

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° (Badtemp. 160°) 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*-Phenylenmethyl-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.₁₁ 148° (Badtemp. 175°). Auch das *o*-Phenylen-äthyl-phosphat haben wir bereitet; es siedet unter 12 mm Druck bei 157° (Badtemp. 185°).

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.₁₁ 194° (Badtemp. 225°). 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° und 210° schmelzen.

Als Endprodukt der Umsetzung zwischen Phosphorpentachlorid und Brenzcatechin ist die unter VI aufgeführte Verbindung aufzufassen, für die wir den Namen *o*-Phenylen-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° und 240° .

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 Triphenoxylphosphordichlorid⁶⁾ 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° und 52° .

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

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