tion von Benzylcyanid mit Formaldehyd bewiesen werden. Eine Abspaltung von Wasser führt hier erst oberhalb 200 °C zu Atropanitril (II), während bei 50 °C ein makromolekulares lineares, lösliches Polykondensationsprodukt aus α-Methylol-benzylcyanid durch H_2O-Abspaltung entsteht. Durch Abstufung der Molverhältnisse der Reaktionspartner konnte nachgewiesen werden, daß hierbei keine Ätherbildung stattfindet. Durch geeignete Reaktionsführung kann die Kettenlänge variiert werden.

II $C_6H_5-\overset{CN}{\overset{|}{C}}=CH_2$

Damit eignet sich diese Reaktion zum Studium der durch Polykondensation entstehenden dreidimensional vernetzten Makromoleküle.

Eingegangen am 31. August 1960 [Z 963]

Phosphorsäure-triester durch Oxydation von Phosphorigsäure-triestern mit Bleitetraacetat

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. B. LERCH[1])

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Läßt man auf einen Trialkylester der phosphorigen Säure in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel Bleitetraacetat einwirken, so bildet sich augenblicklich in heftiger Reaktion der Phosphorsäure-trialkylester. Man löst Ester und Bleitetraacetat in Benzol, kühlt, gibt die Lösungen im stöchiometrischen Verhältnis langsam unter Rühren zusammen, filtriert vom Bleidiacetat ab und arbeitet auf. Neben dem Phosphorsäure-triester (Ausb. mindestens 70—80 %) entsteht Essigsäure-anhydrid. Die Reaktion ist auch zur Darstellung der äußerst wasserempfindlichen „cyclischen" Glykolester der Phosphorsäure verwendbar; so entsteht 2-Oxo-2-äthoxy-1.3.2-dioxaphospholan aus 2-Äthoxy-1.3.2-dioxaphospholan mit 81 % Ausb. und 2-Oxo-2-äthoxy-4-methoxymethyl-1.3.2-dioxaphospholan aus dem entspr. Phosphorigsäure-ester mit 72 % Ausb.

Auch Dialkylester der phosphorigen Säure lassen sich mit Bleitetraacetat in hoher Ausbeute zu Phosphorsäure-dialkylestern oxydieren. Die Reaktion geht allerdings wesentlich langsamer; man kocht deshalb Ester und Bleitetraacetat in Benzol 1—2 h unter Rückfluß. Nach Entfernen der Blei-Ionen als Bleisulfat lassen sich die Eisen(III)-salze der Dialkylphosphorsäuren chromatographisch einheitlich isolieren. Ausbeuten: Diäthyl-phosphat 85 %, Di-n-propylphosphat 92 %, Di-n-butyl-phosphat 99 %, Dicyclohexylphosphat (über sein Fe(III)-Salz als Ammoniumsalz erhalten) 77 %. Cyclische Phosphite ließen sich nicht zu cyclischen Phosphorsäure-diestern oxydieren; hier entstehen uneinheitliche Gemische.

Gut verläuft die Oxydation auch bei Phosphorigsäure-monoalkylestern. Auch hier muß man unter Rückfluß kochen, Bleitetraacetat wird am besten im Überschuß verwendet und am Ende durch etwas Glykol zerstört. Aus Ammonium-n-butylphosphit erhält man Blei-n-butylphosphat mit 72 % Ausb., aus Ammoniumcyclohexylphosphit Blei-cyclohexylphosphat (87 %). Beide Salze sind chromatographisch rein.

Die neuen Reaktionen können auch zur Darstellung von Phosphorsäureestern komplizierterer Alkohole dienen[2]), ferner zur Synthese von Phosphorsäureamiden und Phosphorsäure-esteramiden aus Phosphorigsäure-triamiden und -esteramiden[3]). Schließlich gelingt es, Triester mit Phenylresten zu oxydieren, wenn man statt Bleitetraacetat Quecksilber(II)-acetat einsetzt und in wäßrigem Aceton arbeitet.

Nach kinetischen Messungen scheint die Reaktion unter heterolytischer Spaltung des $Pb(Ac)_4$ und Bildung von Quasiphosphoniumsalzen abzulaufen.

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 972]

[1]) Dissertation Universität Marburg 1958. — [2]) *U. Sönksen*, Dissertation Universität Marburg 1959. — [3]) *A. Nürrenbach*, Dissertation Universität Marburg 1959.

Synthese von Phosphorsäure-monoestern durch β-Elimination aus β-Cyanoäthyl-phosphaten

Von Dr. Dr. H. WITZEL, Dr. H. MIRBACH[1]) *und Prof. Dr. K. DIMROTH*

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Zur Herstellung von Monoestern der Phosphorsäure (III) benutzt man meist Triester der Phosphorsäure (II), aus denen sich zwei Estergruppen OR′ entfernen lassen, ohne daß die gewünschte Gruppe OR″ angegriffen wird. Als schützende Gruppen haben sich Phenyl-[2]), Benzyl-[3]) oder p-Nitrophenyl-Reste[4]) bewährt; sie können durch Hydrieren, Einwirkung von Salzen oder Alkalien abgespalten werden[5]). Die Triester (II) werden durch Verestern des bereits geschützten Diesterchlorids (I) mit dem Alkohol R″OH erhalten.

$$\underset{I}{(R'O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-Cl} + R''OH \rightarrow \underset{II}{(R'O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OR''} \rightarrow \underset{III}{(HO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OR''}$$

Wir haben gefunden, daß man an Stelle der bisher benutzten Schutzgruppen auch solche einsetzen kann, die nach dem Prinzip der β-Eliminierung abgespalten werden. Es handelt sich um Äthylreste mit einem stark elektronenanziehenden Rest X in β-Stellung, die bei Einwirkung starker Protonenacceptoren zerfallen:

$$(RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-O-CH_2-CH_2-X + \{B \rightarrow [(RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-O-CH_2-\overset{\ominus}{C}H-X]^- BH^+$$

$$\rightarrow (RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-O^{\ominus} + CH_2{=}CHX + BH^+$$

Wählt man für R′ den β-Cyanoäthyl-Rest, dann gelingt seine Abspaltung schon mit schwachen Alkalien (z. B. Bariumhydroxyd-Lösung) bei Raumtemperatur[6]). Herstellung des geschützten Diesterchlorids (V):

$$PCl_3 + 3\ HO-CH_2-CH_2-CN \rightarrow$$

$$\underset{IV}{H-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(O-CH_2-CH_2-CN)_2} + Cl-CH_2-CH_2-CN + 2\ HCl$$

$$IV + Cl_2 \rightarrow \underset{V}{Cl-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(O-CH_2-CH_2-CN)_2} + HCl$$

Eine Reinigung von IV und V ist nicht notwendig; man verestert sofort mit dem Alkohol R″OH in Gegenwart von Lutidin und spaltet aus dem nicht isolierten Triester II (R′ = $-CH_2-CH_2-CN$) durch $Ba(OH)_2$ 2 Mol Acrylnitril ab. Nach Zusatz von Alkohol fallen die Ba-Salze der Monoester aus. Die Tabelle gibt einige Beispiele.

Alkohol	Ausbeute (Ba-Salz)	Alkohol	Ausbeute (Ba-Salz)
Äthanol	69 %	Allylalkohol	67 %
n-Butanol-(1)	48 %	Phenol	61 %
n-Decanol-(1)	76 %	Cyclohexanol	21 %
Isopropanol	55 %	Isopropylidenadenosin	70 %
Benzylalkohol	71 %	Isopropylidenguanosin	48 %

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 973]

[1]) *H. Mirbach*, Dissertation Universität Marburg 1960. — [2]) *P. Brigl* u. *H. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. *72*, 2121 [1939]. — [3]) *L. Zervas*, Naturwissenschaften *27*, 317 [1939]; *L. Zervas* u. *I. Dilaris*, J. Amer. chem. Soc. *77*, 5354 [1955]; Chem. Ber. *89*, 925 [1956]; *F. R. Atherton*, *H. T. Openshaw* u. *A. R. Todd*, J. chem. Soc. [London] *1945*, 382; *R. J. Cremlyn*, *G. W. Kenner*, *J. Mather* u. *A. R. Todd*, ebenda *1958*, 528. — [4]) *H. G. Khorana* u. *A. R. Todd*, ebenda *1953*, 2257; *J. G. Moffatt* u. *H. G. Khorana*, J. Amer. chem. Soc. *79*, 3741 [1957]. — [5]) Übersicht s. *F. Cramer*, Angew. Chem. *72*, 236 [1960]. — [6]) Siehe auch *E. Cherbuliez* u. *J. Rabinowitz*, Helv. chim. Acta *39*, 1641 [1956]; *E. Cherbuliez*, *G. Cordahi* u. *J. Rabinowitz*, ebenda *43*, 863 [1960]; s. a. *P. T. Gilham* u. *G. M. Tener*, Chem. and Industry *1959*, 542.

Spaltung von β-Chloräthylestern der Phosphorsäure mit Natrium

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und cand. chem. A. BOTTA

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

β-Halogen-halogenide, -äther, -acetate usw. der allgemeinen Formel I werden durch Metalle wie Zn, Mg, Na u. a. im Sinne einer 1.2-Elimination unter Olefinbildung gespalten[1]):

$$\ddot{Me} + X-CH_2-CH_2-Y\ (I) \longrightarrow Me^{2+} + X^- + CH_2{=}CH_2 + Y^-$$

$$X = Cl, Br, J;\ Y = Br, OTs, OAC, OR, OH.$$

Nach *H. O. House* und *R. S. Ro*[1]) soll die Eliminierungsgeschwindigkeit in der angegebenen Reihenfolge abnehmen.

Überträgt man dieses mit einer Elektronenübertragung verbundene Eliminationsprinzip auf β-Chloräthylester der Phosphorsäure, so kann man auf diesem Wege Mono- bzw. Diester der Phosphorsäure darstellen. Wir haben z. B. das leicht zugängliche, destillierbare Di-[β-chloräthyl-]phosphorsäurechlorid II mit Äthanol in Pyridin zum Triester III umgesetzt und diesen dann durch Er-