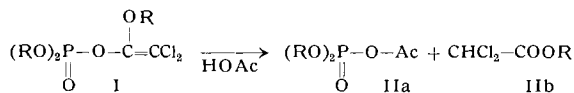


Acylphosphate aus Enolphosphaten

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

Tri- und Diester der phosphorigen Säure reagieren nach *Perkow*¹⁾, *Schrader*²⁾, *Barthel*³⁾, *Allen*⁴⁾ und *Kharasch*⁵⁾ mit α -Chlor-carbonyl-Verbindungen unter Bildung von Vinyestern der Phosphor-(V)-säure (I). Die Reaktion von Triäthylphosphit mit Trichloressigsäure führt entsprechend zur Verbindung I ($R = C_2H_5$)^{4,5)}.



Diese Verbindung stellt ein Ketten-acylal 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 Dichlor-essigester (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 Diphenylesterphosphorsäure P₁-Diäthyl-P₂-Diphenyl-pyrophosphat in ca. 50 % Ausbeute.)

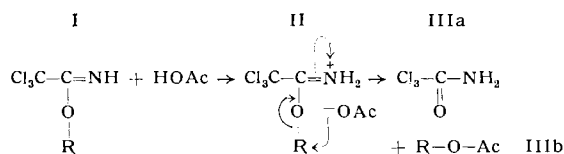
Eingegangen am 30. Mai 1956 [Z 3361]

Nucleophile Substitutionen an Imidoestern

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

Nach Pinner^{6, 7)} setzen sich Alkyl-imidoester-hydrochloride beim Erwärmen zu Säureamiden und Alkylchloriden um. Diese Reaktion ist bisher nur an Imidoestersalzen der Halogenwasserstoffsäuren untersucht worden^{8, 9)}, sie scheint nach dem S_N2-Mechanismus zu verlaufen¹⁰⁾.

Auf Grund theoretischer Überlegungen war zu erwarten, daß negative Substituenten am α -ständigen C-Atom des Iminoesters die Reaktion erleichtern. Wir haben deshalb Alkyl-iminotrichloracetate (I) durch direkte Anlagerung von Alkoholen am Trichloracetonnitril 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 Halogenwasserstoffsäuren 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 verläuft¹⁰⁾, 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-imidotrichloracetat (I, R = Benzyl, dargestellt aus Benzylalkohol und Trichloroacetonitril in 90 % Ausbeute, Kp 104 °C/0,1 mm) und Dibenzylesterphosphorsäure wurden in der 20fachen Menge Benzol

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

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

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

⁵⁾ M. S. Kharash u. I. S. Bengelsdorf, J. org. Chemistry 20, 1356

* Begonnen während eines Studienaufenthaltes in Cambridge/England 1953/54.

⁷⁾ A. Pinner: Die Imidoäther. Berlin 1892.

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

¹⁰⁾ 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 %.

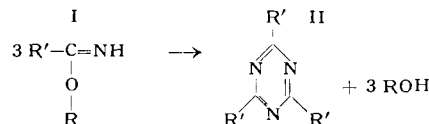
Eingegangen am 30. Mai 1956 [Z 338]

Darstellung von 1,3,5-Triazininen aus Imidoestern

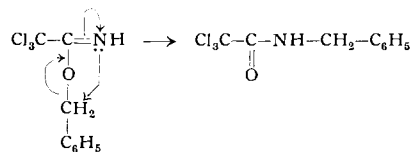
Von Dr. F. CRAMER, Dipl.-Chem. K. PAWELZIK
und Dipl.-Chem. J. KUPPER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Imidoestern zeigte sich, daß bei Vakuumdestillation der freien Base des Benzyl-imidoacetats (I, R = Benzyl, R' = CH₃) eine äußerst leicht sublimierbare, unangenehm riechende Substanz in 63 % Ausbeute auftrat, die sich als das käuzlich von Grundmann¹) auf anderem Wege dargestellte 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (II, R' = CH₃) erwies.



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



Beispiel: 1,3,5-Triazin (II, R' = H): Äquimolare Mengen von Benzylimidoformiat-hydrochlorid und frisch destilliertem Diäthylamin wurden bei 12 mm i. V. destilliert. Die Vorlage war mit CO₂-Schnee gekühlt. Bei einer Badtemperatur von 80 °C ergab sich nach 2 h Destillationsdauer eine Rohsaubeute 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. HENGLEIN

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Da Cyclodextrine auch mit kleineren Molekeln Einschlußverbindungen zu bilden vermögen^{5,6}), wurde versucht, Gasmolekeln in Cyclodextrine einzuschließen, indem die Dextrine unter erhöhtem Druck der entsprechenden Gase umkristallisiert wurden (vgl. 7.⁸)). Auf diese Weise konnten folgende Verbindungen mit α -Cyclodextrrin 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).

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

2) Ch. Grundmann u. A. Kreuzberger, J. Amer. chem. Soc. 77, 6559 [1955].

³⁾ Ch. Grundmann, A. Kreutzberger, ebenda 76, 5646 [1954].

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

⁵⁾ F. Cramer: Einschlußverbindungen, Heidelberg 1954.

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

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