

338. R. Heim: I. Ueber einige Phenolester der Phosphorsäure.

(Eingegangen am 7. Juli; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den Estern der Phenole verdienen die Phosphorsäureverbindungen ein grösseres Interesse, weil sie ein vorzügliches Ausgangsmaterial für manche Untersuchungen sein dürften.

Doch gebricht es bis jetzt an einer Methode, um jene Phosphate in glatt verlaufender und ausgiebiger Reaktion zu erhalten. Nahezu immer sind diese Ester durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenole dargestellt worden und scheinen nur Engelhardt und Latschinoff¹⁾ bei der Bereitung des neutralen Phosphats vom Thymol auch Phosphoroxychlorid benutzt zu haben.

Allerdings erwähnt Jacobsen²⁾ anlässlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol u. A. auch der Bildung des Triphenylphosphats, aber nur beiläufig, und ist namentlich nicht zu ersehen, ob sich auf jene Bildungsweise, worauf es hier ankam, eine eigentliche Darstellungsmethode gründen lasse oder nicht.

Veranlasst durch Hrn. Prof. Merz habe ich die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf verschiedene, jeweilen im Ueberschuss genommene Phenole untersucht.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Benzolphenol. Triphenylphosphat, $(C_6H_5)_3PO_4$.

Dieser Ester ist zuerst von Scrugham³⁾ 1854 dargestellt worden. Als Scrugham Phenol und Phosphorpentachlorid zusammenbrachte, erfolgte unter starker Erwärmung eine massenhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Reaktion ging später langsamer vor sich und musste durch Erwärmen gefördert werden. Sie lieferte, abgesehen von Phosphoroxychlorid, einen neutralen öllartigen Körper, aus dem Scrugham durch Rektification Chlorbenzol und über 360° siedendes Triphenylphosphat abschied. Das letztere beschreibt Scrugham als ein dickflüssiges, geruchloses, im durchgelassenen Licht gelbliches, im reflektirten grünlich schillerndes Liquidum, welches bei niedriger Temperatur zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt.

Später führt Glutz⁴⁾ an, dass er bei der Destillation von gleichen Molekülen Phenol und Phosphorpentachlorid Chlorbenzol und einen

¹⁾ Diese Berichte II, 510.

²⁾ Ebendas. VIII, 1519; Jahresb. 1875.

³⁾ Williamson, Ann. Chem. Pharm. 92, 316; Jahresb. 1854, 604.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 181; Jahresb. 1867, 627,

beträchtlichen Rückstand erhalten habe, der aus Triphenylphosphat, Di- und Monophenylphosphorsäurechlorid bestehe. Daraus isolirte er das Triphenylphosphat durch Behandlung mit Natronlauge, Wasser und Aufnahme des nicht Gelösten in Aether. Aus letzterem schoss das Triphenylphosphat in durchsichtigen Nadeln an, die, über Schwefelsäure getrocknet, schneeweiss und geruchlos werden. Glutz giebt weiter an, dass das Triphenylphosphat bei der Temperatur des Wasserbades schmelze, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether sei.

1875 veröffentlicht G. Jacobsen ¹⁾, dass bei der Einwirkung von mehreren Molekülen Phenol auf Phosphoroxychlorid neben Diphenylphosphorsäurechlorid Triphenylphosphat in bei 45° schmelzenden Nadeln erhalten werde, welches sich in Alkohol leicht löse und bei sehr hoher Temperatur unzersetzt übergehe.

In allen Fällen war es also das direkt angewandte oder intermediär aus Phosphorpentachlorid gebildete Phosphoroxychlorid, welches die Bildung von Triphenylphosphat aus Phenol veranlasste. Doch scheint der Phenolester nur in mässiger Menge erhalten worden zu sein. So äussert Gräbe ²⁾: »Als Darstellungsmethode des Diphenyloxyds sei das Erhitzen des Phenols mit Bleioxyd der Gewinnung nach Le Simple vorzuziehen, da man die Darstellung des Phosphorsäurephenyläthers umgehe.«

Es kam nun darauf an, zu untersuchen, ob das Triphenylphosphat nicht direkt aus Phenol und Phosphoroxychlorid glatt und quantitativ entstehen könne.

Zunächst habe ich 1 Molekül Phosphoroxychlorid und überschüssiges Phenol (4 Moleküle) in einem Kolben am Rückflusskühler 1½—2 Stunden, d. h. so lange sieden lassen, bis aus einem knieförmig niederwärts gebogenen Rohre am oberen Ende des Kühlers keine Salzsäure mehr entwich.

Das braun gefärbte, ziemlich leichtflüssige Produkt wurde aus einem geräumigen Fraktionirkölbchen destillirt. Zuerst versiedete das überschüssige Phenol, dann stieg das Thermometer langsam bis 260° und nun plötzlich über 360°. Die jetzt übergehende Fraktion, bei weitem der grösste Theil, wurde besonders aufgefangen, da hier der neutrale Ester zu erwarten war, der bei 407° kochen soll.

Ich setzte die Destillation so lauge fort, bis das sonst gelbe, grünlich schimmernde Oel sich zu bräunen begann. Rückstand im Kölbchen war dann nur noch gering.

Das dickflüssige Destillat, welches auch nach längerem Abkühlen nicht erstarrte, wurde nochmals destillirt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1519.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 193.

Nun ging ein viel heller gelbes Oel über, das beim Abkühlen rasch zu einer aus kleinen Nadelchen bestehenden Masse erstarrte; sie wurde abgepresst und getrocknet. Schmelzpunkt 43—45°.

Durch Umkrystallisiren von solchem Präparat aus ligroinhaltigem Aether bekam ich prachtvolle Krystalle — wohl ausgebildete, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 45°, d. i. der Schmelzpunkt des reinen Triphenylphosphats.

Da das Phosphoroxychlorid heftig corrodirend auf Kork einwirkt, so benutzte ich bei späteren Versuchen eine geräumige tubulirte Retorte, welche an einen grossen Kühler angeschmolzen war, so dass jegliche Korkverbindung im Bereich der heissen Dämpfe wegfiel.

Viel überschüssiges Phenol anzuwenden, ist nicht nöthig. Ich nahm nur wenig mehr als 3 Moleküle auf 1 Molekül Phosphoroxychlorid und verfuhr im Uebrigen wie früher.

Der Process war bei Benutzung von 25 g Phosphoroxychlorid nach 2½stündigem Erhitzen beendet und lieferte eine fast wasserhelle Reaktionsmasse.

Sie wurde in einem Fraktionirkölbchen jeweilen zuerst vom unveränderten Phenol befreit und dann, nach Herstellung eines theilweisen Vacuums, das Triphenylphosphat abdestillirt.

Auf 25 g Phosphoroxychlorid erhielt ich so 42—43 g Triphenylphosphat, d. s. 81 pCt. der theoretischen Menge.

Die fraktionirte Destillation kann übrigens ganz wegfallen. Um noch unverändertes Phenol zu beseitigen, schüttelt man die rohe Reaktionsmasse mit verdünnter Natronlauge, der Rückstand wird in Aether gelöst, die Lösung, um alles Wasser zu entfernen, mit Chlorcalcium digerirt, dann filtrirt und abdunsten gelassen. Hierbei bildete sich eine reichliche Krystallmasse, welche nochmals umkrystallisirt wurde.

Auf 30 g Phosphoroxychlorid wurden 51 g Triphenylphosphat oder ungefähr 81 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Die Analyse dieses Präparats bestätigte, dass Triphenylphosphat vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.26	66.65 pCt.
Wasserstoff	4.64	4.77 »

Bei sehr anhaltendem Erhitzen, so 16 Stunden für 150 g Phosphoroxychlorid und 280—290 g Phenol, stellte sich die Ausbeute an Triphenylphosphat noch erklecklich höher, als bis jetzt angegeben worden ist.

Ich bekam nämlich auf 150 g Phosphoroxychlorid 286 g Triphenylphosphat, also 90 pCt. der theoretischen Menge. Schliesslich ist es mir gelungen, 95 pCt. zu erzielen, insofern 100 g Phosphoroxychlorid

und die etwas mehr wie theoretische Phenolmenge 200 g Triphenylphosphat lieferten.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf *p*-Kresol.

Tri-*p*-kresylphosphat, $(C_7H_3)_3PO_4$.

Anna Wolkow¹⁾ theilt mit, dass Phosphorpentachlorid und *p*-Kresol schon in der Kälte reagiren. Dabei entsteht eine braune ölige Masse, aus der Wolkow nach dem Waschen mit Kalilauge und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether Tri-*p*-kresylphosphat erhalten hat. Das Phosphat soll tafelfartige Krystalle bilden, welche bei 67—69° schmelzen.

Wie den Phosphorsäureäther des Phenols habe ich auch denjenigen des *p*-Kresols dargestellt.

1 Molekül Phosphoroxychlorid und etwas mehr als 3 Moleküle *p*-Kresol wurden in der Retorte mit angeschmolzenem Kühler so erhitzt, dass die Mischung immer in ruhigem Sieden blieb, bis endlich die Entwicklung von Salzsäuredämpfen aufhörte. Während des Versuchs entfärbte sich die anfangs gelbe Flüssigkeit mehr und mehr; zuletzt hatte ich ein fast farbloses Oel vor mir, das nach dem Erkalten krystallinisch blättrig erstarrte. Ich schüttelte diese Masse tüchtig mit Natronlauge und extrahirte den Rückstand mit Aether. Die zunächst durch Chlorcalcium entwässerte ätherische Lösung lieferte beim Eindunsten schöne, vollkommen durchsichtige Krystalltafeln, welche aber noch nicht ganz farblos waren. Durch anhaltendes rückfliessendes Kochen mit Alkohol und Thierkohle, Filtriren u. s. w. können farblose Kryställchen erhalten werden. Sie wurden noch aus Aether umkrystallisirt. Hierbei ergaben sich grosse anorthische Tafeln, aber zudem auch scharf ausgebildete anorthische Prismen, gleichfalls von bedeutender Grösse, völlig wasserhell und durchsichtig. Völlig trocken schmolzen sämtliche Krystalle bei 77.5—78°, während Wolkow den Schmelzpunkt des Tri-*p*-kresylphosphats zu 67—69° angiebt.

Die Analyse ergab die erwarteten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.48	68.71 pCt.
Wasserstoff	5.71	5.98 »
Phosphor	8.42	8.47 »

Aus 5 g Phosphoroxychlorid und 12 g *p*-Kresol erhielt ich 9.5 g Tri-*p*-kresylphosphat, also 80 pCt. der theoretischen Menge. Bei späteren Versuchen war die Ausbeute noch grösser.

50 g *p*-Kresol und 23 g Phosphoroxychlorid lieferten 51 g Tri-*p*-kresylphosphat, etwas mehr als 25 g des Kresols und 12 g des

¹⁾ Jahresb. 1870, 742.

Oxychlorids sogar 28 g des organischen Phosphats, d. s. im ersten Falle 92, im zweiten sogar 97 pCt. des theoretisch möglichen Betrags.

Also kann das Tri-*p*-kresylphosphat, ganz ebenso wie das entsprechende Triphenylphosphat, glatt und sozusagen quantitativ dargestellt werden.

Wird das Tri-*p*-kresylphosphat in Alkohol aufgenommen, worin es sich in der Kälte nur mässig löst, und die Lösung langsam abdunsten gelassen, so erhält man es in grossen weissen Nadeln oder Spiessen, welche büschelförmig gruppirt sind und übrigens wiederum bei 77.5—78° schmolzen.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf *o*-Kresol.

Tri-*o*-kresylphosphat, $(C_7H_7)_3PO_4$.

Dieser Ester scheint noch nicht bekannt zu sein. Doch war vor auszusehen, dass er sich analog wie das Triphenyl- und Tri-*p*-kresylphosphat, bezw. durch Erhitzen von überschüssigem *o*-Kresol mit Phosphoroxychlorid werde erhalten lassen.

1 Molekül Phosphoroxychlorid und 3 Moleküle *o*-Kresol wurden im früher erwähnten Apparate so lange bis zum ruhigen Sieden erhitzt, als noch Chlorwasserstoff entwich.

Die anfangs rothgelbe Mischung nahm beim stärkeren Erhitzen eine hellgelbe Farbe an, dunkelte jedoch allmählich und bildete schliesslich, nach durchgeführter Reaktion, ein nur wenig bewegliches, zwar braunes, aber doch noch durchsichtiges Oel. Ich habe dasselbe mit verdünnter Natronlauge tüchtig geschüttelt und dann mit Aether extrahirt. Der Aether wurde verdunsten gelassen, aber Krystalle schieden sich nicht aus, sondern es hinterblieb ausschliesslich ein dunkles Oel, welches nach der Destillation im luftverdünnten Raum eine nur noch gelbliche Färbung und grünlichen Schimmer zeigte. Während 4 Wochen über Eis gestellt, erhielt sich das Oel flüssig.

Die Verbrennung lieferte ungenügende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.48	69.28 pCt.
Wasserstoff	5.71	6.08 »

Bei der Destillation scheint eine geringe Zersetzung stattgefunden zu haben, da sich das Oel milchig trübte und ein deutlicher Kresolgeruch auftrat.

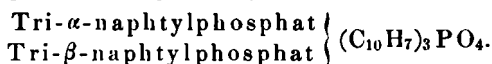
Bei einer erneuten Darstellung des Esters verfuhr ich zunächst wieder in gleicher Weise, gebrauchte zur Extraktion abermals Aether, entwässerte jedoch die ätherische Lösung, destillirte den Aether ab und erhitzte dann weiter bis erheblich über den Siedepunkt des Kresols, um nur Phosphorsäureester als Rückstand zu haben, aber ohne ihn zu destilliren.

Die Analyse des Phosphats lieferte jetzt wenigstens angenähert stimmende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.48	68.02 pCt.
Wasserstoff	5.71	5.92 »
Phosphor	8.42	8.47 «

Auf 28 g Phosphoroxychlorid und die entsprechende Menge *o*-Kresol (67 g) erhielt ich 65 g Tri-*o*-kresylphosphat, also 96.5 pCt. des theoretischen Betrags.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf α - und β -Naphthol.



Die neutralen Phosphorsäureester der beiden Naphtole sind zuerst von Schaeffer ¹⁾ durch die Wechselwirkung gleicher Moleküle Naphtole und von Phosphorpentachlorid dargestellt worden. Die α -Verbindung erhielt er in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°, welche sich in Aether wenig, in warmem Alkohol leicht, schwer in kaltem lösten. Ganz ähnliche Krystalle bildete auch die β -Verbindung; sie war in Aether und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol nur wenig löslich; Schmelzpunkt 108°.

Tri- β -naphthylphosphat.

1 Molekül Phosphoroxychlorid und 3 Moleküle β -Naphthol (mit etwas Ueberschuss) wurden auf freier Flamme in der öfters erwähnten Retorte erhitzt, bis die Masse ruhig floss und keine Salzsäure mehr entwich.

Doch möge mir, bevor ich auf die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes eintrete, gestattet sein, einiges über die beste Art des Erhitzens anzuführen.

Um Verpuffungen vorzubeugen, die in Folge einer stellenweisen Ueberhitzung der zähen Masse wiederholt stattfanden, erwärmte ich die Reaktionsmischung auf einer Asbestunterlage nur so stark, dass ein ruhiges Sieden, aber nie ein wallendes Kochen stattfand. Im letzteren Falle nämlich wird die Mischung plötzlich schwarzbraun und undurchsichtig, die rückfliessenden Tropfen zischen förmlich auf und gleichzeitig sublimirt Naphtol in grossen Mengen. Unter derartigen Umständen treten erwähnte Verpuffungen ein.

Behufs Vermeidung solcher Fatalität habe ich den Ester auch durch Erhitzen im Oelbad auf 200—220° darzustellen versucht. Aber in diesem Falle nimmt der Versuch weit mehr Zeit in Anspruch, die

¹⁾ Diese Berichte II, 90; Ann. Chem. Pharm. 152, 279.

Ausbeute an Ester ist verhältnissmässig gering, auch die Reindarstellung sehr langwierig.

Die Reaktionsmasse bildete, als alle Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, ein vollkommen durchsichtiges, dunkelbraunes, sehr dickflüssiges Oel.

Dasselbe wurde, weil es sonst ganz zähe wird, noch heiss in eine Schale gebracht, hier mit verdünnter Natronlauge übergossen und zerrührt. Bald entstand eine grauweisse, krystallinische Masse, welche wiederholt mit Lauge ausgezogen, dann rein gewaschen, endlich getrocknet wurde.

Diese Substanz, welche sich schwach klebrig anfühlte, habe ich in alkoholischer Lösung längere Zeit rückfliessend mit Thierkohle gekocht. Zwar sah das Filtrat noch braun aus, aber es lieferte beim Erkalten doch weisse und zwar zu Würzchen gruppirte feine Nadelchen. Der Schmelzpunkt war 110.5—111° und erfuhr selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren keine Aenderung. Schaeffer giebt an, das Tri- β -naphthylphosphat schmelze bei 108°.

• Dass übrigens in der That dieses Phosphat erhalten worden war, bestätigt die folgende Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.63	75.75 pCt.
Wasserstoff	4.41	4.66 »

25 g Phosphoroxychlorid und 70 g β -Naphthol gaben beim Erhitzen direkt über freier Flamme 50 g reines Tri- β -naphthylphosphat, andererseits 50 g des Oxychlorids und 140 g des Naphthols 92 g Phosphorsäureester, welche Mengen 65 und 60 pCt. der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Weit geringer war die Ausbeute beim viel länger währenden Operiren im Oelbade.

Auf die gleichen Substanzmengen wie bei dem oben angeführten ersten Versuche und bei 20stündigem Erhitzen erhielt ich nur 18 g reines Tri- β -naphthylphosphat, das sind 23 pCt. des theoretischen Betrages.

Tri- α -naphthylphosphat.

Angewandt 1 Molekül Phosphoroxychlorid auf etwas mehr wie 3 Moleküle α -Naphthol.

Ich erhitzte die Mischung wegen der beim neutralen β -Naphthylphosphat mitgetheilten Gründe nur bis zum gelinden Sieden, aber nicht bis zum wallenden Kochen. Das Reaktionsprodukt bildete nach beendigter Salzsäureentwicklung ein durchsichtiges, dunkelbraunes, grün fluorescirendes, sehr dickflüssiges Liquidum. Dieses ging beim wiederholten Ausziehen mit verdünnter Lauge in ein grauweisses, krystalli-

nisches Pulver über, welches abgewaschen und schliesslich aus siedendem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Die noch bräunliche und schwach grünlich fluorescirende Lösung gab zwar kleine aber wohl ausgebildete, büschlig gruppirte, glänzende Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren, ganz so wie für das Tri- α -naphthylphosphat angegeben wird, bei 144.5—145^o schmelzen.

Die Analyse bestätigte, dass der erwartete Ester entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.63	75.25 pCt.
Wasserstoff	4.41	4.74 »

Die Ausbeuteverhältnisse sind nahezu dieselben wie bei der β -Verbindung.

25 g Phosphoroxchlorid und 70 g α -Naphthol lieferten 48 Tri- α -naphtholphosphat, andererseits 50 g des ersten und 140 g des zweiten Körpers 90 g des Phosphorsäureesters, das sind 62 und 58 pCt. des theoretischen Betrags.

Zusammenfassung.

Die neutralen Phosphorsäureester der Phenole werden beim Erhitzen von Phosphoroxchlorid mit den am besten im schwachen Ueberschuss angewandten Phenolen leicht und glatt erhalten.

Derart ergab die Reaktion des Phosphoroxchlorids mit Benzolphenol, mit dem *o*- und *p*-Kresol bis über 90 pCt., mit dem α - und β -Naphthol 60 und 65 pCt. der theoretischen Menge an neutralen Phosphorsäurephenolestern.

Dasjenige Verfahren für die eigentliche Darstellung dieser Körper, welches sich so zu sagen aufdrängt, aber bis jetzt doch nur geringe Beachtung gefunden hat, liefert somit in der That ganz vorzügliche Ausbeuten.

Das Tri-*o*-Kresylphosphat ist noch nicht beschrieben worden. Es bildet ein braungefärbtes Oel, welches unter schwacher Zersetzung überdestillirt und nicht in den festen Zustand hat übergeführt werden können.

Die Eigenschaften der anderen Phenolester habe ich mit den vorhandenen Angaben ganz oder doch bis an nur wenig erhebliche Unterschiede übereinstimmend gefunden.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.