

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf Cyclohexanon — in Gegenwart von Natrium — wurde eine Verbindung erhalten, die mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit als Cyclohexanol-(2)-on-(1)-oxim identifiziert werden konnte.

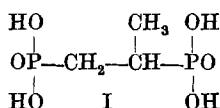
Organisch-technisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

53. Anlagerung von Diäthylphosphit an eine Doppelbindung

von G. Schwarzenbach, P. Ruckstuhl und J. Zurec.

(13. I. 51.)

Eine kurze Veröffentlichung von Rueggeberg, Chernack & Rose¹⁾, „Anomalous Reaction of Allyl Bromide with Sodium Dibutyl Phosphite“, veranlasst uns, einen analogen Befund auf Grund von Versuchen, die im Juni 1946 durchgeführt wurden, mitzuteilen. Beim Umsatz von Natriumdiäthylphosphit mit Allylchlorid unter verschiedenen Bedingungen (vor allem wurde das Lösungsmittel variiert und der Versuch sowohl in Alkohol als auch in Äther oder in Toluol durchgeführt) entstand als Hauptprodukt immer wieder ein Öl, welches im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (13 mm) zwischen 198° und 200° destillierte. Die Analyse lieferte für den Phosphorgehalt: P = 19,8% (bei der Verbrennung für C und H ergaben sich keine guten Werte, da kleine Mengen des Öls unzersetzt wegdestillierten) und bei der Molekulargewichtsbestimmung (Methode Rast in Tetrabrommethan als Lösungsmittel) wurde als Mittelwert gefunden: M = 326. Es handelt sich also um den Tetraäthylester einer Propylen-diphosphonsäure: C₃H₆[PO₃(C₂H₅)₂]₂ (Ber. M = 316; P = 19,7%). Ein Ester der phosphorigen Säure kann es deshalb nicht sein, weil bei der Verseifung im Einschmelzrohr eine Lösung entsteht, welche kein Jod aufnimmt. Die Substanz erwies sich verschieden von dem von uns ebenfalls dargestellten Tetraäthylester der Trimethylen-diphosphonsäure, der bei 212—213° destilliert²⁾. So war es naheliegend, der zugrunde liegenden Säure die Formel I zuzuschreiben. Die



¹⁾ Am. Soc. 72, 5336 (1950).

²⁾ G. Schwarzenbach & J. Zurec, M. 81, 202 (1950).

freie Säure wurde im Einschmelzrohr mit konz. HCl bei 140° und nachherigem Abdestillieren des dabei in stöchiometrischer Menge entstehenden Äthylchlorides sowie des Salzsäureüberschusses dargestellt.

Die Tabelle 1 zeigt, dass auch die pK-Werte der neuen Diphosphonsäure mit der Formel I in bester Übereinstimmung sind. Die Säure ist vierprotonig, und pK_1 , wie bei allen andern Diphosphonsäuren, so klein, dass es mit der gewählten Messmethode (alkalimetrische Titration in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel, Konzentration der Säure: $c = 10^{-3}$) nicht mehr bestimbar ist¹⁾. Der Wert für pK_2 ist bei sämtlichen Diphosphonsäuren etwa gleich gross, ebenso wie die Differenz $pK_3 - pK_2$, die ein Mass für den intramolekularen Abstand von zwei an derselben Phosphonatgruppe sitzenden Protonen ist und deshalb etwa von demselben Wert sein muss wie bei der Phosphorsäure selbst. Charakteristisch ist hingegen die Differenz $pK_4 - pK_3$, die vom Abstand der beiden Phosphonatgruppen abhängt²⁾. Der Wert liegt zwischen demjenigen der Methylen-diphosphonsäure und demjenigen der Trimethylen-diphosphonsäure, so wie man es für eine Äthylendiphosphonsäure erwarten muss. Es ist äusserst unwahrscheinlich, dass es sich bei der neuen Säure um die Äthylmethylen-diphosphonsäure: $C_2H_5-CH(PO_3H_2)_2$ handelt, denn bei dieser ist eine noch grössere Differenz $pK_4 - pK_3$ zu erwarten als bei der unsubstituierten Methylen-diphosphonsäure, genau so wie die substituierten Malonsäuren grössere pK-Differenzen aufweisen als die unsubstituierte Malonsäure²⁾.

Tabelle 1.

Negative Logarithmen der scheinbaren Ionisationskonstanten in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel bei 20°.

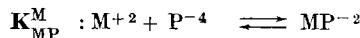
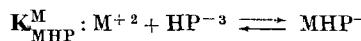
	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	$pK_3 - pK_2$	$pK_4 - pK_3$
$H_2O_3P(CH_2)_4PO_3H_2$.	< 2	2,7	7,54	8,38	4,8	0,84
$H_2O_3P(CH_2)_3PO_3H_2$.	< 2	2,6	7,34	8,35	4,7	1,01
Säure I	< 2	2,6	7,00	9,27	4,4	2,27
$H_2O_3P(CH_2)_1PO_3H_2$.	< 2	2,6	6,87	10,33	4,3	3,46

Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der Formel I ist die Tatsache, dass die neue Säure keine schwerlöslichen Erdalkalisalze liefert, wie es die Methylen-diphosphonsäure, genau so wie die Pyrophosphorsäure, tut. Sie teilt diese Eigenschaft mit der Trimethylen- und der Tetramethylen-diphosphonsäure, bildet aber einen wesentlich stabileren Magnesiumkomplex als diese, wie es in Tabelle 2 zum Ausdruck kommt. Das ist wiederum verständlich, da ja die Stabilität solcher Komplexe rasch mit der Zunahme der Gliederzahl des Chelatringes abnimmt. Die Konstanten, die in der Tabelle 2 aufgeführt sind, haben

¹⁾ G. Schwarzenbach & J. Zure, M. **81**, 202 (1950).

²⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **16**, 529 (1933).

die Bedeutung der Massenwirkungsausdrücke der folgenden Vorgänge:



M^{+2} steht dabei für das Erdalkaliion und P^{-4} für das Diphosphonat-anion.

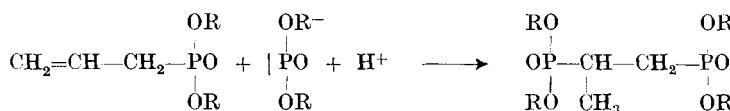
Tabelle 2.

Bildungskonstante der Hydrogenkomplexe MHP^- und der normalen Komplexe MP^{-2} in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel bei 20°.

	K_{MHP}^M			K_{MP}^M		
	Mg	Ca	Ba	Mg	Ca	Ba
$H_2O_3P(CH_2)_4PO_3H_2$	110	50	30	590	350	190
$H_2O_3P(CH_2)_3PO_3H_2$	120	60	40	690	380	220
Säure I	120	50	20	1100	450	160

Man beachte, dass die neue Säure einen stabileren Magnesium- und Calciumkomplex MP^{-2} liefert, während der Hydrogenkomplex MHP^- nicht aus der Reihe fällt. Das ist damit zu erklären, dass im Hydrogenkomplex gar kein Chelatring vorliegt, sondern das Metallkation an der einen und das Proton an der andern der beiden Phosphonatgruppen sitzt. Diese Hydrogenkomplexe sind übrigens von etwa derselben Stabilität wie diejenigen der Aminophosphonsäure-diessigsäuren, bei denen das Erdalkaliion ebenfalls an einer einzigen Phosphonatgruppe sitzt¹⁾.

Über die Struktur des Kondensationsproduktes zwischen Allylchlorid und Natriumdiäthylphosphit sind also keine Zweifel mehr möglich. Damit ist gezeigt, dass sich Diäthylphosphit in rascher Reaktion an die Doppelbindung des primär entstandenen Allylphosphonates anlagert:



Das benötigte Proton stammt offenbar vom Alkohol, der bei allen Versuchen in mindestens äquimolekularer Menge anwesend war. Erstaunlich ist, dass die Anlagerung an die Doppelbindung viel rascher erfolgt als der Umsatz des Natriumdiäthylphosphites mit einer zweiten, ebenfalls anwesenden Molekel Allylchlorid. Die Tatsache (siehe experimentellen Teil), dass das Chlor der gesamten angewandten Menge Allylchlorid als (NaCl) vorgefunden wurde, ist wohl auf den nachträglichen Umsatz mit dem Natriumalkoholat zu Allylalkohol zurückzuführen. Es ist unwahrscheinlich, dass sich Diäthylphosphit

¹⁾ G. Schwarzenbach, H. Ackermann & P. Ruckstuhl, Helv. **32**, 1180 (1949).

zuerst an die Doppelbindung des Allylchlorides anlagert und der Ersatz des Halogens durch eine Phosphonatgruppe erst in zweiter Stufe erfolgt, denn man weiss, dass β -Halogen-äthyl-phosphonate sehr unbeständige Verbindungen sind und sofort in Äthylen und Phosphorsäureester zerfallen. Aus diesem Grunde ist die Äthylen-diphosphonsäure nicht durch Umsatz von Äthylendibromid und Natriumdiäthylphosphit herstellbar¹⁾.

Experimenteller Teil.

Ester: 11,5 g Natrium (0,5 Fg) wurden unter Toluol pulverisiert, das Toluol abgegossen, 150 cm³ Äther zugefügt und 0,5 Mol absolutes Äthanol. Nach 12 Stunden hatte sich alles Metall in Alkoholat umgewandelt. Nun wurden 69 g Diäthylphosphit (0,5 Mol) zugegeben, wobei eine klare Lösung entstand, und darauf 0,5 Mol Allylchlorid zugetropft. Die Reaktion setzt bald ein, wobei der Äther ins Sieden kommt, und kann durch die Geschwindigkeit der Zugabe des Allylchlorides kontrolliert werden. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht und dann die Suspension mit einigen Tropfen konz. H₂SO₄ neutralisiert (benötigte Menge: 0,06 Mol). Das ausgeschiedene Salz wurde abzentrifugiert, in Wasser gelöst und mit AgNO₃ titriert, wobei 0,477 Fg verbraucht wurden. Die Lösung des Esters wurde vom Äther befreit, Vakuum angelegt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei 13 mm Hg gingen 8 g bei 110—130° und 52 g bei etwa 200° über, während 3 g Rückstand im Kolben verblieben. Bei der Redestillation der Hauptfraktion ging diese fast vollständig zwischen 198 und 200° (13 mm) über.

Säure: 6,7 g (0,021 Mol) des Esters wurden mit 11 cm³ konz. HCl im Einschmelzrohr vier Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten waren zwei Schichten vorhanden. Die obere von ca. 6 g Gewicht bestand aus praktisch reinem Äthylchlorid (ca. 0,09 Mol). Die untere Schicht wurde im Vakuum bei 100° von Wasser und überschüssig angewandter HCl befreit, wobei 5,2 g eines dicken Öls zurückblieben. Die Lösung dieses Öls lieferte mit AgNO₃ nur eine ganz leichte Opaleszenz und verbrauchte kein Jod, weder in saurer noch in neutraler Lösung. Mit diesem Öl wurden auch die alkalimetrischen Titrationskurven aufgenommen, die eindeutig zeigten, dass es sich um eine reine, vierprotonige Säure handelt.

Messungen: Die pK-Werte wurden aus den Puffergebieten exakt aufgenommener Neutralisationskurven genau so erhalten, wie es früher beschrieben worden ist. Für das Studium der Komplexbildung wurden die Neutralisationskurven bei Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Erdalkalichlorid aufgenommen und die dabei erhaltenen neuen scheinbaren pK-Werte mit den bei Abwesenheit von Erdalkalosalz gefundenen kombiniert²⁾.

Der *Chemischen Fabrik Uetikon* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Beim Umsatz von Allylchlorid mit Natriumdiäthylphosphit im Verhältnis 1:1 entsteht mit hoher Ausbeute der Tetraäthylester der Propan-1,2-diphosphonsäure. Die Acidität und das Komplexbildungsvermögen dieser neuen Diphosphonsäure wird quantitativ untersucht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ G. Schwarzenbach & J. Zure, M. **31**, 202 (1950).

²⁾ G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, Helv. **30**, 1303 (1947); **31**, 1029 (1949); **33**, 947 (1950).