

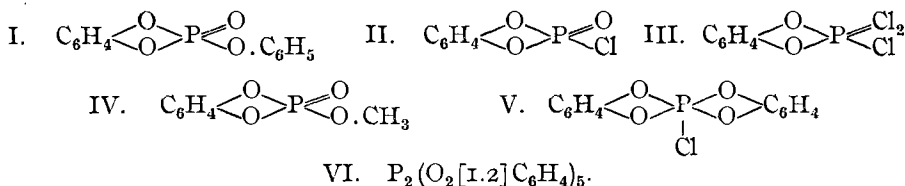
**459. Ludwig Anschütz und Walter Broeker: Über aromatische Abkömmlinge der hypothetischen Ortho-phosphorsäure,  $P(OH)_5^1$ . (Vorläufige Mitteilung.)**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 10. November 1926.)

Die Untersuchungen Zetzsches und seiner Mitarbeiter über organische Phosphorsäure-Verbindungen haben in neuester Zeit<sup>2)</sup> eine Richtung angenommen, die uns veranlaßt, hier in Kürze über eine Arbeit zu berichten, die ursprünglich nur in ausführlicher Form zusammen mit anderen Ergebnissen in Liebigs Annalen veröffentlicht werden sollte. Die Versuche von Zetzsche und Aeschlimann streifen nämlich teilweise unser Arbeitsgebiet, doch ist es dabei bisher nicht zur Behandlung von Fragen gekommen, denen wir uns bereits gewidmet haben. Dies auch künftighin womöglich zu vermeiden, ist der Zweck dieser Mitteilung, in der nur ein Teil unserer Versuchsergebnisse in großen Zügen unter Weglassung alles präparativen und analytischen Materials besprochen werden soll. Unsere Arbeit ist seit Mitte August 1926 abgeschlossen. Ihre Ergebnisse hat der eine von uns (W. Broeker) bereits bei der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Inaugural-Dissertation eingereicht, sowie der Marburger Chemischen Gesellschaft vortragen.

Zetzsche hat im Verein mit Aeschlimann (l. c.) die Einwirkung von Phenyl-phosphorsäure-dichlorid<sup>3)</sup> auf mehrwertige Phenole in den Kreis seiner interessanten Arbeiten gezogen, die sich bisher vorwiegend auf aliphatische Phosphorsäure-Verbindungen erstreckten. Die genannten Autoren haben hierbei unter Anwendung des Brenzcatechins und analoger Verbindungen cyclische Phosphorsäure-ester vom Typus I als schwach gelblich gefärbte, spröde Lacke von unscharfen, tief liegenden Schmelzpunkten erhalten. Die von Zetzsche und Aeschlimann beschriebene Substanz (I) stellt den Phenylester einer Säure dar, deren Chlorid (II) zuerst von Knauer<sup>4)</sup>, einem Schüler von Michaelis, in Form feiner Krystallnadeln<sup>5)</sup> gewonnen wurde.



Unsere eingangs erwähnten Versuche regte zunächst das Interesse an, welches uns phosphorhaltige Ringsysteme zu bieten scheinen. Wir begannen unsere Arbeit mit einer Untersuchung der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Brenzcatechin. Hierbei entsteht nun neben anderen

<sup>1)</sup> Im Nomenklatur-Gebrauch folgen wir dem Wunsch der Redaktion dieser Zeitschrift, wonach der Name „Ortho-phosphorsäure“ künftig nur noch auf die Verbindung  $P(OH)_5$  anzuwenden ist, während die Säure  $O:P(OH)_3$  stets kurzweg als „Phosphorsäure“ bezeichnet werden soll.

<sup>2)</sup> *Helv.* **9**, 710 [1926].      <sup>3)</sup> vergl. Autenrieth und Bölli, *B.* **58**, 2144 [1925].

<sup>4)</sup> *B.* **27**, 2571 [1894].

<sup>5)</sup> Knauer gibt den Schmelzpunkt zu 35° an; nach unseren Beobachtungen liegt er bei 59—60°.

Produkten eine Verbindung vom Typus  $P(OR)_5$ , also ein neutraler Ester der hypothetischen Ortho-phosphorsäure. Dies veranlaßte uns zur Herstellung einiger Vertreter dieser bisher unbekanntenen Körperklasse, die uns in valenzchemischer Hinsicht interessierte.

Im Gegensatz zu Zetzsche und Aeschlimann haben wir bei unseren Versuchen die Abspaltung von Chlorwasserstoff im allgemeinen ohne Zuhilfenahme eines Kondensationsmittels ausgeführt; doch geschahen die Veresterungen in der Regel in einem indifferenten Medium.

Bei der Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Brenzcatechin bilden sich je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Substanzen, welche durch die Formeln III, V, VI wiedergegeben werden.

Die unter III aufgeführte Verbindung bezeichnen wir als Brenzcatechyl-phosphortrichlorid; sie siedet unter 11 mm Druck bei  $132^\circ$  (Badtemp.  $160^\circ$ ) und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse vom Schmp.  $61-62^\circ$ . Aus einem Gemisch von 4 Tln. Benzol und 1 Tl. Äther erhält man sie in Form feiner weißer Nadeln.

Das Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (III) liefert mit Methylalkohol unter Bildung von Chlorwasserstoff und Chlormethyl das *o*-Phenylmethyl-phosphat (IV), ein aliphatisches Analogon des von Zetzsche und Aeschlimann dargestellten Phenylesters (I). Unser neuer Körper ist ein farbloses, dickflüssiges, charakteristisch riechendes Öl vom Sdp.<sub>11</sub>  $148^\circ$  (Badtemp.  $175^\circ$ ). Auch das *o*-Phenyl-äthyl-phosphat haben wir bereitet; es siedet unter 12 mm Druck bei  $157^\circ$  (Badtemp.  $185^\circ$ ).

Die durch Formel V wiedergegebene Verbindung, das Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid, haben wir in monomerer und dimerer Form erhalten. Die erstere schmilzt bei  $166-168^\circ$  und zeigt den Sdp.<sub>11</sub>  $194^\circ$  (Badtemp.  $225^\circ$ ). Sie sublimiert in zentimeterlangen Nadeln, welche sich auch stets aus der Schmelze der Substanz beim Erkalten abscheiden. In dimerer Form tritt die Verbindung ebenfalls in wohlausgebildeten, wenn auch kleinen Krystallen auf, die unscharf und unter Zersetzung zwischen  $180^\circ$  und  $210^\circ$  schmelzen.

Als Endprodukt der Umsetzung zwischen Phosphorpentachlorid und Brenzcatechin ist die unter VI aufgeführte Verbindung aufzufassen, für die wir den Namen *o*-Phenyl-orthophosphat vorschlagen möchten. Durch Umlösen aus Xylol erhält man sie in derben Kryställchen, die unter dem Mikroskop teils als 4- oder 6-seitige Täfelchen erscheinen. Die Verbindung schmilzt unscharf und unter Zersetzung zwischen  $200^\circ$  und  $240^\circ$ .

Schließlich sei erwähnt, daß es uns nach längeren Bemühungen gelungen ist, auch den einfachsten aromatischen Ester der Ortho-phosphorsäure darzustellen, und zwar wurde er durch Kondensation von Triphenoxyl-phosphordichlorid<sup>6)</sup> und Phenol erhalten. Der neue Körper, der Ortho-phosphorsäure-pentaphenylester,  $P(OC_6H_5)_5$ , ähnelt in seinem Aussehen dem soeben gekennzeichneten Brenzcatechin-ester; er schmilzt unscharf zwischen  $46^\circ$  und  $52^\circ$ .

Daß die hier beschriebenen Verbindungen, besonders diejenigen von Säurechlorid-Charakter, meist hochgradig wasser-empfindlich sind, braucht kaum hervorgehoben zu werden.

<sup>6)</sup> Darstellung nach Autenrieth und Geyer, B. **41**, 151 [1908].