

4) In 500 bzw. 1000 ccm eines wie unter 3) gewonnenen Filtrates wurde  $\text{SO}_4^{--}$  bestimmt:

Gef. 83 mg  $\text{BaSO}_4 = 100$  mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4/100$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Gef. 158.4 mg  $\text{BaSO}_4 = 96.4$  mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4/100$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

5) In 250 bzw. 1000 ccm eines wie unter 3) gewonnenen Filtrates wurde Al als Oxychinolat bestimmt:

Gef. 21.5 mg Al-oxychinolat = 5.2 mg Al/100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

98.7 mg Al-oxychinolat = 5.8 mg Al/100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Folgende indirekte Berechnung zeigt mit hinreichender Genauigkeit ( $\sim 5\%$ ), daß das mit Salzsäure titrierte Alkali tatsächlich Natriumcarbonat und Bicarbonat war:

Gewogene Summe der Sulfate (2) .....	517 mg	
Direkt best. Sulfat, ber. als $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (4) ..	98 mg	... entspr. 81 mg NaCl
Direkt best. Al, ber. als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (5) ..	35 mg	... entspr. 27 mg $\text{AlCl}_3$
Direkt bestimmte Bestandteile .....	133 mg	<u>133 mg</u>

Sulfate, die aus $\text{Na}_2\text{CO}_3$ bzw. $\text{NaHCO}_3$ über NaCl entstanden sind .....	384 mg	... entspr. <u>316 mg NaCl</u>
--	--------	--------------------------------

Rückstand Chloride berechnet aus den Sulfaten .....	424 mg
---	--------

Gewogener Chloridrückstand (2) .....	444 mg
--------------------------------------	--------

316 mg NaCl = 5.4 M.M., entstanden aus 5.4 mval Alkali;

direkt titriert: 4.5, 4.9 mval Alkali.

### 30. Paul Baumgarten: Über die bei der Veresterung mit Schwefelsäure eintretende Wanderung der Hydroxyl-Gruppe in sekundären Alkoholen.

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

(Eingegangen am 13. Januar 1943.)

Wie kürzlich berichtet<sup>1)</sup> wurde, tritt bei der Umsetzung eines höhermolekularen Olefins mit Schwefelsäure der Schwefelsäurerest zwar zunächst an ein Kohlenstoffatom der Doppelbindung — bei endständiger Doppelbindung an  $\text{C}_2$  —, doch erfährt die so gebildete Alkylschwefelsäure zum Teil eine sofortige Isomerisierung: Unter Abspaltung von Schwefelsäure entsteht wieder Olefin, neben dem ursprünglichen nun auch isomerisiertes mit einer um ein Kohlenstoffatom verschobenen Doppelbindung, dieses Olefingemisch addiert erneut Schwefelsäure, wobei jetzt noch eine isomere Alkylschwefelsäure mit dem Schwefelsäurerest am Nachbar-Kohlenstoffatom auftritt, und abermals erfolgen Schwefelsäureabspaltung unter Bildung eines weiteren isomeren Olefins, Schwefelsäureanlagerung zu neuer, isomerer Alkylschwefelsäure usw. Bei der Anlagerung von Schwefelsäure an ein höhermolekulares Olefin wird daher stets ein Gemisch der verschiedenen isomeren Alkylschwefelsäuren erhalten. Auch bei der Behandlung definierter höhermolekularer Alkylschwefelsäuren<sup>2)</sup> für sich mit konz. Schwefelsäure tritt eine solche Wanderung eines Schwefelsäurerestes entlang der Kohlenstoffkette ein<sup>1)</sup>.

Auf Grund dieser Tatsachen war zu erwarten, daß mit der Veresterung eines sekundären Alkohols mit Schwefelsäure gleichfalls eine Wan-

<sup>1)</sup> P. Baumgarten, B. **75**, 977 [1942].

<sup>2)</sup> Mit dem Schwefelsäurerest an einem sekundären Kohlenstoffatom. Ein an einem primären Kohlenstoffatom haftender Schwefelsäurerest wird durch kalte konz. Schwefelsäure nicht umgelagert.

derung der veresterten Hydroxylgruppe einhergeht und daher statt der vorausgesehenen Alkylschwefelsäure ein Gemisch der isomeren Ester-säuren entsteht. Diese Erwartung wurde durch den Versuch bestätigt.

Es wurden zwei höhermolekulare sekundäre Alkohole, einer mit mittelständiger Hydroxylgruppe, Pentadecanol-(8), und einer mit 2-ständiger Hydroxylgruppe, Dodecanol-(2), der Veresterungsreaktion unterworfen. Sie wurde in der Kälte mit einem Überschuß an Schwefelsäure (Monohydrat) durchgeführt, und zwar, um weitere Umsetzungen tunlichst zu vermeiden, in kurzer Reaktionszeit. Dabei blieb ein Teil des Alkohols unumgesetzt. Die Zerlegung des nach Neutralisation mit Natronlauge und Abscheidung von Natriumsulfat erhaltenen Gemisches der isomeren Natriumalkylsulfate geschah, wie früher<sup>1)</sup> beschrieben, durch Behandeln mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. Chloroform, in welchem Alkyl-(2)-sulfat unlöslich und das Gemisch der anderen isomeren Alkylsulfate mit 3-, 4- und höherständigem Sulfatrest löslich ist.

Aus Pentadecanol-(8),  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}_3$ , wurden in dieser Weise 24.5% vom gesamten Pentadecylsulfat-Gemisch als chloroformunlösliches Pentadecyl-(2)-sulfat,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{Na}) \cdot \text{CH}_3$ , gewonnen. Die 2-Stellung des Sulfatrestes wurde durch Hydrolyse der Pentadecylschwefelsäure zum entsprechenden Pentadecanol<sup>3)</sup> und dessen Oxydation zum bekannten Pentadecanon-(2) bewiesen. Zur Identifizierung wurde noch das Semicarbazon hergestellt, das — es ist, wie übrigens auch andere Derivate des Pentadecanons-(2), noch nicht beschrieben — mit aus Pentadecanon-(2) bekannter Darstellung bereitetem Semicarbazon verglichen und identisch befunden wurde.

Das chloroformlösliche Gemisch muß, wie wohl unbedenklich aus der Bildung von Pentadecyl-(2)-schwefelsäure bei der Umsetzung von Pentadecanol-(8) mit Schwefelsäure geschlossen werden darf, alle Pentadecylsulfate mit 3- bis 8-ständigem Sulfatrest enthalten. Bei seiner Hydrolyse wird daher auch ein Gemisch zu erwarten sein, das aus den Pentadecanolen-(3) bis -(8) besteht. Eine Trennung des Alkoholgemisches in die einzelnen Pentadecanole wurde nicht vorgenommen. Als Gemisch gibt es sich dadurch zu erkennen, daß es im Gegensatz zu den bekannten Pentadecanolen-(2), -(3) und -(8) bei Raumtemperatur flüssig ist.

Das gleiche Gemisch der Pentadecylschwefelsäuren, wie es bei der Veresterung von Pentadecanol-(8) mit Schwefelsäure entsteht, bildet sich übrigens auch, den kürzlich berichteten<sup>1)</sup> Versuchen mit Dodecen entsprechend, bei der Umsetzung von aus Pentadecanol-(8) durch Dehydratisierung mittels Phosphorsäure erhaltenem Pentadecen<sup>4)</sup> mit Schwefelsäure.

Die Veresterung von Dodecanol-(2) mit Schwefelsäure lieferte 43.15% vom gesamten Dodecylsulfat-Gemisch als chloroformunlösliches Dodecyl-(2)-sulfat und den Rest als chloroformlösliches Gemisch der Dodecylsulfate mit sehr wahrscheinlich 3-, 4-, 5- und 6-ständigem Sulfatrest.

<sup>3)</sup> Pentadecanol-(2) in reiner Form ist noch nicht beschrieben, sondern nur als Gemisch mit Tridecanol-(2), H. Th. Böhme A.-G., Franz. Pat. 734864 (C. 1933 I, 1196) u. Dtsch. Reichs-Pat. 580139 (C. 1933 II, 1757).

<sup>4)</sup> Bei diesem dürfte es sich um ein Isomerengemisch von Pentadecen (mit mehr mittelständiger Doppelbindung) handeln; vergl. P. Baumgarten, B. 75, 979 [1942]; F. Asinger, B. 75, 1247 [1942].

Es ergab sich auch hier das gleiche Bild wie bei der Anlagerung von Schwefelsäure an *n*-Dodecen-(1) oder die isomeren *n*-Dodecene im Gemisch<sup>1)</sup>.

Die Veresterung sekundärer Alkohole mit Schwefelsäure ist besonders bei höhermolekularen und darunter sogar bei Pentadecanol-(8)<sup>5)</sup> zur Herstellung von hauptsächlich als Netzmittel geeigneten höhermolekularen Alkylsulfaten mit innenständigem Sulfatrest durchgeführt worden; doch ist die hierbei eintretende Wanderung des Schwefelsäurerestes anscheinend nicht beobachtet worden.

Die Untersuchungen über die Veresterung sekundär gebundener Hydroxylgruppen mit Schwefelsäure werden fortgesetzt.

#### Beschreibung der Versuche<sup>6)</sup>.

##### Umsetzung von Dodecanol-(2) mit Schwefelsäure.

Zu 1.9 g Dodecanol-(2) wurden unter Eiskühlung und Rühren nach und nach 3.85 g 100-proz. Schwefelsäure gegeben. Das feste Dodecanol und die Schwefelsäure gingen dabei im Verlaufe von etwa 5 Min. — zwischen- durch wurde für kurze Zeit aus dem Kühlbad genommen — in eine klare, rotgelbe, schwach nach Schwefeldioxyd riechende Flüssigkeit über. Man beließ noch 5 Min. im Kühlbad, fügte etwa 15 g Eis hinzu, neutralisierte gegen Methylorange mit 2.5-*n*. Natronlauge (29.2 ccm) und erhitzte die erhaltene trübe, dickflüssige Lösung nach Zugabe von 0.3 ccm Lauge  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad, wobei sie klar und dünnflüssig wurde. Nach dem Abkühlen wurde die wieder dickflüssig gewordene Lösung 3-mal zur Entfernung nicht umgesetzten Dodecanols ausgeäthert, auf dem Wasserbad stark eingengt und heiß mit etwa der 3-fachen Menge absol. Alkohols zur Ausfällung von Natriumsulfat versetzt, dieses abgesaugt und 3-mal mit Alkohol ausgekocht. Das alkohol. Filtrat hinterließ nach Abdampfen des Alkohols und Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Nacht 1.9 g Dodecylsulfat-Gemisch, d. s. 63.4% d. Th., bezogen auf Dodecanol. Man ließ mit Chloroform über Nacht stehen, filtrierte das Ungelöste unter schwachem Absaugen ab, wusch es mit Chloroform nach und dampfte das Filtrat ein. Es hinterblieben nach Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin 1.05 g Gemisch von Natrium-dodecylsulfaten mit 3- und höherständigem Sulfatrest, während 0.82 g Natrium-dodecyl-(2)-sulfat (43.15% vom gesamten Dodecylsulfat) als unlöslicher Rückstand anfielen.

Das Natrium-dodecyl-(2)-sulfat stimmte in allen seinen Eigenschaften (Sinterungspunkt des Rohproduktes und der umkrystallisierten Substanz 142—145<sup>0</sup>) völlig mit dem früher beschriebenen<sup>7)</sup> überein.

Auch das Gemisch der Natrium-dodecylsulfate mit 3- und höherständigem Sulfatrest zeigte die gleichen Eigenschaften wie das aus Dodecen und Schwefelsäure gewonnene<sup>7)</sup>. Gef. Na 8.0. Ber. Na 7.98. Das durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure erhaltene Dodecanol- und daraus durch Oxydation mit Chromsäure gewonnene Dodecanon-Gemisch blieben auch noch bei —10<sup>0</sup> flüssig. Das aus letzterem bereitete Semicarbazon war ebenfalls ölig oder, aus gekühltem wäßrigem Alkohol um-

<sup>5)</sup> E. I. du Pont de Nemours u. Co., Amer. Pat. 2163651 (C. 1939 II, 2990).

<sup>6)</sup> Für die Überlassung von Präparaten bin ich dem Forschungslaborat. d. Henkel-Gruppe Rodleben zu Dank verpflichtet.

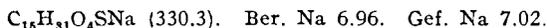
<sup>7)</sup> B. 75, 981 [1942].

gelöst, schmierig krystallin, doch bei Raumtemperatur oder wenig darüber wieder flüssig.

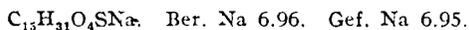
#### Umsetzung von Pentadecanol-(8) mit Schwefelsäure.

Zu 6.9 g umkrystallisiertem Pentadecanol-(8) (Schmp. 48.5—49°) wurden unter Eiskühlung und Rühren im Verlauf von 3 Min. 11.35 g 100-proz. Schwefelsäure gegeben. Die klare, rotgelbe, schwach nach Schwefeldioxyd riechende Reaktionsflüssigkeit wurde noch 2 Min., zuletzt bei Raumtemperatur, stehengelassen und nach Vermischen mit etwa 60 g Eis mit 2.5-n. Natronlauge (86.8 ccm) gegen Methylorange schwach alkalisch gemacht. Es wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt — das nicht umgesetzte Pentadecanol ging dabei zum größten Teil in Lösung, schied sich beim Abkühlen aber wieder teilweise aus — und 3-mal ausgeäthert, wobei es beim zweiten Ausäthern zur Ausbildung einer sehr geringen, mittleren, dritten Schicht kommen kann. Diese wurde mit den Ätherauszügen vereinigt. Die Ätherauszüge enthalten das nicht umgesetzte Pentadecanol, aber neben wenig Natriumsulfat auch die gesamten Pentadecylsulfate, während sich in der wäßrigen Lösung außer Spuren von Pentadecylsulfaten der größte Teil des Natriumsulfats befindet. Zur Trennung der Pentadecylsulfate von nicht verestertem Pentadecanol wurde der Ätherauszug 3-mal mit Wasser ausgeschüttelt. Das Pentadecanol verblieb im Äther (nach Verdampfen des Äthers 3.25 g), die Pentadecylsulfate und Natriumsulfat gingen in die wäßrige Lösung. Diese wurde mit 0.5 ccm Natronlauge versetzt, auf dem Wasserbad stark eingengt, heiß mit absol. Alkohol versetzt und das ausgefällte Natriumsulfat (etwa 10% der Gesamtmenge) noch 3-mal mit Alkohol ausgekocht. Das alkohol. Filtrat hinterließ nach Verdampfen des Alkohols und Stehenlassen des Rückstandes im Vakuumexsiccator über Nacht 4.7 g Natriumpentadecylsulfat-Gemisch, d. s. 47.1% d. Th., bezogen auf Pentadecanol. Man ließ über Nacht mit Chloroform stehen und erhielt nach schwachem Absaugen und Auswaschen mit Chloroform 1.45 g unlösliches Pentadecyl-(2)-sulfat und aus dem Filtrat nach Verdampfen von Chloroform und Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin 3.2 g des chloroformlöslichen Pentadecylsulfat-Gemisches. Das angefallene Pentadecyl-(2)-sulfat ist noch etwas mit den Pentadecylsulfaten mit 3- und höherständigem Sulfatrest verunreinigt und wird durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem es in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme aber gut löslich ist, in reiner Form erhalten. Ausbeute an reinem Pentadecyl-(2)-sulfat 1.15 g, d. s. 24.5% vom gesamten Pentadecylsulfat.

Pentadecyl-(2)-sulfat bildet glänzende, farblose, mikroskopisch kleine, rechteckige Blättchen, die gegen 141—143° zusammensintern.



Das Gemisch der Pentadecylsulfate mit 3- bis 8-ständigem Sulfatrest stellt eine kernseifenfeste Masse dar, die in Wasser und allen anderen Mitteln leicht löslich ist.



#### Umsetzung von Pentadecen mit Schwefelsäure.

Zu 8.4 g Pentadecen<sup>4)</sup> wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Rühren im Verlauf von 2 Min. 7.85 g 100-proz. Schwefelsäure gegeben. Die klare, gelbrote, etwas nach Schwefeldioxyd riechende Reaktionsflüssigkeit

wurde mit 80 g Eis vermischt und mit 2.5-n. Natronlauge (50.8 ccm) schwach alkalisch gemacht. Nach Zugabe von 1 ccm Lauge wurde die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt — dabei wurde sie völlig klar — und in der gleichen Weise durch Ausäthern usw. weiter aufgearbeitet, wie im vorstehenden Versuch beschrieben. Das Gesamtgemisch der Natriumpentadecyl-sulfate betrug 10 g oder 75.8% d. Th., bezogen auf Pentadecen. Es gab nach Behandeln mit Chloroform 2.6 g (nach Umkrystallisieren aus Wasser 2.05 g, d. s. 20.5% vom gesamten Pentadecylsulfat) Natrium-pentadecyl-(2)-sulfat und 7.2 g Gemisch der Natriumpentadecyl-sulfate mit 3- bis 8-ständigem Sulfatrest. Die erhaltenen Produkte stimmten in der Zusammensetzung und allen sonstigen Eigenschaften mit denen des vorstehenden Versuchs überein.

#### Hydrolyse der Pentadecylsulfate und ihre Identifizierung.

Die Hydrolyse des aus Pentadecanol-(8) und Pentadecen erhaltenen Pentadecyl-(2)-sulfats und des Gemischs der Pentadecylsulfate mit 3- bis 8-ständigem Sulfatrest ergab identische Präparate von Pentadecanol-(2) und dem Gemisch der Pentadecanole-(3) bis -(8).

Hydrolyse von Pentadecyl-(2)-sulfat: Eine Lösung von 1.75 g umkrystallisiertem Natrium-pentadecyl-(2)-sulfat in 15 ccm Wasser wurde mit 3 ccm 16-proz. Schwefelsäure 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die klare, schäumende Lösung trübte sich, wurde gelartig und unter Abscheidung von öligem Pentadecanol-(2) wieder dünnflüssig. Es wurde mit Eis gekühlt, wobei das Pentadecanol krystallin erstarrte, dieses abgenutscht, mit Eiswasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Rohprodukt (1.16 g) vom Schmp. 28—29° wurde aus wäbr. Methanol umkrystallisiert. Schmp. 30—31°. Sdp.<sub>18</sub> 174°.

$C_{16}H_{32}O$  (228.4). Ber. C 78.87, H 14.12. Gef. C 78.62, H 13.91.

Zur Identifizierung wurde das Pentadecanol-(2) (0.46 g) mit Chromsäure (aus 0.62 g Kaliumbichromat und 0.8 g konz. Schwefelsäure in 3 ccm Wasser) zum Pentadecanon-(2) oxydiert, das nach Ausäthern, Waschen des Ätherauszugs mit verd. Natronlauge und Verdampfen des Äthers als krystallin erstarrendes Öl (0.45 g) vom Schmp. 38.5—39°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol 39—39.5°, erhalten wurde. Literatur-Angaben (Beilstein) für den Schmp. 39° und 39.5°.

Das Pentadecanon-(2) wurde zur weiteren Identifizierung und Charakterisierung in sein noch unbekanntes Semicarbazon übergeführt. Umsetzen von 0.3 g Keton mit alkohol. filtrierter Lösung von 0.4 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.5 g Kaliumacetat, Erwärmen bis zur klaren Lösung, Abkühlenlassen und Absaugen des ausgeschiedenen, schon reinen Semicarbazons. Glänzende, weiße, kleine, rautenförmige Blättchen. Schmp., auch nach Umkrystallisieren aus Alkohol, 124—125°.

$C_{16}H_{32}ON_2$  (283.45). Ber. N 14.82. Gef. N 14.48.

Den gleichen Schmelzpunkt, auch im Gemisch mit vorstehend beschriebenem, zeigte das Pentadecanon-(2)-semicarbazon, das aus einem durch Destillation von myristinsäurem und essigsäurem Barium hergestellten Pentadecanon-(2)-Präparat<sup>8)</sup> gewonnen wurde. Schmp. des einzig bisher bekannten Pentadecanon-(3)-semicarbazons 90.5°<sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> Krafft, B. 12, 1669 [1879].

<sup>9)</sup> Beilstein-Angabe.

Zum Vergleich wurde noch Pentadecanon-(8)-semicarbazon dargestellt. Es wurde ebenfalls in alkohol. Lösung, wie oben beschrieben, bereitet, nur mußte es durch Zugabe von Wasser aus der alkohol. Lösung ausgefällt werden. Schmp., auch nach Umkrystallisieren aus wäbr. Alkohol, 40—42°.

$C_{16}H_{33}ON_3$ . Ber. N 14.82. Gef. N 14.72.

Hydrolyse des Gemisches der Natrium-pentadecylsulfate mit 3- bis 8-ständigem Sulfatrest: Eine Lösung von 0.35 g des Gemisches in 4 ccm Wasser wurde mit 0.6 ccm 16-proz. Schwefelsäure 50 Min. am Rückflußkühler gekocht, wobei sich unter ähnlichen Erscheinungen wie beim Pentadecyl-(2)-sulfat öliges Pentadecanol-Gemisch ausschied. Dieses erstarrte bei Eiskühlung zwar krystallin, wurde bei Raumtemperatur aber wieder ölig. Es wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückgebliebene Öl (0.24 g) erstarrte auf Eis, schmolz aber wieder bei 16—17.5°. Beim Versuch, es aus wäbr. Methanol umzukrystallisieren, schied es sich als nur noch in Eis-Kochsalz-Mischung erstarrendes Öl aus. Schmp. der bekannten Pentadecanole-(2), -(3) und -(8) 30—31°<sup>10)</sup>, 32°<sup>9)</sup> und 49.5—50°<sup>9)</sup>.

### 31. L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher und Anna Ohnheiser: Über den Einfluß geringer Mengen von Wasser auf die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Deutschen Techn. Hochschule Brünn, z. Tl. bearbeitet im wissenschaftl. Laborat. d. Werkes Offenbach d. I. G. Farbenindustrie A.-G.]

(Eingegangen am 13. Januar 1943.)

Die kritischen Bemerkungen von A. Je. Arbusow und F. G. Walitowa<sup>1)</sup> über die Brauchbarkeit des von L. Anschütz und W. Broeker<sup>2)</sup> beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid aus Brenzcatechin und Phosphortrichlorid veranlaßten uns, die bereits früher studierte Einwirkung dieser beiden Verbindungen aufeinander nochmals näher zu untersuchen. Wir sind hierbei zu sehr überraschenden Ergebnissen gelangt. Dem Bericht über diese möchten wir, insbesondere im Hinblick auf die Arbeit der russischen Autoren, folgendes vorausschicken:

Die erwähnte Veröffentlichung von Anschütz und Broeker beschäftigt sich in der Hauptsache mit dem Mechanismus der Reaktion zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid. Nach den Befunden der genannten Autoren vollzieht sich diese Umsetzung in folgenden drei Phasen: Zunächst bildet sich aus den beiden Reaktionsteilnehmern das Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I); dieses setzt sich sodann mit noch unverändertem Brenzcatechin zu *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (II) um; schließlich entsteht durch Kondensation dieser beiden Reaktionsprodukte (I und II) das *o*-Phenylenphosphit (III):

Bei den von Anschütz und Broeker gewählten Versuchsbedingungen (5-stdg. Kochen in Benzol-Lösung) wurden die vorerwähnten Umsetzungsprodukte etwa in folgenden Ausbeuten erhalten: I in 5%, II in 25% und III

<sup>10)</sup> Diese Arbeit.

<sup>2)</sup> Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan 8, 12 [1940] (C. 1942 I, 606).

<sup>9)</sup> B. 61, 1264 [1928].