

morphologisch die gleichen Bilder der Spiralen- und Arabeskenbildung zeigen, wie z. B. bei Phenanthren/Anthracen. Der Vorgang läuft bei organischen Stoffen im allgemeinen träger und weniger deutlich ab.

Die Ergebnisse der vollständigen Untersuchung des Systems  $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$  werden in Kürze mitgeteilt. Die Mikro-Photographien sind zwischen gekreuzten Nicols aufgenommen.

## 79. Hermann Stetter und Karl Heinz Steinacker: Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, II. Mittel.\*): Konfigurationsbestimmung der isomeren Phloroglucite mit einem Beitrag zur Nomenklatur der Verbindungen mit Urotropin-Struktur

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 9. Februar 1952)

Die Darstellung der isomeren Phloroglucite wurde verbessert. Aus dem  $\alpha$ -Phloroglucit konnten Ester der Phosphorsäure, Phosphorigen Säure und Thiophosphorsäure mit Urotropin-Struktur erhalten werden. Da aus sterischen Gründen nur die *cis*-Form des Phloroglucits zur Bildung derartiger Ester befähigt ist, ist damit der Beweis erbracht, daß  $\alpha$ -Phloroglucit die *cis*-Form,  $\beta$ -Phloroglucit dementsprechend die *trans*-Form ist. Für die Benennung der Verbindungen mit Urotropin-Struktur wird vorgeschlagen, sie vom einfachsten Kohlenwasserstoff dieser Struktur, dem Adamantan, nach dem Aza-Prinzip abzuleiten.

Die beiden möglichen Stereoisomeren des Phloroglucits (Cyclohexantriol-(1.3.5)) wurden erstmalig von H. Lindemann und H. Baumann<sup>1)</sup> aus dem durch katalytische Hydrierung von Phloroglucin mit einem Nickel-Kobalt-Kupfer-Katalysator im Autoklaven erhaltenen Hydrierungs-Gemisch rein isoliert. Während das eine Isomere, das als  $\alpha$ -Phloroglucit bezeichnet wurde, mit 2 Moll. Kristallwasser kristallisiert und wasserfrei bei 184° schmilzt, stellt der  $\beta$ -Phloroglucit eine bei 145° schmelzende Verbindung dar. Der Konfigurationsbeweis für diese beiden Isomeren (*cis*- und *trans*-Form) konnte bis heute auf chemischem Wege nicht erbracht werden; beide Formen sind nicht in optische Antipoden spaltbar.

Durch katalytische Hydrierung des Phloroglucins unter Verwendung von Raney-Nickel bei Atmosphärendruck und 50° konnte die Darstellung der isomeren Phloroglucite wesentlich verbessert werden. Unter diesen Bedingungen wurde der leicht in Form seines Dihydrates isolierbare  $\alpha$ -Phloroglucit in 60-proz. Ausbeute und der  $\beta$ -Phloroglucit in einer Ausbeute von 10% erhalten.

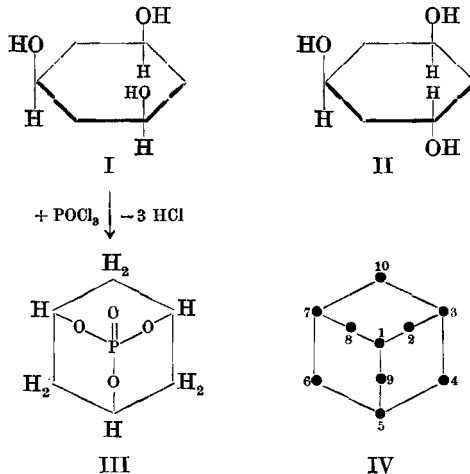
Beide Isomeren wurden mit Phosphoroxychlorid in Pyridin umgesetzt. Dabei wurde aus dem  $\alpha$ -Phloroglucit ein gut kristallisierter Phosphorsäureester vom Schmp. 267–268° erhalten, während der  $\beta$ -Phloroglucit keinen definierten Phosphorsäureester ergab.

Die Analysenwerte und die Molekulargewichts-Bestimmung der kristallisierten Verbindung zeigten, daß 1 Mol.  $\alpha$ -Phloroglucit und 1 Mol. Phosphoroxychlorid unter Abspaltung von 3 Moll. Chlorwasserstoff reagiert hatten.

\* ) I. Mittel.: H. Stetter u. W. Böckmann, B. 84, 834 [1951].

<sup>1)</sup> A. 477, 78 [1930].

Da ferner keine freien Oxygruppen nachgewiesen werden konnten, lassen sich die so erhaltenen Ergebnisse nur mit einer Urotropin-Struktur dieses Phosphorsäureesters (III) in Einklang bringen. Da aber aus sterischen Gründen nur die *cis*-Form des Phloroglucits zur Bildung eines Phosphorsäureesters dieser Struktur befähigt ist, ist damit auch die *cis*-Struktur des  $\alpha$ -Phloroglucits (I) eindeutig bewiesen.  $\beta$ -Phloroglucit (II) muß dann aber *trans*-Struktur besitzen.



Durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit  $\alpha$ -Phloroglucit konnte in gleicher Weise der entsprechende Phosphorsäureester erhalten werden, der sich leicht durch Oxydation in den Phosphorsäureester (III) überführen läßt. Durch Addition von Schwefel wurde der Thiophosphorsäureester erhalten. Besser erhält man diesen, wenn man *cis*-Phloroglucit in Pyridin mit Phosphorsulfochlorid umsetzt. Als Verbindungen mit Urotropin-Struktur zeigen diese Ester neben einem ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt die charakteristische Flüchtigkeit unterhalb des Schmelzpunktes.

Die Nomenklatur von Verbindungen mit Urotropin-Struktur, die wie diese Phosphorsäureester mehrere Heteroatome im Ringsystem enthalten, macht erhebliche Schwierigkeiten und führt bei Anwendung der üblichen Bezeichnungsweise in den meisten Fällen zu Wortgebilden, aus denen auch der in Nomenklaturfragen erfahrene Chemiker nicht ohne weiteres die Struktur dieser Verbindungen erkennen kann. Wir schlagen deshalb im Einvernehmen mit Hrn. Dr. F. Richter vom Beilstein-Institut vor, die Namen dieser Verbindungen vom einfachsten Kohlenwasserstoff dieser Struktur, dem Adamantan, nach dem Aza-Prinzip abzuleiten, wobei die bisher übliche Bezifferung des Ringsystems (IV) erhalten bleibt.

Zu beachten ist, daß die Heteroatome in der Reihenfolge O vor S vor N vor P möglichst kleine Ziffern erhalten, wenn verschiedenartige Heteroatome vorhanden sind. Kohlenstoff-Verzweigungen kommen erst danach. Anfangspunkt der Bezifferung ist immer eines der 4 Ringatome, von denen eine Verzweigung ausgeht.

## Beispiele:

Urotropin = 1.3.5.7-Tetraaza-adamantan,

Trimorpholin = 2.8.10-Trioxa-5-aza-adamantan,

Verbindung von H. Stetter u. W. Böckmann („1-Methyl-3.5.7-triaza-tricyclo-[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-decan“<sup>2)</sup>) = 5-Methyl-1.3.7-triaza-adamantan,

Phosphorigsäureester des Phloroglucits = 1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan,

Phosphorsäureester des Phloroglucits = 1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan-1-oxyd,

Thiophosphorsäureester des Phloroglucits = 1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan-1-sulfid.

Als Vorteil dieser neuen Bezeichnung ergibt sich neben der starken Verkürzung der Namen der Fortfall hochgestellter Indices. Diese Bezeichnungweise läßt sofort klar die Struktur dieser Verbindungen erkennen.

Hrn. Dir. Dr. F. Richter möchten wir auch an dieser Stelle für die freundlicherweise erteilten Ratschläge unseren besonderen Dank aussprechen.

## Beschreibung der Versuche

*cis*- und *trans*-Phloroglucit: 30 g (0.19 Mol) Phloroglucin-dihydrat werden in 300 cem reinem, etwa 98-proz. Äthanol gelöst und unter Zusatz von 5 g frisch hergestelltem Raney-Nickel bei Normaldruck und einer Temperatur von 50° unter kräftigem Schütteln hydriert; Dauer der Hydrierung etwa 30 Stdn. Nach beendeter Hydrierung wird die Lösung zum Sieden erhitzt und vom Katalysator abgesaugt. Nach 24stdg. Stehen im Eisschrank kristallisiert reines *cis*-Phloroglucit-dihydrat vom Schmp. 110° aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton kann das Hydratwasser durch 6stdg. Trocknen im Trockenschrank bei 110° entfernt werden. Auf diese Weise werden 12.2 g wasserfreier *cis*-Phloroglucit vom Schmp. 184° erhalten. Aus der Mutterlauge erhält man durch Einengen auf  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens und erneutes Stehenlassen im Eisschrank weitere 2.5 g *cis*-Phloroglucit-dihydrat von geringerer Reinheit, das durch Umkristallisieren aus Dioxan gereinigt werden kann. Die Gesamtausbeute an *cis*-Phloroglucit beträgt 60 % d. Theorie.

Nach weiterem Einengen der Mutterlauge kristallisiert in der Kälte *trans*-Phloroglucit aus. Dieser ist stark verunreinigt durch Phloroglucin und Nebenprodukte der Hydrierung. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Butanol erhält man 2 g *trans*-Phloroglucit vom Schmp. 145°; Ausb. 10 % d. Theorie.

Tri-*p*-toluolsulfonsäureester des *cis*-Phloroglucits: Zu 1 g (0.008 Mol) *cis*-Phloroglucit in 20 cem absol. Pyridin werden bei 0° 4.33 g (0.024 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 15 cem absol. Pyridin unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird darauf 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stengelassen; es scheidet sich Pyridin-hydrochlorid aus. Das Reaktionsgemisch wird in 50 cem Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich der Ester in fester Form ab, wird abgenutscht, mit kalter verd. Salzsäure gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 204°; Ausb. fast quantitativ.

$C_{27}H_{30}O_9S_3$  (324.3) Ber. C 54.52 H 5.09 S 16.17 Gef. C 54.30 H 5.05 S 16.13

1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan-1-oxyd: Die Veresterung wird in einem 300 cem-4 Halskolben, der mit KPG-Rührer, 2 kalibrierten, mit Diphosphorpentoxyd-Trockenröhrchen versehenen Tropftrichtern und einem Diphosphorpentoxyd-Trockenrohr versehen ist, durchgeführt. In den einen Tropftrichter gibt man 5 g (0.04 Mol) *cis*-Phloroglucit, gelöst in 70 cem absol. Pyridin, während in den anderen 5.8 g = 3.45 cem (0.04 Mol) frisch dest. Phosphoroxychlorid, das mit 35 cem über Diphosphorpentoxyd dest. Tetrachlorkohlenstoff verdünnt wurde, gegeben werden. In den Kolben gibt man 10 cem absol. Pyridin. Nun läßt man langsam unter gutem Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung langsam entsprechende Mengen aus beiden Trichtern in der Weise zutropfen, daß man die zulaufende Menge an Hand der Kalibrierung möglichst gleichmäßig

<sup>2)</sup> B. 84, 834, Formel VII [1951].

(Volumen-Verhältnis 2:1) bemißt. Die Reaktion setzt sofort unter Abscheidung von Pyridin-hydrochlorid ein. Hat man die gesamte Menge zugesetzt, so setzt man das Rühren noch 1 Stde. zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei etwa 80° fort. Man läßt erkalten, dekantiert von dem ausgeschiedenen Pyridin-hydrochlorid ab und engt die Pyridin-Lösung i. Vak. auf dem Wasserbad und später im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure soweit wie möglich ein. Die sirupöse Masse wird auf eine Tonplatte gestrichen und die so erhaltenen Kristalle des 1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan-1-oxyds werden aus Butanol oder Dioxan umkristallisiert. Schmp. 267–268°; Ausb. 2.5 g (40% d.Th.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und Eisessig, wenig löslich in Dioxan und Butanol, unlöslich in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform. Unterhalb des Schmelzpunktes bei etwa 230° beobachtet man starke Sublimation.

$C_8H_9O_4P$  (176.1) Ber. C 40.92 H 5.15 P 17.60

Gef. C 40.98 H 5.04 P 17.83 Mol.-Gew. 158 (kryoskop. i. Eisessig)

Nach 3stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid konnte der Ester unverändert zurück-erhalten werden. Mit Silbernitrat trat keine Fällung ein. Mit wäßr. Laugen war keine Salz- bildung festzustellen.

1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan: In der gleichen Versuchsanordnung, wie sie beim Phosphorsäureester beschrieben wurde, wurden 5 g (0.04 Mol) *cis*-Phloroglucit mit 5.25 g = 3.32 ccm (0.04 Mol) frisch dest. Phosphortrichlorid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in 300 ccm Eiswasser gegossen und mehrmals mit großen Mengen warmem Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung wurde dann mit  $2nH_2SO_4$  bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus wenig Butanol umkristallisiert; Ausb. 1.2 g (20% d.Th.). Zur Analyse wurde der Ester durch Sublimation i. Vak. bei 140° gereinigt; Schmp. 207°.

Die Analyse der Verbindung machte erhebliche Schwierigkeiten, da der Ester beim Erhitzen im Sauerstoffstrom unter heftiger Explosion oxydiert wurde.

$C_8H_9O_3P$  (160.1) Ber. C 45.01 H 5.67 Gef. C 45.39 H 5.97

Leicht löslich in Äthanol, Dioxan und Chloroform, löslich in Wasser, Aceton, Benzol, Xylol und Ligroin, unlöslich in Äther. Der Ester muß unter Ausschluß von Sauerstoff aufbewahrt werden, da er sich bereits beim Liegen an der Luft allmählich zum Phosphorsäureester oxydiert.

Oxydation des 1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantans: 0.5 g des Esters werden mit einer kleinen Menge verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung versetzt. Unter heftigem Aufschäumen erfolgt die Oxydation. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält den Phosphorsäureester (III) in fast quantitativer Ausbeute.

1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan-1-sulfid: 1.) 250 mg 1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan werden mit 50 mg Schwefelblüte im Metallbad auf 180–190° erhitzt. Die Addition des Schwefels erfolgt dabei unter energischer Reaktion. Nach dem Umkristallisieren der Schmelze aus Methanol wird 1-Phospha-2.8.9-trioxa-adamantan-1-sulfid in weißen Nadeln erhalten; Schmp. 250–251°.

$C_8H_9O_3PS$  (192.2) Ber. C 37.49 H 4.72 P 16.12 S 16.68

Gef. C 37.10 H 4.82 P 16.14 S 16.94<sup>3)</sup>

Löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, wenig in Äthanol, Methanol und Dioxan, unlöslich in Wasser und Äther.

2.) 1 g (0.008 Mol) *cis*-Phloroglucit wird in 15 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Kühlung und Rühren tropfenweise mit 1.67 g = 0.77 ccm (0.008 Mol) Phosphorsulfchlorid versetzt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur saugt man vom ausgeschiedenen Pyridin-hydrochlorid ab, dampft das Pyridin i. Vak. auf dem Wasserbad soweit wie möglich ab und preßt den Rückstand auf Ton ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol ist die Substanz analysenrein; Ausb. 2.2 g (30% d.Th.). Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann auch so erfolgen, daß man die eingetragene Pyridin-Lösung mit Wasser versetzt und die ausgefallene Schwefelverbindung absaugt. Eine höhere Ausbeute konnte auf diese Weise allerdings nicht erreicht werden.

<sup>3)</sup> Die Bestimmung des Schwefels erfolgte als Benzidinsulfat.