

## Zur Umsetzung von Diäthylphosphonacetophenon mit N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin-sulfat

Von KLAUS ZIELOFF, HEINZ PAUL und GÜNTER HILGETAG

### Inhaltsübersicht

Ein von IMAJEW<sup>1)</sup> beschriebenes phosphorhaltiges Azomethin aus Diäthylphosphonacetophenon und N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin-sulfat wurde als p,p'-Bis-diäthylaminoazobenzol erkannt.

In Analogie zur Reaktion von Acetessigsäure- und Benzoylessigsäure-Derivaten mit N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin-sulfat (I), die unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung des Agfacolor-Verfahrens und seiner Varianten zur Bildung von gelben, als Bildfarbstoffe benutzten Azomethinen führt, beschreibt IMAJEW<sup>1)2)</sup> die Synthese phosphorhaltiger Azomethine aus Phosphonessigsäuretriäthylester (II), Diäthylphosphonaceton und Diäthylphosphonacetophenon (III) mit I, die außer gegen Alkali über-raschenderweise auch gegen warme Säure stabil sein sollen.

Diese Verbindungen würden sich hierin signifikant von den bisher beschriebenen Azomethinen unterscheiden, die bekanntlich durch verdünnte Säure sehr leicht in die Carbonyl-Verbindung und Amin gespalten werden. IMAJEW glaubt diese nützliche Besonderheit auf die der Azomethingruppierung benachbarte Phosphonestergruppe zurückführen zu können.

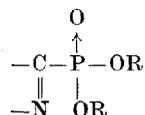
Im Verlauf von Untersuchungen über eine Phosphonestergruppe enthaltende Azomethine haben wir u. a. speziell die Umsetzung von III mit I unter genauer Einhaltung der von IMAJEW angegebenen Bedingungen mehrfach wiederholt. Bei dieser Reaktion soll die größte Ausbeute an Azomethin erhalten worden sein.

Von uns wurde an Stelle des beschriebenen phosphorhaltigen Azomethins neben undefinierbaren Produkten als einziges Reaktionsprodukt nur p,p'-Bis-diäthylaminoazobenzol (IV) nach Chromatographie an Aluminiumoxid und Eluieren mit Chloroform in schlechter Ausbeute isoliert, das naturgemäß

<sup>1)</sup> M. G. IMAJEW, J. allg. Chem. (Moskau) **31**, 2930 (1961).

<sup>2)</sup> Химия и применение фосфорорганических соединений; Азометиновые красители, содержащие фосфоно-группу, М. Г. ИМАЈЕВ, S. 399.

auch in Abwesenheit von III erhalten wurde. IV ist durch Analyse, Mischschmelzpunkt und Vergleich des UR-Spektrums mit einer authentischen Probe<sup>3)</sup> identifiziert worden. Es ist im alkalischen wie im sauren Medium beständig und wechselt (reversibel) beim Übergang seine Farbe von gelb nach rot. Das gleiche Verhalten beobachtete auch IMAJEW an dem von ihm isolierten Stoff, der mit IV identisch sein dürfte, denn eine Reihe von uns auf andere Weise dargestellter Azomethine, die mit dem aus III und I erwarteten Farbstoff das Strukturelement



gemeinsam haben, weisen keineswegs eine gegenüber üblichen Azomethinen gesteigerte Stabilität gegen Säuren auf. Auch andere Eigenschaften stimmen gut überein, während zwischen den Schmelzpunkten eine Differenz von etwa 12°C besteht. Unerklärlich bleibt der Phosphorgehalt des IMAJEWSchen „Azomethins“, von dem ausschließlich eine Phosphoranalyse angegeben ist.

Das Diäthylphosphonacetophenon (III) ließ sich nach der Methode von ARBUSOW und VINOGRADOWA<sup>4)</sup> bequem herstellen; der als Nebenprodukt durch PERKOW-Reaktion entstandene Phosphorsäure- $\alpha$ -phenylvinyl-diäthylester wurde durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum sorgfältig abgetrennt. Das zur Umsetzung mit I verwandte III hatte den in der Literatur angegebenen Brechungsindex, weist im UR-Spektrum die Carbonylbande (1680 cm<sup>-1</sup>) auf und läßt sich leicht mit hoher Ausbeute in sein bisher nicht beschriebenes 2,4-Dinitrophenylhydrazon überführen. Danach können an der Einheitlichkeit von III keine Zweifel bestehen.

Versuche, das von IMAJEW beschriebene Azomethin durch Kondensation von III mit p-Nitrosodiäthylanilin (V) in Äthanol in Gegenwart von Piperidin zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl.

Auch der Phosphonessigsäuretriäthylester (II) besitzt wie III eine von einer Carbonyl- und einer  $\geq\text{P}-\text{O}$ -Gruppe flankierte Methylengruppe und reagiert mit Natrium oder Kalium zu den entsprechenden Metallderivaten, die mit Alkylhalogeniden in alkylsubstituierte Phosphonessigsäuretriäthylester<sup>5-8)</sup> übergehen. Die Reaktion von ein bzw. zwei Molen II mit Benzaldehyd unter den Bedingungen der KNOEVENAGEL-Reaktion zu Benzylidenphosphonessigsäuretriäthylester bzw. Benzyliden-bis-phosphonessigsäure-

<sup>3)</sup> D. VORLÄNDER u. E. WOLFENS, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1229 (1923).

<sup>4)</sup> B. A. ARBUSOW u. V. S. VINOGRADOWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1957**, 284.

<sup>5)</sup> A. E. ARBUSOW u. A. A. DUNIN, J. russ. physikal.-chem. Ges. **46**, 295 (1914).

<sup>6)</sup> A. E. ARBUSOW u. A. V. RASUMOW, J. russ. physikal.-chem. Ges. **61**, 623 (1929).

<sup>7)</sup> A. E. ARBUSOW u. A. A. DUNIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 291 (1927).

<sup>8)</sup> G. M. KOSOLAPOFF u. J. S. POWELL, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4198 (1950).

triäthylester<sup>9)</sup><sup>10)</sup>, sowie die Reaktion mit ungesättigten Ketonen, Estern und Nitrilen<sup>9)</sup> im Sinne der MICHAEL-Addition unterstreichen eine Analogie zu den  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen. Trotzdem war es uns nicht möglich, II mit I oder V in ein von IMAJEW ebenfalls erwähntes Azomethin zu überführen. Die Reaktivität der Methylengruppe von II ebenso wie die von III ist also nicht ohne weiteres in Parallele zu setzen mit der üblicher  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen.

Beim Erhitzen der äthanolischen Lösung von V und II in Gegenwart von Piperidin im Bombenrohr auf 110° wurde p,p'-Bis-diäthylaminoazoxybenzol (VI) erhalten. Entsprechende Versuche zeigten, daß VI auch ohne Anwesenheit von II bei sonst unveränderter Versuchsführung erhalten wird.

Diese Reaktion steht in Analogie zur Reduktion von p-Nitrosodimethylanilin zu p,p'-Bis-dimethylaminoazoxybenzol durch äthanolische Kalilauge<sup>11)</sup><sup>12)</sup>.

Bei den Versuchen, III mit I bzw. V oder II mit I bzw. V zu phosphorhaltigen Azomethinen umzusetzen, reagieren also die Phosphonverbindungen nicht bzw. in unübersichtlicher Form.

### Beschreibung der Versuche

Die Darstellung von II erfolgte nach KOSOLAPOFF<sup>13)</sup>. Zur Herstellung von III wurde die Methode von ARBUSOW und VINOGRADOWA<sup>4)</sup> geringfügig modifiziert.

N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin-sulfat (I) und p-Nitrosodiäthylanilin (V) erhält man nach VANINO<sup>14)</sup>.

### Diäthylphosphonacetophenon (III)

33,2 g (1/5 Mol) Triäthylphosphit<sup>15)</sup> werden im Metallbad auf 130° erhitzt und 39,8 g (1/5 Mol)  $\omega$ -Bromacetophenon portionsweise eingetragen. Danach wird die Mischung noch 15 Minuten auf 140° erhitzt und im Ölpumpenvakuum destilliert. Schwach gelbgrüne Flüssigkeit; Sdp.<sub>0,8</sub> 141—148°, Ausbeute 42 g (82% d. Th.). Zur weiteren Reinigung wird das Produkt sorgfältig fraktioniert; Sdp.<sub>0,6</sub> 140—141°,  $n_D^{20}$  1,5122 (Literatur:  $n_D^{20}$  1,5120).

<sup>9)</sup> A. N. PUDOWIK u. N. M. LEBEDEWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **90**, 799 (1953).

<sup>10)</sup> S. PATAI u. A. SCHWARTZ, J. org. Chem. **25**, 1232 (1960).

<sup>11)</sup> P. EHRLICH u. F. SACHS, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 2341 (1899).

<sup>12)</sup> A. HANTZSCH u. M. LEHMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 897 (1902).

<sup>13)</sup> G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1103 (1946).

<sup>14)</sup> L. VANINO, Handbuch der präp. Chemie, Bd. II, F. Enke, Stuttgart **1937**, S. 676.

<sup>15)</sup> Organic Synthesis, Vol. 31, S. 111.

**2,4-Dinitrophenylhydrazon von III**

Die Lösung von 1,28 g (1/200 Mol) III in 5 ml Äthanol wird in einem Guß zur warmen Lösung von 1 g (1/200 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml konz. Schwefelsäure, 5 ml Äthanol und 5 ml Wasser gegeben. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert nach einigen Sekunden und wird nach Eiskühlung abgesaugt. Ausbeute: 1,87 g (86% d. Th.), aus Methanol orangefarbene Blättchen vom Schmp. 146,5–148,5°.

$C_{18}H_{21}N_4O_7P$  (436,4) ber.: C 49,54; H 4,85; N 12,84; P 7,10;  
gef.: C 49,58; H 5,20; N 12,85; P 7,13.

**Versuch zur Umsetzung von III mit I nach IMAJEW<sup>1)</sup>**

Die folgenden Lösungen werden in der angeführten Reihenfolge zusammengegeben:

5,8 g NaCl in 70 ml Wasser  
15,3 g AgNO<sub>3</sub> in 70 ml Wasser  
3,0 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 45 ml Wasser  
2,55 g III in 50 ml Methanol  
2,9 g I in 80 ml Wasser.

Danach wird 30 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Der abfiltrierte und getrocknete Feststoff wird mehrmals mit wenig Chloroform extrahiert und die eingeeengte Lösung an Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe I, GREIZ-DÖLAW) chromatographiert. Mit Chloroform wird eine orangefarbene Zone eluiert, die aus p,p'-Bis-diäthylaminoazobenzol (IV) besteht. Ausbeute 85 mg (4,7% d. Th.), Schmp. 169,5–173°, Mischprobe mit authentischem Präparat<sup>3)</sup> ohne Depression. Aus wäßrigem Äthanol hellrote, flache Nadeln.

$C_{20}H_{28}N_4$  (324,5) ber.: C 74,03; H 8,71; N 17,27;  
gef.: C 73,76; H 8,80; N 17,08.

Die filtrierte Lösung wird noch mehrmals mit Chloroform extrahiert und der nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingeeengte Extrakt an Aluminiumoxid chromatographiert. Durch Eluieren mit Chloroform erhält man noch eine sehr geringe Menge IV.

**p,p'-Bis-diäthylaminoazobenzol (IV)**

Analog oben aufgeführtem Versuch, aber ohne III. Ausbeute 70 mg (3,9% d. Th.), Schmp. 169,5–173°. Mischprobe mit aus vorstehendem Versuch erhaltenen Produkt und authentischem Präparat ohne Depression.

**Versuch zur Umsetzung von II mit V**

8,96 g (1/25 Mol) II und 7,12 g (1/25 Mol) V werden mit 16 ml absolutem Äthanol und 10 Tropfen Piperidin 24 Stunden lang im Bombenrohr auf 110° erhitzt. Aus der eisgekühlten Reaktionsmischung wird p,p'-Bis-diäthylaminoazoxybenzol abgesaugt. Rohausbeute 2,55 g (38% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan unter Zusatz von Aktivkohle und aus Äthanol orangefarbene Blättchen oder Nadeln, Schmp. 156–157,5°.

$C_{20}H_{28}N_4O$  (340,5) ber.: C 70,55; H 8,29; N 16,46;  
gef.: C 70,83; H 8,29; N 16,45.

**p, p'-Bis-diäthylaminoazoxybenzol (VI)**

3,56 g (1/50 Mol) V werden mit 8 ml absolutem Äthanol und 5 Tropfen Piperidin 24 Stunden lang im Bombenrohr auf 110° erhitzt. Aufarbeitung wie im vorstehenden Versuch. Rohausbeute: 1,35 g (40% d. Th.), Schmp. 156—157,5°.

Wir danken dem VEB ORWO-Wolfen für großzügige materielle Unterstützung.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1964.