

Oxalsäure-bis- $[\beta, \beta$ -di-*n*-butyl-hydrazid]: 5.8 g ( $\frac{1}{25}$  Mol) 1.1-Di-*n*-butyl-hydrazin und 2.4 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) Oxalsäure-diäthylester wurden in 40 ccm absol. Alkohol  $6\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht; danach wurden Alkohol und Ester vorsichtig i. Vak. abdestilliert, wobei sich die gesuchte Verbindung in langen Nadeln abschied. Es wurde aus wäßr. Aceton und danach aus Äther umkristallisiert. Schmp. 170–171°; Ausb. 3.8 g (55.2% d. Th.).

$C_{18}H_{38}O_2N_4$  (342.5) Ber. C 63.15 H 11.19 Gef. C 63.92 H 11.20

*N*-Phenyl-*N'*-morpholino-thioharnstoff:  $\frac{1}{100}$  Mol (1.02 g) Morpholyldiazin wurden unter Eiskühlung tropfenweise zu  $\frac{1}{100}$  Mol (1.35 g) Phenylisothiocyanat gegeben. Die Reaktion verlief unter starker Erwärmung sehr heftig. Beim Abkühlen erstarrte das Reaktionsgemisch glasig. Im Verlaufe von 24 Stdn. kristallisierte es jedoch. Es wurde 3 mal aus absol. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 165–167°; Ausb. 1.83 g (77.3% d. Th.).

$C_{11}H_{15}ON_2S$  (237.3) Ber. C 55.66 H 6.37 Gef. C 55.76 H 6.29

## 164. Ludwig Anschütz † und Wolfgang Marquardt: Phosphorigsäureester des 3.4-Dihydroxy-toluols und des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 17. Januar 1956)

Die Darstellung verschiedener Phosphorigsäureester des 3.4-Dihydroxy-toluols und des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls wird beschrieben. Wasser übt auf den Verlauf der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und 3.4-Dihydroxy-toluol den gleichen katalytischen Einfluß aus wie auf die früher untersuchte Umsetzung mit Brenzcatechin. Dagegen wird das Verhalten von 2.2'-Dihydroxy-biphenyl gegenüber Phosphortrichlorid durch Wasser praktisch nicht beeinflusst.

In Fortführung früherer Untersuchungen<sup>1-4)</sup> über die katalytische Beeinflussung der Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid durch geringe Mengen von Wasser haben wir eine Reihe von neuen Phosphorigsäurederivaten des 3.4-Dihydroxy-toluols (Homobrenzcatechin) und des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls dargestellt. Im folgenden sollen, ohne die damit in Zusammenhang stehenden theoretischen Fragen, die bereits an anderer Stelle erörtert wurden<sup>5, 6)</sup>, nochmals zu berühren, nur die präparativen Befunde unserer Arbeit geschildert werden.

Durch Umsetzung von 3.4-Dihydroxy-toluol mit Phosphortrichlorid in absol. Äther konnte früher schon das Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (I b) erhalten werden<sup>5)</sup>. Dagegen wurde der in nächster Stufe zu erwartende *o*-Hydroxyester (II oder III) damals nicht gefaßt, weil die entscheidende Bedeutung kleinster Wassermengen, die beim Brenzcatechin und beim

<sup>1)</sup> L. Anschütz u. W. Broecker, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1264 [1928].

<sup>2)</sup> L. Anschütz, W. Broecker, R. Neher u. A. Ohnheiser, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 218 [1943].

<sup>3)</sup> L. Anschütz, W. Broecker u. A. Ohnheiser, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 439 [1944].

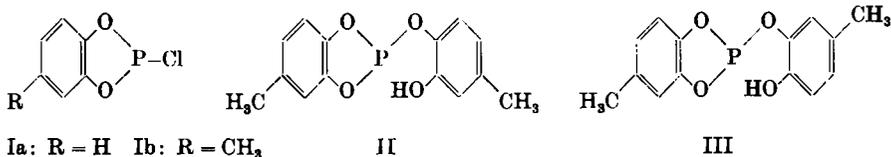
<sup>4)</sup> L. Anschütz, K. Schneider u. A. Ohnheiser, Chem. Ber. 82, 286 [1949].

<sup>5)</sup> L. Anschütz u. F. Wenger, Liebigs Ann. Chem. 482, 34 [1930].

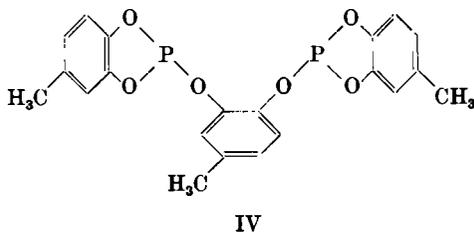
<sup>6)</sup> L. Anschütz u. W. Marquardt, Naturwissenschaften 42, 644 [1955].

3.4-Dihydroxy-toluol eine Verschiebung in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zu Gunsten der Esterchloride Ia bzw. Ib bewirken, noch unbekannt war.

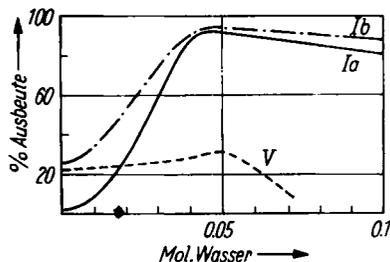
Unter extremer Fernhaltung von Feuchtigkeit während der Reaktion und bei der Aufarbeitung gelang es nunmehr, den *o*-Hydroxyester II oder III in 68-proz. Ausbeute zu isolieren. Derselbe ist äußerst wasserempfindlich. An der Luft zerfließt er fast augenblicklich unter Bildung von 3.4-Dihydroxy-toluol und Phosphoriger Säure.



Eine gleichzeitige Bildung des neutralen Esters (IV) wurde dabei nicht beobachtet. Dieser läßt sich aber in befriedigender Weise aus 3.4-Dihydroxy-toluol und dem Esterchlorid Ib in siedendem Xylol darstellen.



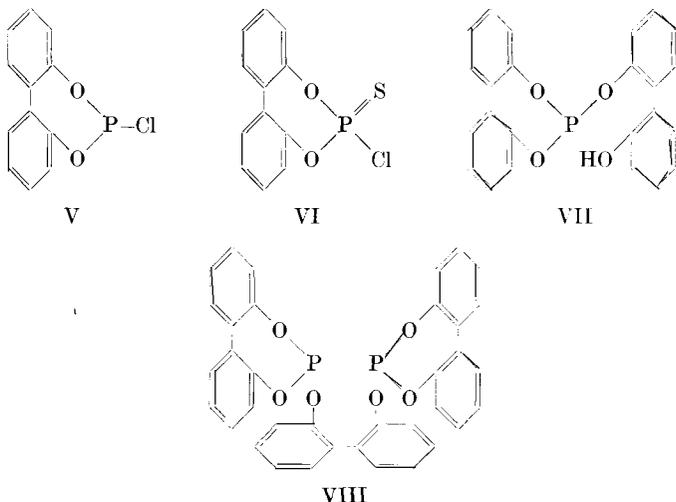
Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf 2.2'-Dihydroxy-biphenyl wurde im Gegensatz zu den Versuchen mit Brenzcatechin und 3.4-Dihydroxy-toluol nur ein äußerst schwacher „Wassereffekt“ festgestellt (Abbild. 1). Das 2.2'-Biphenylen-phosphorsäure-chlorid (V) wurde ohne Wasserzusatz in



Abbild. 1. Ausbeute an Esterchloriden Ia, Ib und V bei der Umsetzung von Brenzcatechin, 3.4-Dihydroxy-toluol und 2.2'-Dihydroxy-biphenyl mit Phosphortrichlorid in absol. Äther in Abhängigkeit vom Wasserzusatz

Benzollösung dargestellt und zur weiteren Charakterisierung in das 2.2'-Biphenylen-thiophosphorsäure-chlorid (VI) übergeführt. Gleichzeitig wird auch etwas 2.2'-Biphenylen-[2-hydroxy-biphenyl-(2')]-phosphit (VII) gebil-

det, jedoch läßt sich das letztere besser durch Umsetzung von 2,2'-Dihydroxy-biphenyl mit dem Esterchlorid V in Benzollösung gewinnen. Durch trockenes Erhitzen dieser Komponenten auf 110–120° ist auch das 2,2'-Biphenylenphosphit (VIII) zugänglich. Versuche zur Darstellung dieser Verbindung aus 2,2'-Dihydroxy-biphenyl und Phosphortrichlorid im Mol.-Verhältnis 3:2 ergaben überraschenderweise nur den *o*-Hydroxyester VII.



Bemerkenswert ist noch, daß man den Hydroxyester VII mit der äquivalenten Menge Phosphortrichlorid in guter Ausbeute in das Esterchlorid V rückverwandeln kann. Die Verhältnisse sind also in dieser Beziehung, nicht aber was die Wirkung des Wassers anbelangt, die gleichen wie beim *o*-Phenyl-*o*-hydroxyphenyl-phosphit, das mit Phosphortrichlorid Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (Ia) ergibt<sup>3</sup>). Bei der letztgenannten Reaktion ist der „Wassereffekt“ viel deutlicher.

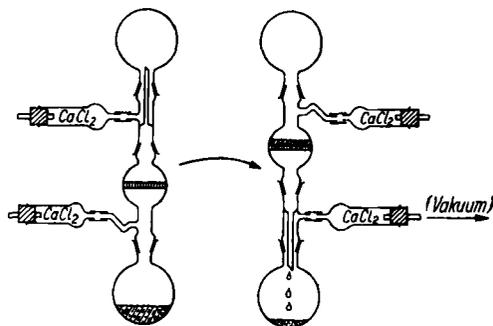
#### Beschreibung der Versuche

1. Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (Ib): 12.50 g 3,4-Dihydroxy-toluol (Homobrenzcatechin)<sup>7</sup>) wurden in einem bei 200° getrockneten Schlifffkolben eingewogen und 24 Stdn. i. Vak. über Diphosphorpentoxyd nachgetrocknet. Ein englumiges Glasröhrchen mit 0.1097 g Wasser wurde hinzugefügt. Dann setzte man 20 ccm absol. Äther aus einer trockenen Schlipfpipette ohne Berührung mit der Außenluft zu, versah den Kolben mit ebenfalls bei 200° getrocknetem Tropftrichter, Rückflußkühler und Gasableitungsrohr und destillierte 21.7 g Phosphortrichlorid unter Feuchtigkeitsausschluß in den Tropftrichter ein, aus dem man es innerhalb von 20 Min. zutropfen ließ. Unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung erstarrte das Reaktionsgemisch innerhalb dieser Zeit zu einem lockeren Kristallbrei, der sich nach 3stdg. Sieden völlig auflöste. Man hielt weitere 2 Stdn. im Sieden, ließ noch 15 Stdn. stehen, vertrieb den Äther und das überschüssige Phosphortrichlorid und erhielt durch Destillation bei 109°/13 Torr ein farbloses, an feuchter Luft sehr schnell hydrolysierendes Öl, das mit dem früher beschriebenen<sup>5</sup>)

<sup>7</sup>) Wir danken Hrn. Dr. H. Puttfarcken i. Fa. Riedel-de Haën, Werk Hamburg-Billbrook, für die freundliche Überlassung dieses Präparates.

Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid identisch ist. Ausb. 17.98 g (95% d. Th.).

2. 3.4-Toluylen-[3-(oder 4)-hydroxy-tolyl-(4)- (oder 3)]-phosphit (II oder III): 12.41 g 3.4-Dihydroxy-toluol und 20.6 g Phosphortrichlorid wurden in 20 ccm absol. Äther, wie unter 1. beschrieben, jedoch ohne Zugabe von Wasser, umgesetzt. Der entstandene Kristallbrei löste sich auch nach 5stdg. Sieden und 15stdg. Stehenlassen nicht auf. Man filtrierte das Reaktionsprodukt aus dem Kolben in geschlossener Apparatur (Abbild. 2) unter viermaligem Nachwaschen mit je 10 ccm absol. Äther und Durchsaugen von trockenem Stickstoff ab. Ausb. 9.34 g (88% d. Th.).



Abbild. 2. Apparatur zur Isolierung des *o*-Hydroxyesters II oder III unter Feuchtigkeitsabschluss

Der *o*-Hydroxyester bildet feine Nadeln vom Schmp. 122°, Sdp.<sub>0.01</sub> 125–127°. Er ist in Benzol, Toluol und Xylol löslich, in Äther praktisch unlöslich.

$C_{14}H_{12}O_4P$  (276.2) Ber. C 60.87 H 4.75 P 11.22 Gef. C 60.43 H 5.25 P 11.02

Aus dem Filtrat ließen sich nach Abdestillation von Äther und überschüssigem Phosphortrichlorid 4.8 g Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (Ib) vom Sdp.<sub>13</sub> 108° isolieren (25% d. Th.).

3. 3.4-Toluylen-phosphit (IV): 4.87 g 3.4-Dihydroxy-toluol wurden mit 14.84 g Esterchlorid Ib 2 Stdn. in trockenem Xylol zum Sieden erhitzt. Man ließ 2 Tage stehen, filtrierte von etwa 4.5 g *o*-Hydroxyester (II oder III) ab und destillierte das Xylol i. Vak. ab. Darauf gingen 8.3 g IV bei 198–205°/0.01 Torr in Form einer zähen, hoch wasserempfindlichen Flüssigkeit über (49% d. Th.). Der Ester ist in Benzol und Xylol leicht, in Äther schwer löslich.

$C_{21}H_{18}O_6P_2$  (428.3) Ber. C 58.89 H 4.24 P 14.47 Gef. C 59.10 H 4.53 P 14.61

4. 2.2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (V): Zu einer Suspension von 45.7 g 2.2'-Dihydroxy-biphenyl<sup>8)</sup> in 45 ccm Benzol ließ man 48 g frisch dest. Phosphortrichlorid in 70 Min. eintropfen. Alsbald setzte eine lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein. Anschließend wurde noch 5 Stdn. zum Sieden erhitzt und weitere 14 Stdn. stehengelassen. Nach Abdestillation des Benzols und überschüssigen Phosphortrichlorids gingen bei der Vakuumdestillation unter trockenem Stickstoff 35.0 g einer farblosen, hochviscosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 195° über (57% d. Th.), die innerhalb von 16 Tagen kristallin erstarrte. Schmp. 63°. An feuchter Luft tritt leicht Hydrolyse ein.

$C_{12}H_8O_2ClP$  (250.6) Ber. Cl 14.15 P 12.36 Gef. Cl 14.13 P 12.44

5. 2.2'-Biphenylen-thiophosphorsäure-chlorid (VI)<sup>9)</sup>: 19.0 g Esterchlorid V wurden mit 2.5 g Schwefel langsam auf 190° erhitzt. Diese Temperatur wurde 10 Min. beibehalten und stieg dann plötzlich auf 230° an. Das Reaktionsprodukt erstarrte beim

<sup>8)</sup> Das Präparat wurde von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, bezogen. <sup>9)</sup> Ausgeführt von Hrn. cand. rer. nat. Walter Meier.

Abkühlen zu einer braunen glasartigen Masse. Diese wurde in einem Benzol-Petroläthergemisch (2:1) zur Kristallisation gebracht. Ausb. 15 g vom Schmp. 107° (70% d. Th.)

$C_{12}H_8O_2ClSP$  (282.7) Ber. C 50.99 H 2.85 Cl 12.54 S 11.35 P 10.97

Gef. C 51.32 H 3.22 Cl 12.55 S 11.34 P 11.03

6. 2,2'-Biphenylen [2 hydroxy-biphenyl (2')] phosphbit (VII): 6.2 g 2,2'-Dihydroxy-biphenyl und 8.3 g Esterchlorid V wurden in 5 ccm trockenem Benzol vermischt. Die langsam beginnende Chlorwasserstoffentwicklung wurde bei gelindem Erwärmen stürmisch und war nach 4stdg Erhitzen bis zu einer Badtemp. von 100° beendet. Nach dem Abtreiben des Benzols ergab die Vakuumdestillation nach einem geringen Vorlauf von nicht umgesetztem V (0.6 g vom Sdp.<sub>16</sub> 202°) 7.0 g einer hochviscosen, farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>16</sub> 243–248°. Diese erstarrte zu einer spröden glasartigen Masse, die, nach dem Pulverisieren in Benzol gelöst und mit Cyclohexan bis zur Trübung versetzt, innerhalb von 8 Wochen kristallin erhalten werden konnte. Auch durch mehrstündiges Kochen mit absol. Äther ließ sich eine Kristallisation herbeiführen. Schmp. 155°

$C_{24}H_{12}O_4P$  (400.4) Ber. C 71.99 H 4.28 P 7.73

Gef. C 71.96 H 4.27 P 7.41 Mol.-Gew. 455 (nach Rieche)

Die kristallisierte Substanz ist so hygroskopisch, daß sie sogar im Vakuumexsiccator über nicht ganz frischem Calciumchlorid zerfließt.

7. 2,2'-Biphenylen-phosphit (VIII): 6.3 g 2,2'-Dihydroxy-biphenyl wurden mit 16.4 g Esterchlorid V unter allmählicher Temperatursteigerung trocken erhitzt. Die mit fortschreitender Chlorwasserstoffentwicklung immer mehr storende Blasenbildung wurde durch Zutropfen von 10 ccm Benzol eingedämmt. Nach 7stdg Erhitzen auf 110 bis 120° unter gelegentlichem Umschütteln war die Reaktion beendet. Die Vakuumdestillation erbrachte 1.6 g nicht umgesetztes V (Sdp.<sub>16</sub> 202°), 1.8 g *o*-Hydroxyester VII (Sdp.<sub>2</sub> 245°) und 7.2 g einer äußerst zähflüssigen, farblosen, bei 267–273°/2 Torr übergehenden Masse, die zu einem sehr spröden Glas erstarrte (36% d. Th.). Durch Lösen in heißem Benzol und Zufügen von Cyclohexan wurde innerhalb von 3 Monaten eine Kristallisation herbeigeführt. Die Kristalle wurden mit absol. Äther gewaschen und unter Anpuffen aus Benzol umkristallisiert. Schmp. nach vorheriger Sinterung 202°.

$C_{26}H_{22}O_4P_2$  (614.5) Ber. C 70.36 H 3.94 P 10.68

Gef. C 68.96 H 3.92 P 9.75 Mol.-Gew. 598, 622 (nach Rieche)

8. Umsetzung von VII mit Phosphortrichlorid: Zu 10.23 g VII in 20 ccm Benzol wurden innerhalb von 20 Min. 3.5 g frisch dest. Phosphortrichlorid zugetroffen. Darauf setzte man 0.023 g Wasser in 2 ccm absol. Äther zu und erhitzte das Gemisch 8 Stdn. zum Sieden. Nach 15stdg Stehenlassen wurde das Esterchlorid V i. Vak. abdestilliert. Ausb. 7.92 g vom Sdp.<sub>16</sub> 202° (82% d. Th.).

Die Elementaranalysen der z. Tl. äußerst schwer verbrennbaren Substanzen wurden von Hrn. Dr. O. Pfundt, Göttingen, oder von Hrn. Dr. A. Schoeller, Kronach, ausgeführt.