

**190. Ludwig Anschütz und Walter Broeker:
Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Brenzcatechin und
Phosphortrichlorid.**

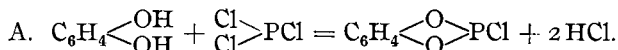
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 27. April 1928.)

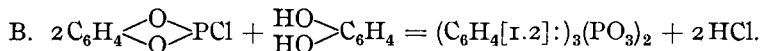
Bei der Umsetzung von Brenzcatechin und Phosphortrichlorid bilden sich Brenzcatechyl-phosphormonochlorid, $C_6H_4[1.2]O_2PCl$, und *o*-Phenylenphosphit, $(C_6H_4[1.2]:)_3(PO_3)_2$. W. Knauer¹⁾, ein Schüler von Michaelis, hat diese beiden Verbindungen mit Hilfe dieser Reaktion zuerst gewonnen. Etwa zur gleichen Zeit haben R. Anschütz und W. Posth²⁾ Brenzcatechin und Phosphortrichlorid miteinander umgesetzt, dabei zwar nur *o*-Phenylenphosphit fassen können, dieses jedoch durch Destillation im Hochvakuum besser charakterisiert, als es durch Knauer geschehen war.

Da wir Brenzcatechyl-phosphormonochlorid in größerer Menge brauchten, haben wir uns mit der gleichen Reaktion beschäftigt und dabei ein bisher nicht beobachtetes Zwischenprodukt festhalten können, dessen Entstehung über den Verlauf der Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid Aufschluß gibt. Dieses Zwischenprodukt ist das *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit, $C_6H_4[1.2]O_2:P.O.[1]C_6H_4[2].OH^3)$.

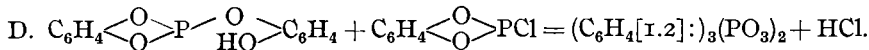
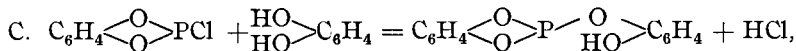
Die erste Phase der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin ist, wie Knauers Versuchs-Ergebnisse zeigen, offenbar die Bildung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid:



Den weiteren Verlauf der Reaktion hat Knauer durch folgende Gleichung dargestellt:



Da trimolekulare Reaktionen im Einklang mit allgemein angenommenen kinetischen Vorstellungen sehr selten sind, so war von vornherein zu vermuten, daß es sich hier in Wirklichkeit um zwei nacheinander ablaufende bimolekulare Reaktionen (C und D) handelt:



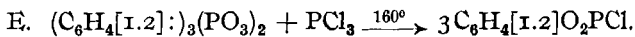
¹⁾ B. 27, 2569 [1894]; Knauer nennt die beiden Verbindungen entsprechend der von Michaelis eingeführten Bezeichnungsweise „sekundäres Brenzcatechin-*o*-chlorphosphin“ und „tertiäres Brenzcatechin-*o*-phosphin“

²⁾ B. 27, 2751 [1894].

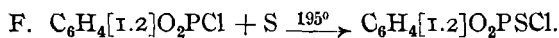
³⁾ Eine ähnlich gebaute Verbindung, nämlich das *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphat, $C_6H_4[1.2]O_2P(:O).O.[1]C_6H_4[2].OH$, haben wir, nach einer Phosphor-Bestimmung zu schließen, früher bei der Zersetzung von *o*-Phenylenphosphat durch Luft-Feuchtigkeit erhalten. Wegen der Unvollständigkeit des analytischen Materials wurde über diese Substanz bisher nur in der Inaugural-Dissertation (Marburg 1927, S. 13 u. 35) des einen von uns (W. Broeker) berichtet.

Daß sich das als Zwischenprodukt auftretende *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphit isolieren lassen würde, war freilich nicht zu erwarten. Wie erwähnt, ist dies jedoch möglich gewesen; ferner ist es gelungen, diese Verbindung mit Hilfe von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid in *o*-Phenylenphosphit umzuwandeln (entsprechend Gleichung D). Man hat also die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid auch auf Grund experimentellen Materials als eine Aufeinanderfolge von drei bimolekularen Reaktionen (A, C, D) aufzufassen.

In präparativer Hinsicht ist zu bemerken, daß man das Brenzcatechyl-phosphormonochlorid nach dem Verfahren von Knauer, entgegen den Angaben dieses Autors, nur in sehr unbefriedigender Ausbeute erhält. Wir haben uns daher nach einem ergiebigeren Wege zur Darstellung dieser Verbindung umgesehen und diesen in der Umsetzung von *o*-Phenylenphosphit mit Phosphortrichlorid bei 160° gefunden⁴⁾:



Endlich haben wir uns davon überzeugt, daß Brenzcatechyl-phosphormonochlorid in gleicher Weise wie andere Esterchloride der *symm.* Phosphorigsäure⁵⁾ bei höherer Temperatur Schwefel anzulagern vermag:



Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Werk Höchst), die unsere Untersuchungen über phosphorhaltige aromatische Verbindungen vielfach durch Überlassung von Ausgangsmaterial unterstützt hat, sagen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank.

Beschreibung der Versuche.

o-Phenylenphosphit, Brenzcatechyl-phosphormonochlorid und *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphit.

Das von R. Anschütz und W. Posth (a. a. O.) vorgeschlagene Verfahren, Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in benzolischer Lösung umzusetzen, verdient den Vorzug vor der von W. Knauer (a. a. O.) beschriebenen Methode, Brenzcatechin mit der 8-fach äquimolekularen Menge Phosphortrichlorid zu erhitzen.

22 g Brenzcatechin werden in 50 ccm Benzol suspendiert und mit 30 g Phosphortrichlorid versetzt. Sodann erhitzt man unter Rückfluß und Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit 5 Stdn. zum Sieden. Bereits nach 1–2 Stdn. scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch mäßige Mengen von gelben, amorphen, phosphor-haltigen Substanzen ab, von denen man nach Beendigung der Reaktion noch heiß über Glaswolle abfiltriert. Nun läßt man erkalten, wobei das *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphit in Form farbloser Nadeln aus der Lösung auskristallisiert⁶⁾. Unter peinlichem Schutz vor

⁴⁾ In analoger Weise erhielten wir früher das Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid; s. Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 380, 384 [1927].

⁵⁾ vergl. R. Anschütz und W. O. Emery, A. **253**, 116 [1889]; F. Ephraim, B. **44**, 634, 3414 [1911]; Wilhelm Strecker und Charlotte Grossmann, B. **49**, 76 [1916].

⁶⁾ Kommt die Darstellung des *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphits nicht in Frage, so erhitzt man statt in Benzol in 50 ccm Xylol zum Sieden. Die Reaktion ist dann nach etwa 3 Stdn. beendet. Die amorphen, phosphor-haltigen Substanzen werden in diesem Falle zugleich mit etwa abgedehntem *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphit nach dem Erkalten in einer Operation abfiltriert.

Luft-Feuchtigkeit nutschts man diese ab und wäscht mehrmals mit trockenem Äther nach.

Das so erhaltene *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (5–7 g) ist in der Regel analysen-rein. Eine weitere Reinigung kann durch Destillation im Vakuum erfolgen. Die Verbindung siedet unter 12 mm Druck bei 155° (Badtemp. 178°). Sie stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl dar, das bald zu feinen weißen Nadeln vom Schmp. 112–113° erstarrt. Das *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit ist löslich in Xylol und Benzol, schwer löslich in Äther und Benzin, fast unlöslich in Petroläther. Es ist sehr empfindlich gegen Luft-Feuchtigkeit, die es in Brenzcatechin und Phosphorigsäure zerlegt. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit entwickelt sich Chlorwasserstoff. Das Acetylierungsprodukt zersetzte sich bei dem Versuch, es im Vakuum zu destillieren. Über die Umsetzung des *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphits mit Brenzcatechyl-phosphormonochlorid wird weiter unten eingehend berichtet.

0.1064 g Sbst.: 0.2264 g CO₂, 0.0346 g H₂O. — 0.1757 g, 0.1513 g, 0.1029 g Sbst.: 0.0806 g, 0.0665 g, 0.0454 g Mg₂P₂O₇. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.1455 g, 0.2597 g Sbst. in 13.86 g Benzol: Δ = 0.215°, 0.361° (K = 5100).

C₁₂H₉O₄P. Ber. C 58.0, H 3.7, P 12.5, M 248.
Gef. „ 58.0, „ 3.6, „ 12.8, 12.3, 12.3, „ 249, 265.

Die vom *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit wird nach dem Abtreiben des Lösungsmittels und des im Überschuß angewandten Phosphortrichlorids der Destillation im Vakuum unterworfen. Man erhält so folgende beiden Fraktionen:

Fraktion I: Sdp.₁₂ 80° (Badtemp. 108°).

Fraktion II: Sdp.₁₄ 242–248° (über freier Flamme).

Fraktion I (1–2 g) besteht aus Brenzcatechyl-phosphormonochlorid. Es zeigt die von Knauer (a. a. O.) erwähnten Eigenschaften. Fraktion II bildet das Hauptprodukt der Reaktion (12–14 g) und stellt das *o*-Phenylenphosphit dar. Die Verbindung ist dickflüssig, farblos und an der Luft sehr leicht veränderlich, wie sie bereits R. Anschütz und W. Posth (a. a. O.) beschrieben haben. Die von diesen Autoren beobachtete feste Substanz, die sich unter dem Einfluß der Luft-Feuchtigkeit aus dem *o*-Phenylenphosphit bildet, ist Brenzcatechin, wie nach den von W. Knauer geschilderten Verseifungsversuchen zu erwarten war

o-Phenylenphosphit.

3 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit und 4 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid werden in einem Heizbade so lange auf 120° erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufgehört hat. Hierauf wird das Reaktionsgemisch der Vakuum-Destillation unterworfen, wobei man folgende beiden Fraktionen erhält:

Fraktion I: Sdp.₁₄ 84° (Badtemp. 105°).

Fraktion II: Sdp.₁₂ 240–245° (über freier Flamme).

Fraktion I besteht aus dem im Überschuß angewandten Brenzcatechyl-phosphormonochlorid. Fraktion II bildet das Hauptprodukt der Destillation. Sie ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von hoher Viscosität, die auch beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Kältegemisch nicht fest wird.

Gegen Luft-Feuchtigkeit ist sie sehr empfindlich. Wie die folgenden Werte zeigen, besteht sie aus *o*-Phenylenphosphit.

0.1088 g Sbst.: 0.0629 g $Mg_3P_2O_7$. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.3473 g, 0.5140 g Sbst. in 15.37 g Benzol: $\Delta = 0.298^{\circ}$, 0.477° ($K = 5100$).

$C_{18}H_{12}O_6P_2$. Ber. P 16.1, M 386.

Gef. „ 16.1, „ 387, 358⁷⁾.

Brenzcatechyl-phosphormonochlorid.

12 g *o*-Phenylenphosphit erhitzt man 8 Stdn. mit der 3-fach äquimolekularen Menge Phosphortrichlorid (13 g) im Einschlußrohr auf 160° . Nach der Umsetzung besteht der Inhalt des Rohres aus einem schwach gelblichbraun gefärbten Öl. Bei gewöhnlichem Druck verjagt man zunächst das im Überschuß angewandte Phosphortrichlorid und unterwirft dann den Rückstand der Vakuum-Destillation. Unter 10 mm Druck geht das Brenzcatechyl-phosphormonochlorid bei 80° (Badtemp. 105°) als farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Öl über, das bei längerem Stehen oder besser beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Kältemischung zu feinen, nadel-förmigen Krystallen erstarrt. Diese schmelzen, übereinstimmend mit Knaue's Angabe, bei 30° , lösen sich unschwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und zersetzen sich heftig beim Hinzufügen von Wasser.

0.1221 g Sbst.: 0.0992 g AgCl.

$C_6H_4O_2ClP$. Ber. Cl 20.3. Gef. Cl 20.1.

Brenzcatechyl-phosphorthiochlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man Brenzcatechyl-phosphormonochlorid mit der berechneten Menge Schwefel etwa 10–15 Min. auf 195° , bis ein Farbumschlag von schwefelgelb nach farblos eingetreten ist. Das Reaktionsprodukt unterwirft man dann der Vakuum-Destillation und erhält das Brenzcatechyl-phosphorthiochlorid unter 1 mm Druck bei 106° (Badtemp. 130°) als farbloses Öl, das beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Kältemischung zu feinen Nadeln erstarrt. Um das Rohprodukt zu reinigen, verreibt man es mit Petroläther und preßt auf Ton ab. Durch Umkrystallisieren aus wenig Äthylalkohol erhält man das Brenzcatechyl-phosphorthiochlorid rein in Form feiner weißer Nadelchen, die bei 49 – 50° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Petroläther, Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

0.3120 g Sbst.: 0.2160 g AgCl. — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0088 g Sbst. in 0.0966 g Campher: $\Delta = 17.5^{\circ}$ ($K = 40000$).

$C_6H_4O_2ClSP$. Ber. Cl 17.2, M 207.

Gef. „ 17.1, „ 208.

⁷⁾ Diese Abweichung vom berechneten Wert dürfte sich durch geringfügige Zersetzung infolge der großen Wasser-Empfindlichkeit der Substanz erklären.