

Darstellung, Struktur und Reaktionsfähigkeit von Metallderivaten des 1-Propinphosphonsäure-diethylesters

Marko Kirilov*, Galin Petrov und Atanass Sidjimov

Chemische Fakultät, Universität „Kl. Ohridsky“, Lehrstuhl für Organische Chemie, Sofia, Bulgarien

(Eingegangen 5. September 1978, Umarbeitung 2. November 1979.
Angenommen 4. Dezember 1979)

Synthesis, Structure, and Reactivity of Metal Derivatives of Diethyl Ester of 1-Propynephosphonic Acid (1-DEPP)

Metallation of diethyl ester of 1-propynephosphonic acid (1-DEPP) is achieved by treatment with alkaline amides, calcium amid and calcium in liquid ammonia, with isopropylmagnesium chloride in ether or via metal exchange from the potassium derivative of 1-DEPP with copper(II) and cobalt(II) chloride resp.

On the basis of IR- and $^1\text{H-NMR}$ -spectra the calcium derivative appears as a mixture of an allene and its isomeric acetylene. The IR-spectrum of the lithium derivative is consistent with an analogous phenomenon while an acetylene structure is attributed only to the cobalt and copper derivatives. The alkylation of the potassium derivative with alkyl halides and the hydroxy-alkylation with benzaldehyde occur with low yield at the γ -position of the parent compound.

(Keywords: Allene-acetylene isomerization; Metal derivatives; Phosphonic acid derivatives)

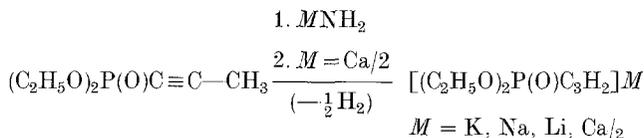
Einleitung

In früheren Mitteilungen¹⁻⁵ wurde die Metallierung und Reaktionsfähigkeit von Metallderivaten der Phosphonsäureester mit aktiver Methylengruppe, die neben der Phosphonogruppe auch andere acidifizierende Gruppen, wie C=O, COOR und C \equiv N enthalten, beschrieben. Es ist von Interesse, die Metallierung von 1-Propinphosphonsäureester, bei der eine Acidifizierung der Methylgruppe durch die Phosphonogruppe via C \equiv C-Bindung zu erwarten ist, zu untersuchen. Hier berichten wir über die Metallierung, Struktur und Reaktionsfähigkeit von Metallderivaten des Diethylesters der 1-Propinphosphonsäure (1-DEPP).

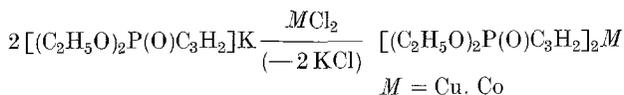
Ergebnisse und Diskussion

Nach ⁶⁻⁹ entsteht aus Diethylphosphit bzw. Triethylphosphit und 3-Brompropin bzw. 1-Brompropin als Hauptprodukt 1-*DEPP*. Außerdem bilden sich in verschiedenem Ausmaße die Isomeren-1,2-Propadien- (Allen-) und 2-Propinphosphonsäure-diethylester, wodurch die Isolierung von 1-*DEPP* in reinem Zustand erschwert wird. Wir haben 1-*DEPP* nach ⁶ hergestellt, und seine Reinheit wurde durch physikalische Konstanten⁶, IR-^{6,7,10-12} und ¹H-NMR-^{7,11,13}Spektren sowie dünnschichtchromatographisch festgestellt.

Die Metallierung von 1-*DEPP* mit Kalium-, Natrium- und Lithiumamid sowie mit metallischem Calcium bzw. Ca(NH₂)₂ in flüssigem Ammoniak verläuft glatt innerhalb von 1—2 h im Verhältnis 1-*DEPP*:Amid = 1:1 bzw. 1-*DEPP*:Ca = 2:1 nach folgendem Schema:

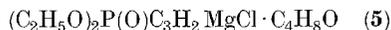


Aus dem (nichtisolierten) Kaliumderivat wurden durch Metallaus-tausch mit Kupfer(II)- bzw. Kobalt(II)-Chlorid in flüssigem Ammo-niak die entsprechenden Kupfer- und Kobaltderivate des 1-*DEPP* erhalten:



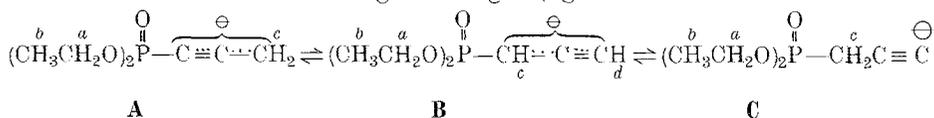
Die Isolierung der Lithium-(**1**), Calcium-(**2**), Kupfer-(**3**) und Kobalt-(**4**) Derivate des 1-*DEPP* erfolgte in reinem Zustand durch Ersetzen des Ammo-niaks mit wasserfreiem Ether und darauffolgendem Filtrieren und Umkristalli-sieren aus Chloroform/Ether des gebildeten Niederschlages. Alle Vorgänge verliefen in N₂-Atmosphäre. Die erhaltenen Metallderivate **1** und **2** sind schwach gelb, **3** dunkelblau und **4** braun gefärbt.

Die Metallierung des 1-*DEPP* mit Isopropylmagnesiumchlorid in wasserfr. Ether und N₂-Atmosphäre führt zur Bildung von Chlormag-nesiumderivat des 1-*DEPP*. Bei der Behandlung der Reaktionslösung mit Dioxan¹⁴ in N₂-Atmosphäre wurde das gebildete Chlormagnesium-derivat als festes unlösliches Dioxanat **5** isoliert:



Die Struktur der isolierten Metallderivate des 1-*DEPP* wurde durch IR-Spektren und in einigen Fällen auch durch ¹H-NMR-Spektren untersucht.

In den IR-Spektren von **1**–**4** erscheinen im Bereich 1920–2250 cm⁻¹ Banden mit geringer Intensität, die in Abhängigkeit vom Metall gegenüber der C≡C-Bande des freien 1-*DEPP* (2225 cm⁻¹ in CCl₄) verschoben sind (Tab. 1). In Kapillarschicht sind im IR-Spektrum des 1-*DEPP* nach^{9,11} drei Banden bei 2090, 2171 und 2211 cm⁻¹, nach⁷ jedoch zwei Banden bei 2071 und 2194 cm⁻¹. Bei den Metallierungsbedingungen mit Amiden bzw. mit metallischem Calcium, d. h. bei Anwesenheit einer Base, könnte das anfangs gebildete Carbanion **A** einer Isomerisierung unterliegen (vgl. 15):

**A****B****C**

Die Carbanionen **B** und **C** entsprechen den Isomeren des 1-*DEPP*-Diethylesters der 1,2-Propadien- (Allen-) bzw. 2-Propinphosphonsäure. Die freien CH-Säuren zeigen in freiem Zustand die IR-Banden für die Allen- bzw. Acetylengruppe bei 1938–1960^{6,10,11} und 2071 (2123)⁷ cm⁻¹. So könnte die IR-Bande der Metallderivate **1** und **2** im Bereich von 1920–2150 cm⁻¹ den Valenzschwingungen eines Dreizentrum- π -systems, d. h. den Carbanionen **A**, **B** oder **C**, zugeordnet werden.

Anstatt der Signale im ¹H-NMR-Spektrum von 1-*DEPP* in CCl₄ [Tripletts bei δ 1,23 ppm, $J_{\text{HH}} \sim 7$ Hz (CH₃–C–O); Multiplett bei δ 3,95 ppm, $J_{\text{HH(PH)}} \sim 7$ Hz (C–CH₂–O); Dublett bei δ 1,96 ppm, $J \sim 6$ Hz (C≡C–CH₃)⁷] erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum des Calciumderivates **2** in CDCl₃: Multiplett bei δ 1,25 ppm, $J_{\text{HH(PH)}} \sim 3$ –7 Hz; Quartett bei δ 3,55 ppm, $J_{\text{PH}} \sim 7$ Hz; Multiplett bei δ 4,15 ppm $J \sim 6$ Hz. Das Vorhandensein des Carbanions **B** kann auf Grund des neuen Signals bei δ 3,55 ppm (für die Allenprotonen *c*) vermutet werden (Proton *d* ist an den Kopplungen im Multiplett δ 4,15 ppm vermutlich nicht beteiligt). Die Allenprotonen des Diethylesters der Allenphosphonsäure haben Signale bei δ 4,75–5,25 ppm¹¹. Die Signale der *c* (CH₂)-Protonen des Carbanions **A** können im ¹H-NMR-Spektrum von **2** nicht erkannt werden, aber es ist möglich, daß sie mit dem Multiplett bei δ 1,25 ppm überlappen. Das Fehlen von Signalen im Gebiet δ 1,5–3 ppm für P–CH₂-Protonen weist auf die Abwesenheit von Carbanion **C** hin. In ¹H-NMR-Spektren von Dimethyl- und Diethylestern der 2-Propinphosphonsäure sind die Signale der P–CH₂-Protonen bei δ 2,7 ppm, $J_{\text{PH}} \sim 22$ Hz, zu finden^{7,11}.

Es ist möglich, daß bei der Delokalisierung der Ladung in den Carbanionen **A** und **B** von **1** und **2** die freien d-Orbitale des Phosphoratoms teilnehmen¹⁶. Vermutlich ist in **A** die Beteiligung von zwei, in **B** aber lediglich von einem d-Orbital in der Konjugation mit dem Acetylen- bzw. Allen- π -system möglich (Abb. 1).

Im IR-Spektrum des Koballderivates **4** (Tab. 1) wird nur eine Bande bei 2215 cm^{-1} beobachtet, die unwesentlich gegenüber der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande des 1-DEPP verschoben ist. Eine analoge Bande (2218 cm^{-1}) ist im IR-Spektrum des Kupferderivats **3** vorhanden. Dieser Bande können $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen in der Form **A** von **3** und **4** zugeschrieben werden, in denen die Struktur des 1-DEPP (wegen des im wesentlichen konvalenten Charakters der C—Metallbindung) beibehalten wird.

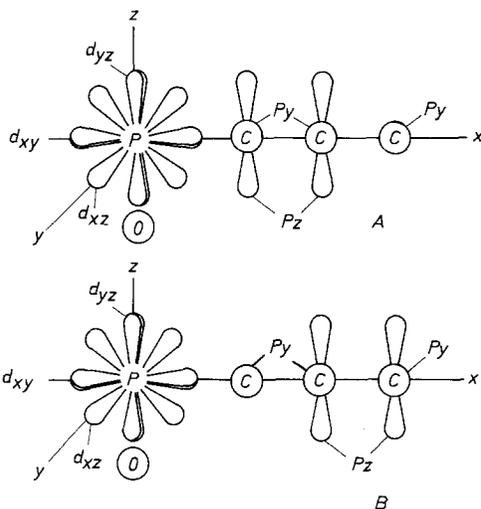
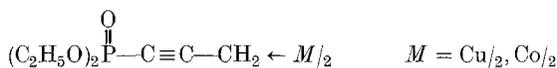


Abb. 1. A 1-DEPP-Carbanion; B Allen-Carbanion



Das Erscheinen einer zweiten Bande bei 2149 cm^{-1} im IR-Spektrum von **3** weist vermutlich auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen hin^{12, 17}. Wegen der paramagnetischen Eigenschaften der Übergangsmetallderivate **3** und **4** kann keine zuverlässige Schlußfolgerung auf Grund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gezogen werden.

Das IR-Spektrum des Chlormagnesiumderivats von 1-DEPP (**5**) enthält im Bereich von $2000\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ die Bande 2060 , 2120 und 2218 cm^{-1} . Im Bereich der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe wird eine breite Bande bei $1210\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die Bande bei 1120 cm^{-1} dürfte den $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Valenzschwingungen im koordinierten Dioxan zugeschrieben werden können. All dies zeigt, daß die Struktur von **5** einen sehr komplizierten Charakter aufweist.

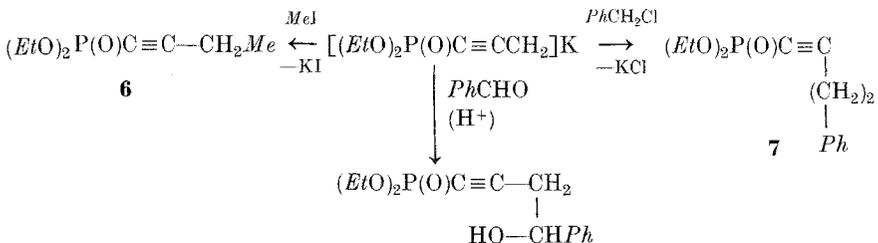
In allen Fällen nimmt die IR-Frequenz der P=O-Gruppe in den Metallderivaten **1—5** nur mit 30—50 cm⁻¹ gegenüber der des Ausgangsesters 1-DEPP ab, was sich im Vergleich zu früher untersuchten Metallchelaten¹⁻⁵ ($\Delta_{\text{P=O}} = 70\text{—}100\text{ cm}^{-1}$) als geringer erweist. Dies bedeutet, daß die P=O-Gruppe in **1—5** in einer intermolekularen und nicht in einer intramolekularen Koordination mit den Metallen teilnimmt¹⁸. Diese Schlußfolgerung steht im Einklang mit den röntgeno-

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen (cm⁻¹) des 1-Propinphosphonsäure-diäthylester (1-DEPP) (CCL₄) und der Metallderivate (M-DEPP) (Nujol)

Schwingungen	1-DEPP	Li-DEPP	Ca-DEPP	Cu-DEPP	Co-DEPP
$\nu \text{C}\equiv\text{C fr.}$	2225 m	—	—	—	—
$\nu \text{C}\equiv\text{C}$	—	—	—	2218 m	2215 m
		2150 infl		2149 m	
		2105 m			
$\nu \text{C}=\text{C}\text{---}\text{C}$	—	2090 m	2060 m	—	—
			1930 schw		
$\nu \text{P}=\text{O fr.}$	1270 s	—	—	—	—
$\nu \text{P}=\text{O}$	—	1240 s	1230 s	1230 s	1220 s
$\nu \text{P---O---C}$	1065 s	1060 s	1070—	1070—	1075—
	1035 s	1030 s	1030 s	1025 s	1040 s
	980 m	965 m	960 m	965 m	960 m

graphischen Angaben für die **1—4**. Die Röntgenogramme (Debyegramme) zeigen deren koordinationspolymeren Charakter. Es fehlen die typischen Kristallreflexe, und sie ähneln dem Röntgenogramm eines Polymers mit niedrigerem Kristallgrad. In allen Fällen wird ein Halo zwischen 2,5 und 8 Grad beobachtet. Die Derivatogramme von **2** und **3** im Temperaturintervall von 20—470 °C zeigen keine Effekte einer chemischen Polymerisation.

Ferner wurde die Alkylierung des K-DEPP mit Methyljodid und Benzylchlorid sowie seine Hydroxyalkylierung mit Benzaldehyd in Ether untersucht:



Es entstanden die entsprechenden Alkylderivate bzw. Hydroxyalkylderivate von 1-DEPP. Ihre Struktur wurde durch IR-Spektren bestätigt, was auf die Reaktionen in 3-Stellung des K-1-DEPP hinweist. Die niedrigeren Ausbeuten dieser Derivate könnten durch den Verlauf von Nebenreaktionen erklärt werden. undefinierte Nebenprodukte sowie nichtreagiertes Ausgangs-1-DEPP konnte durch Destillation isoliert werden.

Experimenteller Teil

1-Propinphosphonsäure-diethylester (1-DEPP)

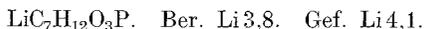
Die Herstellung von 1-DEPP folgte der Methode von Michaelis-Becker⁶ aus Natriumdiethylphosphit (erhalten aus 0,2 mol Diethylphosphit und 0,2 g-Atom Natrium, und 0,2 mol Propargylbromid in THF). Das Reaktionsgemisch wurde nach¹⁰ aufgearbeitet, fraktioniert und aus dem flüssigen Rückstand reines 1-DEPP in einer Ausbeute von 22% isoliert; Sdp.₂ 108–110 °C, $n_D^{25} = 1,4450$, lit.¹⁰ Sdp._{2,1} 108–110 °C, $n_D^{25} = 1,4449$. DC mit Fließmittel Ether/Benzol (2:1) weist nur einen Fleck auf.

IR-Spektrum (Kapill.-schicht): 980, 1035, 1065, 1270 und 2225 cm⁻¹.

Darstellung von alkalischen (Kalium-, Natrium- und Lithium-) Derivaten des 1-DEPP

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In 100 cm³ flüssigem Ammoniak entsteht alkalisches Amid aus 6 mg-Atom Alkalimetall mit Zusatz von katalytischer Menge Ferrinitrat. Zur Ammoniak suspension aus alkalischem Amid werden 6 mmol 1-DEPP, gelöst in 10 cm³ absol. Ether hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch 2 h gerührt. Der Ammoniak wird durch Ether ersetzt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird in N₂-Atmosphäre filtriert und in CHCl₃ gelöst. Aus der CHCl₃-Lösung fallen nach Filtrieren, Zusatz von absol. Ether und Abkühlen die alkalischen Derivate des 1-DEPP an.

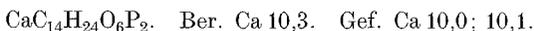
Das Lithiumderivat (**1**) wird mit 97%iger Ausbeute (1,0 g) isoliert.



Calcium-DEPP (**2**)

A. Aus Ca—NH₃-Lösung: in 100 cm³ flüss. Ammoniak werden 0,23 g (6 mg-Atom) Calcium gelöst. Zur blauen Lösung werden unter Umrühren 2,0 g (11 mmol) 1-DEPP, gelöst in 10 cm³ absol. Ether, zugetropft und das Reaktionsgemisch 2 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung wie bei den Alkalidervativen; isoliert 1,7 g (75%) **2**.

B. Aus Ca(NH₂)₂: aus 6 mg-Atom Calcium in 100 cm³ flüss. NH₃ erhielt man Ca(NH₂)₂. Der erhaltene Suspension werden unter Umrühren 11 mmol 1-DEPP, gelöst in 10 cm³ absol. Ether, zugetropft; weitere Aufarbeitung wie bei A; isoliert 1,8 g (80%) **2**.



Kupfer(II)- (**3**) und Kobalt(II)- (**4**) 1-DEPP

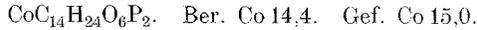
Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung aus Kalium-1-DEPP (hergestellt aus 6 mmol 1-DEPP, in 100 cm³ flüss. Ammoniak) werden 3 mmol wasserfr. Kupfer(II)- bzw. Kobalt(II)-Chlorid hinzugefügt und das Reaktions-

gemisch 2 h gerührt. Der Ammoniak wird durch Ether ersetzt, die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei der Herstellung der Alkaliderivate.

3 wird in 63%iger Ausbeute (0,7 g) isoliert:

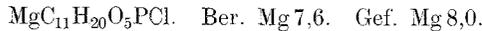


4 wird in 52%iger Ausbeute (1,2 g) isoliert:



Chlormagnesium-1-DEPP-Dioxanat (5)

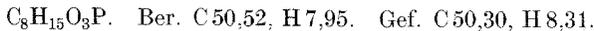
Zu 20 cm³ Ether-Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid (erhalten aus 10 mmol *i*-C₃H₇Cl und 10 mg-Atom Magnesium) werden unter Umrühren 5 cm³ einer Etherlösung von 1-DEPP zugetropft. Nach 5 h Rühren (Gasbildung-Propan) werden 10 cm³ absol. Dioxan zur filtrierten Lösung zugegeben, wobei ein Niederschlag anfällt; es wird filtriert, mit Ether/Dioxan gewaschen und im Vakuum bei 35 °C getrocknet. Ausbeute 3,7 g (98%). Alle Vorgänge verliefen in N₂-Atmosphäre.



Alkylierung des Kalium-1-DEPP mit Methyljodid und Benzylchlorid

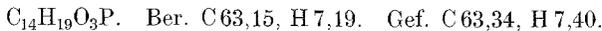
Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Ethersuspension von Kalium-1-DEPP, erhalten aus 10 mmol 1-DEPP, werden unter Umrühren 10 mmol Alkylhalogenid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 10 h gekocht. Nach Filtern wird die Etherlösung destilliert.

1-Butinphosphonsäure-diethylester (6) mit Sdp.₂ 110—113 °C, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4520$ wird in 15%iger Ausbeute gewonnen (0,3 g).



IR (CCl₄): 1 030—1 055 (ν P—O—C₂H₅), 1 260 (ν P=O), 2 218 (ν C≡C) cm⁻¹.

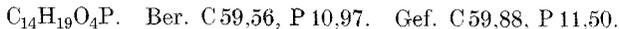
4-Phenyl-1-butinphosphonsäure-diethylester (7) mit Sdp.₂ 122—125 °C, $n_{\text{D}}^{25} = 1,5342$ wird in 20%iger Ausbeute (0,6 g) gewonnen.



IR (CCl₄): 1 025—1 050 (ν POC₂H₅), 1 265 (ν P=O), 1 500, 1 605 (ν C₆H₅), 2 222 (ν C≡C) cm⁻¹.

Umsetzung des Kalium-1-DEPP mit Benzaldehyd

Zu einer Ethersuspension von Kalium-1-DEPP, erhalten aus 20 mmol 1-DEPP, wird eine Lösung von 2,4 g (20 mmol) Benzaldehyd in Ether zugetropft und das Reaktionsgemisch 4 h gekocht, worauf kalt mit 5%-HCl aufgearbeitet wird. Nach mehrmaliger Extraktion der abgeschiedenen Wasserschicht mit Benzol und Ether kristallisiert aus der Ether-Benzollösung beim Abkühlen 4-Hydroxy-4-phenyl-1-butinphosphonsäure-diethylester (**8**): 1,0 g (16%).



IR (in Nujol): 960, 1 030—1 050 (ν P—O—C₂H₅), 1 170, 1 220 (ν P=O), 2 220 (ν C≡C), 2 700—3 300 (3 200) (ν O—H) cm⁻¹.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit den Zeiss-Spektrophotometern UR-10, die ¹H-NMR-Spektren mit Variant-Chart S 60-C aufgenommen. Die Herstellung

und Aufbewahrung sämtlicher Lösungen der Metallderivate des 1-DEPP und die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemp. unter Luftabschluß.

Literatur

- ¹ M. Kirilov und G. Petrov, C. r. Acad. bulg. Sci. **18**, 331 (1965).
- ² M. Kirilov und G. Petrov, Chem. Ber. **104**, 3073 (1971).
- ³ M. Kirilov und G. Petrov, Chem. Ber. **100**, 3139 (1967).
- ⁴ G. Petrov, I. Velinov und M. Kirilov, Mh. Chem. **104**, 1301 (1973).
- ⁵ M. Kirilov und G. Petrov, Mh. Chem. **103**, 1651 (1972).
- ⁶ C. Welch, E. Gonzales und J. Guthrie, J. org. Chem. **26**, 3270 (1961).
- ⁷ M. Gordon und C. Griffin, J. org. Chem. **31**, 333 (1966).
- ⁸ M. Chattha und A. Aguiar, J. org. Chem. **36**, 2719 (1971).
- ⁹ B. Jonin und A. Petrov, J. obshch. Khim. **32**, 2387 (1962).
- ¹⁰ A. Pudovik und I. Aladzheva, J. obshch. Khim. **33**, 707 (1963).
- ¹¹ B. Jonin und A. Petrov, J. obshch. Khim. **34**, 1174 (1964).
- ¹² B. Tarassov, Y. Arbissman, B. Kondratiev und S. Ivin, J. obshch. Khim. **38**, 130 (1968).
- ¹³ G. Mavel und R. Favelier, J. chim. Phys. **64**, 627 (1967).
- ¹⁴ S. Yoffe und A. Nesmeyanov, Methody elementoorganicheskoy Khimii, S. 50. Moskau: Akad. Nauk SSSR. 1963.
- ¹⁵ K. Büler und D. Pirsson, Organicheskije Synthesi (aus dem Engl.), S. 198. Moskau: Mir. 1973.
- ¹⁶ M. Dewar, E. Lucken und M. Whitehead, J. Chem. Soc. (London) **1960**, 2423.
- ¹⁷ M. Bagrev und A. Matveeva, Izv. Akad. Nauk SSSR, O. Ch. N. **1960**, 556.
- ¹⁸ G. Petrov, M. Kirilov und Z. Tcholakova, Z. Chem. **17**, 32 (1977).