

Präparativ kann die beschriebene Umlagerung vorteilhaft sein, da die Ausgangsmaterialien meist gut zugänglich und die Operationen einfach durchzuführen sind. Bei nicht ausreichendem Überschuß an Alkalihydroxid oder bei Anwendung schwach alkalisch reagierender Substanzen, z.B. Natriumcarbonat oder Ammoniak, treten Nebenreaktionen durch die Reduktionswirkung des entstehenden Sulfits auf die Nitrogruppe auf.

Eingegangen am 6. Juli 1967 und am 9. Januar 1968 [Z 706]

[*] Dr. K. G. Kleb
Zwischenprodukte-Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

[1] Bei den von A. Weddige, J. prakt. Chem. (2) 24, 247, 254 (1881), als 2-Nitro- und 4-Nitrophenoxy-äthylamin beschriebenen Verbindungen handelt es sich in Wirklichkeit um die Umlagerungsprodukte 2-Nitro- bzw. 4-Nitrophenyl-2-hydroxyäthylamin ($F_p = 75$ bzw. 110°C) (siehe auch [4]).

[2] Zusammenfassung der Arbeiten von S. Smiles: H. B. Watson, Ann. Rep. Progr. Chem. 36, 197 (1939).

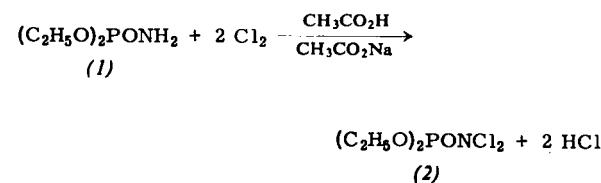
[3] H. J. Backer u. S. K. Wadman, Rec. Trav. chim. Pay-Bas 68, 595 (1949).

[4] W. T. Caldwell u. G. C. Schweiker, J. Amer. chem. Soc. 74, 5187 (1952).

Synthese von *O,O*-Diäthyl-*N,N*-dichloramido-phosphat und seine Verwendung zur Darstellung von β -Chloraminen aus Olefinen

Von A. Zwierzak und A. Koziara [*]

Wir fanden, daß die Chlorierung von *O,O*-Diäthylamido-phosphat (1) mit gasförmigem Chlor bei 15 bis 20°C in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Acetatpuffer ($\text{pH} = 6,3$) zur Bildung von *O,O*-Diäthyl-*N,N*-dichloramido-phosphat (2) führt. Ausbeute: 85 %. Die Reaktion ist stark exotherm.

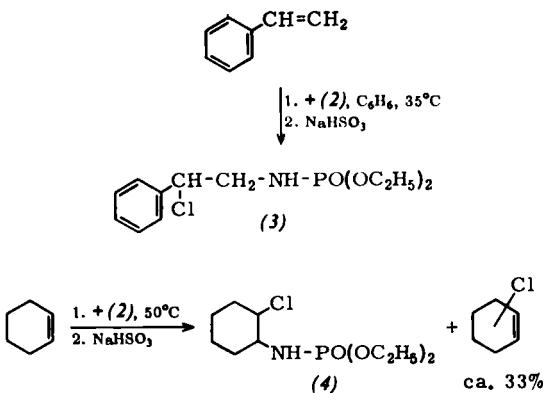


Die Verbindung (2) ist eine gelbe, bewegliche Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung destillieren lässt und bei Raumtemperatur beständig ist. $K_p = 56\text{--}57^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4620$. Die Struktur der Verbindung wird durch die Elementaranalyse, die jodometrische Chlorbestimmung und das IR-Spektrum [$\nu_{\text{max}} = 1288 \text{ cm}^{-1}$ (P=O), 1268 cm^{-1} ($\text{P-O-C}_2\text{H}_5$)] belegt.

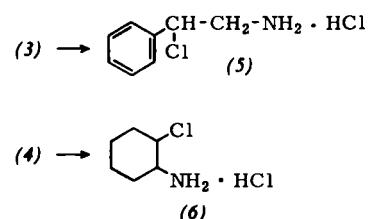
In Analogie zum *N,N*-Dichlorurethan [1] lagert sich (2) leicht an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Styrol oder Cyclohexen, an und bildet *N*-Chlor-*N*-(β -chloralkyl)amidophosphate, die mit 20-proz. wäßrigem Natriumhydrogensulfit leicht zu den *N*-(β -Chloralkyl)amidophosphaten (3) und (4) reduziert werden können.

Die Verbindung (3) ist ein hellgelbes, dichtes Öl, das sich dünnschichtchromatographisch als rein erwies, $K_p = 135$ bis $136^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5097$, Ausbeute 67 %. IR (cm^{-1}): 3220 st (NH), 1245 st (P=O), 1170 m ($\text{P-O-C}_2\text{H}_5$), 1064 st, 1037 st ($\text{P-O-C}_2\text{H}_5$). $^1\text{H-NMR}$: Breites Singulett bei $\tau = 2,66$ (5 H), Triplet bei $\tau = 5,03$ (Benzyl-H), $J = 7,0 \text{ Hz}$, zwei Quintetts bei $\tau = 6,01$ und $6,05$ (4 H), zwei Dubletts bei $\tau = 6,64$ (2 H), $J_{\text{H}-\text{CH}} = 7,0 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}-\text{NH}} = 10,4 \text{ Hz}$, ein Triplet bei $\tau = 8,75$ (6 H), $J = 6,8 \text{ Hz}$.

Die Verbindung (4) wurde durch Molekulardestillation gereinigt. Sie ist ein hell-orangefarbenes, dichtes Öl, das in der



Kälte teilweise zu farblosen Kristallen (4a) erstarrt; Ausbeute: 7 %. Die Ausbeute des nicht kristallisierenden Rückstands (4b) beträgt 18 %. (4a) wurde als reines *trans*-Isomer, (4b) als Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomere identifiziert. — (4a): $F_p = 72\text{--}74^\circ\text{C}$ (aus Petroläther), IR (cm^{-1}): 3200 st (NH), 1250 st, 1237 st (P=O), 1168 s ($\text{P-O-C}_2\text{H}_5$), 1065 st 1040 st ($\text{P-O-C}_2\text{H}_5$ as.), 739 m (C-Cl ?). $^1\text{H-NMR}$: Quintett bei $\tau = 5,92$ (4 H), Bandenkomplexe bei $\tau = 6,6$ bis $7,6$ (2 H) und bei $\tau = 7,5$ bis $8,8$ (14 H). Die Strukturen der Anlagerungsprodukte (3) und (4) wurden durch Abbaureaktionen bewiesen. Bei Einwirkung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Benzol bei Raumtemperatur (24 Std.) [3] setzen sich beide Verbindungen zu den entsprechenden β -Chloraminen (5) und (6) um.



(5) bildet farblose Kristalle, $F_p = 163\text{--}164^\circ\text{C}$ (aus Alkohol), Ausbeute 85 % (Lit. [4]: $F_p = 162\text{--}163^\circ\text{C}$).

Die beim Abbau von (4a) entstehende Verbindung (6a) ist das Hydrochlorid des *dl-trans*-2-Chlorcyclohexylamins. Farblose Blätter, $F_p = 213^\circ\text{C}$ (aus Benzol/Alkohol, 5:1), Ausbeute 50 %, IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{C-Cl}} = 738 \text{ cm}^{-1}$, identisch mit einem nach [5] synthetisierten Präparat.

Die beim Abbau von (4b) entstehende Verbindung (6b) formulieren wir als Gemisch aus (6a) und dem Hydrochlorid des *dl-cis*-2-Chlorcyclohexylamins. Farblose Kristalle, $F_p = 183\text{--}189^\circ\text{C}$ (rohes Produkt), Ausbeute 59 %, IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{C-Cl}} = 690$ und 738 cm^{-1} . Lit.: F_p (*cis*-Isomer) = 185 bis 186°C [6], IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{C-Cl}} = 692 \text{ cm}^{-1}$ (*cis*), 743 cm^{-1} (*trans*) [7].

Eingegangen am 10. Januar 1968 [Z 708]

[*] Doz. Dr. A. Zwierzak und Dipl.-Ing. A. Koziara
Institut für Organische Synthese der
Technischen Universität (Politechnika)
Łódź 40 (Polen)

[1] T. A. Foglia u. D. Swern, J. org. Chemistry 31, 3625 (1966).

[2] st = stark, m = mittel, s = schwach.

[3] Z. Skrowaczewska u. P. Mastalerz, Roczniki Chem. 29, 415 (1955).

[4] F. Wolfheim, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1446 (1914).

[5] O. E. Paris u. P. E. Fanta, J. Amer. chem. Soc. 74, 3007 (1952).

[6] G. E. McCasland, R. K. Clark jr. u. H. E. Carter, J. Amer. chem. Soc. 71, 637 (1949).

[7] Z. Yoshida u. K. Nakagawa, Tetrahedron Letters 1965, 3753.