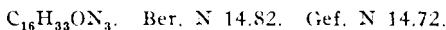


Zum Vergleich wurde noch Pentadecanon-(8)-semicarbazone dargestellt. Es wurde ebenfalls in alkohol. Lösung, wie oben beschrieben, bereitet, nur mußte es durch Zugabe von Wasser aus der alkohol. Lösung ausgefällt werden. Schmp., auch nach Umkristallisieren aus wäsr. Alkohol, 40—42°.



Hydrolyse des Gemisches der Natrium-pentadecylsulfate mit 3- bis 8-ständigen Sulfatrest: Eine Lösung von 0.35 g des Gemisches in 4 ccm Wasser wurde mit 0.6 ccm 16-proz. Schwefelsäure 50 Min. am Rückflußkübler 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 Äther auszugt 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 wäsr. Methanol umzukristallisieren, schied es sich als nur noch in Eis-Kochsalz-Mischung erstarrendes Öl aus. Schmp. der bekannten Pentadecanole-(2), -(3) und -(8) 30—31¹⁰ (10), 32⁹ und 49.5—50⁹).

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. Walitowa¹⁾ über die Brauchbarkeit des von L. Anschütz und W. Broeker²⁾ 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:

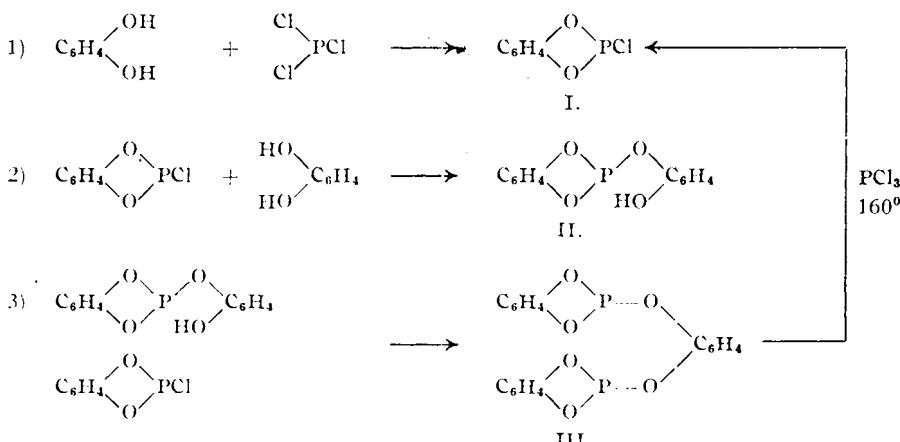
Die erwähnte Veröffentlichung von Anschütz und Broeker beschäftigt sich in der Hauptsache mit dem Mechanismus der Reaktion zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid. Nach den Befunden der genannten Autoren vollzieht sich diese Umsetzung in folgenden drei Phasen: Zunächst bildet sich aus den beiden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

¹⁰) Diese Arbeit.

¹⁾ Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan 8, 12 [1940] (C. 1942 I, 606).

²⁾ B. 61, 1264 [1928].



in 50% d. Theorie. Da das Brenzcatechyl-phosphormonochlorid damals für andere Versuche in größerer Menge gebraucht wurde, suchte man nach einem ergiebigeren Wege zu dieser Verbindung und fand ihn in der Umsetzung des *o*-Phenylenphosphits mit Phosphortrichlorid bei 160° (vergl. obiges Schema). Im Anschluß hieran wurde auch die Darstellungsmethode für *o*-Phenylenphosphit vereinfacht und verbessert³⁾. Bei diesem abgeänderten Verfahren (3-stdg. Kochen in Xylol-Lösung) tritt die Bildung von *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphit ganz in den Hintergrund und man erhält das *o*-Phenylenphosphit in einer Ausbeute von rund 85%, wie eine jetzt vorgenommene Nachprüfung ergeben hat (s. Versuchsteil unter A).

Arbusow und Walitowa haben das Brenzcatechyl-phosphormonochlorid zunächst nach der ursprünglichen Vorschrift von Anschütz und Broeker dargestellt, indem sie Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in siedendem Benzol aufeinander einwirken ließen, nach dem Erkalten abgeschiedenes *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit abnutsche und das Filtrat im Vak. destillierten, worauf das hierbei erhaltene *o*-Phenylenphosphit mit Phosphortrichlorid im Einschlußrohr auf 160° erhitzt wurde.

Die erwähnte Abänderung des Verfahrens haben die russischen Autoren offenbar übersehen; sie wäre für ihre Zwecke das Gegebene gewesen. Aber auch mit dem ursprünglichen Verfahren hätten Arbusow und Walitowa nach den Angaben von Anschütz und Broeker brauchbare Ergebnisse erzielen sollen. Dies war aber nicht der Fall, vielmehr erhielten sie das Brenzcatechyl-phosphormonochlorid in einer Ausbeute von nur 5%, bezogen auf Brenzcatechin, oder von 60%, bezogen auf *o*-Phenylenphosphit⁴⁾. Hieraus errechnet sich, daß sie nur etwa 8% des Brenzcatechins in *o*-Phenylenphosphit umwandeln konnten, vermutlich weil sich dieses nach ihren Angaben bei der Destillation im Vak. zum größten Teil zersetzte. Dieser Mißerfolg der russischen Autoren veranlaßte uns, die alten Angaben von Anschütz und Broeker einer Nachprüfung zu unterziehen (s. Versuchsteil unter B). Hierbei hat sich ihre Richtigkeit ergeben; insbesondere ging das *o*-Phenylenphosphit bei der Destillation im Vak. unzersetzt über. Des weiteren zeigte es sich,

³⁾ B. 61, 1265, Fußn. 6 (1928).

⁴⁾ Die zweite Prozentzahl findet sich im Original; im Zentralblatt-Referat ist sie nicht enthalten.

daß die Umwandlung dieser Verbindung in Brenzcatechyl-phosphormonochlorid, die Arbusow und Walitowa mit 60-proz. Ausbeute bewirkten, mit etwa 88-proz. Ertrage durchgeführt werden kann (s. Versuchsteil unter C).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Darstellung des Brenzcatechyl-phosphormonochlorids nach der ursprünglichen Vorschrift von L. Anschütz und W. Broeker mit einer Ausbeute von rund 50% möglich ist⁵⁾), während das abgeänderte Verfahren dieser Autoren eine Ausbeute von etwa 75% liefert (Prozentzahlen bezogen auf Brenzcatechin).

Die Ursache für die außerordentliche Verschiedenheit der Ergebnisse von Arbusow und Walitowa einerseits und von Anschütz und Broeker anderseits haben wir nicht mit Sicherheit feststellen können, obschon wir einige Mühe hierauf verwendet haben. So wurde z. B. die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid nach der ursprünglichen Vorschrift der beiden letztgenannten Autoren, aber unter bewußter Außerachtlassung der sonst beim Arbeiten mit Säurechloriden üblichen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt (keinerlei Schutz vor Zutritt der Luftfeuchtigkeit, Verwendung von nicht getrocknetem Benzol und von nicht frisch destilliertem Phosphortrichlorid). Aber selbst hierbei betrug die Menge des (direkt entstandenen) Brenzcatechyl-phosphormonochlorids mehr als das Dreifache der von Arbusow und Walitowa (auf dem Umwege über *o*-Phenylenphosphit) erhaltenen (nämlich 17% d. Th.; s. Versuchsteil unter B). Daneben konnten etwa 20% *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit isoliert werden. *o*-Phenylenphosphit wurde in diesem Falle allerdings nicht erhalten, vielmehr zersetzte sich nach dem Abdestillieren des Brenzcatechyl-phosphormonochlorids der Kolbeninhalt beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

Arbusow und Walitowa haben nun einen neuen Weg zur Darstellung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid ausgearbeitet, wobei sie die alte Methode von W. Knauer⁶⁾ mit dem Druckrohr-Verfahren von Anschütz und Broeker koppelten. Es kann dann auf die Isolierung des *o*-Phenylenphosphits verzichtet werden. Dies bedeutet natürlich eine Vereinfachung des Verfahrens, doch muß das unbequeme Erhitzen im Einschlußrohr nach wie vor in Kauf genommen werden. Die von den russischen Autoren angegebene Ausbeute von 90% bei Verwendung von 200 g Brenzcatechin wird nach unseren Feststellungen bei kleineren, mit unseren Versuchen vergleichbaren Ansätzen nicht ganz erreicht; so lieferten z. B. 40 g Brenzcatechin etwa 85% Ausbeute (s. Versuchsteil unter D).

Wir wenden uns nun zur Besprechung unserer Versuche, die bezweckten, die Darstellung des Brenzcatechyl-phosphormonochlorids weiter zu verbessern, wobei vor allem das Arbeiten mit dem Druckrohr vermieden werden sollte (s. Versuchsteil unter E). In der Tat wurde dieses Ziel erreicht und zwar durch Umsetzung von Brenzcatechin in ätherischer Lösung mit der sesquimolekularen Menge von langsam zutropfendem Phosphortrichlorid bei Gegenwart geringer Mengen von Wasser (z. B. etwa $1/18$ Mol. H_2O auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). Die Temperatur wird bis zum Sieden des Äthers gesteigert, der Ansatz nach mehrstdg. Kochen etwa 15 Stdn. stehengelassen und dann durch Vakuum-Destillation aufgearbeitet. Dabei wird das Brenz-

⁵⁾ Etwa $1/10$ dieser Ausbeute wird direkt aus Brenzcatechin und Phosphortrichlorid erhalten, der Rest auf dem Umwege über *o*-Phenylenphosphit.

⁶⁾ B. 27, 2569 [1894].

catechyl-phosphormonochlorid in einer Ausbeute von etwa 95% d. Th. erhalten. Arbeitet man aber unter vollkommenem Ausschluß von Wasser, so liefert die sonst in gleicher Weise geführte Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid rund 85% d. Th. an *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (s. Versuchsteil unter F). Fügt man solchen Ansätzen nach Abscheidung des kryst. *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphits und nach mehrstdg. Kochen (also nach Bildung von 85% der letztgenannten Verbindung) ein wenig Wasser in Form von feuchtem Äther hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so verschwinden die abgeschiedenen Krystalle restlos und die Aufarbeitung liefert eine fast quantitative Ausbeute an Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (s. Versuchsteil unter G). Die geschilderten Versuche beweisen eindeutig, daß es lediglich von der Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser abhängt, ob sich bei der Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in ätherischer Lösung Brenzcatechyl-phosphormonochlorid oder *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit bildet.

Als wichtigstes Ergebnis unserer Versuche darf wohl die Feststellung angesehen werden, daß ein wenig Wasser auf Umsetzung und Bildung von Verbindungen mit Säurechlorid-Charakter gelegentlich in günstigem Sinne einzuwirken vermag.

Wir behalten uns vor, die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung näher zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche^{7).}

A) Nachprüfung der Darstellungsvorschrift für *o*-Phenylenphosphit von Anschütz und Broeker^{8).}

Zwei Ansätze von 66 g und 22 g Brenzcatechin lieferten, in der vorgeschriebenen Weise behandelt, 67 g und 21 g *o*-Phenylenphosphit, die unter 16 mm Druck bei 255—260° (über freier Flamme) übergingen. Dies entspricht einer Ausbeute von 87% bzw. 82% der berechneten Menge.

B) Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in benzolischer Lösung nach Anschütz und Broeker^{8).}

22 g Brenzcatechin lieferten, in der vorgeschriebenen Weise behandelt, 1 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (3%), 6.5 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (26%) und 12 g *o*-Phenylenphosphit (47%).

Wiederholung des Versuches, ohne das *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit beim Abnutschen vor dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu schützen: 22 g Brenzcatechin lieferten hierbei 1 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (3%), 6 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (24%) und 11 g *o*-Phenylenphosphit (43%).

Wiederholung des Versuches ohne jeden Schutz vor Feuchtigkeit unter Verwendung von nicht getrocknetem Benzol und von nicht frisch destilliertem Phosphortrichlorid: 22 g Brenzcatechin lieferten hierbei 6 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (17%) und 5 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (20%). *o*-Phenylenphosphit wurde nicht erhalten; der Ansatz zersetzte sich nach dem Abdestillieren des Brenzcatechyl-phosphormonochlorids beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

⁷⁾ Alle Versuche wurden mehrfach von verschiedenen Mitarbeitern ausgeführt, um völlige Gewißheit über ihre Reproduzierbarkeit zu erlangen.

⁸⁾ B. 61, 1265 [1928].

C) Nachprüfung der Darstellungsvorschrift für Brenzcatechyl-phosphormonochlorid von Anschiütz und Broeker⁹⁾.

Zwei Ansätze von 11 g und 9 g *o*-Phenylenphosphit lieferten, in der vorgeschriebenen Weise behandelt, nach dem Stehen über Nacht¹⁰⁾ 13.2 g und 10.5 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid, die unter 14 mm bei 85° (Badtemp. 100—110°) übergingen. Dies entspricht einer Ausbeute von etwa 89 bzw. 86 %, bezogen auf *o*-Phenylenphosphit, oder von 75 bzw. 73 %, bezogen auf Brenzcatechin unter Zugrundelegung der unter A verzeichneten Ergiebigkeit des Verfahrens zur Darstellung von *o*-Phenylenphosphit aus Brenzcatechin (85 %).

D) Nachprüfung der Darstellungsvorschrift für Brenzcatechyl-phosphormonochlorid von Arbusow und Walitowa¹⁾.

Zwei Ansätze von 40 g und 20 g Brenzcatechin lieferten bei der Verarbeitung nach der Vorschrift von Arbusow und Walitowa 54 g und 26.2 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid, die unter 20—21 mm bei 95—96° (Badtemp. 115—120°) übergingen. Dies entspricht einer Ausbeute von 85 bzw. 83 %, bezogen auf Brenzcatechin.

E) Darstellung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid aus Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in feuchtem Äther.

1) 100 g Brenzcatechin wurden in 250 ccm technischem¹¹⁾ Äther gelöst und dieser Lösung 187 g Phosphortrichlorid bei 20—25° innerhalb 1 Stde. tropfenweise zugefügt. Bald nach dem Beginn des Zutropfens begann Chlorwasserstoff zu entweichen, und es schieden sich in zunehmendem Maße farblose Krystalle von *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit ab. Nach Beendigung des Zutropfens erwärmt man etwa 5 Stdn. bis zum Sieden des Äthers. Hierbei entwickelte sich lebhaft Chlorwasserstoff, und die abgeschiedenen Krystalle gingen in Lösung. Nach 15-stdg. Stehenlassen des Ansatzes verjagte man den Äther und überschüssiges Phosphortrichlorid und destillierte sodann den hinterbliebenen Rückstand im Vak., wobei dieser fast vollständig unter 10 mm bei 81—82° überging (Badtemp. 120—125°). Ausb. 143 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid, entsprechend etwa 90 % d. Theorie.

2) 25 g Brenzcatechin wurden in 60 ccm trocknem Äther gelöst, 0.2222 g dest. Wasser (0.0543 Mol. H_2O : 1 Mol. $C_6H_4(OH)_2$) zugesetzt und bei Zimmertemperatur 47 g Phosphortrichlorid zugetropft. 15 Min. nach Beginn der Reaktion schied sich *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit in kryst. Form ab, verschwand jedoch wieder im Laufe der nächsten 5 Stdn., während derer man den Ansatz zum Sieden erhitzte. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1) angegeben. Ausb. 37.5 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid vom Sdp.₁₆ 91° (95 % d. Th.).

F) Darstellung von *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit aus Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in trocknem Äther.

1) Verarbeitet wurden 25 g Brenzcatechin unter größtmöglichem Schutz vor Luftfeuchtigkeit bei allen Operationen. Das Brenzcatechin

⁹⁾ B. 61, 1267 [1928].

¹⁰⁾ Ein weiterer Ansatz von *o*-Phenylenphosphit, der gleich nach dem Erhitzen aufgearbeitet wurde, bot das Bild einer unvollständigen Umsetzung.

¹¹⁾ Es sei dahingestellt, ob jeder technische Äther für den Versuch geeignet ist. Wir haben mit Erfolg auch Äther verwendet, der nur 4 Tage über Natrium getrocknet war.

löste man in 50 ccm absol. Äther und ließ bei 20—25° innerhalb 1 Stde. 47 g Phosphortrichlorid zutropfen; hierbei schied sich *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit in kryst. Form ab und löste sich (zum Unterschied von den wasserhaltigen Ansätzen) nicht wieder, als anschließend 5 Stdn. zum Sieden erhitzt wurde. Nach 14-stdg. Stehenlassen wurde die kryst. Abscheidung in der Eiskälte abgenutscht und mit wenig eiskaltem Äther gewaschen; Ausb. 23.2 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit vom Schmp. 113° (82%). Hierauf wurde das Filtrat nach dem Verjagen von Äther und überschüssigem Phosphortrichlorid im Vak. destilliert. Fraktion I (Sdp.₁₆ 95°): 0.8 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (2%); Fraktion II (Sdp.₁₆ 260° bis 270°): 3.5 g *o*-Phenylenphosphit (12%). Fast kein Rückstand.

2) 25 g Brenzcatechin wurden in 60 ccm absol. Äther gelöst und 47 g Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur innerhalb 1 Stde. zutropfen gelassen. Anschließend 5-stdg. Kochen und Aufarbeitung nach 15-stdg. Stehenlassen, wie unter 1) beschrieben. Es wurden erhalten: 23.9 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (85%), 3 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid vom Sdp.₁₆ 91° (8%) und 1.2 g *o*-Phenylenphosphit vom Sdp.₁₆ 255—260° (4%).

G) Einfluß eines *nachträglichen* Wasserzusatzes auf das Ergebnis der Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in Äther.

25 g Brenzcatechin wurden in 60 ccm absol. Äther gelöst und zu dieser Lösung 48 g Phosphortrichlorid bei 20—25° innerhalb 1 Stde. getropft. Das sich hierbei krystallisiert abscheidende *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit verschwand nicht wieder beim anschließend vorgenommenen Kochen des Ansatzes, obwohl dies 8 Stdn. fortgesetzt wurde (während bei den früheren unter F beschriebenen Versuchen die Kochdauer nur 5 Stdn. betragen hatte). Es war mithin die Gewähr gegeben, daß in dem Ansatz etwa 85% d. Th. an *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit vorhanden waren. Hierauf sättigte man 10 ccm absol. Äthers mit dest. Wasser und fügte zu dem Ansatz den so erhaltenen feuchten Äther (der nach W. Herz¹²) 0.2924 g H_2O enthielt, entsprechend 0.0714 Mol. H_2O : 1 Mol. $C_6H_4(OH)_2$. Beim anschließend vorgenommenen Erhitzen auf Siedetemperatur löste sich etwa innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. das abgeschiedene *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit auf und zeigte sich auch nach dem Erkalten nicht wieder. Nach mehrtägigem Stehenlassen verjagte man den Äther und überschüssiges Phosphortrichlorid aus dem Ansatz und destillierte den hinterbliebenen Rückstand im Vak., wobei dieser unter 14—15 mm bei 90° (Badtemp. 120—130°) fast quantitativ überging. Die Ausbeute an so erhaltenem Brenzcatechyl-phosphormonochlorid betrug 38 g, entsprechend 96% d. Theorie.

Das bei diesem und den früheren Versuchen erhaltene Brenzcatechyl-phosphormonochlorid zeigte die bereits von Knauer⁶) hervorgehobene Eigenschaft des Krystallisierungsverzuges. Nach dessen Überwindung schmolz die Verbindung, wie in der Literatur angegeben, bei 30°.

¹²) B. 31, 2671 [1898].