

Darstellung und IR-spektroskopische Untersuchung einiger Metall(II)-salze von Estern der α -Acylphosphonacetonitrile

Von

G. Petrov und M. Kirilov

Chemische Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für organische Chemie

Mit 2 Abbildungen

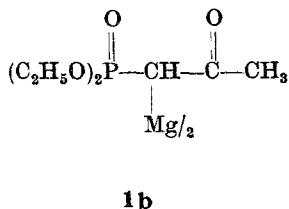
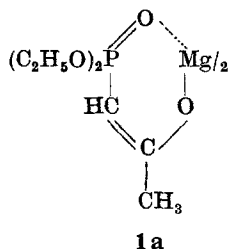
(Eingegangen am 16. April 1968)

Mg- und Cu(II)-salze von Dialkylestern der α -Acylphosphonacetonitrile werden durch Umsetzung der Ester mit Magnesium- bzw. Kupferacetat gewonnen. Die stabile *cis*-Chelatstruktur dieser Salze im festen Zustand (Nujol) wird IR-spektroskopisch nachgewiesen. In CHCl_3 tritt Dissoziation der Metallchelate unter Isomerisierung ein. Die Abhängigkeit der Isomerisation dieser Salze in Lösung von Konzentration und Zeit wird qualitativ untersucht und die Stabilität der Metall(II)-chelate im Zusammenhang mit dem Chelatbildungsvermögen der P=O-Gruppe und dem am Chelat beteiligten Metall ausgewertet.

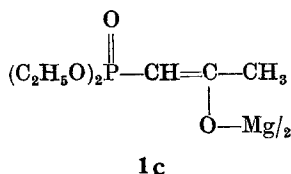
α -Acylphosphonacetonitrile dialkyl esters react with magnesium or cupric acetate to give the corresponding Mg^{++} or Cu^{++} salts. According to their IR spectra, these salts form stable chelates in the solid state. On dissolution in CHCl_3 the chelates undergo dissociation accompanied by isomerisation. The time and concentration dependency of this isomerisation, the stability of chelates with bivalent metals and the chelating tendency both of the P=O group and the metals used has been studied.

In einer vorausgegangenen Arbeit¹ stellten wir fest, daß Magnesium-diäthylphosphonaceton in festem Zustand (Nujol) eine Chelatstruktur aufweist, während in Lösung Kationotropie zwischen dem Chelat (**1a**) und dem Carbeniat (**1b**) besteht:

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



Eine dritte mögliche Form, das *trans*-nichtchelatisierte Enolat (**1c**), läßt sich in der Lösung nicht nachweisen:



Bei der Dissoziation des Chelats **1a**, von der man annehmen könnte, daß sie über ein mesomeres Anion verläuft, erscheint die Bildung eines solchen Enolats immerhin wahrscheinlich, doch muß es sehr schnell in die beiden anderen stabileren Formen übergehen, denn der Zeitraum seiner Existenz in der Lösung ist wegen seiner thermodynamischen Stabilität verschwindend klein. Vermutlich aus dem gleichen Grunde ist es auch spektroskopisch nicht nachweisbar.

Das Einführen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe als Substituent in α -Stellung zur Phosphongruppe in das Magnesiumdiäthylphosphonacetone könnte möglicherweise infolge der Konjugation die Verteilung der Elektronendichte im Chelat stören und dessen Stabilität herabsetzen. Andererseits würde sich die andere Form, das nichtchelatisierte Enolat, aus demselben Grunde stabilisieren. Einen spezifischen Einfluß auf die Komplexbildung würde offenbar auch das komplexbildende Metall ausüben.

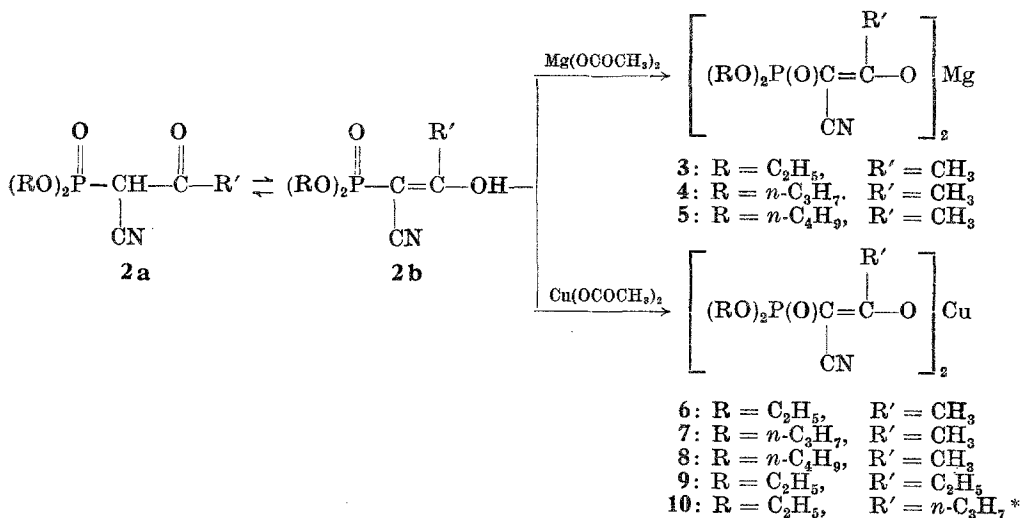
Unter Berücksichtigung dieser Umstände unternahmen wir die Darstellung und IR-spektroskopische Untersuchung von Magnesium- und Kupfer(II)-salzen einiger Dialkylester des α -Cyanophosphonacetons und seiner Homologen, d. h. Mg- und Cu(II)-salze der Dialkylester der α -Acylphosphonacetonitrile.

Über die Darstellung der Ausgangsester **2** haben wir kürzlich berichtet^{2, 3}; die Metall(II)-salze erhielten wir durch Umsetzung äther. Lösungen der

² M. Kirilov und G. Petrov, Dokl. Bulg. Akad. Nauk **18**, 331 (1965); Chem. Abstr. **63**, 11 606 (1965).

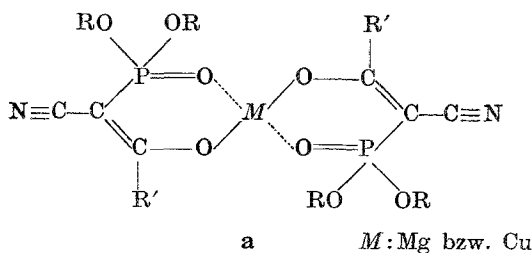
³ M. Kirilov und G. Petrov, Mh. Chem. **99**, 166 (1968).

jeweiligen Ester mit gesätt. wäbr. Lösungen von Magnesium- bzw. Kupferacetat:



Die Magnesiumsalze (**3**, **4** und **5**) sind weiße Kristalle, unlöslich in CCl₄, löslich in CHCl₃; **6** bis **10** sind hingegen hellgrüne kristalline Stoffe, löslich in Äther, CCl₄, CHCl₃, Äthanol und Petroläther.

Die Struktur der Mg-Salze wurde IR-spektroskopisch in Nujol und CHCl₃-Lösung, die der Cu-Salze auch in CCl₄ untersucht. Nach den IR-Spektren in Nujol stellen alle Salze in festem Zustand Enolate mit stabiler Chelatstruktur (a) dar:



Die Frequenz der chelatisierenden P=O-Gruppe in allen Komplexen ist weitgehend herabgesetzt [bei den Cu-Komplexen bis auf 1170 (± 5) cm⁻¹]. Im Bereich 1500—1600 cm⁻¹ erscheint eine zusammengesetzte Bande mit einem sich deutlich abzeichnenden Doppelmaximum ~ 1518 und ~ 1550 cm⁻¹ (ν C \equiv C und ν C \equiv O⁴), während beim Magnesiumdiäthylphosphonaceton die gleiche Bande ein einziges Maximum

* Dieses Salz haben wir schon früher ² beschrieben.

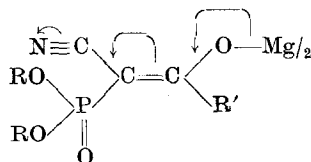
(1552 cm^{-1}) aufweist⁴. Für die Aufspaltung der Bande dürfte die unter dem Einfluß der Konjugation mit der α -Cyanogruppe auftretende unterschiedliche Änderung der Frequenzen der C—C- und C—O-Schwingungen verantwortlich sein. Bei $\sim 1455 \text{ cm}^{-1}$ kommt eine sehr intensive Bande zum Vorschein. Ähnliche Banden bei ~ 1415 und 1420 cm^{-1} erscheinen auch in den IR-Spektren des Zink-⁵ bzw. Magnesiumchelats¹ des Phosphonacetons. Die angegebenen Frequenzen sind gleichfalls den Schwingungen der C—O-Gruppe⁴ zuzuordnen. Die Valenzschwingungen der konjugierten C \equiv N-Gruppe sind durch Frequenzen von 2193 bis 2200 cm^{-1} gekennzeichnet.

In den IR-Spektren der Mg-Salze in CHCl_3 -Lösungen sind einige Unterschiede gegenüber denjenigen in Nujol zu beobachten (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Charakteristische Frequenzen der IR-Spektren des Magnesiumsalzes des Diäthylesters von α -Acetylphosphonacetonitril (3)

In Nujol	In CHCl_3
1220	(1210—
—	—1240)
1455	1445
1520	1518
1555	1545
—	1604
2193	2197
—	2220

Die neu erschienenen Banden bei 1604 und 2220 cm^{-1} charakterisieren höchstwahrscheinlich die Valenzschwingungen der C=C- und C \equiv N-Gruppe in einer neuen Form der Mg-Salze, die sich in der Lösung des *trans*-nichtchelatisierten Enolats (b) gebildet hat:



b

Die durch die Konzentration und die Zeit bedingte Änderung des Verhältnisses des Chelats (a) zum Enolat (b) in CHCl_3 -Lösung wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen. Mit steigender Verdünnung der Lösung

⁴ G. T. Behnke und K. Nakamoto, Inorg. Chem. **6**, Nr. 3, 433 (1967).

⁵ F. A. Cotton und R. A. Schunn, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2394 (1963).

von **3** (Abb. 1) nimmt die Intensität der Bande 1604 cm^{-1} ($\nu\text{ C}=\text{C}$ im Enolat **3 b**) stetig zu, die der zusammengesetzten Bande $1518\text{--}1545\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C}\equiv\text{C}$ und $\nu\text{ C}\equiv\text{O}$ im Chelat **3 a**) entsprechend ab. (Wegen der Ab-

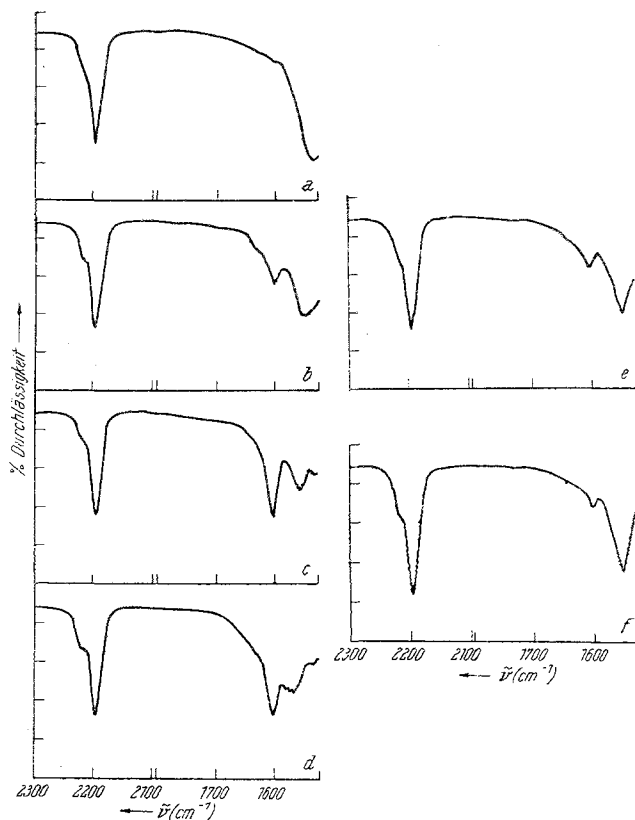


Abb. 1. IR-Spektren (in CHCl_3): Magnesiumsalz des Diäthylesters von α -Acetylphosphonacetonitril (**3**). a) 4,0% in 0,1 mm-Küvette, b) 0,40% in 1,0 mm-Küvette, c) 0,20% in 2,0 mm-Küvette, d) 0,10% in 4,0 mm-Küvette; Magnesiumsalz des Di-n-propylesters von α -Acetylphosphonacetonitril (**4**), e) 0,45% (0,0087 molare Lösung) in 1,0 mm-Küvette; Magnesiumsalz des Di-n-butylesters von α -Acetylphosphonacetonitril (**5**), f) 0,50% (0,0087 molare Lösung) in 1,0 mm-Küvette.

sorption des Lösungsmittels bei Schichtstärke $> 0,1\text{ mm}$ ist die genauere Untersuchung der letztgenannten Bande sowie der Banden im Bereich $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ unmöglich.) Die Intensität der Bande 2197 cm^{-1} ($\nu\text{ C}\equiv\text{N}$ beim Chelat **3 a**) nimmt offensichtlich gleichfalls ab, wobei die benachbarte Bande 2220 cm^{-1} als Inflexion ($\nu\text{ C}\equiv\text{N}$ in **3 b**) auftritt und relativ zunimmt. (Das Dicht-Aneinanderliegen der zwei letztgenannten

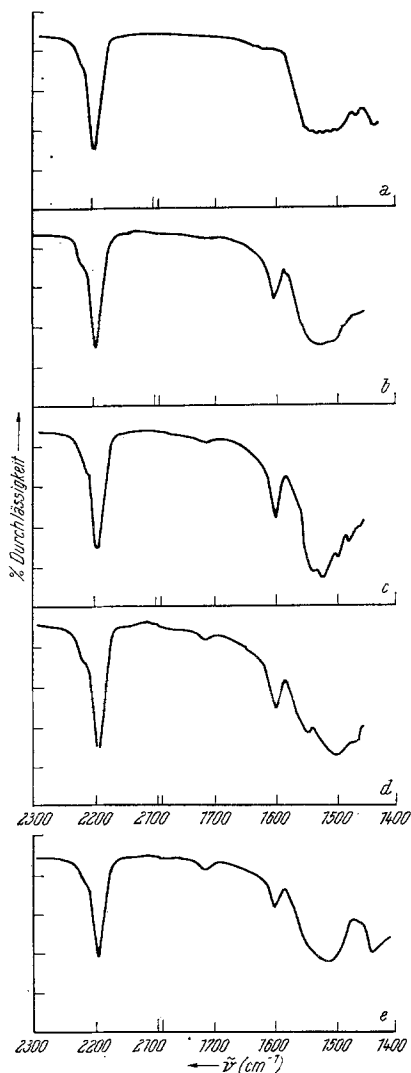
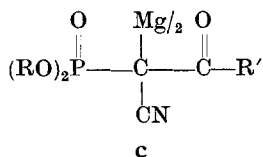


Abb. 2. IR-Spektren (0,2%ige Lösung in CHCl_3 , 2 mm-Küvette): Magnesiumsalz des Di-n-butylesters von α -Acetylphosphonacetonitril (5): a) Sogleich nach der Auflösung, b) 4 Tage nach der Auflösung, c) 9 Tage nach der Auflösung, d) 30 Tage nach der Auflösung; Magnesiumsalz des Diäthylesters von α -Acetylphosphonacetonitril (3), e) 4 Tage nach der Auflösung

Banden verhindert die genaue quantitative Berechnung ihrer Intensitäten bei der relativen Änderung.)

Analoge Änderungen der Banden sind auch bei den Mg-Salzen 4 und 5 beobachtbar.

Betrachtet man die IR-Spektren einer Magnesiumsalzlösung derselben Konzentration vom Zeitpunkt der Auflösung an (z. B. 5 in Abb. 2), so werden mit der Zeit ähnliche Änderungen der Banden in denselben Bereichen wahrnehmbar. Läßt man die Magnesiumsalzlösungen längere Zeit stehen und sind sie von hinreichend geringer Konzentration, so tritt in ihren Spektren auch bei 1720 cm^{-1} eine Bande von geringer Intensität auf, während die der Bande 1604 cm^{-1} merklich sinkt (vgl. Abb. 2: d, e). Möglicherweise deutet die Bande 1720 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) auf das Vorliegen einer dritten Form von Mg-Salzen, des Carbeniats (c), hin:



Da diese Bande keinen meßbaren Wert erreicht, andererseits aber keine anderen, für c charakteristischen Banden auftreten, ist der einwandfreie Nachweis dieser Form erschwert.

Die neu erschienenen Banden 1604 , 1720 und 2220 cm^{-1} in Lösung gehen vermutlich auf freie Ester (in Keton- bzw. Enolform) zurück, die infolge unvollständiger Hydrolyse der Mg-Salze entstanden sein dürften, denn nach der Ver-

dunstung des Lösungsmittels sind im Spektrum des festen Rückstandes (in Nujol) solche Banden nicht mehr nachweisbar.

Daraus ergibt sich, daß hier eine Dissoziation der Mg-Chelate in Lösung zu neuen isomeren Formen vorliegen muß. Während sich hierbei die nicht-chelatisierte Form **b** mit Sicherheit nachweisen läßt, ist das Vorliegen der Carbeniatform **c** nur wahrscheinlich. In meßbarem Umfang muß daher die Dissoziation $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$ vorliegen.

Der geringfügige Anteil der Formen **c** an diesem Prozeß liegt vermutlich an ihrer auf thermodynamische und sterische Ursachen zurückgehenden unzulänglichen Stabilität.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen an Kupfersalzen in CHCl_3 -Lösung ergaben, daß bei ihnen in der Tat eine analoge meßbare Dissoziation stattfindet, doch in recht unbedeutendem Ausmaß.

In CCl_4 -Lösungen behalten diese Cu-Salze ihre Chelatstruktur bei, offenbar wegen des unpolaren Charakters des Lösungsmittels.

Daß sich die Mg- und Cu-Salze verschiedentlich verhalten, liegt an der Unterschiedlichkeit im Komplexbildungsvermögen der jeweiligen Metall(II)-Kationen. Sie ist stärker ausgeprägt bei den Cu(II)-Kationen (die jeweiligen Salze liegen ausnahmslos in der Chelatform vor), während bei den Mg-Salzen infolge der schwächeren Chelatbildung eine meßbare Dissoziation möglich ist.

Ein gewisses Maß für die Stabilität der Metallchelate könnte die Frequenzänderung ihrer chelatisierenden $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe abgeben, wenn man sie mit der Frequenz der gleichen, doch unbeeinflussten Gruppe in den Ausgangsestern vergleicht. Man kann wohl annehmen, daß die herabgesetzte Frequenz der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe in den Chelaten vom Ausmaß ihrer Beteiligung an der Bildung der Koordinationsbindung (unter sonst gleichen Bedingungen) abhängt. Eine ähnliche Abhängigkeit wird bei der Beeinflussung der IR-Carbonylfrequenz in Metallkomplexen des Salicylaldehyds festgestellt⁶.

Die Frequenzen der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe in den von uns untersuchten Metall-Komplexen und den jeweiligen Keto-Enolen sowie die Änderung der Frequenzen ($\Delta \nu_{\text{P}=\text{O}}$) sind aus Tab. 2 ersichtlich (s. S. 1930.)

Daß der Einfluß der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe auf die Frequenz der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe bei den Mg-Chelaten **1 a** und **3 a** ($\Delta \nu_{(3\mathbf{a}-1\mathbf{a})} = 24 \text{ cm}^{-1}$) stärker ist als bei den entsprechenden Ausgangsestern **1** und **2 a** ($\Delta \nu_{(2\mathbf{a}-1)} = 12 \text{ cm}^{-1}$), dürfte darauf zurückgehen, daß sich beim freien Ester **2 a** lediglich die induktive Wirkung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe geltend macht, während diese beim jeweiligen Chelat **3 a** auch die Konjugation des Chelatrings stört, an der die $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe beteiligt ist (teilweise Entkonjugation der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe). Das Ausbleiben einer ähnlichen Erscheinung bei **1 a** bedingt das Vorliegen

⁶ L. J. Bellamy und R. F. Branch, J. Chem. Soc. [London] 1954, 4491.

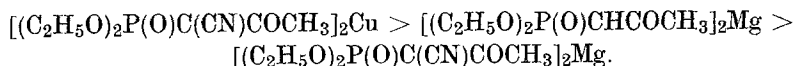
Tabelle 2

Verbindung	Zustand	$\nu_{P=O}$ (cm^{-1})	$\Delta \nu_{P=O}$ (cm^{-1})
(1) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COCH}_3$	Kapillarschicht	1263*	12 (2a—1)
(2) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CN})\text{COCH}_3$			
(2a) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CN})\text{COCH}_3$ (Keton)	Kapillarschicht	1275	
(2b) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CN})\text{COCH}_3$ (Enol)	Kapillarschicht	1192	83 (2a—2b)
(1a) $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CHCOCH}_3]_2\text{Mg}$	Nujol	1196 ¹	67 (1—1a)
(3a) $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CN})\text{COCH}_3]_2\text{Mg}$	Nujol	1220	55 (2a—3a)
(6a) $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CN})\text{COCH}_3]_2\text{Cu}$	Nujol	1175	100 (2a—6a)

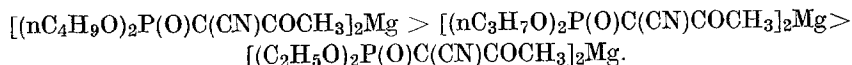
* Nach eigenen Angaben.

eines gewissen quasiaromatischen Charakters des Chelats und somit seine gesteigerte Stabilität.

Auf Grund der vorstehenden Befunde und Überlegungen lassen sich die Metallchelate ihrer Stabilität nach folgendermaßen einordnen:



Auch das Wesen der Alkylreste in der Phosphongruppe beeinflusst die Stabilität der Mg-Chelate. Eine qualitative Bewertung in dieser Hinsicht ergibt sich aus dem Vergleich der Geschwindigkeiten, mit denen sich die Mg-Enolate (**b**) verschiedener Ester des α -Acetylphosphonacetonitrils bilden. Die IR-Spektren äquimolekularer Lösungen der Mg-Chelate **3 a**, **4 a** und **5 a** in CHCl_3 zeigen gleich nach der Auflösung der festen Salze unterschiedliche Mengen an gebildetem *trans*-Enolat für den gleichen Zeitraum (vgl. Abb. 1: b, e, f). Mit zunehmender Größe des Alkylrestes (R) in diesen Chelaten nimmt die relative Menge der Form **b** ab. Das berechtigt zur Annahme, daß die Stabilität der Chelate in nachstehender Reihenfolge abnimmt:



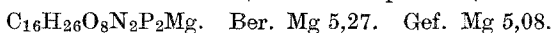
Verantwortlich dafür ist offenbar der induktive Einfluß der Alkylreste auf die Polarisation der P=O-Gruppe.

Experimenteller Teil

1. Mg-Salz des Diäthylesters des α -Acetylphosphonacetonitrils (**3**)

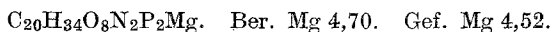
Die äther. Lösung von 1,1 g (0,005 Mol) Diäthylester des α -Acetylphosphonacetonitrils wird 2—3 Stdn. mit einer gesätt. wäbr. Lösung von

0,4 g (0,003 Mol) Mg-Acetat kräftig durchgerührt. Das gebildete Mg-Salz setzt sich teilweise als kristalliner Niederschlag ab. Nach dem Filtrieren scheidet sich aus dem klaren Filtrat die äther. Schicht ab, die nach Einengen und Abkühlen neue Mengen des kristallinen Salzes liefert; 0,99 g **3** (86%). Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Äther Schmp. 133° (mit Zers.).



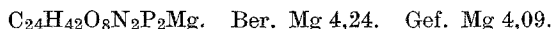
2. *Mg-Salz des Di-n-propylesters des α -Acetylphosphonacetonitrils (4)*

Analog wie vorstehend werden aus 1,0 g (0,004 Mol) des entsprechenden Esters und 0,4 g (0,003 Mol) Magnesiumacetat 0,87 g (85%) **4** gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Äther Schmp. 110° (Zers.).



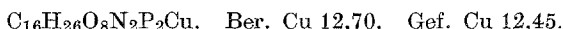
3. *Mg-Salz des Di-n-butylesters des α -Acetylphosphonacetonitrils (5)*

1,0 g (0,0036 Mol) des Esters und 0,3 g (0,002 Mol) Mg-Acetat liefern 0,8 g (77,7%) **5**. Nach Umkristall. aus Äther/Äthanol Schmp. 98—100°.



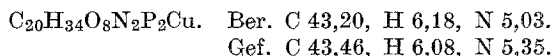
4. *Cu-Salz des Diäthylesters des α -Acetylphosphonacetonitrils (6)*

Ähnlich wie sub 1) erhält man aus 1,0 g (0,0045 Mol) des Esters und 0,7 g (0,004 Mol) Cu(II)-acetat 1,0 g (91%) **6** nach Auskristallisieren aus der äther. Schicht. Nach Umkristall. aus Äther Schmp. 124—125°.



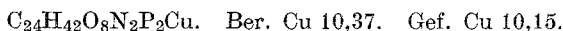
5. *Cu-Salz des Di-n-propylesters des α -Acetylphosphonacetonitrils (7)*

1,0 g (0,004 Mol) des Esters und 0,8 g (0,0044 Mol) Cu-Acetat liefern 1,0 g (90%) **7**. Nach Umkristall. aus Äther/Petroläther Schmp. 116°.



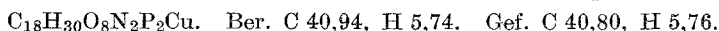
6. *Cu-Salz des Di-n-butylesters des α -Acetylphosphonacetonitrils (8)*

Aus 0,8 g (0,003 Mol) des Esters und 0,4 g (0,002 Mol) Cu(II)-acetat entstehen 0,75 g (83%) **8**. Nach Umkristall. aus Äther/Petroläther Schmp. 85 bis 86°.



7. *Cu-Salz des Diäthylesters des α -Propionylphosphonacetonitrils (9)*

Aus 1,4 g (0,006 Mol) des Esters und 0,9 g (0,005 Mol) Cu(II)-acetat werden 1,3 g (81%) **9** gewonnen. Nach Umkristall. aus Äther Schmp. 78—79°.



Die quantitat. Bestimmungen von Mg und Cu wurden komplexometrisch mit EDTA, die IR-spektroskopischen Untersuchungen mit Hilfe des Spektrophotometers Zeiss UR-10 vorgenommen.

Dem wissenschaftl. Mitarbeiter Herrn *M. Arnaudov* und der Chemikerin Frau *L. Šišková* aus dem Labor für Molekularspektroskopie der Universität Sofia sprechen die Autoren ihren Dank aus für geleistete Hilfe bei den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit.