tion von Benzyleyanid 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-benzyleyanid durch H_2 O-Abspaltung entsteht. Durch Abstufung der Molverhältnisse der Beaktionspartner konnte nachgewiesen werden, daß hierbei keine Ätherbildung stattfindet. Durch geeignete Reaktionsführung kann die Kettenlänge variiert werden.

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. LERCH1)

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 %, Dinpropylphosphat 92 %, Dinprobutyl-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 Ammonium-cyclohexylphosphit Blei-cyclohexylphosphat (87 %). Beide Salze sind chromatographisch rein.

Die neuen Reaktionen können auch zur Darstellung von Phosphorsäureestern komplizierterer Alkohole dienen²), ferner zur Synthese von Phosphorsäureamiden und Phosphorsäure-esteramiden aus Phosphorigsäure-triamiden und -esteramiden³). 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 het erolytischer Spaltung des Pb(Ac)₄ und Bildung von Quasiphosphoniumsalzen abzulaufen.

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 972]

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

Von Dr. Dr. H. WITZEL, Dr. H. MIRBACH¹)
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-Reste4) bewährt; sie können durch Hydrieren, Einwirkung von Salzen oder Alkalien abgespalten werden⁵). Die Triester (II) werden durch Verestern des bereits geschützten Diesterchlorids (1) mit dem Alkohol $R^{\prime\prime}OH$ erhalten.

$$\begin{array}{ccc} O & O & O \\ \parallel & \parallel & \parallel \\ (R'O)_2P-CI + R''OH \rightarrow (R'O)_2P-OR'' \rightarrow (HO)_2P-OR'' \\ I & III & III \end{array}$$

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 Protonenaceeptoren zerfallen:

$$\begin{array}{c}
O \\
\parallel \\
(RO)_{2}P-O-CH_{2}-CH_{2}-X + \parallel B \rightarrow [(RO)_{2}P-O-CH_{2}-CH-X]^{-}BH^{+} \\
O \\
\downarrow \\
O \\
(RO)_{2}P-O^{\ominus} + CH_{2}=CHX + BH^{+}
\end{array}$$

Wählt man für R' den β -Cyanoäthyl-Rest, dann gelingt seine Abspaltung sehon mit schwachen Alkalien (z. B. Bariumhydroxyd-Lösung) bei Raumtemperatur⁶). Herstellung des geschützten Diesterchlorids (V):

$$\begin{array}{c} {\rm PCI_3} \, + \, 3 \, \, {\rm HO-CH_2-CH_2-CN} \, \to \\ {\rm O} \\ {\rm H-P(O-CH_2-CH_2-CN)_2} \, + \, {\rm CI-CH_2-CH_2-CN} \, + \, 2 \, \, {\rm HCI} \\ {\rm IV} \\ \\ {\rm O} \\ \\ {\rm IV} + \, {\rm CI_2} \, \to \, {\rm CI-P(O-CH_2-CH_2-CN)_2} \, + \, {\rm HCI} \\ {\rm V} \end{array}$$

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 Aerylnitril ab. Nach Zusatz von Alkohol fallen die Ba-Salze der Monoester aus. Die Tabelle gibt einige Beispiele.

Alkohol	Ausbeute (Ba-Salz)		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 1953, 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):

$$Me + X - CH_2 - CH_2 - Y$$
 (I) $\longrightarrow Me^2 + X^- + CH_2 = CH_2 + Y^-$
 $X = CI, Br, J; Y = Br, OTs, OAC, OR, OH.$

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-

¹) Dissertation Universität Marburg 1958. – ²) U. Sönksen, Dissertation Universität Marburg 1959. – ³) A. Nürrenbach, Dissertation Universität Marburg 1959.

hitzen mit der ber. Menge Na (nicht Zn) in siedendem Dioxan zu Äthylphosphat IV gespalten:

Das Äthylphosphat wird in guter Ausbeute über das schwerlösliche Ca- oder Ba-Salz rein erhalten. In der Mutterlauge läßt sich papierchromatographisch ein stärker lipophiles Phosphat nachweisen; es handelt sich wahrscheinlich um das Produkt der Wurtzschen Synthese. In ähnlicher Weise konnten auch andere aliphatische Phosphorsäureester erhalten werden.

Eingegangen am 24. Juni 1960 [Z 974]

¹) J. Amer. chem. Soc. 80, 182 [1958]; siehe auch C. A. Grob u. W. Baumonn, Helv. chim. Acta 38, 594 [1955]; Experientia 13, 126 [1957]; E. D. Amstutz, J. org. Chemistry 9, 310 [1944].

Addition von Metallhydraziden an Styrol und Tolan

Von Priv.-Doz. Dr. TH. KAUFFMANN,
Dipl.-Chem. H. HENKLER, Dipl.-Ing. CH. KOSEL,
Dipl.-Chem. W. SCHOENECK und cand. chem. Dieter WOLF
Institut für Organische Chemie der T.H. Darmstadt

Durch Eintropfen von Styrol in eine Suspension von Natriumhydrazid in Diäthyläther und Hydrazin¹) bei 0 °C und anschließende Hydrolyse wurde das bekannte²) β -Phenäthylhydrazin (IIa) in 51-proz. Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukt entstand die Base IIb³) (Hydrochlorid: Fp 135—136 °C), deren symmetrische Struktur durch Oxydation zur Azoverbindung³) (Fp 59 bis 60 °C) bewiesen wurde. Tropft man umgekehrt wasserfreies Hydrazin in eine Suspension von Natriumamid in Styrol und hydrolysiert, so entsteht das doppelt substituierte Hydrazin II b als Hauptprodukt (82 %) neben dem trisubstituierten Hydrazin IIc³) (12 %; Phenylsenföl-Derivat: Fp 133—134 °C). Die Basen IIa—e wurden auch mit Kaliumhydrazid ³, ⁴) erhalten.

Wir führen die überraschend leichte Hydrazid-Addition sowie das Ausbleiben einer Polymerisation darauf zurück, daß die im Primäraddukt I am Kohlenstoff auftretende negative Ladung durch Wasserstoff-Verschiebung auf den β -Hydrazinstickstoff übertragen wird, wodurch sich das Addukt stabilisiert.

$$\begin{bmatrix} \mathsf{C}\mathsf{H}_2 & \overset{\alpha}{\ominus} \overset{\alpha}{\mathsf{N}} - \mathsf{R}_1 \\ \mathsf{C}_6\mathsf{H}_5 - \mathsf{C}\mathsf{H} & + & \mathsf{N} - \mathsf{R}_2 \\ \mathsf{H} & & \mathsf{P} & \mathsf{R}_1 \end{bmatrix} \xrightarrow{\mathsf{C}\mathsf{H}_2 - \mathsf{N} - \mathsf{R}_1} \begin{bmatrix} \mathsf{C}\mathsf{H}_2 - \mathsf{N} - \mathsf{R}_1 \\ \mathsf{C}_6\mathsf{H}_5 - \mathsf{C}\mathsf{H} & \mathsf{N} - \mathsf{R}_2 \\ \mathsf{H} & \mathsf{I} \end{bmatrix} \xrightarrow{\mathsf{C}\mathsf{H}_2 - \mathsf{N} - \mathsf{R}_1} \xrightarrow{\mathsf{C}\mathsf{H}_2 - \mathsf{N} - \mathsf{R}_2} \xrightarrow{\mathsf{C}_6\mathsf{H}_5 - \mathsf{C}\mathsf{H}_2} \xrightarrow{\mathsf{N} - \mathsf{R}_2} \xrightarrow{\mathsf{N} - \mathsf{R}_2} \xrightarrow{\mathsf{C}_6\mathsf{H}_5 - \mathsf{C}\mathsf{H}_2} \xrightarrow{\mathsf{N} - \mathsf{R}_2} \xrightarrow{\mathsf{N} - \mathsf{R}_2} \xrightarrow{\mathsf{N} - \mathsf{R}_2} \xrightarrow{\mathsf{N} - \mathsf{N}_2} \xrightarrow{\mathsf{N}_2} \xrightarrow{\mathsf{N} - \mathsf{N}_2} \xrightarrow{\mathsf{N}_2} \xrightarrow{\mathsf{N} - \mathsf{N}_2} \xrightarrow{\mathsf{N}_2} \xrightarrow{\mathsf{N}_2}$$

IIa: $R_1 = R_2 = H$; b: $R_1 = H$; $R_2 = \beta$ -Phenäthyl; c: $R_1 = R_2 = \beta$ -Phenäthyl; d: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; e: $R_1 = R_2 = CH_3$.

Dem entspricht, daß Natrium-methylhydrazid und Natrium-N.N'-dimethylhydrazid, deren Anionen wie das Hydrazid-Ion am &-Stickstoff ein Wasserstoffatom tragen, sich bei 0 °C ebenfalls rasch an Styrol addieren unter Bildung der Natriumsalze von IId³) bzw. IIe³) (Ausbeuten: $\sim 70\,\%$; Pikrate: Fp 123 °C bzw. 76 °C), während Natrium-N.N-dimethylhydrazid und Natrium-trimethylhydrazid nicht angelagert werden.

Durch Umsetzen von Tolan (CC-Dreifachbindung) mit den Natriumsalzen des Hydrazins, Methylhydrazins bzw. N.N'-Dimethylhydrazins in Äther bei 0°C und anschließende Hydrolyse wurden das bereits bekannte⁵) Hydrazon III a in guter und die unbeständigen Verbindungen III b³) bzw. IV³) (Pikrate: Fp 133°C bzw. 198°C) in mäßiger Ausbeute erhalten. Natrium-N.N-dimethylhydrazid und Natrium-trimethylhydrazid reagierten selbst bei 50°C nicht.

Natrium-phenylhydrazid reagierte bei 60 °C weder mit Styrol noch mit Tolan.

Eingegangen am 9. September 1960 [Z 969]

Zur Kenntnis der Dichlorphosphorsäure

Von Dr. E. FLUCK*)

Anorg.-Chem. Institut der Universität Heidelberg

Dichlorphosphorsäure kann entweder durch Hydrolyse von Phosphoroxytrichlorid^{1,2}) oder durch partielle Hydrolyse von Diphosphorsäuretetrachlorid³) erhalten werden. In besonders einfacher Weise kann man zu Diehlorphosphorsäure durch eine Ligandenaustauschreaktion zwischen H₃PO₄ und OPCl₃ gelangen⁴). Bei höherer Temperatur stellt sich sehr rasch ein Gleichgewicht ein:

$$2 \text{ OPCl}_3 + \text{ OP(OH)}_3 \Rightarrow 3 \text{ OPCl}_2(\text{OH})$$

Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen bildet sich Dichlorphosphorsäure mit einer Ausbeute von ca. 93 %.

Aus $\mathrm{OPCl}_2(\mathrm{OH})$ kann man leicht das Anhydrid der Dichlorphosphorsäure, das Diphosphorsäure-tetrachlorid, $\mathrm{P}_2\mathrm{O}_3\mathrm{Cl}_4$ gewinnen. Tropft man 93-proz. Dichlorphosphorsäure in überschüssiges OPCl_3 ein, so läßt sich nach dem Abdestillieren des Säurechlorids im Rückstand das gebildete $\mathrm{P}_2\mathrm{O}_3\mathrm{Cl}_4$ durch rasche Destillation isolieren:

$$OPCl_2(OH) + OPCl_3 \rightarrow P_2O_3Cl_4 + HCl$$

Die Ausbeute beträgt, wenn man das Diphosphorsäure-tetrachlorid durch mehrfaches Fraktionieren sorgfältig reinigt, etwa 34 %. Die Bildung von $\rm P_2O_3Cl_4$ ist sicher teilweise auf eine Kondensationsreaktion

$$2 \operatorname{OPCl}_{2}(\operatorname{OH}) \rightleftharpoons \operatorname{P}_{2} \operatorname{O}_{3} \operatorname{Cl}_{4} + \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \tag{1}$$

zurückzuführen, was dadurch deutlich wird, daß man an Stelle von OPCl₃ auch OSCl₂ und O₂SCl₂ mit Dichlorphosphorsäure umsetzen kann. Die Ausbeute beträgt in diesen Fällen, bezogen auf Gleichung (1) 15 bis 19 %. Das Gleichgewicht wird durch das als wasserentziehendes Mittel wirkende Säurechlorid nach rechts verschoben.

Analog den Reaktionen des Chlorids der Schwefelsäure⁵) setzt sich OPCl₂(OH) mit Trimethylchlorsilan um:

$$OPCl_2(OH) + (CH_3)_3SiCl \rightarrow OPCl_2 - O - Si(CH_3)_3$$

Die Ausbeute an Trimethylsilylester der Dichlorphosphorsäure 6) (Kp₂ 58 $^\circ$ C; d²⁵ = 1,22 g/cm³) beträgt ca. 90 %.

Bei der Ammonolyse der Dichlorphosphorsäure mit flüssigem Ammoniak eutsteht das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure, $\mathrm{NH_4OPO(NH_2)_2}$. Die früher beobachtete Bildung dieses Salzes aus $\mathrm{P_2O_3Cl_4}$, $\mathrm{NH_3}$ und $\mathrm{H_2O^7}$) zeigt wiederum, daß bei vorsichtiger Hydrolyse von $\mathrm{P_2O_3Cl_4}$ zunächst die P—O—P-Bindung gesprengt wird. Aus dem gebildeten $\mathrm{Cl_2PO(OH)}$ entsteht dann durch Ammonolyse $\mathrm{NH_4OPO(NH_2)_2}$.

Eingegangen am 15. August 1960 [Z 970]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹) H. Meerwein u. K. Bodendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1952 [192³]. — ²) J. Goubeau u. P. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 294, 224 [1958]; Z. physik. Chem. 14, 49 [1958]. — ³) H. Grunze u. E. Thilo, Angew. Chem. 70, 73 [1958]; H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 298, 15·2 [1959]. — ⁴) J. R. Van Wazer u. E. Fluck, J. Amer. chem. Soc. 81, 6360 [1959]. — ⁵) M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 657 [1958]. — ⁵) J. Fertig u. W. Gerrard, Chem. and Ind. 1956, 83; M. Becke-Goehring u. G. Wunsch, Liebigs Ann. Chem. 618, 43 [1958]; M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 553 [1959]. — ²) M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 90, 151 [1957].

Die Biosynthese der Folsäure

Von Priv.-Loz. Dr. L. JAENICKE und Dr. PH. C. CHAN

Chemisches Laboratorium der Universität München, Institut für Biochemie

Die Biosynthese der Folsäure (Pteroylglutaminsäure, III, R = NH-CH(COOH)-(CH₂)₂-COOH) aus einer Tetrahydropterinund einer p-Aminobenzoesäure-Vorstufe¹) wurde von T. Shiota²)

und G. M. $Brown^3)$ beschrieben. Ein detaillierter Mechanismus konnte den bisher bekannten Versuchen nicht entnommen werden. Wir fanden, daß 6-Hydroxymethyl-2-amino-4-hydroxy-dihydropterin (I, R=CH₂OH) als Vorstufe der Folsäure am wirksamsten ist.

Bei der enzymatischen Kondensation mit p-Aminobenzoylglutaminsäure entsteht Dihydrofolsäure, die mikrobiologisch im Wachstumstest mit S. faecalis⁴) und — nach der TPN-abhängigen Reduktion⁵) zu 5.6.7.8-Tetrahydrofolsäure — enzymatisch im Transformyluse-Test nachgewiesen werden kann. Das beteiligte Enzymsystem ist im löslichen Überstand kohle-behandelter und dialysierter Extrakte von u.a. Bäckerhefe, Escherichia coli B (Cooks Stamm), Corynebucterium spec.⁶) enthalten und kann durch Ammoniumsulfat-Fraktionierung (40 bis 60 % Sättigung) auf das

¹⁾ Hydrazin erhöht die Löslichkeit des Natriumhydrazids, ist jedoch für dessen Anlagerung an Styrol bei 0°C nicht erforderlich. – ²) E. Votoček u. O. Leminger, Collect. czechoslov. chem. Commun. 4, 271 [1932]. – ²) Anscheinend noch nicht beschrieben. – ³) Hochexplosiv; durch Eintragen von Kaliumamid in wasserfreies Hydrazin dargestellt. – ³) Th. Curtius u. A. Blumer, J. prakt. Chem. [2] 52, 136 [1895].