

# Ein Beitrag zur Chemie $\beta$ -stickstoffsubstituierter Äthyl-diphenylphosphorsäureester

VON FRIEDRICH FISCHER UND ERDMANN HOFFMANN

## Inhaltsübersicht

Am Beispiel des Di-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-aminoäthyl-diphenylphosphats wird eine anomale Hydrolyse im schwach alkalischen Medium zu polymeren Aminen und Diphenylphosphat sowie die Dimerisierung der aliphatischen Komponente bei Behandeln der chloroformischen Lösung mit Chlorwasserstoff beschrieben.

In der Regel hydrolysieren tertiäre Alkyl-diphenyl-phosphate in Gegenwart von Alkalihydroxyden zu Phenol und Alkyl-phenyl-hydrogenphosphat, dessen Anion gegen weitere Hydrolyse beständig ist<sup>1)2)</sup>. Eine Abweichung von dieser Regel beobachteten BROWN und OSBORN<sup>3)</sup> bei der Hydrolyse von tertiären  $\beta$ -Aminoäthyl-phosphorsäureestern in schwach alkalischer Lösung. DURANT, TURNBULL und WILSON<sup>4)</sup> untersuchten diese Ausnahmeerscheinung am Beispiel des  $\beta$ -Aminoäthyl-diphenylphosphates. Sie konnten nachweisen, daß in stark alkalischer Lösung eine hydrolytische Spaltung beider Phosphor-phenhydroxy-Bindungen, in schwach alkalischer Lösung dagegen eine hydrolytische Spaltung der Phosphor-alkylhydroxy-Bindung auftritt. Dabei bilden sich im zweiten Fall vorwiegend polymere Amine und Diphenyl-phosphorsäure neben nur unbedeutenden Anteilen Phenol.

Ein weiteres Beispiel dafür, daß die Hydrolyse tertiärer Diphenylphosphorsäureester augenscheinlich dann anomal verläuft, wenn die aliphatische Esterkomponente in  $\beta$ -Stellung eine basische Stickstofffunktion trägt, haben wir im Di-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-aminoäthyl-diphenylphosphat gefunden. Auch hier treten bei der Hydrolyse in schwach alkalischem Medium nicht identifizierte, polymere Amine und Diphenyl-phosphorsäure auf.

<sup>1)</sup> P. W. C. BARNARD, C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN, K. G. OLDHAM, B. L. SILVER u. C. A. VERNON, Chem. and Ind. **1955**, 760.

<sup>2)</sup> W. WILSON, H. A. G. MONTGOMERY u. J. H. TURNBULL, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4603.

<sup>3)</sup> D. M. BROWN u. G. O. OSBORNE, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2590.

<sup>4)</sup> G. J. DURANT, J. H. TURNBULL u. W. WILSON, Chem. and Ind. **1958**, 157.

Des weiteren fanden DURANT et al.<sup>4)</sup>, daß bei dem Versuch, Dimethyl-amino-äthyl-diphenyl-phosphat aus Diphenyl-phosphorylchlorid und Dimethylamino-äthanol darzustellen, allein Piperazinium-bis-diphenyl-phosphat entstand. Ebenso beschrieben CADOGAN und THOMAS<sup>5)</sup> eine langsame Dimerisierung der aliphatischen Komponente des  $\beta$ -Diäthyl-amino-äthyl-diäthylphosphates bei Zimmertemperatur, wobei die Dimerisierungs-Geschwindigkeit beim Erhitzen des Esters in Substanz oder in methanolischer Lösung erhöht werden konnte.

Eine solche Tendenz zur Dimerisierung ist im Falle des Di-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-aminoäthyl-diphenyl-phosphates weder bei mehrmonatigem Aufbewahren, noch bei mehrstündigem Erhitzen in Substanz oder in methanolischer Lösung auf 100° zu erkennen. Dagegen dimerisiert die aliphatische Komponente des Esters beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die chloroformische Lösung. Um das Dimerisierungsprodukt besser isolieren zu können, haben wir die Hydroxylgruppen mit Thionylchlorid umgesetzt und danach mit Pikrinsäure das 1,1,4,4-Tetra-( $\beta$ -chloräthyl)-piperazinium-dipikrat erhalten.

### Beschreibung der Versuche

1. Di-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-aminoäthyl-diphenyl-phosphat: Zu einer im Eiskochsalz-Bad gekühlten Lösung von 13,9 g Triäthanolamin in 100 ml absol. Chloroform werden 5 g Diphenyl-phosphorylchlorid in 30 ml absol. Chloroform gelöst langsam zuge tropft. Die Reaktionslösung wird noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und nach weiteren 2 Tagen vom ausgefallenen Triäthanolamin-hydrochlorid getrennt. Dem Filtrat werden 40 ml absol. Äthanol zugesetzt. Dann fällt man das überschüssige Triäthanolamin durch vorsichtige Zugabe von 25 g gesättigter ätherischer Chlorwasserstofflösung (81 mg HCl/g Lösung). Nach eintägigem Stehen wird das Hydrochlorid abgesaugt, das Filtrat auf 60 ml eingeeengt und wieder abgesaugt. Die gesamte Menge des Triäthanolamin-hydrochlorids entspricht derjenigen, die nach einem Formelumsatz übrigbleiben muß (ber. 13,81 g, gef. 13,80 g). Die Lösungsmittel werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rest ist ein goldgelbes Öl, das aus Äthanol/Äther umgefällt und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet wird. Ausbeute 90–95% d. Th.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>P (381,36) ber.: C 56,68; H 6,34; N 3,67;  
gef.: C 56,71; H 6,07; N 3,40.

2. 1,1,4,4-Tetra-( $\beta$ -chloräthyl)-piperazinium-dipikrat: 2,64 g Di-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-aminoäthyl-diphenyl-phosphat werden in 100 ml absol. Chloroform gelöst. In die Lösung leitet man trockenen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Dabei fällt eine ölige Substanz aus, die sich schwer reinigen läßt. Deshalb tropft man zu dem Rohprodukt in Chloroform 8 g Thionylchlorid unter Rühren zu, kocht auf dem Wasserbad 1 Stunde am Rückfluß und entfernt Chloroform und überschüssiges Thionylchlorid unter vermindertem

<sup>5)</sup> J. I. G. CADOGAN u. L. C. THOMAS, J. chem. Soc. [London] 1960, 2248.

Druck. Der Rückstand wird in heißem absol. Methanol aufgenommen und nach Erkalten mit absol. Äther gefällt. Aus Äthanol erhält man das Dipikrat vom Zers.-P. 198—199°; Ausbeute 45% d. Th.

$C_{12}H_{24}Cl_4N_2 \cdot 2 C_6H_5N_3O_7$  (794,36) ber.: C 36,29; H 3,55; N 14,11;  
gef.: C 36,95; H 3,82; N 13,91.

*Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1961.