Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Organophosphorverbindungen: Die Umsetzung von 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibromäthan mit Trimethylphosphit

NMR-Spectroscopic Investigations on Organophosphorus Compounds:
The Reaction Between 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibromoethane and Trimethylphosphite

GERHARD HÄGELE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. **28b**, 753–757 [1973]; eingegangen am 5. Juli/31. August 1973)

¹³C Fourier transform NMR, proton resonance, phosphorus

The reaction between 1,2-dibenzoyl-1,2-dibromoethane and two moles of trimethylphosphite produces 1-phenacyl-1-dimethoxyphosphoryl-2-phenyl-vinyl-dimethylphosphate and not a symmetrical bis-Arbuzov-product. ^1H -, $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ - and ^{13}C -FT-spectra were used to derive the molecular structure of $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$.

Einleitung

Trans-Dibenzoyläthylen addiert bereitwillig elementares Brom und bildet so 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyläthan:

Das Dibromid fällt hierbei als ein Gemisch der beiden Meso- und Racemformen an, wobei deren Anteile durch die Wahl der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden können¹⁻⁶.

Meso- und in gleicher Weise auch racemisches 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyläthan lassen sich durch äquimolare Mengen von Trimethylphosphit leicht zum Dibenzoyläthylen dehalogenieren^{7,8}:

Setzt man jedoch 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyläthan mit Trimethylphosphit im molaren Verhältnis von 1:2 um, so soll nach S. DERSHOWITZ und S. PROSKAUER⁷ durch zweimalige Arbuzov-Reaktion 1.2-Dibenzoyläthan-1.2-diphosphonsäuretetramylester entstehen:

Wie folgende Untersuchungen zeigen, kann dieser Befund nicht bestätigt werden.

Struktur und Eigenschaften des Reaktionsproduktes

Im Zusammenhang mit kernresonanzspektroskopischen Betrachtungen an symmetrischen Spinsystemen wiederholten wir die Umsetzung (3) und erhielten als Reaktionsprodukt einen nahezu farblosen, leicht in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löslichen Festkörper vom Schmp. 135 bis 136°C. Mikroanalytische Daten entsprachen der Formel $C_{20}H_{24}O_8P_2$. Die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung in Azeton ergab den Wert von 450 (berechnet 454).

Kernresonanzspektroskopische Befunde (Abb. 1) zeigten, daß es sich zwar um eine Verbindung mit 10 aromatischen, 12 Methoxy- und 2 nichtaromatischen Protonen, nicht aber um das gesuchte Bis-Arbuzov-Produkt handelt.

Durch $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Doppelresonanzexperimente (Abb. 2) konnten die Gruppierungen $\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ und $\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ nachgewiesen werden.

Abb. 1. 100 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$, Lösung in CDCl_3 . Oben Methoxy- und Methylenresonanzen; unten: Phenyl-Resonanzen.

Abb. 2. 100 MHz- $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Doppelresonanzspektren von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$, Lösung in Benzol. Entkoppelung im Bereich der Methoxy- und Methylenresonanzen: A: Einzelresonanz; B: $\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ -; C: $\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ -entkoppelt.

Abb. 3. 22,6 MHz- ^{13}C -Fouriertransformationspektrum von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$, Lösung in CDCl_3 . Protonen entkoppelt. Links oben: Ausschnitt der Phenylresonanzen.

Wie die Entkopplungsexperimente weiter erkennen lassen, kann das Reaktionsprodukt auch nicht durch konsekutiven Arbuzov-Perkov-Mechanismus gemäß

entstanden sein.

Durch ^{13}C -Fourier-Transformspektren (Abb. 3) kann die Struktur eines 1-Phenacyl-1-(di-methoxyphosphoryl)-2-phenyl-vinyl-dimethylphosphates

für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$ nachgewiesen werden.

Hierbei stützt sich die Strukturanalyse im wesentlichen auf die Kohlenstoffatome C1-C6, während die aromatischen Resonanzen nicht explizit interpretiert werden.

Die Bildung von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$ dürfte sehr wahrscheinlich über die Stufe jenes Trialkoxyalkylenphosphorans erfolgen, das erstmals von F. RAMIREZ beobachtet werden konnte⁹. Für diese Annahme spricht die auch hier beobachtete signifikante rote Färbung des Phosphorans, aus dem sich durch Umsetzung mit Dimethoxyphosphorylbromid $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$ nach folgendem Gesamtschema bilden könnte:

Durch Vergleich mit den Enoläthern⁹,

trans-Dibenzoyläthylen, $\text{CH}_3\text{P(O)(OCH}_3)_2$ und $\text{P(O)(OCH}_3)_3$ läßt sich auch auf infrarotspektroskopischem Wege (Abb. 4) eine weitere Stütze der hier abgeleiteten Struktur im $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$ gewinnen. Eine Dublettierung der Carbonylbande bei 1650/1680 cm^{-1} (*trans*-Dibenzoyläthylen: 1640 cm^{-1})

Abb. 4. IR-Spektrum eines KBr-Presslings von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$.

deutet möglicherweise auf das Vorliegen von ≥ 2 Rotationsisomeren im festen $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$ hin.

Das Massenspektrum der nicht unzersetzt verdampfenden Verbindung läßt kein Molekülion erkennen, wohl aber einige charakteristische Bruchstücke, die in Tab. IV aufgelistet sind.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$ bildet tiefgelb gefärbte Komplexe mit

Uranyl nitrat und Addukte mit Eu(DPM)_3 (Abb. 5). Über eine eingehendere Untersuchung der Wechselwirkung paramagnetischer Shiftreagentien mit den drei Koordinationszentren des $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$ (C=O , $\text{OP(O)(OCH}_3)_2$, $\text{CP(O)(OCH}_3)_2$ berichten wir an anderer Stelle.

Abb. 5. 60 MHz- ^1H -NMR-Spektren der Addukte von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$ mit: (A) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ und (B) $\text{Eu}(\text{DPM})_3$. Lösungen in CDCl_3 .

Tab. II. ^{31}P -NMR-Daten von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$; (a) ermittelt durch $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplung bei 60 MHz- ^1H -Frequenzen. Vergleichs-Substanzen: Enoläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-C[P(O)(OCH}_3)_2\text{C(OR)C}_6\text{H}_5]$; (b) $\text{R} = \text{CH}_3$; (c) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. Lit.: 9.

Lösung:	CDCl_3 (a)	Vergleich (b)	Vergleich (c)
$\delta_{\text{P}}[\text{O-P(O)(OCH}_3)_2]$ [ppm]	—5,1	—	—
$\delta_{\text{P}}[\text{C-P(O)(OCH}_3)_2]$ [ppm]	19,5	22,0	22,0

Tab. III. ^{13}C -FT-Daten von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$. δ_{C} ppm *vs* TMS. A: 22,6 MHz-Spektrum; B: 25,2 MHz-Spektrum. Jeweils 25proz. Lösung in CDCl_3 mit TMS als Referenz. A: +5% v/v Benzol.

		A	B
C_1	δ_{C} [ppm]	152,5	158,5
	$^2\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	—	ca. 7
C_2	δ_{C} [ppm]	104,3	109,6
	$^1\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	180	ca. 165
	$^3\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	9–10	ca. 10
	$^2\text{J}_{\text{CH}}$ [Hz]	6–7	—
C_3	δ_{C} [ppm]	34,5	40,1
	$^2\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	7,3	ca. 7
	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ [Hz]	128,7	—
C_4	δ_{C} [ppm]	190,9	196,8
C_5	δ_{C} [ppm]	49,1	54,8
	$^2\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	6,2	6
	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ [Hz]	148,8	—
C_6	δ_{C} [ppm]	47,1	52,8
	$^2\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	5,2	6
	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ [Hz]	147,9	—
Aromaten:	δ_{C} [ppm]	118,8–130,8	128,0–136,6

Tab. I. ^1H -NMR-spektroskopische Daten von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$. δ_{H} -Werte bezogen auf TMS. (a) und (c) 5 mm Proben, 100 MHz; (b) 5 mm Probe, 60 MHz; (d) 10 mm Probe 100 MHz. Vergleichs-Substanzen: Enoläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-[P(O)(OCH}_3)_2\text{C(OR)C}_6\text{H}_5]$ mit: (e) $\text{R} = \text{CH}_3$; (f) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. Lit.: 9.

Lösungsmittel:		C_6H_6 (a)	CCl_4 (b)	CDCl_3 (c)	CDCl_3 (d)	Vergleich (e)	Vergleich (f)
$\delta_{\text{H}}[\text{O-P(O)(OCH}_3)_2]$	[ppm]	3,507	3,66	3,62	3,554	—	—
$^3\text{J}_{\text{POCH}}$	[Hz]	11,7	ca. 12	11,6	11,6	—	—
$\delta_{\text{H}}[\text{C-P(O)(OCH}_3)_2]$	[ppm]	3,852	3,92	3,86	3,808	3,74	3,70
$^3\text{J}_{\text{POCH}}$	[Hz]	11,2	ca. 12	11,25	11,4	11,5	11,2
$\delta_{\text{H}}[\text{CH}_2]$	[ppm]	3,866	3,9	3,81	3,766	—	—
$^3\text{J}_{\text{PCCH}}$	[Hz]	16,4	ca. 17	16,7	17,2	—	—
$^5\text{J}_{\text{POCCCH}}$	[Hz]	1,2	—	1,2	1,1	—	—

Tab. IV. Reduziertes Massenspektrum von $C_{20}H_{24}O_8P_2$. Es wurden nur Linien mit einer relativen Intensität von $\geq 100\%$ aufgelistet.

m/e^-	Rel.Int.	Zuordnung
77,07	482	C_6H_5
92,95	161	$(CH_3O)_2P$
104,90	1000	C_6H_5CO
108,99	257	$(CH_3O)_2P(O)$
114,07	117	
115,08	356	
224,00	175	
328,03	958	$C_{18}H_{17}O_4P$
329,04	184	$C_{18}H_{18}O_4P$
349,00	241	$C_{13}H_{19}O_7P_2$

Tab. V. NMR Daten der Addukte aus $C_{20}H_{24}O_8P_2$ und den Shiftreagentien $UO_2(NO_3)_2$ bzw. $Eu(DPM)_3$. Lösungen in $CDCl_3$.

A: Uranyladdukt in $CDCl_3$.			
Substrat:	Metall	=	1,008
δ_H C-P(O)(OCH ₃) ₂	=	4,08	ppm
δ_C C-P(O)(OCH ₃) ₂	=	23,8	ppm
δ_H O-P(O)(OCH ₃) ₂	=	3,78	ppm
δ_P O-P(O)(OCH ₃) ₂	=	-4,0	ppm
B: $Eu(DPM)_3$ -addukt in $CDCl_3$.			
Substrat:	Metall	=	1,998
δ_H (POCH ₃) ¹	=	5,58	ppm
δ_P (POCH ₃) ¹	=	-18,5	ppm
δ_H (POCH ₃) ²	=	5,50	ppm
δ_P (POCH ₃) ²	=	-18,5	ppm
δ_H (POCH ₃) ³	=	5,03	ppm
δ_P (POCH ₃) ³	=	11,9	ppm
δ_H (POCH ₃) ⁴	=	4,32	ppm
δ_P (POCH ₃) ⁴	=	-8,7	ppm

Experimenteller Teil

Präparative Untersuchungen

Darstellung von 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyläthan (Gemisch der Meso- und Racemformen)²⁻⁶

47,2 g (0,2 Mol) *trans*-Dibenzoyläthylen¹⁰ werden in 200 ml Chloroform gelöst. Zu der auf $-20^\circ C$ gehaltenen Lösung gibt man innerhalb einer Stunde tropfenweise eine Lösung von 32,0 g (0,2 Mol) Brom in 50 ml Chloroform. Bei der Umsetzung scheidet

sich ein gelblich gefärbter Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wird anschließend im Rotavapor zur Trockene eingedunstet und der verbleibende Rückstand eine halbe Stunde lang mit 200 ml Äthanol am Rückfluß gekocht. Die warme Lösung wird filtriert. Beim Erkalten scheiden sich leicht gelblich gefärbte Kristalle aus, die abgesaugt werden. Durch Einengen der Mutterlauge und Abkühlen wird die leichter lösliche Form des Dibromids gewonnen.

Gesamtausbeute: 65,5 (0,166 Mol), entsprechend 82,8% Gesamtausbeute. Identifikation: kernresonanzspektroskopisch⁶.

Umsetzung des 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyläthans mit Trimethylphosphit im molaren Verhältnis 1 : 2⁷

65,5 g (0,166 Mol) 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyläthan und 41,2 g (0,166 Mol) Trimethylphosphit werden in 250 ml Toluol gelöst und 20 Stdn. lang zum Rückfluß erwärmt. Es entsteht eine tiefrot gefärbte Lösung, aus der nach beendeter Umsetzung Toluol am Rotavapor abgezogen wird. Der Rückstand wird aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Unter Aufarbeiten der Mutterlauge beträgt die Rohausbeute 24 g, entsprechend 31,8%. Das nahezu farblose Produkt schmilzt nach dreifachem Umkristallisieren aus Benzol/Hexan bei $135-136^\circ C$. Lit.: $134-135^\circ C$ ⁷.

Analyse: $C_{20}H_{24}O_8P_2$

Molmasse osmometrisch in Azeton: 450 (454,36).

Ber. C 52,74 H 5,28 P 13,94,

Gef. C 52,87 H 5,32 P 13,63.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Alle Proben wurden filtriert, entgast und im Vakuum abgeschmolzen. Als Referenz diente TMS. Frequenzen wurden elektronisch gezählt, so daß eine Genauigkeit $\leq 0,1$ Hz im Falle der hochaufgelösten Spektren resultierte. Phosphorresonanzdaten wurden durch $^1H\{^{31}P\}$ -Entkopplung ermittelt und auf $\delta_P(CH_3O)_3P = 140,4$ ppm *vs* 85% H_3PO_4 bezogen. ^{13}C -spektroskopische Ergebnisse wurden in Fourier-Transform-Technik erhalten.

Spektrometer: HX 60 und HFX 90, Firma Bruker Physik AG; T 60, HA 100 und XL 100, Firma Varian Associates.

Für die Aufnahme von ^{13}C -Fouriertransformspektren sei Herrn Dr. D. SHAW (Varian Ass.) und Herrn Dipl.-Ing. SCHNEIDERS (Bruker Physik AG) gedankt. Die vorliegende Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

¹ J. B. CONANT u. R. E. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. **47**, 881 [1925].

² R. E. LUTZ, *ibid.* **48**, 4905 [1926].

³ R. E. LUTZ, *ibid.* **48**, 1106 [1927].

⁴ R. E. LUTZ, *ibid.* **51**, 3008 [1929].

⁵ R. E. LUTZ, *ibid.* **52**, 3423 [1930].

⁶ M. J. JANSSEN, F. WIEGMAN u. H. J. KOOREMAN, Tetrahedron Letters [London] **51**, 6375 [1966].

⁷ S. DERSHOWITZ u. S. PROSKAUER, J. Org. Chemistry **26**, 3595 [1961].

⁸ S. DERSHOWITZ, Polaroid Corporation, US Pat. No. 3.104.257.

⁹ F. RAMIREZ, O. P. MADAN u. C. P. SMITH, J. Org. Chemistry **30**, 2284 [1965].

¹⁰ Organic Synthesis, Collective Vol. III, S. 248, John Wiley and Sons, Inc., New York 1967.