

b) *Darstellung in Tetrahydrofuran*: 100 ccm einer Tetrahydrofuranlösung von *Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid*, enthaltend 25.0 g (89 mMol)  $C_{14}H_9MgBr$ , setzte man unter den bei a) beschriebenen Bedingungen und unter Außenkühlung mit Eis mit 8 g (42 mMol) wasserfreiem *Zinn(II)-chlorid*, gelöst in 25 ccm Tetrahydrofuran, um. Die blutrote Suspension wurde 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und noch 1 Stde. auf 50–60° erwärmt. Nach Abkühlen gab man 50 ccm Benzol zu, hydrolysierte mit ausgekochtem Wasser, ließ 2 Stdn. absetzen und dekantierte vorsichtig in einen stickstoffgefüllten Scheidetrichter. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter a), nur trocknete man die stark wasserhaltige organische Schicht mit viel Calciumchlorid und engte nicht i. Vak. ein. Die Fällung erfolgte durch Eingießen in absol. Äthanol. Nach dem Trocknen hellgelbes Pulver: Ausb. 12.0 g (60.2 % d. Th., bez. auf  $SnCl_2$ ).

Ein grobteiligeres Präparat erhielt man beim Ausfällen des Di-phenanthryl-(9)-zinn durch langsames Eindestillieren von über Natrium siedendem Äther in die roten Rohlösungen unter Stickstoff; dieses Verfahren liefert zwar ein recht gut filtrierbares Endprodukt, aber geringere Ausbeuten.

---

IRENE DILARIS

## Entbenzylierung und intramolekulare Umlagerung von Phosphorsäure-dibenzylester-amiden

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Athen

(Eingegangen am 30. Januar 1958)

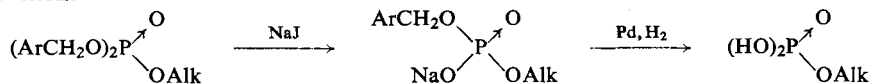
Phosphorsäure-dibenzylester-amide bzw. *p*-substituierte -dibenzylester-amide werden bei 80° durch Natrium- bzw. Bariumjodid partiell entbenzyliert, wobei Monoester und Benzyl- bzw. *p*-substituiertes Benzyljodid entstehen. Bis-*[p*-nitrobenzyl]-ester-amide verhalten sich im Prinzip ähnlich, jedoch nur, wenn die Temperatur bei der Entbenzylierung 56° nicht wesentlich übersteigt; oberhalb dieser Temperatur, z. B. bei 80°, reagieren die primären Reaktionsprodukte miteinander, wobei unter Austritt des Phosphors tertiäre Basen entstehen.

Wie in früheren Arbeiten aus dem hiesigen Institut berichtet wurde, bewirken Natrium- bzw. Bariumjodid sowie andere Jodide (z. B. Calcium-, Kalium-, Ammoniumjodid usw.) eine partielle Entalkylierung oder Entbenzylierung von neutralen Phosphorsäure- bzw. Pyrophosphorsäureestern<sup>1,2)</sup>. Es entstehen dabei stets Diester der Phosphorsäure und je nach den Versuchsbedingungen *symm.* Diester oder Triester der Pyrophosphorsäure. Liegen gemischte Alkyl- und Benzylester vor, wie sie bei der Phosphorylierung von Hydroxyverbindungen mittels geeigneter Phosphorsäure-

1) L. ZERVAS und I. DILARIS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5354 [1955].

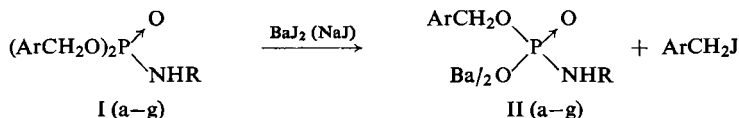
2) L. ZERVAS und I. DILARIS, Chem. Ber. **89**, 925 [1956].

dibenzylester-Derivate entstehen<sup>1-4)</sup>, so werden vorzugsweise stets Benzylgruppen entfernt<sup>1,2)</sup>.



Der Hauptwert der oben erwähnten selektiven Entbenzylierungsmethode dürfte, wie seinerzeit betont wurde<sup>1,2)</sup>, in ihrer Anwendung für die synthetische Bereitung reiner Phosphorsäure- und Pyrophosphorsäureester liegen.

Es lag nahe, die obige Entbenzylierung auch auf Phosphorsäure-dibenzylester-amide anzuwenden. Solche Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Phosphorsäure-dibenzylester-chloriden<sup>1,5,6)</sup> auf Amine und dienen zur Synthese verschiedener Phosphorsäurediester-amide<sup>6)</sup>. Wir fanden nun, daß beim Erwärmen von Benzyl- bzw. *p*-Jod-benzylestern (Ia–d) mit Natrium- bzw. Bariumjodid auf wenig unter 80° eine Benzylgruppe abgespalten wird, wobei das entsprechende Salz des Monoesters (II a–d) und die Benzyljodide entstehen.



a: Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

b: Ar = (*p*)J·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

c: Ar = (*p*)J·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = (*p*)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

d: Ar = (*p*)J·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>

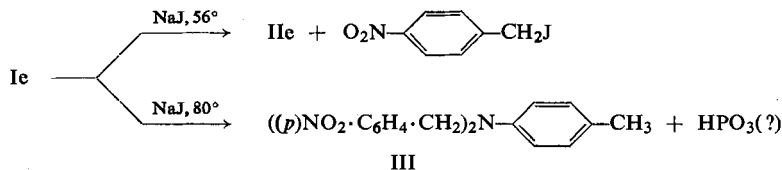
e: Ar = (*p*)NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = (*p*)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

f: Ar = (*p*)NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

g: Ar = (*p*)NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>

Solche Monoester-amide (II) können entweder durch katalyt. Hydrierung in freie Phosphorsäure-amide umgewandelt werden<sup>6)</sup> oder für Peptidsynthesen Verwendung finden<sup>7)</sup>.

Im Prinzip genauso wie Ia–d verhalten sich auch die *p*-Nitrobenzylester-amide, z. B. Ie, aber nur, wenn die Temperatur bei der Entbenzylierung 56° (siedende Acetonlösung) nicht viel überschreitet. Die Ausbeute an *p*-Nitrobenzylester-amid-Salz (IIe) ist gering und läßt sich auch durch anhaltendes Erwärmen auf 56° nicht merklich erhöhen. Die Reaktion verläuft anders bei höheren Temperaturen, etwa 80° (siedende Methyläthylketon-Lösung): In guter Ausbeute entsteht eine gelbe, phosphorfreie Substanz, die sich als *N,N*-Bis-[*p*-nitro-benzyl]-*p*-toluidin (III) erwies.



<sup>3)</sup> L. ZERVAS, Naturwissenschaften 27, 317 [1939]; M. L. WOLFROM, C. S. SMITH, D. E. PLETCHER und A. E. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 64, 23 [1942].

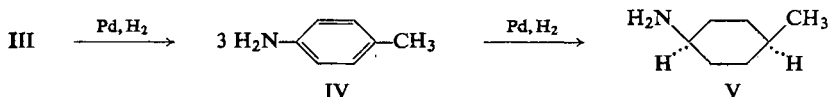
<sup>4)</sup> F. R. ATHERTON, H. T. OPENSHAW und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1945, 382, 660.

<sup>5)</sup> F. R. ATHERTON und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1947, 674.

<sup>6)</sup> L. ZERVAS und P. KATSOYANNIS, J. Amer. chem. Soc. 77, 5351 [1955].

<sup>7)</sup> S. GOLDSCHMIDT und F. OBERMEIER, Liebigs Ann. Chem. 588, 24 [1954].

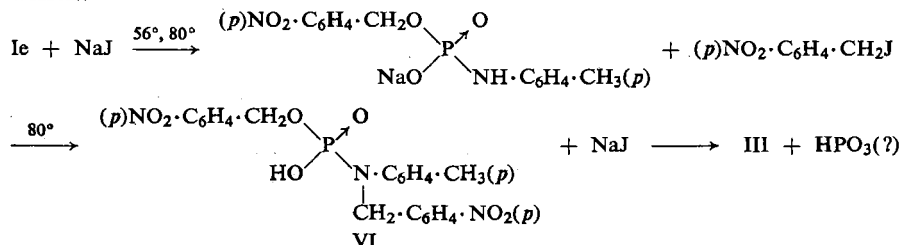
Bei der katalytischen Hydrierung von III in Gegenwart von Palladiumschwarz werden im Verlauf von mehreren Stunden im ganzen etwa 17 Moleküle Wasserstoff, davon aber die ersten 8 sehr rasch innerhalb von 30–40 Min., aufgenommen. Als Endprodukt erhält man *cis*-4-Amino-1-methyl-cyclohexan (V).



Unterbricht man aber die Hydrierung nach der Aufnahme von etwa 8 Molekülen Wasserstoff (s. oben), so erhält man in guter Ausbeute *p*-Toluidin (IV), dessen Bildung und Isolierungsmöglichkeit auf die viel rascher erfolgende Reduktion der Nitrogruppen und Abhydrierung der substituierten Benzylgruppe zurückzuführen sind. Wir haben uns ferner davon überzeugt, daß sich *p*-Toluidin mit Palladiumschwarz als Katalysator tatsächlich sehr langsam zu V hydrieren läßt. Schließlich erwies sich die tertiäre Base III als identisch mit einem synthetisch aus *p*-Nitro-benzylbromid und *p*-Toluidin erhaltenen Präparat.

Eine ähnlich verlaufende intramolekulare Umlagerung ist bereits von J. I. G. CADOGAN<sup>8)</sup> am Beispiel von Phosphorsäure-dialkylester-aniliden beschrieben worden, wo sie allerdings erst durch hohe Temperaturen, z. B. 240–250°, ausgelöst wurde. In unserem Fall beschränkt sich die Umlagerung auf *p*-Nitro-benzylester-amide und tritt nur in Gegenwart von Natriumjodid ein. In Abwesenheit von Natriumjodid bleiben sowohl die *p*-Nitro-benzylester-amide (Ie–g) als auch die anderen untersuchten Ester-amide (Ia–d) selbst beim Erwärmen bis auf etwa 120° unverändert. Weiterhin hat sich gezeigt, daß eine gute Ausbeute an dem Umlagerungsprodukt III keineswegs an die Wechselwirkung von äquimolekularen Mengen Bis-*[p*-nitrobenzyl]-ester-amid (Ie) und Natriumjodid gebunden ist; dieselbe Ausbeute läßt sich auch erzielen, wenn man viel weniger (z. B. 1/5 der berechneten Menge) Natriumjodid verwendet und dementsprechend länger auf 80° erwärmt. Somit ist die Wirkung des Natriumjodids als eine katalytische aufzufassen.

Auf Grund der obigen Ausführungen läßt sich folgender Reaktionsverlauf entwerfen:



Die Reaktion wird durch eine normale Entbenzylierung von Ie zu IIe unter gleichzeitiger Bildung von *p*-Nitro-benzyljodid eingeleitet. Anschließend tritt Nitrobenzylierung am Stickstoff unter Bildung von phosphoryliertem sekundärem Amin VI und

<sup>8)</sup> J. chem. Soc. [London] 1957, 1079.

gleichzeitiger Rückbildung von Natriumjodid ein. Das Intermediärprodukt VI verwandelt sich weiterhin zu der tertiären Base III und Metaphosphorsäure (oder einem Derivat derselben bzw. der Phosphorsäure), während das zurückgebildete Natriumjodid wieder an der Reaktion teilnimmt usw.

Will man also Phosphorsäure-monobenzylester-amide herstellen, so sollte man nur von den Dibenzyl-, Bis-[*p*-jod-benzyl]- oder ähnlich substituierten Benzylester-amiden, nicht aber von den Bis-[*p*-nitro-benzyl]-ester-amiden ausgehen, da nur die ersteren ohne Gefahr einer Umlagerung in normaler Weise entbenzyliert werden können.

Vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln ausgeführt, die die ROCKEFELLER FOUNDATION Herrn Prof. L. ZERVAS zur Verfügung stellte.

Ich danke der ROCKEFELLER FOUNDATION für die gewährte Hilfe und Herrn Prof. L. ZERVAS für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Phosphorsäure-bis-[p-nitro-benzylester]-anilid (I<sub>f</sub>)* wurde analog dem entsprechenden *p*-Toluidid<sup>1)</sup> bereitet. Ausb. 65% d. Th., Schmp. 151–152° (aus Alkohol).



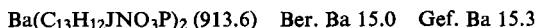
*Phosphorsäure-bis-[p-jod-benzylester]-anilid (I<sub>b</sub>)* wurde analog dem entsprechenden *p*-Toluidid<sup>1)</sup> bereitet. Ausb. 65% d. Th., Schmp. 160–162° (aus Alkohol).



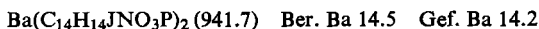
*Bariumsalz des Phosphorsäure-monobenzylester-anilids (II<sub>a</sub>)*: Die Lösung von 0.7 g *Dibenzylester-anilid Ia*<sup>5)</sup> (2 mMol) und 0.4 g (1 mMol) Bariumjodid in 15ccm Methyläthylketon wurde auf dem Wasserbad 2–3 Std. unter Rückfluß gekocht. Das ausgeschiedene *Bariumsalz II<sub>a</sub>* wurde erst mit Aceton, dann mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.5 g (75% d. Th.).



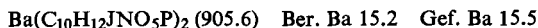
*Bariumsalz des Phosphorsäure-mono-[p-jod-benzylester]-anilids (II<sub>b</sub>)*: Das *Diester-anilid Ib* wurde wie *Ia*, aber in Gegenwart von Natriumjodid, entbenzyliert, die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Mischung zur Entfernung des gleichzeitig gebildeten *p*-Jod-benzyljodids 2 mal mit Äther extrahiert. Beim Zufügen von Bariumchlorid zu der wäßr. Lösung fiel das *Bariumsalz II<sub>b</sub>* in einer Ausb. von 50% d. Th. aus.



*Bariumsalz des Phosphorsäure-mono-[p-jod-benzylester]-p-toluidids (II<sub>c</sub>)*: Das *Diester-toluidid Ic*<sup>1)</sup> wurde wie *Ia*, aber in Gegenwart von Natriumjodid, entbenzyliert. Das aus der Reaktionslösung abgeschiedene Natriumsalz (entspr. *II<sub>c</sub>*, Ausb. 75% d. Th.) wurde durch Lösen in Wasser und Zufügen von Bariumchlorid in das *Bariumsalz II<sub>c</sub>* umgewandelt.



*Bariumsalz des Glycinmethylester-N-phosphorsäure-mono-[p-jod-benzylesters] (II<sub>d</sub>)*: Das entsprechende *Diester-amid Id*<sup>1)</sup> wurde wie *Ia* mit Bariumjodid entbenzyliert. Ausb. 50% d. Th. *Bariumsalz II<sub>d</sub>*.

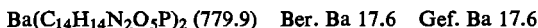


*Bariumsalz des Phosphorsäure-mono-[p-nitro-benzylester]-anilids (II<sub>f</sub>)*: Die Lösung von 0.9 g *Diester-anilid If* (2 mMol) und 0.3 g (2 mMol) Natriumjodid in etwa 10 ccm Aceton

wurde auf dem Wasserbad etwa 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert und die wäßrige Lösung mit Bariumchlorid versetzt. Das abgeschiedene *Bariumsalz II f* wurde aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (55% d. Th.).



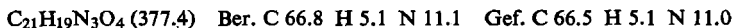
*Bariumsalz des Phosphorsäure-mono-[p-nitro-benzylester]-p-toluidids (IIe)*: Durch Entbenzylierung des entsprechenden *Diester-toluidids Ie*, wie bei If beschrieben. Ausb. etwa 60% d. Th.



*Bariumsalz des Glycinmethylester-N-phosphorsäure-mono-[p-nitro-benzylesters] (IIg)*: Das entsprechende *Diester-amid Ig*<sup>1)</sup> wurde wie If entbenzyliert und in das *Bariumsalz II g* umgewandelt. Ausb. 50% d. Th. (aus wäßr. Alkohol).



*N,N-Bis-[p-nitro-benzyl]-p-toluidin (III)*: Die Lösung von 4.6 g *Diester-toluidid Ie*<sup>1)</sup> (10 mMol) und 1.65 g Natriumjodid (11 mMol) in 50 ccm Methyläthylketon wurde auf dem Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wurde nach 24 stdg. Stehenlassen im Eisschrank scharf abgesaugt und zuerst mit Methyläthylketon, dann mit Wasser gewaschen. Ausb. 2.1 g. Das Methyläthylketon-Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und die Mischung mit Äther extrahiert. Aus der Ätherschicht schied sich eine weitere, kleine Menge (0.5 g) *III* ab, so daß die Gesamtausb. auf 70% d. Th. anstieg. Verwendete man statt 11 mMol nur 2 mMol Natriumjodid und verlängerte die Kochdauer bis auf etwa 12 Stdn., so erhielt man praktisch die gleiche Ausb. (65% d. Th.) an Amin *III*. Schmp. 192–194° (aus Eisessig oder Benzol).



Als Schmp. für das Amin *III* ist in der Lit.<sup>9)</sup> 189° angegeben. Ein nach diesen Angaben vorbereitetes Präparat schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig und aus Benzol ebenfalls bei 192–194°. Misch-Schmp. 192–194°.

*N,N-Bis-[p-nitro-benzyl]-anilin* wurde genau wie *III* aus dem *Diester-anilid If* bereitet. Ausb. 30% d. Th.; Schmp. und Misch-Schmp.<sup>10)</sup> 165–167°.

#### *Katalyt. Hydrierung von N,N-Bis-[p-nitro-benzyl]-p-toluidin (III)*

a) *Partielle Hydrierung zu p-Toluidin (IV)*: Die Lösung von 1.9 g (5 mMol) *III* in einem Gemisch von 30 ccm Äthanol und 8 ccm konz. Salzsäure wurde in Gegenwart von Palladiumschwarz katalyt. hydriert. Die anfangs rasch verlaufende Hydrierung verlangsamte sich plötzlich nach etwa 45 Min., als bereits 1080 ccm *Wasserstoff* (21°, 760 Torr), d. h. etwas mehr als 8 mMol, aufgenommen worden waren. Die Hydrierung wurde unterbrochen, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit verd. Ammoniak behandelt. Es wurden 1.2 g (78% d. Th.) *p-Toluidin* vom Schmp. und Misch-Schmp. 43–44° erhalten.

b) *Hydrierung zum cis-4-Amino-1-methyl-cyclohexan (V)*: Die Lösung von 0.95 g (2.5 mMol) *III* in Eisessig wurde in Gegenwart von Palladiumschwarz katalyt. hydriert. Nach etwa 8 Stdn. waren insgesamt 1080 ccm *Wasserstoff* (22°, 758 Torr), davon die Hälfte innerhalb von 30 Min., aufgenommen, und somit war die Hydrierung beendet. Das mit Wasser versetzte Filtrat wurde zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (*V*) wurde in Wasser gelöst

<sup>9)</sup> E. LELLMANN und N. MAYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3581 [1892].

<sup>10)</sup> C. PAAL und H. SPRENGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 61 [1897].

und wie üblich nach Schotten-Baumann benzyliert. Es wurden 0.9 g (60% d. Th.) *N*-Benzoylderivat von *V* erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur<sup>11)</sup> bei 115–116° schmolz.

Bei der *Hydrierung* von *p*-Toluidin in Eisessig mit Palladiumschwarz als Katalysator entstand ebenfalls *V*, das in Form seines Benzoylderivates (Schmp. 115–116°) in einer Ausb. von 80% isoliert wurde.

<sup>11)</sup> A. SKITA und W. BERENDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1529 [1919].

HANS MUXFELDT und VOLKER KOPPE

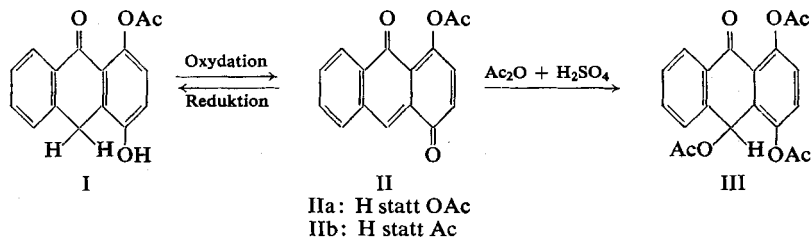
## Die Konstitution der vermeintlichen Anthrachinone-(4.9) (*ana*-Chinone)

Aus dem Organisch-Chemischen-Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 27. Dezember 1957)

Bei allen bisher in der Literatur beschriebenen Derivaten des Anthrachinons-(4.9) handelt es sich um substituierte Anthrachinone-(1.4).

Neben den „normalen“ Chinonen des Anthracens, die sich vom Anthrachinon-(1.2), -(1.4) und -(9.10) herleiten, wurden auch einige Derivate des bisher unbekanntes Anthrachinons-(4.9) (IIa) beschrieben<sup>1–3)</sup>, die ausnahmslos in der 1-Stellung eine Sauerstofffunktion tragen und nach einem Vorschlag von K. ZAHN<sup>2)</sup> als *ana*-Chinone bezeichnet werden. Ihr einfachster Vertreter, das 1-Acetoxy-anthrachinon-(4.9) (II), ist von K. ZAHN<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden. Er entsteht u. a., wenn man das 4-Hydroxy-1-acetoxy-anthron-(9) (I), dessen Konstitution einwandfrei gesichert ist<sup>2)</sup>, oxydiert, und liefert bei nachfolgender Reduktion wieder I, d. h., I und sein Oxydationsprodukt scheinen zueinander im Verhältnis von Hydrochinon zu Chinon zu stehen. Diese Reaktionsfolge sowie der Verlauf der THIELE-WINTER-Reaktion mit II,



<sup>1)</sup> A. GREEN, J. chem. Soc. [London] **1926**, 1428; **1927**, 2384.

<sup>2)</sup> K. ZAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2063 [1934].

<sup>3)</sup> H. WALDMANN und H. POPPE, Liebigs Ann. Chem. **527**, 190 [1936]; H. WALDMANN und E. ULSPERGER, Chem. Ber. **83**, 178 [1950].