

Darstellung und Eigenschaften der Dialkylester der α -Acylphosphonacetonitrile

Von

M. Kirilov und G. Petrov

Chemische Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für organische Chemie

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1967)

Bei der Umsetzung von Dialkylestern des Phosphonacetonitrils mit metall. Na und Methylformiat fallen α -Formylphosphonacetonitrilester in 25—30% Ausb. an. Höhere Glieder der Homologenreihe werden in 18—30% Ausb. durch Acylieren der K-Derivate der Phosphonacetonitrilester mit Acetylchlorid und Propionylchlorid dargestellt. Sämtliche Acylderivate wiesen Keto—Enol-Tautomerie auf. Die Enolisationsstufe (in Methanol) hängt hierbei von der Länge der Alkylesterreste sowohl der Phosphon- als auch der Carbonylgruppe ab.

The interaction of phosphonacetonitrile dialkyl esters with metallic sodium and methyl formate is investigated and α -formylphosphonacetonitrile esters are obtained (25—30%). Some higher homologues— α -acetyl- and α -propionic-phosphonoacetonitrile esters—are obtained (18—30%) by acylation of K-derivatives of phosphonoacetonitrile esters with acetylchloride and propionicchloride. Ketone-enol-tautomerism is observed with all acyl-products; dependence of the degree of enolization (in methanol) on the length of the ester-alkyl radicals in the phosphono-group, as well as the alkyl radicals near the carbonyl group is established.

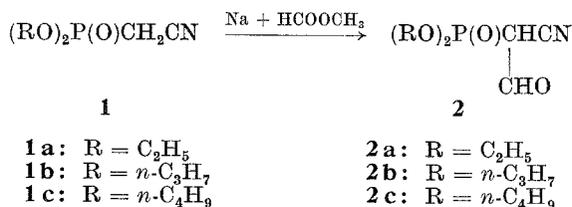
Die Synthese und Reaktionsfähigkeit der β -Aldehyd- und β -Keto-phosphonsäureester sind im Hinblick auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome ihrer Moleküle aufschlußreich. Ihre einfachsten Vertreter — die Phosphonacetaldehydester, d. h. die Ester der β -Oxo-äthanphosphonsäure — wurden von einem von uns zusammen mit *Lucenko*¹ erstmalig darge-

¹ *I. F. Lucenko und M. Kirilov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **132**, 842 (1960); Chem. Abstr. **54**, 20842 (1960).

stellt. Bis dahin war lediglich das Diäthylesteracetal dieses Aldehyds bekannt². Das direkte Einführen einer Aldehydgruppe gelang durch Formylieren phosphororganischer Verbindungen, die eine aktive α -Methylen-Gruppe besitzen, mit Natrium und Methylformiat, namentlich bei den Estern der Phosphonessigsäure³, der Benzylphosphonsäure⁴ und der freien dibenzylphosphonigen Säure⁵ (bei der letztgenannten Säure wurde lediglich das Monoformylderivat ihres Esters gewonnen). Durch ähnliches Acylieren von α -metallierten Phosphonsäureestern — vorausgesetzt, daß sie aktivierende Gruppen gleichfalls in α -Stellung enthalten — mit Säurechloriden entstehen auch Ester von α -substituierten β -Ketophosphonsäuren. Der Diäthylester der α -Carbäthoxy- β -keto-propanphosphonsäure, d. i. der α -Diäthylphosphonacetessigsäureester, wurde sowohl durch Acetylieren des Äthoxymagnesiumderivats des Phosphonessigsäureesters mit Acetylchlorid als auch durch Einwirkenlassen des Kohlensäurechloridesters auf Natrium-Phosphonaceton hergestellt⁶. Dieselbe Verbindung erhielt man auch durch Phosphonieren des Natracetessigesters⁶ bzw. des α -Bromacetessigsäureesters⁷ mit Diäthylchlorphosphat bzw. Triäthylphosphit.

Kürzlich haben wir die Darstellung einiger Abkömmlinge des Diäthylesters des Phosphonacetonitrils **1 a** (Diäthylester der α -Cyan- β -ketophosphonsäuren) beschrieben⁸. Die bromometrische Titration in Methanol ergab, daß sie weitgehend (11—63%) enolisiert sind. Um einen tieferen Einblick in diese Vorgänge zu gewinnen, haben wir eine Reihe solcher Ester mit unterschiedlicher Länge der Alkylreste in der Phosphon- und der Carbonylgruppe synthetisiert.

Das Formylieren der Ester des Phosphonacetonitrils **1** mit Na und Methylformiat verlief nach folgendem Schema:



² N. D. Dawson und A. Burger, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5312 (1952).

³ N. Kreutzkamp, Angew. Chem. **69**, 393 (1957).

⁴ L. E. Tammelin und L. Fagerlind, Acta Chem. Scand. **14**, 1353 (1960).

⁵ B. A. Arbuzow, G. G. Butenko und E. G. Jarkowa, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Chim. Nauk **1965**, 1085; Chem. Abstr. **63**, 8397 (1965).

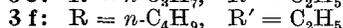
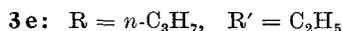
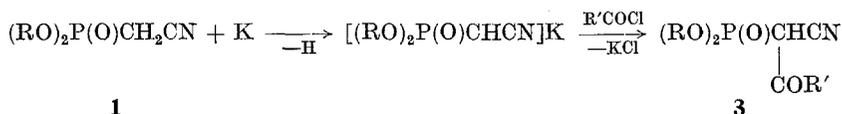
⁶ N. Kreutzkamp, Chem. Ber. **88**, 195 (1955).

⁷ B. A. Arbuzow, B. P. Lugowkin und N. P. Bogonoscewa, J. obschtsch. Chim. **20**, 1468 (1950); Chem. Abstr. **45**, 1506 (1951).

⁸ M. Kirilov und G. Petrov, Dokl. Bulg. Akad. Nauk **18**, 331 (1965); Chem. Abstr. **63**, 11 606 (1965).

Die gewonnenen Ester des α -Formyl-phosphonacetonitrils **2** werden durch fraktionierte Vakuumdestillation in N_2 -Atmosphäre bei Gegenwart von Hydrochinon abgetrennt und gereinigt. Um bei der Destillation des Rohrückstandes weitgehende Verharzung und Zersetzung zu vermeiden, läßt man ihn vorher eine Kolonne (30 cm) mit Silicagel durchlaufen und eluiert anschließend mit wasserfr. Äther/Benzol. Die Ausbeuten an den so gereinigten Verbindungen **2** erreichen 25–30%.

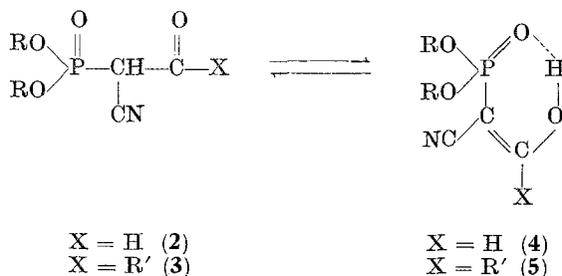
Die Ester der höheren Acylderivate erhielten wir durch Acylieren der Kaliumderivate von **1** mit Säurechloriden nach folgendem Schema:



Die erhaltenen Ester von **3** wurden auch in diesem Fall durch mehrmalige fraktionierte Destillation getrennt und gereinigt (Ausb. 18–30%).

Die Siedepunkte von **2** und **3** liegen nur wenig niedriger als die der Ausgangsverbindungen **1**, was die Trennung bei der Destillation erschwert. **2** sind gelbe bis orangefarbene ölige Flüssigkeiten, die beim Aufbewahren unter Verfärbung nach Rot ihre Viskosität erhöhen; **3** sind hingegen farblose und beständige Flüssigkeiten. Nach einigen Tagen zeigen **2** und **3** einen etwas verringerten Brechungsindex, der sich dann nicht mehr ändert. Sie setzen sich mit metallischem Natrium bzw. Natriumcarbonat unter H₂- bzw. CO₂-Entwicklung stürmisch um, färben sich in wäßriger Fe(III)-Lösung intensiv rot (Enolform) und entfärben eine Br₂-Lösung. Während die Verbindungen des Typs **3** in Wasser wenig löslich sind, ist die Löslichkeit der Formylderivate **2** erheblicher; die wäßrigen Lösungen der **2** weisen pH-Werte von 1,6–2,0 auf. Bei der Titration der 0,04molaren wäßrigen Lösungen von **2 a** und **2 b** mit 0,01*n*-NaOH in Gegenwart geringer Mengen Methanol reagieren 97,8 bzw. 98,2% wie Säuren. Analog verhalten sich unter denselben Bedingungen 99,9% einer 0,14molaren Lösung von **3 e**. Die Verbindungen **2** weisen die für Aldehyde charakteristische Reaktion mit AgNO₃ (Silberspiegel) auf. Dieses chemische Verhalten und die IR-spektroskopischen Befunde (Tab. 1) bestätigen das Vorliegen der Keto—Enol-Tautomerie bei **2** und **3** und weisen außerdem darauf hin, daß bei den Enolformen eine innermolekulare Wasserstoffbrücke bestehen muß. (Siehe Formel S. 169.)

In der Tat erscheint die Frequenz der P=O-Gruppe in den IR-Spektren von **2 b** und **3 e** (Tab. 1) gegenüber der in der Ausgangsverbindung **1 b** wesentlich herabgesetzt (durchschnittlich um 92 cm⁻¹). Das ist offenbar auf die Beteiligung dieser Gruppe an der Bildung der innermolekularen



H-Brücke der *cis*-Enolformen **4** und **5** zurückzuführen^{5, 9}. Diese Auffassung wird auch durch den auffallend niedrigen Siedepunkt von **2** und **3** (genauer: von **4** und **5**) bekräftigt. Daß die Schwingungsfrequenz der Wasserstoffbrücke sehr niedrig ist (2400—3000 cm^{-1} , vgl.¹⁰), deutet auf ihre enorme Stabilität hin, bedingt durch die erhebliche Polarität der P=O-Gruppe¹¹.

Tabelle 1. IR-charakteristische Frequenzen (cm^{-1}) der Di-*n*-propylester des α -Acyl-phosphonacetonitrils (**2 b** und **3 e**) und des Di-*n*-propylesters des Phosphonacetonitrils (**1 b**) (CCl_4 -Lösung; 1 mm-Küvette)

	2b (0,4%)	3e (0,4%)	1b (1%)
P—O—R	1030—1060 *	1020—1060 *	1030—1060 *
P=O (im Chelat)	1193 * (4)	1188 * (5)	—
P=O (beeinfl.)	1220 (7, 8)	—	—
=C—O	1250 ** (4, 7, 8)	1255 inf. (5)	—
P=C	1270 inf. (2)	1278 ** (3)	1282 *
O—H (def.; gebund.)	1340 ** (4, 7, 8)	1338 ** (5)	—
C=C (im Chelat)	1600 * (4)	1591 * (5)	—
C=C (konjug.)	1630 inf. (7, 8)	—	—
C=O	1720 *** (2)	1722 *** (3)	—
C \equiv N (konjug.)	2220 * (4)	2213 * (5)	—
C \equiv N	2260 *** (2)	2261 *** (3)	2261 *
O—H (innermol. H-Brücke)	2400—3000 ** (4)	2400—3000 ** (5)	—

Bande stark *, gut **, schwach *** ausgeprägt.

Ändert sich die Konzentration der Lösung von **2 b** in CCl_4 , so treten im IR-Spektrum manche Unterschiedlichkeiten auf (Abb. 1). Mit steigender

⁹ L. Larsson und L. E. Tammelin, Acta Chem. Scand. **15**, 349 (1961).

¹⁰ K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectr. (practical) (russ. Aufl.) S. 37, 38, 79, Izdat. „Mir“, Moskau 1965; A. Duncan et al., Chem. Applic. of Spectr., Interscience Publishers Inc., 1956 (russ. Aufl.) S. 348, Izdat. „Inostr. literaturi“, Moskau 1959.

¹¹ M. Green und H. Hudson, J. Chem. Soc. **1963**, 1004.

Konzentration der Lösung nimmt die Intensität der Banden bei 1193 cm^{-1} ($\nu\text{ P=O}$ im Chelat) und 1600 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$ im Chelat) ab, was mit der Intensivierung von zwei weiteren (in verd. Lösungen inflektierten) Banden bei 1220 cm^{-1} ($\nu\text{ P=O}$ beeinflusst) und 1633 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$ konjugiert) sowie der breiten Bande bei $2400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ OH}$ an der Wasserstoffbindung) einhergeht. Durch diese Banden im IR-Spektrum der konzen-

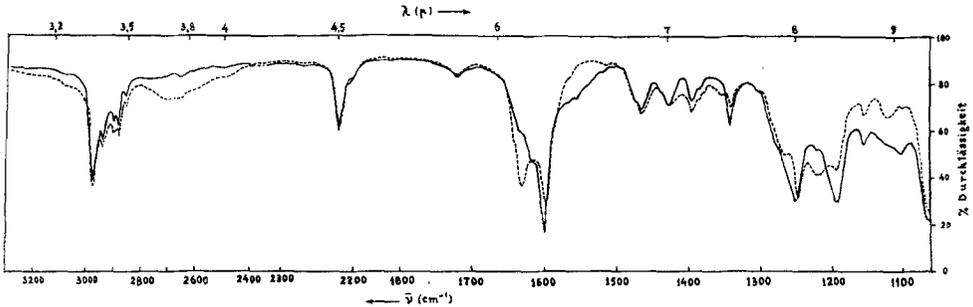
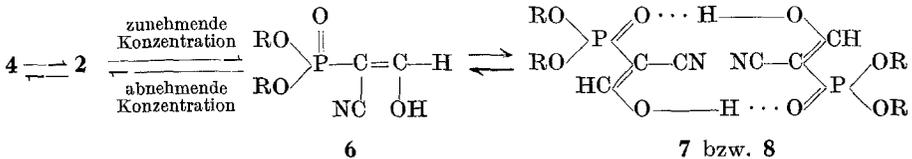


Abb. 1. IR-Spektren des Di-*n*-propylesters des α -Formyl-phosphonacetonitrils (**2b**) in CCl_4

— 0,4%iger Lösung, 1 mm-Küvette
 - - - - 3,636%iger Lösung, 0,11 mm-Küvette

trierten Lösungen tut sich höchstwahrscheinlich eine neue Enolform kund, und zwar das Dimere **7** bzw. Polymere **8** mit intermolekularer Wasserstoffbindung unter Beteiligung von *trans*-Enol **6**:



Das Fehlen einer Bande für die freie OH-Gruppe im Bereich 3600 cm^{-1} der angegebenen IR-Spektren schließt das Vorliegen der freien Form **6** in der Lösung aus. Die mit steigender Konzentration der Lösung einhergehende, für die Deformationsschwankungen einer gebundenen OH-Gruppe charakteristischen Intensitätsänderung der Banden 1340 cm^{-1} , 1394 cm^{-1} und 1425 cm^{-1} bestätigt gleichfalls das Auftreten einer intermolekularen Wasserstoffbindung in **7** bzw. **8**¹⁰.

Bei Konzentrationsänderung ist für **3** keine derartige Erscheinung IR-spektroskopisch nachzuweisen. Der der Keto-Gruppe benachbarte und als Substituent auftretende Alkylrest dürfte aus sterischen bzw. energetischen Gründen einen stabilisierenden Einfluß auf das *cis*-enolische

Chelat **5** ausüben. Möglich sind immerhin auch Konformationsänderungen, die mit einer gewissen Störung der Coplanarität der letztgenannten Verbindung unter dem Einfluß des Lösungsmittels zusammenhängen.

Der Prozentgehalt der Enolformen **5** (7—40%, s. Tab. 2) wurde nach der bromometrischen Methode von *Mayer*¹² in Methanol bestimmt. (Diese Methode ist auf **2** wegen der Empfindlichkeit der Aldehydgruppe gegen Brom nicht anwendbar). Die Nitrilgruppe beeinflusst die Genauigkeit der bromometrischen Enolbestimmung nicht: Probe von **1 a** zeigt unter denselben Bedingungen Nichtsättigung < 1%, d. i. innerhalb der Fehlergrenzen der Methode; außerdem wird das Nitril unverändert abgetrennt.

Tabelle 2. Enolgehalt der Dialkylester der α -Acyl-phosphonacetonitrils $(RO)_2P(O)CH(CN)COR'$ nach der bromometrischen Methode von *Meyer*

Pro- dukte	R'	R	% Enol (in Methanol)	$\Delta E'_{(R'=const)}$	$\Delta E_{(R=const)}$
3 a *	CH ₃	C ₂ H ₅	63,0	23,0 (3 a — 3 b)	
3 b	CH ₃	n-C ₃ H ₇	40,0		23,0 (3 b — 3 c)
3 c	CH ₃	n-C ₄ H ₉	17,0		14,6 (3 b — 3 e)
3 d *	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	49,0	23,6 (3 d — 3 e)	10,1 (3 c — 3 f)
3 e	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	25,4		
3 f	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	6,9		

* Nach früheren Befunden⁸. $\Delta E_{gemitt.} = 22,0$; $\Delta E'_{gemitt.} = 12,9$.

Die ziemlich hohe Enolisierungsstufe von **3** dürfte offenbar auf die stabilisierende Wirkung der α -Cyangruppe zurückgehen, die infolge der Konjugation mit der gebildeten C=C-Doppelbindung die freie Energie der Enolform herabsetzt und somit die Enolisierung begünstigt. Das leuchtet ohne weiteres ein, wenn man den Enolgehalt (63%⁸) des Diäthylesters des α -Acetyl-phosphonacetonitrils (**3 a**) mit dem des nichtsubstituierten Phosphonacetons (etwa 1%¹³) bromometrisch vergleicht.

Abb. 2 veranschaulicht die Abhängigkeit des Prozentgehalts von **5** von der Länge der Alkylreste R und R'. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß bei ein und demselben Alkylrest R' in der Ketogruppe der Prozent-

¹² K. H. Meyer, Ann. Chem. **380**, 212 (1911); W. Dieckmann, Chem. Ber. **55**, 2470 (1922); K. H. Meyer und P. Kappelmeier, Ber. dt. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

¹³ B. A. Arbusow und W. S. Winogradowa, Dokl. Akad. Nauk SSSR **99**, 85 (1954); **106**, 263 (1956). Chem. Abstr. **49**, 13925; **50**, 13787.

gehalt des Enols mit der Zunahme des Alkylrestes R in der Phosphongruppe regelmäßig abnimmt, wobei die Propionylderivate (3 d, e, f) mit einem längeren R' eine nach den niedrigeren Werten des Enolgehalts hin verschobene Gerade aufweisen. Auffallenderweise tritt die Veränderung des Enolgehalts sowohl bei R wie auch bei R' recht deutlich hervor. Im ersteren Fall ist der Unterschied im Enolprozentgehalt von zwei benachbarten Estern ein und desselben Acylderivats ($\Delta E'_{\text{gemitt.}} = 22,0$) fast zweimal so groß wie im zweiten Fall, d. h. bei gleichen Estern von zwei

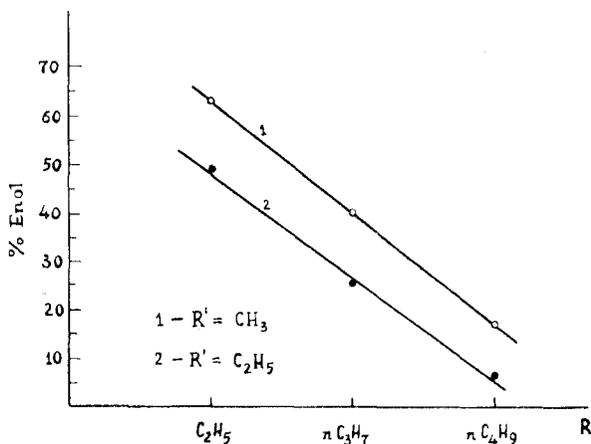


Abb. 2. Änderung des Prozentgehalts an Enol in $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CN})\text{COR}'$ je nach Länge von R und R'

benachbarten Acylderivaten ($\Delta E'_{\text{gemitt.}} = 12,9$) (s. Tab. 2). Das weist auf den additiven Charakter der Beeinflussung der Enolisierungsstufe von 3 durch die beiden Alkylreste der Phosphongruppe hin.

Die bisher angeführten Angaben über die Tautomerie von 3 lassen vermuten, daß der Einfluß der Substituenten R und R' auf die Enolisierungsstufe dieser Verbindung polar (induktiv) bedingt sein dürfte. Die Steigerung der positiven Induktionswirkung bei Verlängerung von R und R' führt offensichtlich zur verringerten CH-Acidität der Ketoformen 3, infolgedessen auch zur Herabsetzung ihrer Enolisierungsstufe.

Eine nicht unwesentliche Rolle scheint hierbei das Lösungsmittel (Methanol) zu spielen, das befähigt ist, sowohl mit dem CH-aciden Wasserstoffatom als auch mit den polaren Gruppen C=O, P=O und C≡N der Ketoformen 3 Wasserstoffbrücken zu bilden, deren Stabilität vermutlich gleichfalls je nach der Länge von R und R' wechselt.

Eine schärfere Abgrenzung der unterschiedlichen Einflußfaktoren für die Enolisierungsstufe der α -Acyl-phosphonacetoneitrilester (3) wäre allerdings erst nach zusätzlichen Untersuchungen möglich.

Aus den vorstehend erläuterten Eigenschaften von **2** und **3** leuchten die verhältnismäßig niedrigen Ausbeuten von **3** bei deren Darstellung durch Acylieren der Kaliumderivate von **1** ein. Die zunächst gebildeten monoacylierten Produkte setzen sich infolge ihrer ausgesprochenen Neigung zur Enolisierung und der erheblichen Acidität der Enolformen mit dem noch nicht abreagierten Anteil der Kaliumderivate von **1** um und gehen unter Freisetzung der freien Ausgangsverbindungen **1** in Enolate über. Aus diesen dürften im weiteren Verlauf der Reaktion Diacylderivate entstehen, deren Reindarstellung uns jedoch nicht gelang, vermutlich wegen der bei der Destillation eingetretenen Zersetzung. (Diese beobachtet man in der Tat bei der Destillation des rohen Reaktionsgemisches.) Bei einem Versuch konnten wir immerhin in dem durch Acylieren entstandenen Niederschlag von KCl das Enolat IR-spektroskopisch nachweisen (s. exper. Teil, 8). Nach Ansäuern der wäßrigen Lösung des Niederschlags und Extraktion mit Äther wurde ein freies Monoacylderivat, der Diäthylester des α -Acetyl-phosphonacetonitrils (**3 a**), in etwa 5% Ausbeute gewonnen.

Experimenteller Teil

1. Diäthylester des α -Formyl-phosphonacetonitrils (**2 a**)

Man bringt in 50 ml wasserfr. Äther 1,4 g (0,06 g-Atom) fein zerteiltes Na und 7,2 g (0,12 Mol) Methylformiat. Nach Abklingen der stürmischen Reaktion setzt man 10,6 g (0,06 Mol) **1 a**, in etwas Äther gelöst, hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stdn. in der Siedehitze und dann 20 Stdn. bei Raumtemp. bis zur völligen Umsetzung des Na gerührt. Nach Zugabe von etwa 30 ml kaltem Wasser wird die äther. Schicht abgeschieden und die wäßr. alkal. Lösung (pH \sim 10) nochmals mit Äther extrahiert. Nach Ansäuern der wäßr. Lösung mit Schwefelsäure (1:1) in der Kälte und Aussalzen mit NaCl wird mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Auszüge werden mit wasserfr. Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand der Vakuumdestillation in N_2 -Atmosphäre und in Gegenwart von etwas Hydrochinon unterzogen. Ausb. an **2 a** (nach der 3. Destillation) 3,7 g (30,0%) mit Sdp.₁ 94—97°, d_4^{20} 1,1836; n_D^{20} 1,4725, nach einigen Tagen n_D^{20} 1,4718.

$C_7H_{12}O_4NP$. Ber. C 40,99, H 5,91, P 15,09.

Gef. C 40,73, H 6,02, P 14,76.

2. Di-*n*-propylester des α -Formyl-phosphonacetonitrils (**2 b**)

In derselben Weise wie im vorstehenden Versuch werden aus 2,3 g (0,1 g-Atom) Na, 12,0 g (0,2 Mol) Methylformiat und 20,5 g (0,1 Mol) **1 b** nach zweimaliger Destillation des Reaktionsrückstandes 5,8 g (25,0%) **2 b** mit Sdp.₁ 106—109° gewonnen; d_4^{20} 1,1232, n_D^{20} 1,4745; nach einigen Tagen n_D^{20} 1,4710.

$C_9H_{16}O_4NP$. Ber. N 6,01. Gef. N 6,00.

3. *Di-n-butylester des α -Formyl-phosphonacetonitrils (2 c)*

Aus 1,4 g Na, 7,2 g Methylformiat und 14,0 g (0,06 Mol) **1 c** erhält man wie sub 2. 3,9 g (24,8%) **2 c** vom Sdp.₁ 116—119°, n_D^{20} 1,4665, d_4^{20} 1,0855.

$C_{11}H_{20}O_4NP$. Ber. C 50,56, H 7,73, P 11,85.
Gef. C 50,74, H 8,04, P 11,86.

4. *Di-n-propylester des α -Acetyl-phosphonacetonitrils (3 b)*

3,9 g (0,1 g-Atom) fein zerkleinertes K werden in 60 ml wasserfr. Äther/Dioxan (1:1) gebracht, sodann 20,5 g (0,1 Mol) **1 b** hinzugetropt. Nach der vollständigen Umsetzung des K (Umrühren!) werden dem Gemisch unter Abkühlung tropfenweise 7,85 g (0,1 Mol) chlorwasserstoffreies Acetylchlorid hinzugesetzt. Nach 4—5stdg. Rühren des Reaktionsgemisches in der Siedehitze wird der KCl-Niederschlag durch Zentrifugieren entfernt. Nach der Trocknung der Lösung mit wasserfr. Natriumsulfat und Abdestillieren der Lösungsmittel wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausbeute an **3 b** (nach zweimaliger Destillation) 6,6 g (26,7%), Sdp.₂ 117—118°; d_4^{20} 1,1088, n_{20}^D 1,4520; nach einigen Tagen n_D^{20} 1,4505.

$C_{10}H_{18}O_4NP$. Ber. C 48,58, H 7,35, P 12,52.
Gef. C 48,26, H 7,64, P 12,46.

5. *Di-n-butylester des α -Acetyl-phosphonacetonitrils (3 c)*

Verfahren wie sub 4. Man versetzt 3,9 g K mit 23,3 g (0,1 Mol) **1 c** und 7,85 g Acetylchlorid. Nach dreimaliger Destillation fallen 8,2 g (29,8%) **3 c** an; Sdp.₂ 139—140°, n_D^{20} 1,4524, d_4^{20} 1,0499.

$C_{12}H_{22}O_4NP$. Ber. C 52,33, H 8,07, P 11,25.
Gef. C 52,16, H 8,32, P 11,05.

6. *Di-n-propylester des α -Propionyl-phosphonacetonitrils (3 e)*

Verfahren wie sub 4. Bei der Umsetzung von 3,9 g K, 20,5 g **1 b** und 9,2 g (0,1 Mol) Propionylchlorid fallen nach dreimaliger Destillation 7,5 g (28,7%) **3 e** an; Sdp.₂ 127—129°, n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 1,0746.

$C_{11}H_{20}O_4NP$. Ber. C 50,56, H 7,73, P 11,85.
Gef. C 50,39, H 8,03, P 12,18.

7. *Di-n-butylester des α -Propionyl-phosphonacetonitrils (3 f)*

Verfahren wie sub 4. Bei der Umsetzung von 3,9 g K, 23,3 g **1 c** und 9,2 g Propionylchlorid erhält man nach viermaliger Destillation 5,3 g (18,3%) **3 f** vom Sdp.₃ 155—157°, n_D^{20} 1,4484, d_4^{20} 1,0334.

$C_{13}H_{24}O_4NP$. Ber. N 4,85. Gef. N 4,95.

8. *Nachweis des Kaliumsalzes (Enolat) des Diäthylesters des α -Acetyl-phosphonacetonitrils (3 a) im KCl-Niederschlag*

Verfahren wie sub 4. Umgesetzt werden 35,4 g (0,2 Mol) **1 a**, 7,8 g (0,2 g-Atom) K und 15,7 g (0,2 Mol) Acetylchlorid. Nach Zentrifugieren des Niederschlags und viermaliger Destillation erhält man 15,8 g (36,0%) **3 a** vom Sdp.₂ 102—103°, n_D^{20} 1,4534 (nach^s Sdp._{2,5} 105—107°, n_D^{20} 1,4537).

a) Der Niederschlag wird mit Äther durchgewaschen und in Wasser aufgelöst. Nach mehrmaliger äther. Extraktion der wäßr. Lösung (pH \sim 9) werden die vereinigten äther. Auszüge mit wasserfr. Natriumsulfat getrocknet, worauf der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert wird. Man erhält 4—5 Tropfen eines Produktes mit n_D^{20} 1,4360 (vermutlich verunreinigtes Ausgangsprodukt **1 a**; nach ¹⁴ n_D^{20} 1,4330). Die alkal. wäßr. Lösung wird mit HCl (1:1) angesäuert, mehrmals mit Äther extrahiert, die äther. Lösung getrocknet und der Rückstand nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Vakuumdestillation unterzogen. Ausb. an **3 a** 2,4 g (5,5%). Sdp.₂ 100—103°, n_D^{20} 1,4506.

b) Das IR-Spektrum des Niederschlags (in Nujol) zeigt sehr intensive Banden bei 1206, 1240 cm^{-1} ; 1550—1570 cm^{-1} (Doppelmaximum) und 2180—2195 cm^{-1} (Doppelmaximum), die charakteristisch sind für Valenzschwingungen von P=O (beeinflußt) bzw. C=C (konjugiert) bzw. C \equiv N (stark konjugiert) im Kaliumenolat von **3 a**. Die Bande bei 2085 cm^{-1} zeigt geringe Mengen KCN an. (Eine KCN-Probe zeigt eine für CN-charakteristische Bande bei 2085 cm^{-1}). Im IR-Spektrum (in Nujol) des reinen, durch direkte Umsetzung von **3 a** mit metall. K in wasserfr. Äther gewonnenen Kaliumenolats erscheinen Banden bei 1200 und 1231 cm^{-1} (ν P=O), 1550 cm^{-1} (ν C=C) und 2181—2195 cm^{-1} (Doppelmax.) (ν C \equiv N).

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

Für die Mitwirkung an der vorliegenden Arbeit sprechen die Autoren dem Chemiker *Deljan Grančarov* und den Mitarbeitern am Labor für molekulare Spektroskopie der Chemischen Fakultät der Universität Sofia ihren verbindlichen Dank aus.

¹⁴ *M. Kirilov* und *J. Petrova*, Dokl. Bulg. Akad. Nauk **17**, 45 (1964); Chem. Abstr. **61**, 8335 (1964).