

Lösung mehrmals mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird mit verd. Essigsäure ausgeschüttelt, worin sich das Aminoindol löst. Die essigsäure Lösung wird alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Diese Ätherlösung hinterläßt nach dem Trocknen und Verdampfen einen krist. Rückstand; Ausb. 1.34 g. Aus Äther-Petroläther umkristallisiert, hat die Verbindung einen Schmp. von 108°.

$C_8H_9N_2$ (133.1) Ber. C 72.72 H 8.10 N 21.21 Gef. C 72.67 H 8.47 N 20.66

6-Amino-indol¹⁾: Die Verbindung wird analog dem 4-Amino-indol dargestellt; Schmp. 68–70°.

6-Acetylamino-indol: Dargestellt aus dem 6-Amino-indol durch Behandeln mit Acetanhydrid in Pyridin; Schmp. 169°.

$C_{10}H_{10}ON_2$ (174.0) Ber. N 16.09 Gef. N 16.09

57. Ludwig Acker: Darstellung und Eigenschaften des Phosphorsäure- [β -chlor-äthylester]-phenylester-chlorids

[Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1955)

Aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und Glykolchlorhydrin wurde Phosphorsäure-[β -chlor-äthylester]-phenylester-chlorid dargestellt, das sich bei Temperaturen bis zu 150° noch gut destillieren läßt, bei höheren Temperaturen sich aber zersetzt unter Bildung von 1,2-Dichlor-äthan und eines sirupösen bis harzartigen Rückstandes, für den die Konstitution eines Polyphosphorsäureesters wahrscheinlich gemacht wird.

Bei der Darstellung phosphatidartiger Verbindungen wurde Phosphorsäure-[β -chlor-äthylester]-phenylester-chlorid (I) benötigt. Zur Synthese dieser Verbindung wurde zuerst Phosphorsäure-[β -chlor-äthylester]-dichlorid¹⁾ mit Phenol umgesetzt, wobei die Reaktion – ohne Katalysator – erst bei Temperaturen von 130–140° in Gang kam. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich aber die gesuchte Verbindung nicht gewinnen, da sie sich unter diesen Bedingungen bereits wieder zersetzt hatte unter Bildung einer stark sirupösen Masse.

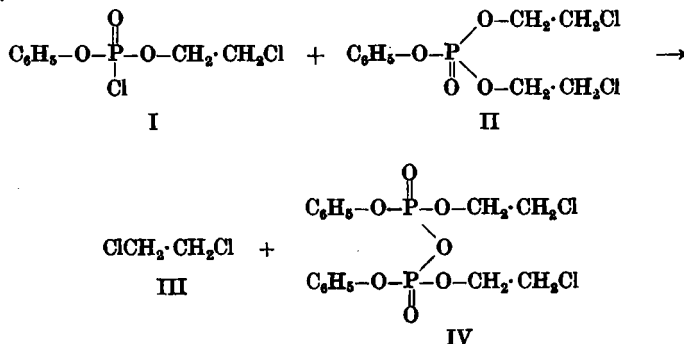
Bei der Einwirkung von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid²⁾ ($C_6H_5O \cdot POCl_2$) auf Glykolchlorhydrin (erstes in der 1.5fachen der theoretisch erforderlichen Menge) wurde ohne Katalysator und ohne Verdünnungsmittel schon bei etwa 100° fast vollständige Umsetzung erreicht. Die gesuchte Verbindung ging bei 139–141°/3 Torr über, zeigte aber gegen Ende der Destillation deutliche Zersetzungserscheinungen. Bei schlechterem Vakuum und damit erhöhten Temperaturen konnte kein Destillat mehr erhalten werden. Dagegen wurde in einer zwischen Vorlage und Ölpumpe eingeschalteten, mit Aceton-Kohlendioxyd gekühlten Falle eine süßlich riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit aufgefangen, während im Destillationskolben ein harzartiger Rückstand verblieb.

¹⁾ R. B. Renshaw u. C. Y. Hopkins, J. Amer. chem. Soc. 51, 953 [1929].

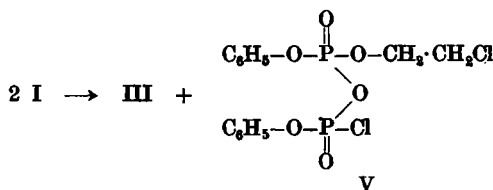
²⁾ G. Jacobsen, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 1521 [1875].

Diese Flüssigkeit wurde als 1.2-Dichlor-äthan identifiziert. Für ihre Bildung war eine Reaktion zu vermuten, wie sie bereits ähnlich von G. Schrader³⁾ beobachtet worden war.

Bei der Übertragung auf das vorliegende Beispiel konnte man annehmen, daß die Esterbildung zum Teil über das gewünschte Produkt hinaus weiterläuft und zur Bildung von Phosphorsäure-bis-[β -chlor-äthylester]-phenylester (II) führt. Dieser Phosphorsäuretriester könnte mit überschüssigem I unter Bildung von 1.2-Dichlor-äthan (III) und einem Pyrophosphorsäureester (IV) reagieren.



Andererseits wäre auch eine Zersetzung von I unter intermolekularer Abspaltung von 1.2-Dichlor-äthan nach folgendem Schema denkbar:



Hierbei würde ein Triester-pyrophosphorsäure-chlorid (V) entstehen, das dann mit überschüssigem I unter Bildung von Polyphosphorsäureestern weiter reagieren könnte. Dieses zweite Schema hat viel wahrscheinliches für sich, denn die mitunter glasige Konsistenz des Destillationsrückstandes läßt auf solche Polyphosphorsäureester schließen.

Weiterhin spricht für dieses Schema die Beobachtung, daß selbst bei der Destillation von sehr weitgehend gereinigtem I immer noch Dichloräthan gebildet wurde, obwohl praktisch gar kein Triester II mehr vorhanden sein konnte. Es wurde sogar beobachtet, daß bei schlechtem Vakuum (> 6 Torr) (und damit erhöhter Destillationstemperatur) nur geringfügige Mengen an I übergingen, während viel Dichloräthan gebildet wurde. Offenbar hatte sich die in diesem Falle weitgehend gereinigte Verbindung I fast vollständig im Sinne des zweiten Schemas zersetzt.

³⁾ G. Schrader, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1951, S. 34.

Außerdem war in solchen Fällen auch i. Hochvak. (< 0.1 Torr) der Rückstand im Kolben nicht zu destillieren. Ein Pyrophosphorsäureester (IV) hätte unter diesen Bedingungen übergehen müssen.

Die Zersetzungsneigung von I hängt vermutlich mit der auflockernden Wirkung des β -ständigen Chloratoms auf die Esterbindung zusammen. Neben Dichloräthan konnte nie Chlorbenzol isoliert werden, das auch bei der Darstellung von Phosphorsäure-diphenylester-chlorid nie entstand, während bei der Synthese von Phosphorsäure-bis- $[\beta$ -chlor-äthylester]-chlorid ($(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{POCl}$) 1,2-Dichlor-äthan immer in großer Menge anfiel. Nicht chlorierte Phosphorsäure-alkylester-phenylester-chloride (Alkyl = C_2H_5 , n - C_3H_7 , oder n - C_4H_9) zeigen unter den gleichen Bedingungen noch keine Zersetzungsneigung. Die entsprechenden Chloralkane konnten in keinem Falle gefunden werden. Dagegen ist die Benzylesterbindung wieder sehr empfindlich. So läßt sich das in lebhafter Reaktion aus Phosphoroxchlorid und Benzylalkohol sich bildende Phosphorsäure-benzylester-dichlorid nicht destillieren. Schon bei mäßiger Erwärmung zersetzt es sich im Reaktionsgemisch, und in der Vorlage sammelt sich lediglich Benzylchlorid.

Unter den Bedingungen der Bildung von I wäre bei der gleichzeitigen Entwicklung von Chlorwasserstoff auch eine Umesterung denkbar, so daß folgende Reaktionsprodukte möglich schienen: I, Phosphorsäure-diphenylester-chlorid und Phosphorsäure-bis- $[\beta$ -chlor-äthylester]-chlorid. Die Siedepunkte der drei Substanzen liegen ziemlich nahe beieinander, so daß bei gleichzeitigem Auftreten eine Trennung sehr schwierig sein dürfte.

Nach den P- und Cl-Werten konnte aber die zwischen 139–141⁰/3 Torr übergelende Fraktion nur die gesuchte Verbindung sein. Weiterhin ließ sich diese Verbindung durch Umsetzung mit Methanol und anschließend mit Trimethylamin in den gut kristallisierenden, sehr hygroskopischen Phosphorsäure-methylester-phenylester-[cholinchlorid-ester] überführen.

Beschreibung der Versuche

Phosphorsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester]-phenylester-chlorid(I): 92.0 g Phosphorsäure-phenylester-dichlorid wurden zusammen mit 23.0 g Glykolchlorhydrin im Ölbad erhitzt. Bei etwa 90° Badtemperatur traten merkliche Chlorwasserstoff-Nebel aus dem Rückflußkühler aus. Die Temperatur wurde nun mehrere Stunden (im allgemeinen 7–8 Stdn.) auf 100–110° gehalten, bis sich keine Chlorwasserstoff-Nebel mehr zeigten. Bei der Destillation wurde nach einem Vorlauf, der aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid bestand, eine Fraktion zwischen 130–160⁰/3 Torr erhalten. Die bei dieser Temperatur schon merkliche Zersetzung nahm oberhalb 160° einen solchen Umfang an, daß die Destillation abgebrochen werden mußte. Die Fraktion 130–160° wurde noch zweimal sorgfältig fraktioniert. Bei der zweiten Fraktionierung wurde zwischen 139 bis 141⁰/3 Torr aufgefangen. Ausb. 19–26 g (26–36% d.Th.).

Schwach sirupöse Flüssigkeit von unangenehmem Geruch (an Phosphoroxchlorid erinnernd, jedoch schwächer).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}$ (255.1) Ber. Cl 27.80 P 12.15 Gef. Cl 27.58 P 11.97

Der meist beträchtliche Rückstand im Kolben war dick sirupös bis harzartig. In der mit Aceton-Kohlendioxyd gekühlten Vorlage schied sich eine süßlich riechende Substanz kristallin ab, die beim Herausnehmen der Falle sehr rasch schmolz. Es handelt sich hierbei um 1,2-Dichlor-äthan vom Sdp.₇₅₃ 81–82°; n_D^{20} 1.4453.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (98.7) Ber. C 24.27 H 4.07 Cl 71.66 Gef. C 24.07 H 3.84 Cl 72.09

Phosphorsäure-[*n*-propylester]-phenylester-chlorid aus 79.0 g Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und 15.0 g *n*-Propanol unter Erwärmen im Ölbad auf 50°. Sdp.₁ 122.5–123.5°. Ausb. 17.5 g (30% d.Th.).

$C_9H_{12}O_3ClP$ (234.6) Ber. Cl 15.11 P 13.21 Gef. Cl 15.61 P 13.78

Phosphorsäure-[*n*-butylester]-phenylester-chlorid durch Erhitzen von 52.0 g Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und 12.5 g *n*-Butanol auf 90–100°. Sdp._{2.5} 127–128°. Ausb. 11.5 g (27% d.Th.).

$C_{10}H_{14}O_3ClP$ (248.7) Ber. Cl 14.26 P 12.46 Gef. Cl 14.71 P 12.56

Phosphorsäure-methylester-phenylester-[cholinchlorid-ester]: Zu einem Gemisch von 50 g Methanol und 15 g trockenem Pyridin wurden bei Zimmertemperatur langsam 17.0 g I tropfenweise zugegeben. Das überschüss. Methanol wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 75 ccm Benzol gelöst und die Lösung 10 mal mit je 35 ccm Wasser zur Entfernung überschüss. Pyridins ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Benzol i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde an der Ölpumpe fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 160–165°/4 Torr übergang. Bei einer nochmaligen Destillation wurde die Hauptmenge bei 163–165°/4 Torr gesammelt. Ausb. 5 g.

4.5 g dieses Methyl-phenyl- β -chloräthyl-phosphats wurden in 25 ccm trockenem Toluol gelöst und mit 5 g wasserfreiem Trimethylamin in einer Druckflasche 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Blättchenförmige Kriställchen, sehr hygroskopisch, löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Schmp. 87–89°; Ausb. 4.9 g.

$C_{12}H_{21}O_4NCIP$ (309.7) Ber. N 4.52 P 10.00 Gef. N 4.60 P 10.16

58. Friedrich Klages und Joseph Dasch¹⁾: Über die Einwirkung von Distickstofftrioxyd auf Methylamin

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München]

(Eingegangen am 30. Dezember 1954)

Methylamin setzt sich bei tiefer Temperatur mit Distickstofftrioxyd unter Stickstoffabspaltung zu Nitromethan und einer nicht exakt definierbaren, polymerisierbaren organischen Substanz um. Das bei dieser Reaktion entstehende Wasser löst in dem basischen Reaktionsmedium eine Disproportionierung des Distickstofftrioxyds zu Salpetersäure und Stickoxyd aus.

Während über die Umsetzung aromatischer Amine mit Stickoxyden zu Diazoverbindungen zahlreiche Literaturangaben vorliegen²⁾, weiß man über die entsprechenden Reaktionen des Distickstofftrioxyds mit aliphatischen Aminen noch nichts Näheres. Eine Untersuchung dieser Verhältnisse erschien vor allem aus dem Grunde wünschenswert, weil zumindest eine schwache Aussicht bestand, daß beim Arbeiten bei tiefer Temperatur und bei dem völligen Ausschluß saurer Substanzen auf diesem Wege vielleicht doch eine direkte Gewinnung von Diazoalkanen aus den zugehörigen primären Aminen möglich wäre.

¹⁾ Teil der Dissertat. J. Dasch, München, voraussichtlich 1955.

²⁾ Vergl. z. B. P. Grieb, Liebigs Ann. Chem. 106, 123 [1858]; E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 671 [1894]; B. Houston u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 47, 3011 [1925].