

Darstellung, Struktur und Reaktionsfähigkeit einiger Metall(I)- und -(II)-Derivate des Diäthylphosphono-Acetons

Von

G. Petrov, I. Velinov* und M. Kirilov

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia;
Lehrstuhl für organische Chemie, Sofia, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Dezember 1972;
endgültige Fassung am 25. April 1973)

Synthesis, Structure and Reactivity of Some Metal(I and II)- Derivatives of Diethylphosphono-acetone

Metalation of diethylphosphono-acetone (*DÄPA*) with potassium or lithium in benzene and with KNH_2 , LiNH_2 , or calcium in liquid ammonia afforded the metal derivatives of *DEPA*, which were isolated in a pure state. Their structure has been investigated by i.r.- and ^1H n.m.r.-spectroscopy. In solution metallotropic conversion of the *cis*-enolate chelates into *trans*-enolates and C-forms occurs. The reactivity of these metal derivatives towards some alkylating and acylating reagents as well as towards carbonyl compounds has been investigated.

An Magnesium-¹⁻³, Zink-⁴, Kupfer-⁵, Germanium-, Zinn-⁶ und Goldderivaten⁷ von Verbindungen, die Keto—Enol-Tautomerie zeigen, wurden vor einiger Zeit experimentelle Untersuchungen über deren metallotrope Reaktionen ausgeführt.

Uns schien es daher von Interesse, an Alkali- bzw. Erdalkaliderivaten des Diäthylphosphonoacetons die Möglichkeit solcher metallotroper Umwandlungen zu studieren, neigen doch gerade diese Metalle zur Ausbildung polarer Bindungen. Nach *Nenitzescu*⁸ sollte nämlich dem Natriumderivat des Acetessigesters — dem C-Analogon des hier untersuchten Phosphonoacetons — eine mesomere Ionenstruktur, nach *Nesmeyanov* et al.⁹ eine Enolat-Struktur zukommen.

Wir haben die Lithium-, Natrium¹¹, Kalium-¹⁰ und Calciumderivate von Diäthylphosphonoaceton (*DÄPA*) rein dargestellt und

* Diese Mitteilung ist z. T. Inhalt der Diplomarbeit von *I. Velinov*, Univ. Sofia (1968).

ihre IR- und NMR-Spektren untersucht. Die Alkaliderivate wurden nicht nur durch direkte Metallierung in Benzol¹¹, sondern auch durch Metallierung über die entsprechenden Alkalamide in flüssigem Ammoniak hergestellt. Auch konnten wir die Feststellung machen, daß das System Calcium/flüss. NH₃ allgemein sehr gut zur Metallierung CH-acider Verbindungen brauchbar ist. Die erhaltenen Metallderivate erweisen sich

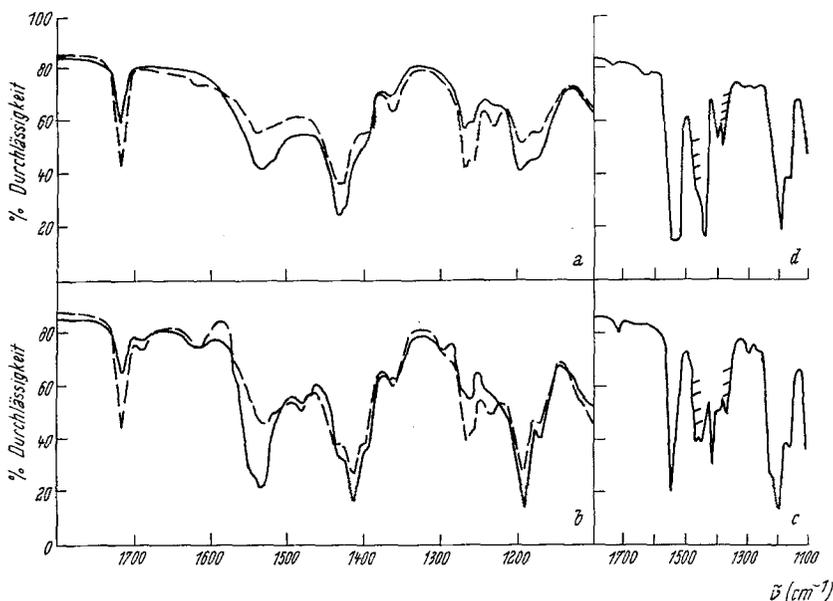


Abb. 1. IR-Spektren: a) Li-DÄPA (CCl₄) $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, Schichtdicke 0,1 cm: ——— 30 bzw. - - - - - 45 Tage nach dem Lösungsvorgang; b) Ca-DÄPA (CCl₄): ——— $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, Schichtdicke 0,05 cm (nach 20 Tagen); - - - - - $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, Schichtdicke 0,10 cm; c) Ca-DÄPA bzw. d) Li-DÄPA (Nujol): Die eingedampften Lösungsrückstände

erwartungsgemäß als unbeständig an der Luft; ihre Isolierung und weitere Untersuchung wurde daher stets in Stickstoffatmosphäre vorgenommen.

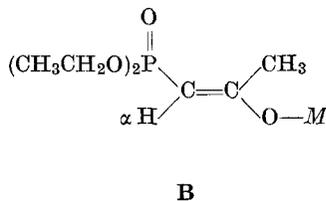
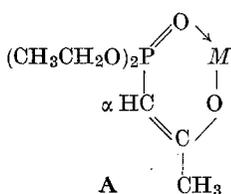
Ihre Struktur wurde IR-spektroskopisch an den kristallisierten Verbindungen (in Paraffinölemulsion) sowie an deren Lösungen geprüft. Abb. 1 und Tab. 1 zeigen für den festen Zustand das Vorliegen in einer Chelatform A. Dies gilt auch für die bereits früher beschriebenen Na- und Mg-Derivate von DÄPA. In Lösung weist das Auftreten der Carbonylbande um 1715 cm^{-1} auf das Vorliegen einer organometallischen Form C hin. Konzentrations- und Zeitabhängigkeit der Kurven machen die Annahme eines Gleichgewichtes $A \rightleftharpoons C$ plausibel; wie weit hierbei noch eine enolische Struktur (B) beteiligt ist, erscheint auf Grund

Tabelle 1. Charakteristische Frequenzen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Metallderivate des DÄPA (in Nujol) und in Lösung (CHCl_3 ; 0,1 cm-Küvette)

Form	K-DÄPA		Na-DÄPA		Li-DÄPA		Ca-DÄPA	
	Nujol	CHCl_3 $c=2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l $\tau=3^*$	Nujol	CHCl_3 $c=2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l $\tau=3^*$	Nujol	CHCl_3 $c=2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l $\tau=45^*$	Nujol	CHCl_3 $c=1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l $\tau=20^*$
A	1190 (38)	1198 (28)	1191 (40)	1197 (30)	1186 (16)	1198 (52)	1190 (14)	1192 (29)
	1427 (34)	1430 (35)	1432 (32)	1430 (28)	1437 (12)	1432 (37)	1408 (16)	1410 (28)
	1528 (28)	1530 (38)	1530 (25)	1532 (25)	1535 (12)	1538 (54)	1537 (14)	1536 (45)
B	—	1235 (70)	—	1228 (35)	—	1230 (58)	—	1232 (50)
	—	1615 (80)	—	1618 (80)	—	1615 (77)	—	1617 (74)
C	—	(1260)	—	(1245)	—	1262 (42)	—	1263 (40)
	—	(1719)	—	(1717)	—	1718 (45)	—	1716 (46)

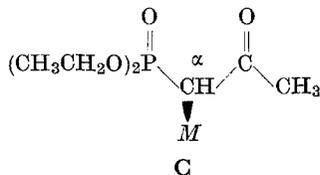
* Tage nach Herstellung der Lösung.

des IR-Spektrums nicht völlig gesichert. Das ändert jedoch prinzipiell nichts am Nachweis einer metallotropen Umwandlung in Lösung. Die Existenz einer solchen metallotropen Umwandlung wird weiter gestützt durch den Befund, daß die IR-Spektren der eingedampften Lösungen wieder den Ausgangsspektren entsprechen (Abb. 1 c und 1 d). Sowohl bei dem Na- als auch Kaliumderivat ist der Eindampfrückstand etwas durch Zersetzungsprodukte verändert.



A, B ($M = \text{Li, Na, K, Ca}_2$)

C ($M = \text{Li, Ca}_2$)



Wie bei dem Mg-Salz des $D\dot{A}PA^3$ nimmt auch bei den hier beschriebenen Metallsalzen die Geschwindigkeit der metallotropen Umwandlung mit steigender Polarität des Lösungsmittels (C_6H_6 , CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2) zu. Für das Vorliegen der metallotropen Formen A und C sowie auch der oben in Erwägung gezogenen Form B sprechen die NMR-Spektren von $CHCl_3$ -Lösungen des Li- und Ca- $D\dot{A}PA$.

Für das α -ständige Proton des $D\dot{A}PA$ werden nämlich drei Dubletts mit einer entsprechenden P—H-Kopplung gefunden. Ebenso wird eine (sehr geringe) P—H-Kopplung beim Signal der olefinischen (in A und B) bzw. acetylischen (in C) Methylgruppe gefunden. In Übereinstimmung mit den IR-Spektren kann aus der Intensität der Protonensignale auf das überwiegende Vorliegen von A neben B und vor allem C geschlossen werden, was wieder die Annahme einer metallotropen Umwandlung unterstützt.

Die Reaktionsfähigkeit der Metallderivate mit elektrophilen Reaktanten wurde an einigen Beispielen geprüft (Exper. Teil).

Experimenteller Teil

Alkalimetallderivate des $D\dot{A}PA$

Methode A. Aus 0,1 g-Atom Alkalimetall (K bzw. Li) und 0,07 g-Mol $D\dot{A}PA$ in Benzol erhielt man analog¹¹ K- $D\dot{A}PA$ und Li- $D\dot{A}PA$.

Methode B. Dem aus 0,03 g-Atom Alkalimetall in 120 ml flüss. NH_3

erhaltenen Alkaliamid wurden unter Rühren 0,02 Mol *DÄPA* zugetropft. Nach 0,5 bis 1 Stde. wird das NH_3 vollständig entfernt, wasserfr. Benzol hinzugefügt und unter N_2 filtriert. Das Filtrat schied nach Zusatz von absol. Äther Kristalle der Alkaliderivate des *DÄPA* ab, die nach mehrmaligem Waschen mit Äther, Zentrifugieren und Trocknen (i. Vak.) isoliert werden.

Li-*DÄPA* wurde nach Methode *A* in 63%, nach Methode *B* in 55% Ausb. erhalten. Schmp. 233° (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{LiO}_4\text{P}$. Ber. Li 3,45. Gef. Li 3,50.

K-*DÄPA* erhielten wir nach Methode *A* in 68%, nach Methode *B* in 32% Ausb. Schmp. 169—170°.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{KO}_4\text{P}$. Ber. P 13,34. Gef. P 12,98.

Calcium-*DÄPA*

Zu einer Lösung von 0,03 g-Atom Calcium in 100 ml flüss. NH_3 werden unter Rühren 0,05 Mol *DÄPA* zugetropft. Nach 1 Stde. entfernt man das NH_3 und setzt absol. Äther zu. Man filtriert die Ätherlösung, aus der sich in der Kälte Ca-*DÄPA* in farblosen Kristallen abscheidet, die wie oben isoliert werden. Schmp. 156—157°. Ausb. 73%.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{CaO}_8\text{P}_2$. Ber. C 39,43, H 6,64. Gef. C 39,41, H 6,62.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Spektrophotometer UR-10, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Varian-Chart S60-C aufgenommen. Die Herstellung und Aufbewahrung sämtlicher Lösungen und Proben und die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemp. unter Luftabschluß.

Umsetzung der Metallderivate des Diäthylphosphonoacetons (*M-DÄPA*) mit elektrophilen Verbindungen

Umsetzung von Benzylchlorid mit K-*DÄPA* (3stdg. Kochen in Benzol), mit Li-*DÄPA* (90min. Rühren in flüss. NH_3) und mit Ca-*DÄPA* (3stdg. Rühren in flüss. NH_3 oder bei 80° in *DMF*) lieferte $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{COMe})\text{CH}_2\text{Ph}$ in 36 bzw. 10 bzw. 18 bzw. 15% Ausb. Sdp._{0,3} 122—124°, n_{D}^{20} 1,5050.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$. Ber. C 59,13, H 7,46, P 10,90.
Gef. C 59,42, H 8,08, P 10,16.

Bei 1stdg. Kochen mit Benzoylchlorid in Benzol gaben K-*DÄPA* (Ausb. 28%) und Li-*DÄPA* (18%) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{O}-\text{COPh}$. Sdp._{0,5} 143—145° (Lit. ¹²: Sdp.₁ 159°); n_{D}^{20} 1,5099 (Lit. ¹² 1,5100).

Bei 2stdg. Rühren mit Benzaldehyd in flüss. NH_3 erhielten wir aus Li-*DÄPA* (Ausb. 60%) oder Ca-*DÄPA* (Ausb. 48%) $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{COMe}$, Schmp. 41—42° (Lit. ¹³ 42°).

Acetophenon ergab mit K-*DÄPA* (5stdg. Erhitzen in Dioxan, Ausb. 32%) und Ca-*DÄPA* (8stdg. Rühren in flüss. NH_3 , Ausb. 26%) $\text{PhC}=\text{CHCOCH}_3$



Sdp.₁₀ 119—121° (Lit. ¹⁴ Sdp.₁₁ 124°); n_{D}^{20} 1,5545 (Lit. ¹⁴ 1,5550).

Cyclohexanon lieferte bei 4stdg. Kochen mit Li-*DÄPA* in *THF* 52% Cyclohexyliden-aceton; Sdp.₁₀ 79—80°, n_{D}^{20} 1,4792 in Übereinstimmung mit Lit. ¹⁴.

Literatur

- ¹ P. Markov, Ch. Ivanov und M. Arnaudov, Chem. Ber. **97**, 2987 (1964).
- ² M. Kirilov und G. Petrov, Chem. Ber. **100**, 3139 (1967).
- ³ M. Kirilov, M. Arnaudov, G. Petrov und L. Shishkova, Chem. Ber. **103**, 3190 (1970).
- ⁴ M. Gaudemar, Bull. Soc. chim. France **10**, 3113 (1966).
- ⁵ G. Petrov und M. Kirilov, Mh. Chem. **99**, 1923 (1968).
- ⁶ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, I. Yu. Belavin und A. N. Tvorogov, J. Organomet. Chem. **14**, 229 (1968); I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov und I. Yu. Belavin, l.c. **17**, P13 (1969).
- ⁷ D. Gibson, B. F. G. Johnson, J. Lewis und C. Oldham, Chem. & Ind. **1966**, 342; D. Gibson, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 367.
- ⁸ C. Nevitescu, Organicheskaja chimia [russ.], Bd. II, S. 68, Izd. I. L., Moskau 1963.
- ⁹ A. Nesmeyanov und M. Kabachnik, J. obschtsch. Chim. [russ.] **25**, 41 (1955); Chem. Abstr. **50**, 1577i (1956).
- ¹⁰ C. N. Lestas und M. R. Truter, J. chem. Soc. [London] A **1971**, 738.
- ¹¹ F. A. Cotton und R. A. Schunn, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2394 (1963).
- ¹² I. F. Lutsenko, M. Kirilov und G. B. Postnikova, J. obschtsch. Chim. [russ.] **32**, 263 (1962); Chem. Abstr. **57**, 16649 (1962).
- ¹³ L. Claisen und A. Claparede, Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 2462 (1881).
- ¹⁴ H. Normant und G. Sturtz, C. R. hebd. Sé. Acad. Sci. **256**, 1800 (1963).