktionsprodukte		Erhalten nach Zersetzung von Mg-DÄPAN mit HCl		Mol- Verhältnis Mg/DÄPAN		
	DÄPAN (mMol)	mg-Atom Mg mMol DÄPAN		Mg-DÄPAN (g)	MPD (mMol)	Nicht umgesetztes DÄPAN (mMol)	Mg (mg-Atom) (g)		DÄPAN (mMol) (g)	
1	60	1:5	3.5	3.80	3	37	12	19	3.34	1:1.6
2	48	1:4	6	3.10	5	28	11	14	2.50	1:1.2
3	80	1:4	8	4.40	8	52	19	18	3.22	1:0.9
4	60	1:3	11	4.20	11	33	19	15	2.69	1:0.8

Der größte Teil des überschüssigen Ausgangsesters wird zurückerhalten, ein geringer Teil zum Methanphosphonsäure-diäthylester (MPD) abgebaut (Tab. 1). Als weiteres Nebenprodukt erhält man etwas Magnesiumcyanid.

Mg-DÄPAN (1) ist ein farbloses kristallines Produkt, beschränkt löslich in flüssigem Ammoniak, unlöslich in Äther und luftempfindlich. Mit wasserfreiem Chlorwasserstoff wird das Ausgangs-DÄPAN freigesetzt, dessen Menge je nach den Darstellungsbedingungen für Mg-DÄPAN wechselt (Tab. 1).

Der bei verlängerter Reaktionszeit und verringerter Menge an Ausgangs-DÄPAN wachsende Magnesiumgehalt des Produkts (Tab. 1) geht teilweise auf Magnesiumamid zurück, das durch Behandlung des Rohprodukts mit Dioxan abgetrennt werden konnte. Das IR-Spektrum (Tab. 2) zeigt die Banden von Amid (1640, 3130 und 3400/cm) sowie von Magnesiumcyanid (2083/cm; Kaliumcyanid absorbiert bei 2085/cm). Da Magnesium mit flüssigem Ammoniak nicht reagiert, ließe sich die Entstehung von Magnesiumamid und Magnesiumcyanid durch reduktive Ammonolyse von DÄPAN erklären:



Die Isolierung von MPD bestätigt den vermutlichen Ablauf nach dem vorstehenden Schema.

Tab. 2. Charakteristische Frequenzen in den IR-Spektren von Mg-DÄPAN und DÄPAN

Mg-DÄPAN (Nujol) cm ⁻¹	DÄPAN (CCl ₄) cm ⁻¹
1030 +++	1030 +++
1054 +-+	1060 +++
1220 +-+	--
--	1280 +++
1640 ++	--
2083 +	--
2132 ++	--
2172 ++	--
2258 +	2259 +-+
3130 ++	--
3400 ++	--

Bande sehr stark (+++), stark (++) , schwach (+) ausgeprägt.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt an, daß nicht nur Beimengungen zu diesem, sondern auch einige seiner Strukturisomeren vorliegen müssen. Ein Hinweis darauf ist das Auftreten einiger Banden im Bereich der Nitrilgruppe und nicht bloß einer einzigen Bande, wie dies beim freien DÄPAN der Fall ist (Tab. 2). Eine ähnliche Spektralcharakteristik haben im gleichen Bereich auch das Kalium- bzw. Natrium-DÄPAN (**2** bzw. **3**), die wir in reinem Zustand isolierten. In allen Fällen beobachtet man im IR-Bereich 2100–2200/cm mehrere Banden, wie das auch bei dem von Krüger⁴⁾ untersuchten Natrium-acetonitril der Fall ist (Tab. 3).

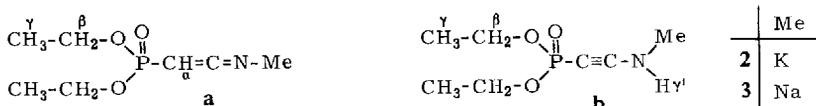
⁴⁾ C. Krüger, Angew. Chem. **77**, 1030 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 983 (1965); J. organomet. Chem. **9**, 125 (1967).

Tab. 3. IR-Spektren von Me(RCHCN)
Charakteristische Frequenzen im Bereich 2100–2200/cm

R = (C ₂ H ₅ O) ₂ P(O) Me = K		R = (C ₂ H ₅ O) ₂ P(O) Me = Na	
(Nujol)	(Pyridin)	(Nujol)	R = H ⁴⁾ Me = Na (Pyridin-d ₅)
2129	2125	2130	2115
2150	2145	2140 (Infl.)	2160
—	2170 (Infl.)	—	—
—	2200 (Infl.)	—	2240

Die längstwellige Bande (~2125/cm) ist wohl den Keteniminformen der Metall-derivate R—CH=C=N—Me zuzuordnen⁴⁾. Die Alkaliderivate des DÄPAN liegen in festem Zustand vorwiegend in dieser Form (**a**) vor. Wahrscheinlich stellt sie ein durch P=O-Gruppen koordinativ stabilisiertes Polymeres dar, worauf die Frequenzerniedrigung dieser Gruppen (1220–1250/cm) hinweist.

Die C≡C-Valenzschwingungen im Intervall 2145–2170/cm wie auch die Bande 3400/cm (νN—H) sind wohl der Form **b** der Alkaliderivate des DÄPAN zuzuschreiben.



Im IR-Spektrum des Kalium-DÄPAN·Dioxan (**2**) in Pyridin-Lösung erscheint die Frequenz der N—H-Gruppe herabgesetzt (~80/cm), was offenbar auf die Beteiligung dieser Gruppe an der Bildung der H-Brücke zurückzuführen ist.

Tab. 4. ¹H-NMR-Spektren von K-DÄPAN und DÄPAN in Pyridin bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard (TMS = τ 10)

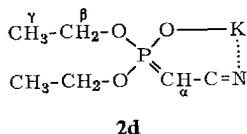
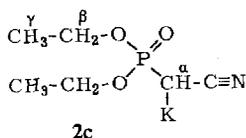
Proton	Form	Multiplizität	K-DÄPAN (2)			DÄPAN			
			τ	J _{HH} (Hz)	J _{HP} (Hz)	τ	J _{HH} (Hz)	J _{HP} (Hz)	
α						d	6.32	—	21.0
α	2a	d*)	8.33	—	23.8				
α	2d	d	6.75	—	~20				
α	2c	d*)	8.8	—	~17				
β		Multipl.	5.70	~6	~7	Quint.	5.74	6.9	7.0
γ		qu**)	8.65	6.9	—	t	8.73	7.0	—
γ'	2b	***)	8.3—7.6	—	***)				

*) Ein Teil des Signals nimmt am Quartett des γ-Protons (τ 8.65) teil.

***) An diesem Quartett nehmen die Signale der α-Protonen der Formen **2a** und **2c** teil.

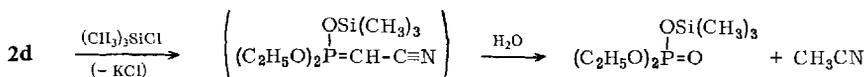
***) Das Signal ist breit und für N—H-Gruppen typisch.

Für die Formen **a** und **b** sprechen auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektraldaten (Tab. 4 für **2**). Die Signale bei τ 8.8 (Methidproton) und τ 6.75 (Olefinproton) könnte man auch durch die Existenz der Formen **c** und **d** erklären.

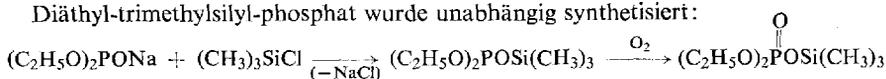


Die zugehörigen IR-Banden dieser Formen sind vermutlich die bei 2200 und 2170/cm.

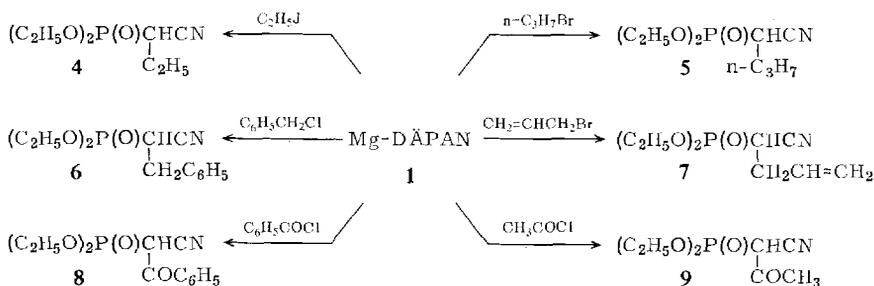
Bei der Umsetzung von Kalium-DÄPAN mit Trimethylchlorsilan bilden sich etwas Diäthyl-trimethylsilyl-phosphat sowie Acetonitril, was man wie folgt verstehen könnte:



Diäthyl-trimethylsilyl-phosphat wurde unabhängig synthetisiert:



Über die Umsetzung von **1** mit Alkyl- und Acylhalogeniden gibt das nachstehende Schema Aufschluß:



Beschreibung der Versuche

1) Magnesium-diäthylphosphonoacetonitril (Mg-DÄPAN, **1**)

a) 0.3 g (12 mg-Atom) Magnesium in flüssigem Ammoniak werden mit 10.6 g (60 mMol) Diäthylphosphonoacetonitril versetzt. Nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. Rühren ist das Magnesium vollständig umgesetzt. Das Ammoniak wird durch wasserfreien Äther ersetzt, der kristalline Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit wasserfreiem Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Rohausb. an **1** 3.8 g. Die äther. Mutterlaugen lieferten 0.5 g (3 mMol) Methanphosphonsäure-diäthylester mit Sdp.₉ 82–85°, n_D^{20} 1.4140, d_4^{20} 1.0541 (Lit.⁵⁾; Sdp.₁₀ 90°, n_D^{20} 1.4120, d_4^{20} 1.0508) und 6.5 g (37 mMol) nicht-umgesetztes DÄPAN mit Sdp.₂ 118–120°, n_D^{20} 1.4326 (Lit.⁶⁾; Sdp.₄ 136°, n_D^{20} 1.4330).

⁵⁾ A. Ford-Moore und J. Williams, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1465; G. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, S. 149, New York-London, 1958.

⁶⁾ M. Kirilov und J. Petrova, Dokl. Bulg. Akad. Wiss. **17**, 45 (1964); C. A. **61**, 8335 (1964).

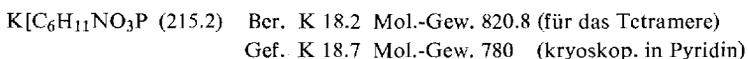
b) 3.8 g **1**, (erhalten wie unter 1a) werden in wasserfreiem Äther suspendiert und mit wasserfreiem *HCl* zersetzt. Den Niederschlag ($MgCl_2$) löst man in verd. Salzsäure und titriert komplexometrisch mit EDTA; Gef. Mg 0.28 g (12 mg-Atom). Aus der äther. Lösung werden 3.34 g (19 mMol) *DÄPAN* mit n_D^{20} 1.4328 isoliert.

Über die Ergebnisse bei unterschiedlichen Mengenverhältnissen der Reaktanten gibt Tab. 1 Auskunft.

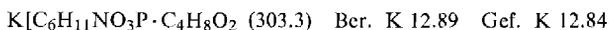
c) 2.0 g fein suspendiertes **1** (erhalten aus 0.49 g (20 mg-Atom) *Magnesium* und 10.6 g (60 mMol) *DÄPAN*) in Äther/THF wird nach 2stdg. Kochen mit wasserfreiem Dioxan versetzt. Als Oberschicht des zentrifugierten Niederschlags scheiden sich 0.15 g *Mg(NH₂)₂* ab. Ber. Mg 43.1, gef. (komplexometr.) Mg 42.3; IR (Nujol): 1640, 3130 und 3400/cm.

2) Kalium-diäthylphosphonoacetonitril (**2**)

a) 1.9 g (50 mg-Atom) *Kalium* und 8.8 g (50 mMol) *DÄPAN* werden in wasserfreiem Äther/Dioxan (1 : 1) unter Stickstoff zu **2** (in Lösung) vereinigt, das durch Filtrieren, Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak., mehrmaliges Waschen mit wasserfreiem Äther, Zentrifugieren und Trocknen i. Vak. in 89proz. Ausb. (9.5 g) isoliert wird.



b) 1.9 g (50 mg-Atom) *Kalium* und 8.8 g (50 mMol) *DÄPAN* werden wie unter 2a) zu **2** in Lösung vereinigt, das nach Filtrieren, Einengen der Lösung, Abkühlung, Filtrieren und Waschen der Kristalle mit wasserfreiem Äther und Trocknen i. Vak. als Dioxanat (**2** · Dioxan) mit 82proz. Ausb. (12.4 g) isoliert wird.



c) Aus 10 ccm 8proz. Pyridin-Lösung von **2** verdampft man das Lösungsmittel i. Vak. unter Stickstoff bei Raumtemp. vollständig und erhält nach Zugabe von wasserfreiem Äther, Zersetzung mit wasserfreiem Chlorwasserstoff, Filtrieren und Verdampfen des Äthers 0.68 g (95%) *DÄPAN* mit n_D^{20} 1.4318 (Lit.⁶⁾; n_D^{20} 1.4330).

IR (CCl_4): 1020 – 1055 (ν_{P-O-C}), 1265 (ν_{P-O}), 2260/cm ($\nu_{C \equiv N}$).

3) *Kalium-dipropylphosphonoacetonitril*: Darstellung wie unter 2a) aus 1.9 g (50 mg-Atom) *Kalium* und 10.1 g (50 mMol) *Dipropylphosphonoacetonitril*; Ausb. 10.0 g (92%).



4) *Natrium-diäthylphosphonoacetonitril* (**3**): Wie unter 2a) werden aus 1.1 g (50 mg-Atom) *Natrium* und 8.8 g (50 mMol) *DÄPAN* 8.4 g (85%) **3** erhalten.



Alle Metallderivate des *DÄPAN*, die im kristallinen Zustand dargestellt werden, sind luftempfindlich.

5) Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit den Zeiss-Spektrophotometern UR-10 sowie UR-20 und dem Spektrophotometer Spektromom, die ¹H-NMR-Spektren mit Varian-Chart S60-C aufgenommen. Die Herstellung und Aufbewahrung sämtlicher Lösungen und die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemp. unter Luftabschluß. Die Spektraldaten sind in Tab. 2, 3 und 4 wiedergegeben.

6) *1-Cyan-propan-phosphonsäure-(1)-diäthylester* (**4**): In wasserfreiem Äther suspendiertes **1** (erhalten aus 0.49 g *Mg* und 17.7 g *DÄPAN*) wird mit 6.2 g (40 mMol) *Äthyljodid* 6 Std. zum Sieden erhitzt, der Niederschlag von der äther. Lösung abgetrennt und der Rückstand

der letzteren destilliert: 3.6 g **4** mit Sdp.₂ 127–128°, n_D^{20} 1.4340, d_4^{20} 1.095 (Lit.⁷⁾: Sdp.₃ 119°, n_D^{20} 1.4328, d_4^{20} 1.076).

$C_8H_{16}NO_3P$ (205.2) Ber. N 6.82 Gef. N 7.06

7) *1-Cyan-butan-phosphonsäure-(1)-diäthylester (5): 1* (erhalten aus 1.2 g Mg und 35.4 g *DÄPAN*) und 12.3 g (100 mMol) *n-Propylbromid* in Äther liefern nach 8stdg. Kochen 8.8 g (40 %) **5** mit Sdp.₁₀ 152–154°, n_D^{20} 1.4372, d_4^{20} 1.073 (Lit.⁷⁾: Sdp.₁₀ 151°, n_D^{20} 1.4365, d_4^{20} 1.0578).

$C_9H_{18}NO_3P$ (219.2) Ber. N 6.39 Gef. N 6.61

8) *1-Cyan-buten-(3)-phosphonsäure-(1)-diäthylester (7): 1* (erhalten wie unter 7)) und 12.1 g (100 mMol) *Allylbromid* in Äther liefern nach 7stdg. Kochen 7.4 g (34 %) **7** mit Sdp._{0.5} 96–98°, n_D^{20} 1.4490, d_4^{20} 1.085 (Lit.⁷⁾: Sdp.₁₀ 154°, n_D^{20} 1.4482, d_4^{20} 1.0777).

$C_9H_{16}NO_3P$ (217.2) Ber. N 6.44 Gef. N 6.56

9) *1-Cyan-2-phenyl-äthan-phosphonsäure-(1)-diäthylester (6): 1* (erhalten wie unter 6)) und 5.1 g (40 mMol) *Benzylchlorid* in flüss. Ammoniak liefern nach 4stdg. Verrühren 1.1 g (10 %) **6** mit Sdp.₁ 124.5°, n_D^{20} 1.5002 (Lit.⁷⁾: Sdp.₁ 170–171°, n_D^{20} 1.5000).

$C_{13}H_{18}NO_3P$ (267.3) Ber. N 5.24 Gef. N 5.09

10) *1-Cyan-2-oxo-propan-phosphonsäure-(1)-diäthylester (9): 1* (erhalten wie unter 6)) und 3.1 g (40 mMol) *Acetylchlorid* in Äther werden 4 Stdn. lang erhitzt, der abfiltrierte Niederschlag wird mit HCl (1:10) behandelt, mit Äther extrahiert und eingedampft. Man erhält 2.2 g (25 %) **9** mit Sdp.₅ 122–125°, n_D^{20} 1.4530, d_4^{20} 1.1306 (Lit.⁸⁾: Sdp.₂ 100–102°, n_D^{20} 1.4537, d_4^{20} 1.1294).

$C_8H_{14}NO_4P$ (219.2) Ber. N 6.39 Gef. N 6.68

11) *1-Cyan-2-oxo-2-phenyl-äthan-phosphonsäure-(1)-diäthylester (8): 1* (erhalten wie unter 6)) und 5.6 g (40 mMol) *Benzoylchlorid* in Äther liefern nach 4stdg. Kochen 1.8 g (16 %) **8** mit Sdp._{0.5} 138–140°, n_D^{20} 1.5266 (Lit.⁸⁾: Sdp.₃ 152–154°, n_D^{20} 1.5295).

$C_{13}H_{16}NO_4P$ (281.2) Ber. N 4.98 Gef. N 4.80

12) *Umsetzung von 2 mit Trimethylchlorsilan*: Zu **2** (erhalten aus 5.8 g (150 mg-Atom) *Kalium* und 26.6 g (150 mMol) *DÄPAN* wie unter 2a) in Äther/Dioxan werden unter Kühlen 16.3 g (150 mMol) *Trimethylchlorsilan* gegeben und dann 4 Stdn. auf 70–80° erhitzt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgeschieden und die Lösung abdestilliert: 0.4 g *Acetonitril* mit Sdp.₇₆₀ 80–85°, n_D^{20} 1.3510 (Lit.⁹⁾: Sdp.₇₆₀ 81–86°, n_D^{20} 1.3442); 3.2 g (9.4 %) *Diäthyl-trimethylsilyl-phosphat* mit Sdp.₁₀ 58–60°, n_D^{20} 1.4052, d_4^{20} 1.040.

$C_7H_{19}O_4PSi$ (226.3) Ber. C 37.16 H 8.48 Gef. C 37.22 H 8.46

Eine hochsiedende (Sdp.₁ >100°) Fraktion (20.8 g) wurde nicht identifiziert.

Durch Oxydation von *Diäthyl-trimethylsilyl-phosphit* (erhalten aus *Natrium-diäthylphosphit* und *Trimethylchlorsilan*¹⁰⁾) gewannen wir *Diäthyl-trimethylsilyl-phosphat* mit Sdp.₁₅ 81–82°, n_D^{20} 1.4055, d_4^{20} 1.0399 (Lit.¹¹⁾: Sdp.₁₂ 97–98°, n_D^{20} 1.4070, d_4^{20} 1.018); gef. C 36.93 H 8.47.

⁷⁾ A. Pudovik und N. Lebedeva, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 2235 (1955); C. A. **50**, 9280 (1956).

⁸⁾ M. Kirilov und G. Petrov, Dokl. Bulg. Akad. Wiss. **18**, 331 (1965); C. A. **63**, 11606 (1965).

⁹⁾ Dictionary of Organic Compounds, Vol. 1, S. 12, Eyre & Spottiswoode Publishers LTD London 1965.

¹⁰⁾ E. Bugarenko, E. Cernishov und E. Popov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Sekt. Chem. Wiss. **1963**, 769.

¹¹⁾ F. Fehér, G. Kühlbörsch, A. Blümcke, H. Keller und K. Lippent, Chem. Ber. **90**, 134 (1957).