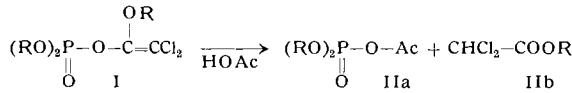


### Acylphosphate aus Enolphosphaten

Von Dr. F. CRAMER und Dipl.-Chem. K. GÄRTNER  
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Tri- und Diester der phosphorigen Säure reagieren nach Perkow<sup>1)</sup>, Schrader<sup>2)</sup>, Barthel<sup>3)</sup>, Allen<sup>4)</sup> und Kharash<sup>5)</sup> mit  $\alpha$ -Chlor-carbonyl-Verbindungen unter Bildung von Vinyl estern der Phosphor-(V)-säure (I). Die Reaktion von Triäthylphosphit mit Tri-chloressigester führt entsprechend zur Verbindung I ( $R = C_2H_5$ )<sup>4,5)</sup>.



Diese Verbindung stellt ein Keten-acetyl dar und sollte bei der Acidolyse in IIa und IIb zerfallen. Tatsächlich entstehen in benzolischer Lösung die gemischten Anhydride IIa, die sich allerdings nicht ohne Isomerisierung destillieren lassen, und Dichloressigester (60 %, Ac = Acetyl). Die Verbindungen IIa wurden nach der Aminolyse mit Anilin durch die entsprechenden Säure-anilide charakterisiert. Als Säuren zur Acidolyse können aliphatische und aromatische Carbonsäuren, aber auch substituierte Phosphorsäuren verwendet werden. In letzterem Falle entstehen unsymmetrische Pyrophosphate (z. B. mit Diphenylester-phosphorsäure  $P_1$ -Diäthyl- $P_2$ -Diphenyl-pyrophosphat in ca. 50 % Ausbeute.)

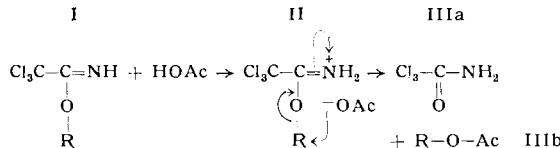
Eingegangen am 30. Mai 1956 [Z 336]

### Nucleophile Substitutionen an Imidoestern

Von Dr. F. CRAMER und Dipl.-Chem. K. PAWEZIK  
University Chemical Laboratory, Cambridge\*) und  
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Nach Pinner<sup>6,7)</sup> setzen sich Alkyl-imidoester-hydrochloride beim Erwärmen zu Säureamiden und Alkylchloriden um. Diese Reaktion ist bisher nur an Imidoestersalzen der Halogenwasserstoff-säuren untersucht worden<sup>8,9)</sup>, sie scheint nach dem  $S_N2$ -Mechanismus zu verlaufen<sup>10)</sup>.

Auf Grund theoretischer Überlegungen war zu erwarten, daß negative Substituenten am  $\alpha$ -ständigen C-Atom des Imidoesters die Reaktion erleichtern. Wir haben deshalb Alkyl-imino-trichloracetate (I) durch direkte Anlagerung von Alkoholen am Trichloracetonitril mit Hilfe von schwach basischen Katalysatoren dargestellt und diese mit Säuren umgesetzt.



I sind destillierbare, esterartige Flüssigkeiten; die Salze II, die bei Zugabe von Säure entstehen müssen, sind so reaktionsfähig, daß sie sich nicht isolieren lassen, sondern sich sofort zu IIIa und IIIb umsetzen. Als Säuren kommen alle organischen Carbonsäuren in Betracht, außerdem aber natürlich auch Halogenwasserstoff-säuren und insbesondere substituierte Phosphorsäuren. Diese Säuren werden nicht wie gewöhnlich mit Hilfe „aktivierter Säuren“ (Säurechlorid, -anhydrid) verestert, sondern durch „aktivierten Alkohol“ (im Imidoester). Da die Reaktion offenbar nach  $S_N2$  verläuft<sup>10)</sup>, sollte es möglich sein, aus Imidoestern optisch aktiver Alkohole die Carbonsäureester der entsprechenden Antipoden zu erhalten. Diese Möglichkeit wird zur Zeit experimentell geprüft.

Beispiel: Tribenzylphosphat. Äquimolare Mengen von Benzyl-imido-trichloracetat (I, R = Benzyl, dargestellt aus Benzylalkohol und Trichloracetonitril in 90 % Ausbeute,  $K_p$  104 °C/0,1 mm) und Dibenzylesterphosphorsäure wurden in der 20fachen Menge Benzol

<sup>1)</sup> W. Perkow, Chem. Ber. 87, 755 [1954]; W. Perkow, E. W. Krockow u. K. Knoevenagel, ebenda 88, 662 [1955].

<sup>2)</sup> W. Lorenz, A. Henglein u. G. Schrader, J. Amer. chem. Soc. 77, 2554 [1955].

<sup>3)</sup> W. F. Barthel, B. H. Alexander, P. A. Giang u. S. A. Hall, J. Amer. chem. Soc. 77, 2424 [1955].

<sup>4)</sup> J. F. Allen u. O. H. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 77, 2871 [1955].

<sup>5)</sup> M. S. Kharash u. I. S. Bengelsdorf, J. org. Chemistry 20, 1356 [1955].

<sup>\*)</sup> Begonnen während eines Studienaufenthaltes in Cambridge/England 1953/54.

<sup>6)</sup> A. Pinner u. F. Klein, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1889 [1877].

<sup>7)</sup> A. Pinner: Die Imidoäther, Berlin 1892.

<sup>8)</sup> R. H. Hartigan u. J. B. Cloke, J. Amer. chem. Soc. 67, 709 [1945].

<sup>9)</sup> S. M. McElvain u. B. E. Tate, ebenda 73, 2233 [1951].

<sup>10)</sup> C. L. Stevens, D. Morrow u. J. Lawson, ebenda 77, 2341 [1955].

bei 20 °C gelöst und bei dieser Temperatur gehalten. Ausbeute an reinem Tribenzylphosphat nach 1 h 33 %, nach 3 h 54 %, nach 16 h 93 %.

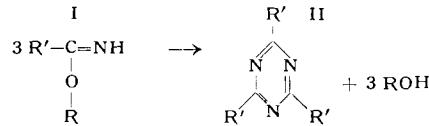
Eingegangen am 30. Mai 1956 [Z 338]

### Darstellung von 1,3,5-Triazinen aus Imidoestern

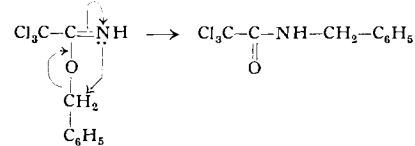
Von Dr. F. CRAMER, Dipl.-Chem. K. PAWEZIK und Dipl.-Chem. J. KUPPER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Imidoestern zeigte sich, daß bei Vakuumdestillation der freie Base des Benzyl-imidoacetats (I, R = Benzyl, R' = CH<sub>3</sub>) eine äußerst leicht sublimierbare, unangenehm riechende Substanz in 63 % Ausbeute auftrat, die sich als das kürzlich von Grundmann<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellte 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (II, R' = CH<sub>3</sub>) erwies.



Analog läßt sich auch das neuerdings zur Einführung von Methin-Gruppen empfohlene Triazin<sup>2,3)</sup> selbst erhalten (II, R' = H), das damit leicht zugänglich wird. Benzyl-imido-trichloracetat reagiert in anderer Weise zu N-Benzyl-trichloracetamid. Hier zeigt sich eine neuartige Umlagerung, die der sog. „Chapman-Umlagerung“<sup>4,5)</sup> vergleichbar ist.



Beispiel: 1,3,5-Triazin (II, R' = H): Äquimolare Mengen von Benzylimidoformiat-hydrochlorid und frisch destilliertem Diäthylanilin wurden bei 12 mm i. V. destilliert. Die Vorlage war mit CO<sub>2</sub>-Schnee gekühlt. Bei einer Badtemperatur von 80 °C ergab sich nach 2 h Destillationsdauer eine Rohausbeute von 7,5 g Triazin. Die Destillation über Natrium ergab 6,7 g Reinprodukt (50 % d.Th.).

Eingegangen am 30. Mai 1956 [Z 339]

### Einschlußverbindungen der Cyclodextrine mit Gasen

Von Dr. F. CRAMER und Dipl.-Chem. F. M. HENGLER  
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Da Cyclodextrine auch mit kleineren Molekülen Einschlußverbindungen zu bilden vermögen<sup>5,6)</sup>, wurde versucht, Gasmoleküle in Cyclodextrine einzuschließen, indem die Dextrine unter erhöhtem Druck der entsprechenden Gase umkristallisiert wurden (vgl.<sup>7,8)</sup>). Auf diese Weise konnten folgende Verbindungen mit  $\alpha$ -Cyclodextrin erhalten werden:

Gas	Gewichts-% Gas	Mol Gas pro Mol Cyclodextrin
Chlor	1,06	0,3
Krypton	2,7	0,34
Xenon	9,9	0,85
Sauerstoff	0,5	0,32
Kohlendioxyd	5,57	1,38
Äthylen	1,71	0,64
Methan	1,4	1,0
Äthan	2,55	1,0
Propan	4,18	1,0
Butan	6,6	1,2

Die Verbindungen sind beim Aufbewahren über Wochen beständig, beim Auflösen in Wasser wird das eingeschlossene Gas frei und perlt aus der Verbindung heraus.

Eingegangen am 30. Mai 1956 [Z 337]  
(Zuschriften auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht).

<sup>1)</sup> Ch. Grundmann u. G. Weisse, Chem. Ber. 84, 684 [1951].

<sup>2)</sup> Ch. Grundmann u. A. Kreutzberger, J. Amer. chem. Soc. 77, 6559 [1955].

<sup>3)</sup> Ch. Grundmann, A. Kreutzberger, ebenda 76, 5646 [1954].

<sup>4)</sup> A. W. Chapman, J. chem. Soc. [London] 1925, 1992; 1927, 1743; 1929, 569.

<sup>5)</sup> F. Cramer: Einschlußverbindungen, Heidelberg 1954.

<sup>6)</sup> F. Cramer, diese Ztschr. 68, 115 [1956].

<sup>7)</sup> H. M. Powell, J. chem. Soc. [London] 1950, 298, 300, 468.

<sup>8)</sup> M. v. Stackelberg, Naturwissenschaften 36, 327, 359 [1949]; M. v. Stackelberg, W. Jahns, Z. Elektrochem. 58, 162 [1954].