

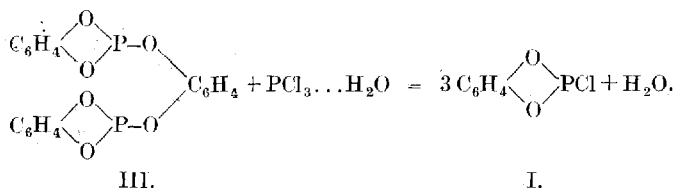
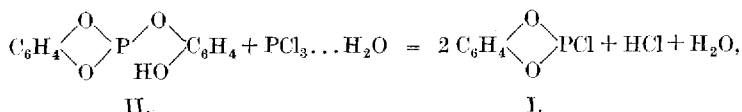
58. Ludwig Anschütz, Kurt Schneider und Anna Ohnheiser*): Über die katalytische Beeinflussung der Komproportionierung von Phosphorigsäure-Derivaten.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der ehemaligen Deutschen Technischen Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1948.)

Auf Grund bestimmter theoretischer Vorstellungen wurde geprüft, ob einerseits Phosphorpentachlorid, andererseits niedere Alkohole die Umsetzung von Brenzcatechin und Phosphortrichlorid zu Brenzcatechyl-phosphormonochlorid in ähnlicher Weise begünstigen wie kleine Mengen von Wasser. Phosphorpentachlorid erwies sich als unwirksam, während die Wirkung niederer Alkohole um etwa eine Größenordnung geringer ist als diejenige des Wassers.

Während Disproportionierungen sehr häufig vorkommen, ist man Vorgängen, die umgekehrt verlaufen, nur selten begegnet. Es wurde vorgeschlagen¹⁾, sie als Komproportionierungen zu bezeichnen. Den Anlaß hierzu gab die Feststellung, daß sich zwei Reaktionen dieser Art bei der durch Wasser katalysierten Umsetzung von Brenzcatechin und Phosphortrichlorid zu Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) vollziehen. Letzteres bildet sich nämlich hierbei durch Komproportionierung von zunächst entstehendem *o*-Phenylen-*o*-oxy-phenyl-phosphit (II) und *o*-Phenylenphosphit (III) mit Phosphortrichlorid, das durch Wasser aktiviert ist:



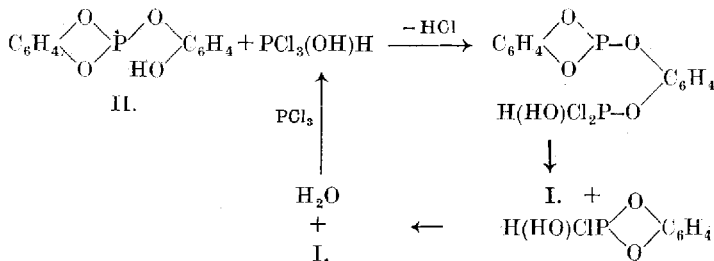
Beide Vorgänge, die man auch mit den isolierten Ausgangsmaterialien (II und III) durchführen kann, vollziehen sich mit etwa 90-proz. Ausbeute. Sie lassen sich auch bei Ausschluß von Wasser verwirklichen, aber nur unter sehr energischen Versuchsbedingungen, die letztere Reaktion z. B. im Druckrohr bei 160°. So erhält man denn auch bei trockenem Arbeiten unter gemäßigten Bedingungen aus Brenzcatechin und Phosphortrichlorid mit etwa 85-proz. Ausbeute (in siedendem Äther) die Verbindung II oder (in siedendem Xylol) die Verbindung III.

Daß kleine Mengen von Wasser im Sinne vorstehenden Schemas ein Säurechlorid (PCl₃) aktivieren unter Bildung einer Verbindung, die ebenfalls Säurechlorid-Charakter besitzt (I), ist höchst überraschend. Zur Deutung dieses merkwürdigen Vorgangs wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß sich aus Phosphortrichlorid und Wasser eine (wahrscheinlich nur in überschüssigem Phosphortrichlorid beständige) Verbindung PCl₃(OH)H bilde, die durch den Übergang des Phosphors in den fünfwertigen Zustand eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigen könnte, ähnlich wie dies bei der Umwandlung von Phosphor-

*) Die Hauptgrundlage dieser Veröffentlichung bildet die Diplomarbeit von K. Schneider, Brünn-1945. Nähere Angaben über die Beteiligung der Mitarbeiter im Versuchsteil.

¹⁾ L. Anschütz, W. Broecker u. A. Ohnheiser, B. 77-79, 443 [1944-46].

trichlorid in Phosphorpentachlorid der Fall ist. Die Verbindung $\text{PCl}_3(\text{OH})\text{H}$ könnte katalytisch wirken, wenn sie bei der Reaktion ein Umsetzungsprodukt lieferte, welches zur Abspaltung von Wasser befähigt wäre, das dann ein neues Molekül Phosphortrichlorid aktivieren könnte. Der Vorgang würde sich z.B. bei der Verbindung II folgendermaßen abspielen:



Falls diese Reaktionsdeutung zuträfe, erschiene es möglich, daß Phosphorpentachlorid an die Stelle der hypothetischen Verbindung $\text{PCl}_3(\text{OH})\text{H}$ als Katalysator der Komproportionierung treten könnte. Zur experimentellen Prüfung dieser Annahme wurde untersucht, wie äquimolekulare Mengen von Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in siedendem Äther bei Gegenwart von 0.05 Mol. Phosphorpentachlorid aufeinander einwirken. Die angewandte Menge Phosphorpentachlorid war der Menge Wasser äquimolekular, die sich als optimal für die Aktivierung des Phosphortrichlorids erwiesen hatte. Unsere Versuche lieferten die Verbindung II in 88-proz. Ausbeute, genau, wie dies bei Ausschluß von Wasser der Fall ist. Der Zusatz von Phosphorpentachlorid hat sich also als gänzlich unwirksam erwiesen²⁾. Wir nehmen an, daß sich die Verbindung $\text{Cl}_3\text{PO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, welche dem hypothetischen Umwandlungsprodukt $\text{H}(\text{HO})\text{ClPO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ des obigen Schemas entsprechen würde, nicht so leicht wie dieses unter Bildung von $\text{ClPO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ aufspaltet.

Ähnlicher als Phosphorpentachlorid könnten der hypothetischen Verbindung $\text{PCl}_3(\text{OH})\text{H}$ die Addukte niederer Alkohole an Phosphortrichlorid sein, für die grundsätzlich die Formeln $\text{PCl}_3(\text{OR})\text{H}$ und $\text{PCl}_3(\text{OH})\text{R}$ möglich sind, von denen wir erstere vorziehen. Wir haben daher geprüft, ob Methanol, Äthanol und *n*-Propanol die besprochenen Komproportionierungen katalytisch beeinflussen. Gearbeitet wurde mit äquimolekularen Mengen von Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in siedendem Äther unter Zusatz einer bestimmten, von Ansatz zu Ansatz erhöhten Menge des Alkohols. Die Reaktionsprodukte wurden durch Vak.-Destillation voneinander getrennt. Obgleich deren Siedepunkte ziemlich weit auseinander liegen (Verb. I, Sdp.₁₂ 80°; Verb. II, Sdp.₁₂ 155°; Verb. III, Sdp.₁₂ 240–245°), erwies sich dieses Verfahren als nicht sehr befriedigend, da fast alle Ansätze als weiteres Reaktionsprodukt Alkyl-*o*-phenylen-phosphit, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{P}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$ (IV), enthielten, das bei der

²⁾ Geplante Versuche mit größeren Zusätzen von Phosphorpentachlorid mußten aus äußeren Gründen zurückgestellt werden.

Vak.-Destillation zusammen mit der Verbindung I übergang³⁾. Die erste Fraktion ist also in der Regel ein Gemisch, dessen Zusammensetzung auf analytischem Wege, z.B. durch Bestimmung des Chlorgehalts, ermittelt werden muß.

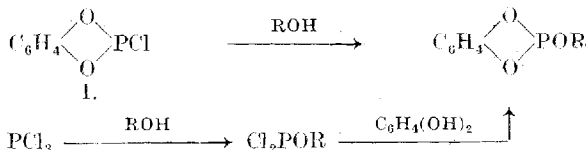
Die Ergebnisse unserer Versuche mit Alkoholzusätzen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1.) Niedere Alkohole begünstigen zwar die Bildung von Brenzcatechylphosphormonochlorid (I), aber in sehr viel geringerem Maße als Wasser. Die optimale Ausbeute beträgt 42% (bei Zusatz von 0.5 Mol. ROH).

2.) Bei kleinen Alkoholzusätzen (~ 0.1 Mol.) wird *o*-Phenylenphosphit (III), bei großen Alkoholzugaben (~ 1 Mol.) *o*-Phenylen-*o*-oxy-phenyl-phosphit (II) zum Hauptprodukt der Reaktion.

3.) Erhöhung der Alkoholzusätze steigert die Bildung von Alkyl-*o*-phenylenphosphit.

Zur Auswertung unserer Befunde ist es nötig, sich über die Entstehung des Alkyl-*o*-phenylen-phosphits klar zu werden. Wahrscheinlich bildet sich dieses Nebenprodukt aus der Verbindung I oder ihren Vorstufen, Phosphortrichlorid und Brenzcatechin:



Diese Annahme würde es wahrscheinlich machen, daß die Gegenwart eines Alkohols zu einem Rückgang der Ausbeute an I führt. Von der Richtigkeit dieser Überlegung haben wir uns durch einige Versuche überzeugt, bei denen Phosphortrichlorid im Überschuß angewandt wurde (0.5 Mol. ROH : 1 Mol. C₆H₄(OH)₂ : 1.5 Mol. PCl₃). Diese Ansätze lieferten I in wesentlich besserer Ausbeute (62–75%) als die früheren Versuche (42%). Im Hinblick auf den zur Erzielung dieser Ausbeute nötigen, verhältnismäßig großen Alkoholzusatz (0.5 Mol.) kann die Entstehung von Alkyl-*o*-phenylen-phosphit aber auch nicht die Hauptursache sein, weshalb Alkohole die Bildung von I weniger begünstigen als Wasser, von dem 0.05 Mol. zur Erreichung einer Ausbeute von 90 bis 95% genügen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die aktivierende Wirkung niederer Alkohole auf Phosphortrichlorid hinter der des Wassers um etwa eine Größenordnung zurückbleibt.

Beschreibung der Versuche.

I.) Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid (nach Versuchen von A. Ohnheiser).

11.0 g Brenzcatechin wurden in 28 ccm absol. Äther gelöst und nach Zusatz von 1.1246 g Phosphorpentachlorid unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 13.75 g Phosphortrichlorid zutropfen gelassen. Nach etwa ¼ Stde. begann die Abscheidung des schön krystallisierten, von früheren Versuchen her⁴⁾ wohlbekannten *o*-Phenylen-*o*-oxy-phenyl-phosphits. Nach Zugabe des Phosphortrichlorids wurde der Ansatz 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann 15 Stdn. stehengelassen. Anschließend wurden die Krystalle abgenutscht; Ausb. 11 g, etwa 88% d. Theorie.

³⁾ Vergl. die Siedepunkte von Methyl-, Äthyl- und *n*-Propyl-*o*-phenylen-phosphit bei L. Anschütz u. H. Walbrecht, Journ. prakt. Chem. [2] 133, 78/79 [1932].

⁴⁾ Vergl. z. B. B. 76, 222/223 [1943].

II.) Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart niederer Alkohole (nach Versuchen von K. Schneider).

Methodik.

Zu der in einem Claisen-Kolben befindlichen äther. Lösung des Brenzcatechins und Alkohols ließ man in 1/2 Stde. das frisch dest. Phosphortrichlorid tropfen. Nach 5-stdg. Sieden unter Rückfluß und 15-stdg. Stchenlassen verjagte man den Äther und unverbrauchtes Phosphortrichlorid, worauf der Rückstand (ohne Umfüllen!) durch Vak.-Destillation in drei Teile aufgespalten wurde: Frakt. 1: Sdp.₁₂₋₁₆ 80-92°, C₆H₄O₂·PCI + C₆H₄O₂·POR; Frakt. 2: Sdp.₁₂₋₁₆ 155-170°, C₆H₄O₂·POC₆H₄OH; Frakt. 3: Sdp.₁₂ 240 bis 245°, (C₆H₄)₃(PO₃)₂. Die Zusammensetzung von Fraktion 1 wurde durch Feststellung des Chlorgehalts mit Hilfe einer direkten Titration mit Silbernitrat nach Mohr (Indikator: Kaliumchromat) ermittelt; andere Methoden der Halogenbestimmung erwiesen sich als ungeeignet.

Versuche mit äquimolekularen Mengen von Brenzcatechin und Phosphortrichlorid.

Die Versuche wurden angestellt mit je 22.0 g Brenzcatechin, je 27.5 g Phosphortrichlorid und wechselnden Mengen Methanol, Äthanol oder *n*-Propanol (1 Mol. C₆H₄(OH)₂ : 1 Mol. PCI₃ : 0.025-1.5 Mol. ROH); Lösungsmittel: 55 ccm absol. Äther.

a) Versuche mit Methanol.

Angew. Menge Methanol	0.1602	0.3204	0.8408	1.2816	2.5632	3.2040	3.8448	5.1264	6.4080	9.6120 g
Fraktion I	0.0	0.0	0.4	1.0	17.0	18.3	15.6	7.8	7.4	5.1 g
Z. Titrat. angew. Menge Frakt. 1	0.0	0.0	0.0080	0.0226	0.0391	0.0426	0.0468	0.0701	0.0520	0.0505 g
B. d. Titrat. verbr. n/50 AgNO ₃	0.0	0.0	1.1	3.9	8.6	9.2	7.8	2.0	0.6	0.3 ccm
Aus d. Ergebnis d. Titrat. ber.:										
C ₆ H ₄ O ₂ ·PCI (I)	0.0	0.0	0.2	0.6	13.0	13.8	9.1	0.8	0.3	0.1 g
C ₆ H ₄ O ₂ ·POCH ₃ (IV)	0.0	0.0	0.2	0.4	4.0	4.5	6.5	7.0	7.1	5.0 g
Frakt. 2, C ₆ H ₄ O ₂ ·POC ₆ H ₄ OH (II)	22.5	4.2	5.3	5.0	4.5	11.0	10.0	18.4	16.9	18.9 g
Frakt. 3, (C ₆ H ₄) ₃ (PO ₃) ₂ (III)	0.5	18.7	17.9	11.9	3.5	0.5	2.0	0.7	2.1	2.0 g
Angew. CH ₃ OH	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.5 Mol.
Gef. C ₆ H ₄ O ₂ ·PCI (I)	0	0	1	2	37	40	26	2	1	0 %
„ C ₆ H ₄ O ₂ ·POCH ₃ (IV)	0	0	1	1	12	13	19	21	21	15 %
„ C ₆ H ₄ O ₂ ·POC ₆ H ₄ OH (II)	91	17	21	20	18	44	40	74	68	76 %
„ (C ₆ H ₄) ₃ (PO ₃) ₂ (III)	2	73	70	46	14	2	8	3	8	8 %
Gesamtmenge an Dest.-Prodd.	93	90	93	69	81	99	93	100	98	99 %

b) Versuche mit Äthanol.

Angew. Menge Äthanol	0.2303	0.4607	0.9214	1.8428	3.6856	4.6070	5.5284	7.3712	9.2140	13.8210 g
Fraktion I	0.0	1.2	4.7	13.5	20.5	20.8	19.8	17.0	13.0	12.2 g
Z. Titrat. angew. Menge Frakt. 1	0.0	0.0270	0.0359	0.0603	0.0610	0.0715	0.0547	0.0684	0.0516	0.0618 g
B. d. Titrat. verbr. n/50 AgNO	0.0	6.4	8.1	12.9	10.4	14.4	8.1	10.9	2.1	1.06 ccm
Aus d. Ergebnis d. Titrat. ber.:										
C ₆ H ₄ O ₂ ·PCI (I)	0.0	1.0	3.7	10.1	12.2	14.6	10.2	7.3	1.8	0.7 g
C ₆ H ₄ O ₂ ·POC ₂ H ₅ (IV)	0.0	0.2	1.0	3.4	8.3	6.2	9.6	9.7	11.2	11.5 g
Frakt. 2, C ₆ H ₄ O ₂ ·POC ₆ H ₄ OH (II)	13.0	8.0	5.8	2.7	9.0	10.0	9.0	9.4	12.4	15.7 g
Frakt. 3, (C ₆ H ₄) ₃ (PO ₃) ₂ (III)	7.8	14.0	14.6	10.1	0.5	0.4	0.4	3.7	2.5	0.2 g
Angew. C ₂ H ₅ OH	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.5 Mol.
Gef. C ₆ H ₄ O ₂ ·PCI (I)	0	3	11	29	35	42	29	21	5	2 %
„ C ₆ H ₄ O ₂ ·POC ₂ H ₅ (IV)	0	1	3	9	23	17	26	26	30	31 %
„ C ₆ H ₄ O ₂ ·POC ₆ H ₄ OH (II)	52	32	23	11	36	40	36	38	50	63 %
„ (C ₆ H ₄) ₃ (PO ₃) ₂ (III)	30	54	57	39	2	2	2	14	10	1 %
Gesamtmenge an Dest.-Prodd.	82	90	94	88	96	101 ⁵⁾	93	99	95	97 %

⁵⁾ Die über 100 liegenden Prozentzahlen sind ein besonders deutlicher Hinweis auf die Unvollkommenheit des Trennungsverfahrens; sie können z. B. davon herrühren, daß Fraktion 2 nicht, wie angenommen, nur *o*-Phenylen-*o*-oxy-phenyl-phosphit, sondern daneben auch Alkyl-*o*-phenylen-phosphit enthält.

c) Versuche mit *n*-Propanol.

Angew. Menge <i>n</i> -Propanol	0.3005	0.6010	1.2020	2.4040	4.8080	6.0100	7.2120	9.6160	12.0200	18.0300 g
Fraktion I	12.8	11.5	5.2	10.2	12.2	21.7	19.3	12.6	16.7	11.7 g
Z. Titrat. angew. Menge Frakt. I	0.0482	0.0581	0.0386	0.0948	0.0878	0.0853	0.0538	0.0560	0.0490	0.0498 g
B. d. Titrat. verbr. <i>n</i> /50 AgNO ₃	8.4	9.4	7.6	16.2	15.0	8.5	6.4	5.1	0.72	0.5 cem
Aus d. Ergebnis d. Titrat. ber.										
C ₆ H ₄ O ₂ PCI (I)	7.8	6.5	3.6	6.1	7.3	7.5	8.0	4.0	0.9	0.5 g
C ₆ H ₄ O ₂ POC ₃ H ₇ (IV)	5.0	5.0	1.6	4.1	4.9	14.2	11.3	8.6	15.8	11.2 g
Frakt. 2, C ₆ H ₄ O ₂ POC ₆ H ₄ OH (II)	12.5	14.4	5.0	16.0	6.2	11.0	10.5	10.9	14.0	17.5 g
Frakt. 3, (C ₆ H ₄) ₃ (PO ₃) ₂ (III)	zers.	zers.	13.6	zers.	9.7	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1 g
Angew. <i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.5 Mol.
Gef. C ₆ H ₄ O ₂ PCI (I)	22	19	10	18	21	22	23	12	3	1 %
„ C ₆ H ₄ O ₂ POC ₃ H ₇ (IV)	13	13	4	10	12	36	29	22	40	28 %
„ C ₆ H ₄ O ₂ POC ₆ H ₄ OH (II)	50	58	20	65	25	44	42	44	57	71 %
„ (C ₆ H ₄) ₃ (PO ₃) ₂ (III)	zers.	zers.	53	zers.	38	0	0	0	1	0 %
Gesamtmenge an Dest.-Prodd.	(85)	(90)	87	(93)	96	102	94	78	101	100 %

Versuche mit Brenzcatechin und der sesquimolekularen Menge von Phosphortrichlorid.

Die Versuche wurden angestellt mit je 22.0 g Brenzcatechin, der sesquimolekularen Menge von Phosphortrichlorid (41.5 g) und der semimolekularen Menge Methanol bzw. Äthanol bzw. *n*-Propanol; Lösungsmittel: 55 cem absol. Äther.

	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH
Angew. Alkohol-Menge	3.2040	4.6070	6.0100 g
Fraktion I	26.9	26.8	27.1 g
Z. Titrat. angew. Menge. Frakt. I	0.0784	0.0353	0.0422 g
B. d. Titrat. verbr. <i>n</i> /50 AgNO ₃	18.1	9.8	11.5 cem
Aus d. Ergebnis d. Titrat. ber.			
C ₆ H ₄ O ₂ PCI (I)	21.7	26.0	25.8 g
C ₆ H ₄ O ₂ POR (IV)	5.2	0.8	1.3 g
Frakt. 2, C ₆ H ₄ O ₂ POC ₆ H ₄ OH (II)	2.5	3.9	4.2 g
Frakt. 3, (C ₆ H ₄) ₃ (PO ₃) ₂ (III)	2.0	zersetzt	0.3 g
Angew. Alkohol-Menge	0.5	0.5	0.5 Mol.
Gef. C ₆ H ₄ O ₂ PCI (I)	62	75	74 %
„ C ₆ H ₄ O ₂ POR (IV)	15	2	3 %
„ C ₆ H ₄ O ₂ POC ₆ H ₄ OH (II)	10	16	17 %
„ (C ₆ H ₄) ₃ (PO ₃) ₂ (III)	8	zers.	1 %
Gesamtmenge an Dest.-Prodd.	95	(93)	95 %

Berichtigung.

Jahrg. 82 [1949], Heft 1, S. 43, Zeile 5 v. o. und S. 45, Zeile 19 v. o. lies „2,6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester“ statt „2,5,6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester“.