

getrocknet und eingedampft. Neben *Triisobutylen* wurde ein Festprodukt isoliert, das nach Umkristallisieren bei 110° schmolz und, mit authent. *tert.-Butylamid* gemischt, keine Depression zeigte. Ausb. 1.6 g (16% d. Th.).

6. Versuch der Anlagerung von *Trichloracetamid* an *Isobutylen*: Wie oben wurden 16.2 g (0.1 Mol) *Trichloracetamid* in 22 ccm Benzol suspendiert und mit 2 ccm BF_3 -Ätherat versetzt. Unter Rückfluß bei 80° wurde 1 Stde. lang getrocknetes *Isobutylengas* eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde vom *Trichloracetamid* abfiltriert. Die Menge betrug 92% des eingesetzten. Schmp. 142°. Das Filtrat wurde eingeeengt und ergab noch weitere 5% *Trichloracetamid*.

FRIEDRICH CRAMER und MANFRED WINTER

Imidoester, VI¹⁾

Katalytische Wirkung von Dimethylformamid bei Reaktionen von Phosphorsäureester-chloriden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 4. Oktober 1960)

Dimethylformamid bildet mit Phosphorsäureester-chloriden eine Anlagerungsverbindung III, die nicht nur wie die Vilsmeier-Zwischenverbindungen reagieren kann, sondern ein sehr wirksames Phosphorylierungsmittel ist. III reagiert mit Phosphorsäuren zu Pyrophosphaten, mit Alkoholen zu Phosphorsäureestern, mit Aminen zu Phosphorsäureamiden und mit Carbonsäuren zu Phosphorsäure-Carbonsäure-Anhydriden. Die Anlagerungsverbindung III muß bei diesen Reaktionen nicht eigens isoliert werden, so daß in der Bruttoreaktion Dimethylformamid als Katalysator für die Phosphorylierung wirkt.

Fügt man Dimethylformamid (= DMF, I) und Phosphorsäure-diester-chloride (II, $\text{X} = \text{OR}$) oder Phosphorsäure-monoester-dichloride (II, $\text{X} = \text{Cl}$) in einem inerten Lösungsmittel zusammen, so erhält man sofort einen zitronengelben Niederschlag. Dieses Kristallisat, das Anlagerungsprodukt III der Phosphorsäureester-chloride an DMF, ist unter Ausschluß von Feuchtigkeit längere Zeit haltbar. Im Falle der Phosphorsäureester-chloride sind also die Anlagerungsprodukte an DMF sehr einfach zu erhalten, während beim POCl_3 das Zwischenprodukt^{2,3)} schwer zugänglich ist. Die isolierbaren Komplexe III zeigen nun eine ähnliche Reaktivität wie die schon früher von uns postulierten, nicht faßbaren Anlagerungsprodukte von Phosphorsäuren an *Trichloracetonitril*⁴⁾ oder wie die von A. R. TODD⁵⁾ bei der Beckmannschen Umlagerung von Ketoxim-phosphonaten postulierten Säureamidderivate.

¹⁾ V. Mitteil.: F. CRAMER und N. HENNRICH, Chem. Ber. **94**, 976 [1961], vorstehend.

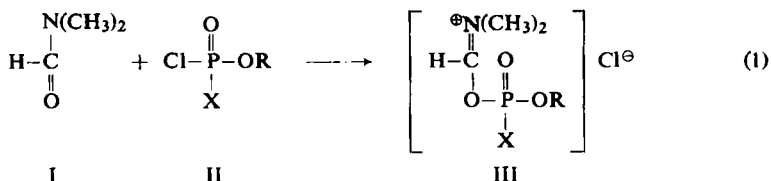
²⁾ H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. **92**, 837 [1959].

³⁾ I. UGI und R. MEYR, Angew. Chem. **70**, 702 [1958]; H. H. BOSSHARD und HCH. ZOLLINGER, ebenda **71**, 375 [1959]; H. H. BOSSHARD und HCH. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta **42**, 1659 [1959].

⁴⁾ F. CRAMER und G. WEIMANN, Chem. and Ind. **1960**, 46; vgl. auch F. CRAMER, Angew. Chem. **72**, 236 [1960].

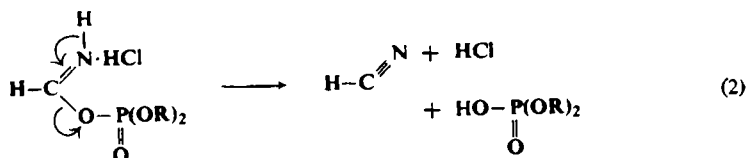
⁵⁾ G. W. KENNER, A. R. TODD und R. F. WEBB, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1371.

Sie reagieren mit Alkoholen zu Estern, mit Phosphorsäuren zu Pyrophosphaten, mit Carbonsäuren zu Phosphorsäure-Carbonsäure-Anhydriden und mit Aminen zu Amiden, kurzum: sie sind sehr wirksame Phosphorylierungsmittel.



Zwar lassen sich aus Phosphorsäurechloriden und Alkoholen auch ohne Mitwirkung von DMF Ester gewinnen⁶⁾, die Reaktion erfordert dann jedoch höhere Temperaturen und liefert geringere Ausbeuten. Über den Komplex III verläuft sie schon bei 0° in vielen Fällen quantitativ und ist in wenigen Minuten beendet.

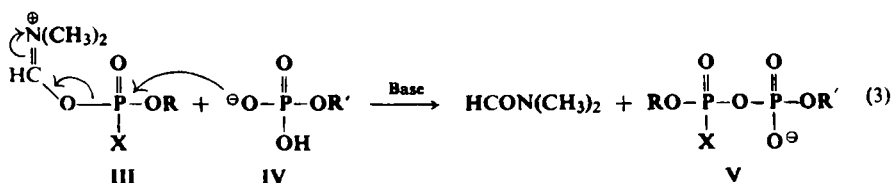
Auch andere substituierte Formamide dürften für die Reaktion geeignet sein. Mit Formamid selbst bildet sich Blausäure und HCl⁷⁾, offenbar zerfällt das Zwischenprodukt teilweise im Sinne von Gl. (2).



Es werden jedoch auch hier Pyrophosphate erhalten.

A. PYROPHOSPHATE

Die Reaktion zum Pyrophosphat verläuft nach Gl. (3):



wobei das in V gegebenenfalls noch vorhandene Cl vom zurückgebildeten DMF erneut „aktiviert“ und im Verlaufe der Aufarbeitung rasch hydrolysiert wird. So finden wir, daß Phosphorsäurechloride, die normalerweise mit Wasser nur träge reagieren, bei Gegenwart von DMF fast explosionsartig hydrolysiert werden. Eine gleichzeitige „Aktivierung“ von zwei Cl-Atomen ist auch nach Untersuchungen von H. BREDERECK²⁾ nicht anzunehmen.

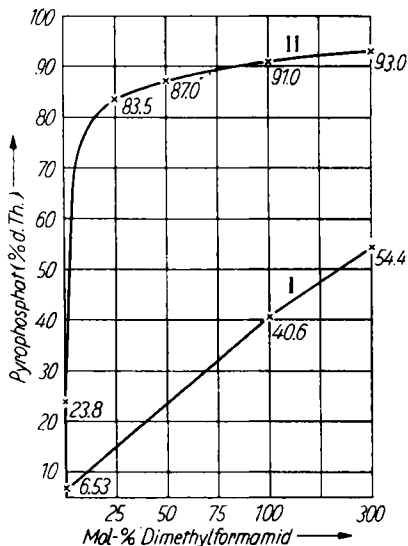
Bei der Synthese von Pyrophosphaten ist es nicht notwendig, das Zwischenprodukt III zu isolieren, man gibt II und DMF zusammen und fügt unter Kühlung die zweite

⁶⁾ Vgl. z. B. H. S. MASON und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1951, 2267.

⁷⁾ H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. THEILIG, Chem. Ber. 87, 537 [1954].

Phosphorsäure hinzu. Die Reaktion ist nach 20 Min. beendet; wenn man kein DMF hinzugibt, ist selbst nach 6 Stdn. nur ganz wenig Pyrophosphat papierchromatographisch nachweisbar.

Eine quantitative Aussage über den Einfluß des DMF auf die Reaktion von Phosphorsäure-mono-*p*-tolylester-dichlorid mit Phosphorsäure-mono-*p*-tolylester gibt die Abbildung.



Kurve I: Abhängigkeit der Ausbeute an Di-*p*-tolyl-pyrophosphat von der Konzentration des DMF bei Anwesenheit von 1 Mol Triäthylamin

Kurve II: Wie Kurve I + 5 ccn Pyridin (Ansatz 0.025 molar); Versuchsbedingung siehe Versuchsteil, Nr. A. 1

Die Reaktion kann auch zur Synthese unsymmetrischer Pyrophosphate verwendet werden, allerdings beobachten wir je nach Versuchsbedingungen unterschiedliche Ergebnisse. Läßt man nach Gl. (3) IV zum DMF-Komplex III hinzutropfen, dann lassen sich für den Fall $R \neq R'$ alle drei möglichen Reaktionsprodukte nachweisen⁸⁾, es entstehen also neben dem unsymmetrischen Pyrophosphat auch die beiden symmetrischen. Wenn man jedoch DMF und die zweite Säure IV vorlegt und der Mischung Phosphorsäurechlorid zutropfen läßt, also stets einen Überschuß IV hat, so werden ausschließlich die unsymmetrischen Ester der Pyrophosphorsäure isoliert. Die Beispiele sind im Versuchsteil aufgeführt, die Substanzen wurden als Bis-cyclohexylammoniumsalze isoliert. Mit der Anwendung der Reaktion zur Synthese von Nucleotid-Derivaten und Polynucleotiden sind wir z. Z. beschäftigt.

B. PHOSPHORSÄUREESTER UND -AMIDE

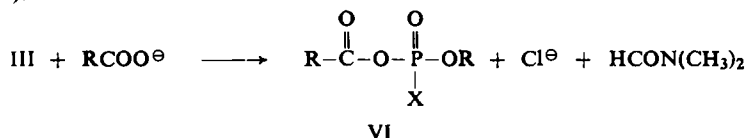
Aus III und Alkoholen werden Ester gebildet. Wir erhielten beispielsweise aus dem DMF-Komplex des Monophenylphosphat-dichlorides (III, $R = C_6H_5$, $X = Cl$) sowohl mit primären, als auch sekundären Alkoholen unsymmetrische Diester der Phosphorsäure in 85–95% Ausbeute, Einzelheiten sind im Versuchsteil beschrieben.

Analoge Reaktionen von III mit Aminen führen zu Ester-amiden der Phosphorsäure.

⁸⁾ N. S. CORBY, G. W. KENNER und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1952, 1234.

C. PHOSPHORSÄURE-CARBONSÄURE-ANHYDRIDE

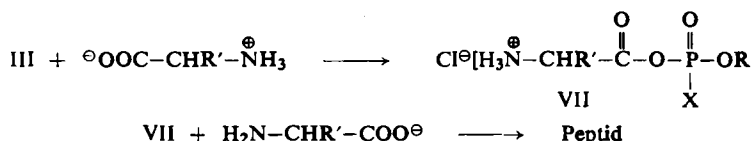
III reagiert mit Salzen der Carbonsäuren zu Phosphorsäure-Carbonsäure-Anhydriden (VI).



VI sind schwierig zu isolierende Verbindungen⁹⁻¹¹⁾, die am besten nach Reaktion mit Anilin als Anilide der Carbonsäurehälfte charakterisiert werden. So wurde aus III (R = C₆H₄Cl, X = Cl) und Benzoat nach anschließender Reaktion mit Anilin 86.3% Benzanilid isoliert.

Mit III (R = C₂H₅, X = OC₂H₅) und Benzoat erhielten wir in 54% Ausbeute den destillierbaren Diäthylester des Benzoylphosphates¹⁰⁾.

Wenn die Carbonsäure eine Aminosäure ist, eröffnet sich die Möglichkeit einer Peptidsynthese¹²⁾. In Vorversuchen konnte eine Peptidbildung chromatographisch erkannt werden.



Für den Fall, daß X in VI Halogen ist, also bei Verwendung von Phosphorsäure-monoester-dichloriden, wird das Anhydrid in Gegenwart von DMF so verseift, daß nur das Cl abhydrolysiert wird, es entstehen also die in neutraler wäßriger Lösung beständigen Phosphorsäure-monoester-Carbonsäure-Anhydride VIII.



Den folgenden Institutionen haben wir für die Förderung dieser Arbeit zu danken: DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, ROCKEFELLER-STIFTUNG, VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK.

⁹⁾ A. W. D. AVISON, J. chem. Soc. [London] **1955**, 732.

¹⁰⁾ F. CRAMER und K. G. GÄRTNER, Chem. Ber. **91**, 704 [1958].

¹¹⁾ G. H. KHORANA und J. P. VIZSOLYI, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4960 [1959].

¹²⁾ F. CRAMER und K. G. GÄRTNER, Chem. Ber. **91**, 1555 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Pyrophosphate

1. *Allgemeine Vorschrift für symmetrische Diesterpyrophosphate, Bis-[4-chlor-phenyl]-pyrophosphat*: In einem trockenen Kolben wurden 3.65 g (0.05 Mol) DMF und 12.27 g (0.05 Mol) *Dichlorophosphorsäure-[4-chlor-phenylester]* gemischt. Der Kolbeninhalt erstarrte unter Erwärmen sofort zu einer zitronengelben Masse (Komplex III, X = Cl, R = C₆H₄Cl). Nach dem Abkühlen wurde die Lösung von 10.43 g *4-Chlor-phenylphosphat* und 5.05 g Triäthylamin in 30 ccm absol. Acetonitril hinzugefügt. Es trat Erwärmung auf etwa 60° auf. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stdn. sich selbst überlassen, danach wurden nacheinander 2 ccm Wasser und 10.0 g Cyclohexylamin zugefügt, wobei sofort ein dicker farbloser Niederschlag ausfiel. Nach einiger Zeit wurde abfiltriert und der Rückstand nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen. Danach wurde der Rückstand aus heißem Pyridin, dem bis zur Lösung Wasser hinzugefügt wurde, umkristallisiert und mit Aceton pyridinfrei gewaschen. Schmp. 271°. Ausb. 18.5 g (62.0% d. Th.).

2. *Allgemeine Vorschrift für unsymmetrische Ester der Pyrophosphorsäure, ³P¹-Phenyl-P²-[4-chlor-phenyl]-pyrophosphat*: 5.21 g (0.025 Mol) *4-Chlor-phenylphosphat* und 5.05 g (0.05 Mol) Triäthylamin wurden in 25 ccm absol. Acetonitril gelöst, mit 1.82 g DMF versetzt und dann auf etwa 0° abgekühlt. Unter Feuchtigkeitsausschluß und gutem Rühren ließ man langsam 5.27 g (0.025 Mol) *Dichlorophosphorsäure-phenylester* zutropfen und verdünnte mit 10 ccm Acetonitril. Nach dem Zutropfen, das etwa 60–70 Min. dauerte, wurde 1 ccm Wasser und danach 5 g Cyclohexylamin zugefügt, nach einiger Zeit filtriert, der Rückstand aus Pyridin/Wasser umkristallisiert und nach dem Umkristallisieren mit Aceton gut pyridinfrei gewaschen. Schmp. 265°. Ausb. 9.2 g (65.4% d. Th.).

(C₆H₁₁NH₂)₂C₁₂H₁₁ClO₇P₂ (562.9) Ber. N 4.98 P 11.00 Gef. N 4.88 P 10.83

3. *Monophenyl-pyrophosphat (Tris-cyclohexylammoniumsalz)*: In 50 ccm Acetonitril, 20 ccm Pyridin und 0.9 ccm Wasser wurden 4.95 g (0.05 Mol) kristallisierte *Orthophosphorsäure*, 10.1 g Triäthylamin und 3.65 g (0.05 Mol) DMF gelöst. Die Mischung wurde auf 0° abgekühlt und unter weiterem Rühren 10.55 g (0.05 Mol) *Dichlorophosphorsäure-phenylester* zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch mit 14.8 g Cyclohexylamin versetzt, nach 2 Stdn. filtriert, der Rückstand einmal mit 50 ccm Wasser extrahiert, die wäßr. Lösung mit 75 ccm Aceton versetzt, nach 40 Min. filtriert und das Filtrat nochmals mit 200 ccm Aceton versetzt. Nach 30 Min. wurde filtriert und der Rückstand aus absol. Methanol umkristallisiert, wobei das bei Raumtemperatur wieder ausgefallene Produkt abfiltriert und verworfen wurde. Das Filtrat wurde mit wenig Aceton versetzt, wobei die Verbindung auskristallisierte. Schmp. 215° (Zers.). Ausb. 1 g.

(C₆H₁₁NH₂)₃C₆H₅O₇P₂ (551.6) Ber. C 52.20 H 8.52 N 7.62 P 11.23
Gef. C 46.61 H 8.25 N 7.17 P 12.10

4. *Pyrophosphorsäure-tetrakis-[4-chlor-phenylester]*: Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden in 25 ccm Acetonitril 0.45 ccm (0.025 Mol) Wasser und 16.90 g *Chlorophosphorsäure-bis-[4-chlor-phenylester]* gelöst. Anschließend wurde zu dieser Mischung 10.0 ccm DMF gegeben, wobei Erwärmung eintrat. Nach 12 Stdn. wurde mit einer Lösung von 5.05 g (0.05 Mol) Triäthylamin in 100 ccm absol. Äther versetzt. Unter nochmaligem leichten Erwärmen fiel sofort quantitativ das Basenhydrochlorid aus. Vom Niederschlag wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert. Um das gebildete Pyrophosphat zu identifizieren, wurde sofort nach dem Filtrieren die ätherische Lösung mit 9.9 g (0.1 Mol) Cyclohexylamin ver-

setzt. Das gebildete *Phosphorsäure-bis-[4-chlor-phenylester]-cyclohexylamid* wurde in der üblichen Weise isoliert. Schmp. 119°. Ausb. 8.0 g (80% d. Th.).

$C_{18}H_{20}Cl_2NO_3P$ (400.3) Ber. N 3.50 P 7.75 Gef. N 3.44 P 7.85

5. *Pyrophosphorsäure-tetraäthylester*: Wie A. 4. Nach dem Filtrieren des abgeschiedenen Triäthylammoniumchlorids wurde die äther. Lösung rasch mit 2 n $NaHCO_3$ geschüttelt und sofort mit Na_2SO_4 getrocknet, danach zunächst bei 12 Torr und 100° Badtemperatur abgezogen. Schließlich ging bei 0.1 Torr das Pyrophosphat über. Sdp. 117–119°. Ausb. 9.8 g (67.5% d. Th.).

$C_8H_{20}O_7P_2$ (290.2) Ber. C 33.05 H 6.90 P 21.35 Gef. C 33.29 H 7.05 P 20.83

6. *Katalyse der Verseifung eines Säurechlorides*: 16.9 g *Chlorophosphorsäure-bis-[4-chlor-phenylester]* wurden mit 3.65 g DMF gemischt und nach Bildung des Zwischenproduktes langsam mit Wasser versetzt. Es empfiehlt sich dabei, während der Zugabe des Wassers zu kühlen. Nach einigen Minuten begann der Kolbeninhalt zu kristallisieren. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurden einige ccm konz. Salzsäure zugefügt und filtriert. Schmp. 130°. Ausb. 14.65 g (92% d. Th.).

Im Gegensatz dazu bleibt das Säurechlorid ohne DMF mehrere Stdn. unangegriffen.

B. Darstellung von gemischten Estern der Phosphorsäure

1. *Butyl-phenyl-phosphat*: Der Mischung von 3.65 g DMF (0.05 Mol), 14.8 g *n-Butanol* (0.2 Mol), 5.05 g Triäthylamin und 25 ccm Acetonitril ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß, Kühlung und Rühren 10.55 g (0.05 Mol) *Dichlorophosphorsäure-phenylester* zutropfen. Gegen Ende der Reaktion fiel ein farbloser Niederschlag. Nach 1 Stde. wurde filtriert und das Filtrat nacheinander mit 2 ccm Wasser und 9.9 g Cyclohexylamin versetzt. Der hierbei ausfallende Niederschlag bestand aus dem Bis-cyclohexylammoniumsalz des Phosphorsäure-monophenylesters (2.65 g = 15.5% d. Th.). Das entspricht einer Umsetzung von 84.5% d. Th. zum gemischten Diester, der nun nach bekannten Methoden aus dem Filtrat isoliert werden kann¹³⁾.

2. *Isopropyl-phenyl-phosphat*: Wie unter B. 1. wurden 3.65 g DMF (0.05 Mol), 12.20 g (0.2 Mol) *Isopropylalkohol*, 5.05 g (0.05 Mol) Triäthylamin und 25 ccm Acetonitril gemischt und diese Lösung tropfenweise mit *Dichlorophosphorsäure-phenylester* versetzt. Nach der Zugabe von 2 ccm Wasser und des Cyclohexylamins konnten 1.60 g Phosphorsäure-monophenylester als Bis-cyclohexylammoniumsalz isoliert werden. Das entspricht einer Umsetzung von ca. 95% d. Th. zum gemischten Diester¹⁴⁾.

C. Phosphorsäure-Carbonsäure-Anhydride

1. *Bis-[4-chlor-phenyl]-phosphobenzoat* bzw. *Benzanilid*: Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 6.10 g (0.05 Mol) *Benzoesäure*, 5.05 g (0.05 Mol) Triäthylamin und 3.65 g DMF in 25 ccm absol. Acetonitril gelöst. Nach etwa 60 Min. ließ man unter Kühlung mit Eiswasser 16.90 g *Chlorophosphorsäure-bis-[4-chlor-phenylester]* langsam in das gekühlte Reaktionsgemisch zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion und dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 100 ccm absol. Benzol zugefügt und schnell filtriert. Danach wurden der Benzol-Lösung 9.3 g Anilin zugesetzt. Nach 2 Stdn. wurde filtriert und das Filtrat nacheinander mit 2 n HCl , 2 n $KHCO_3$ ausgeschüttelt, getrocknet und das Benzol i. Vak. abgezogen. Ausb. 8.5 g (86.3% d. Th.) *Benzanilid*, Schmp. und Misch-Schmp. 161°.

2. *Diäthyl-phosphobenzoat*: Der Lösung des *benzoesauren Triäthylammoniumsalzes* (0.05 Mol) in 25 ccm Acetonitril ließ man wie unter C. 1. die berechnete Menge *Chlorophos-*

¹³⁾ F. CRAMER und R. WITTMANN, Chem. Ber. 94, [1961], im Druck.

¹⁴⁾ F. CRAMER und H. J. BALDAUF, Angew. Chem. 72, 627 [1960].

Übersicht über die dargestellten Pyrophosphate

$\text{RO}(\text{O})\text{XCl}$ $\text{R} \equiv$	$\text{X} =$	$\text{R}'\text{OPO}(\text{OH})_2$ $\text{R}' \equiv$	Ausbeute g	$\text{ROPO}(\text{OH})\text{PO}(\text{OH})\text{R}'$ Cyclohexylammoniumsalz % d. Th.	Schmp. °C	Formel(***) (Mol.-Gew.)	C	H	Cl	N	P	Papier- chromatographie $R_F^{(*)}$
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Cl	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	25.6	93.0	270	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (556.0)	Ber. 56.1 Gef. 55.59	7.56 7.48		5.03 4.97	11.14 11.13	0.55*)
ClC_6H_4	Cl	ClC_6H_4	18.5	62.0	271	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (597.0)	identifiziert durch Misch- Schmp. und Chromatographie					0.57*)
C_6H_5	Cl	C_6H_5	22.95	87.0	253	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (528.3)						
C_6H_5	Cl	ClC_6H_4	9.2	65.4	265	$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (562.0)	Ber. Gef.		4.98 4.88	11.00 10.83		0.54*)
C_6H_5	Cl	C_{10}H_7	13.8	47.8	253	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (578.0)	Ber. Gef.			10.72 10.70		0.53*)
C_2H_5	Cl	ClC_6H_4	10.0	39.5	239	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (514.5)	Ber. Gef.	6.90 7.01	5.48 5.43	12.06 11.68		0.48*)
C_6H_5	Cl	H	1.0	3.9	215 Zers.	$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (551.0)	Ber. Gef.	52.20 46.61	8.52 8.25	7.62 7.17	11.23 12.10	0.40**)

*) Chromatographiert wurde im Gemisch 8:1:1 = i-Prop.: NH_3 : H_2O absteigend**) Chromatographiert wurde im Gemisch 6:3:1 = n-Prop.: NH_3 : H_2O aufsteigend***) gemeinsam enthalten: 2 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}]^\oplus$ bzw. 3 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}]^\oplus$

Papier der Fa. Macherey & Nagel Nr. 2261

phorsäure-diäthylester unter Eiskühlung langsam zutropfen. Nach 1 Stde. wurden 50 ccm absol. Äther zugegeben, filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und dann i. Hochvak. weiter destilliert. Bei 147°/0.4 Torr ging eine wasserklare Flüssigkeit¹⁰⁾ über. Ausb. 7.0 g (54.2% d. Th.).

Diese Substanz ergab durch Umsetzung mit NaOH und anschließendem Ansäuern Benzoesäure, mit Anilin in Äther Benzanilid.

3. *Mono-[4-methyl-phenyl]-phosphobenzoat* (VIII, $R = CH_3$): Aus 3.05 g *Benzoesäure* (0.025 Mol), 2.5 g Triäthylamin (0.025 Mol), 1.82 g DMF (0.025 Mol) und 5.55 g *Dichlorophosphorsäure-[4-methyl-phenylester]* in 25 ccm Acetonitril wurde, wie üblich, das Acylphosphat hergestellt. Von ausgefallenem Hydrochlorid wurde abfiltriert und das Filtrat tropfenweise einer Lösung von 4.2 g (0.05 Mol) $NaHCO_3$ in 30 ccm Wasser zugefügt. Bei Anwesenheit von 4.65 g Anilin fiel nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag, der nach dem Trocknen und Umkristallisieren bei 159° schmolz (Benzanilid). Ausb. 2.85 g (58.8% d. Th.).

FRIEDRICH CRAMER und GÜNTER WEIMANN

Imidoester, VII¹⁾

Trichloracetonitril, ein Reagenz zur selektiven Veresterung von Phosphorsäuren

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 4. Oktober 1960)

Die aus Trichloracetonitril und Monoesterphosphat bzw. Orthophosphat intermediär entstehenden Imidoylphosphate II sind phosphorylierende Reagenzien. Reaktionsgeschwindigkeit und Phosphorylierungsgrad sind von der Stärke der zugesetzten Base abhängig, so daß man bei Veresterungen der Orthophosphorsäure wahlweise Mono- oder Diester erhalten kann. Mit der neuen Reaktion lassen sich Nucleotid-Derivate darstellen.

Im Trichloracetonitril (I) ist der nucleophile Angriff am C-Atom der Nitrilgruppe infolge der benachbarten Trichlorgruppierung sehr erleichtert, so daß Alkoholat direkt an die Dreifachbindung angelagert werden kann²⁾. Andererseits ist die Trichloracetimidoyl-Gruppierung eine ausgezeichnete leaving-group^{3,4)} (= Abgangs-

¹⁾ VI. Mitteil.: F. CRAMER und M. WINTER, Chem. Ber. **94**, 989 [1961], vorstehend.

²⁾ F. CRAMER, K. PAWELZIK und H. J. BALDAUF, Chem. Ber. **91**, 1049 [1958].

³⁾ F. CRAMER, K. PAWELZIK und F. W. LICHTENTHALER, Chem. Ber. **91**, 1555 [1958].

⁴⁾ F. CRAMER und N. HENNRICH, Chem. Ber. **94**, 976 [1961].