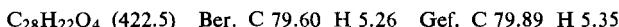


tionen erstarren schon im Kühlrohr. Das aus der 2. Frakt. nach Umkristallisieren aus Li-groin erhaltene *Phenol-benzoat XV* schmilzt bei 142–143°.



c) *2,4-Diphenyl-5-benzoyl-6-hydroxy-benzoësäure-äthylester (IX)*: Die Lösung von 4.2 g *XV* in 50 ccm Chlorbenzol wird mit 1.7 g wasserfreiem AlCl_3 unter Rühren im Ölbad rasch zum Sieden erhitzt und 15 Min. gekocht. Dann destilliert man das Chlorbenzol i. Vak. ab, zerreibt den braunen Rückstand im Mörser und zerknetet ihn mehrmals mit eiskalter konz. Salzsäure. Das schließlich mit Wasser gründlich durchgewaschene hellbraune Material wird im Exsikkator getrocknet und dann mit 50 ccm Äther verrieben. Hierbei gehen braune Farbstoffe in Lösung, und es hinterbleibt ein farbloses Pulver, das abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert wird: 1.1 g (26 % d. Th.) vom Schmp. 196–199°. Es gibt keine Schmp.-Erniedrigung mit dem durch Kondensation aus dem Pyryliumsalz I dargestellten *Phenol-ester IX* und liefert das gleiche IR-Spektrum⁴⁾.

Aus der Mutterlauge der Ätherlösung lässt sich noch etwas *2,4-Diphenyl-6-hydroxy-benzoësäure-äthylester* isolieren.

BURCKHARDT HELFERICH und KARL GÜNTHER SCHMIDT

Ester und Polyester von Phosphorsäure und Cycloalkylphosphonsäuren mit Phenolen¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 16. April 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

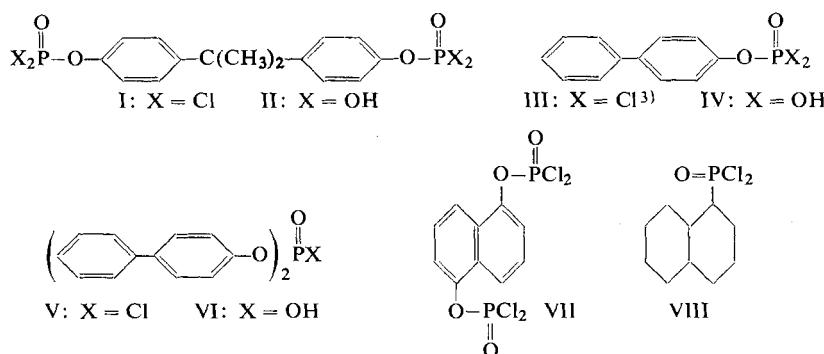
Die Darstellung einiger Phosphorsäure-monoarylester-dichloride und Phosphorsäure-diarylester-monochloride und eines Phosphorsäure-dichlorids wird beschrieben, ebenso die Kondensation einiger dieser Chloride mit einigen Phenolen zu polymeren Phosphorsäure-phenolestern.

Chloride von Phosphorsäure-arylestern lassen sich durch Umsetzung von Phenolen mit POCl_3 leicht herstellen. Je nach den Mengenverhältnissen erhält man in der Hauptsache Dichloride der Mono-ester oder Monochloride der Di-ester. In der vorliegenden Arbeit sind einige derartige Chloride beschrieben, z.Tl. auch die durch Hydrolyse erhältlichen freien Säuren.

Die Chloride lassen sich mit Phenolen bei höherer Temperatur weiter zu Phenol-estern — unter Entwicklung von HCl — kondensieren. Bei Anwendung von mindestens Dichloriden — als bifunktionellen Verbindungen — und zweiwertigen Phenolen

¹⁾ Einzelheiten siehe die Dissertation. KARL GÜNTHER SCHMIDT, Univ. Bonn 1958. Ähnliche — unveröffentlichte — Versuche auf dem gleichen Gebiet haben in früheren Jahren die Herren HANS GEORG SCHMIDT, WILLI PORTZ, DIETRICH LAUSBERG und KARL HEINZ SCHMIDT in Bonn durchgeführt.

erhält man höhermolekulare Verbindungen von harzartigem Charakter²⁾. Als zweiwertiges Phenol wurde in erster Linie das 2.2-Bis-[4-hydroxy-phenyl]-propan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}(p))_2$, – im folgenden abgekürzt „Bipan“ genannt – eingesetzt.



Verwendet man ein Tetrachlorid oder auch POCl_3 als tetra- bzw. trifunktionelle Gruppe bei der Kondensation, so lassen sich auch raumvernetzte Kondensate herstellen. Diese sind meist unschmelzbar, während die aus nur bifunktionellen Komponenten hergestellten Polymeren zwischen 25 und 200° schmelzen und etwas niedriger erweichen. Entsprechend der Herstellung sind die meisten Kondensate gegen Säuren recht beständig, einige auch gegen Alkali. Die Haftfestigkeit auf Glas ist oft gut, bei dem niedrigst schmelzenden sogar sehr gut. Fast alle Polymeren sind spröde und brüchig.

Die Kondensation der Chloride mit Phenolen in wäßrig-alkalischem Medium ergab keine wesentlich anderen Produkte, ebenso nicht die Kondensation der Ester, z.B. Triphenylphosphat oder Cyclohexanphosphonsäure-diphenylester, mit Bipan unter dem kondensierenden Einfluß von Natrium.

Der DYNAMIT-ACTIEN-GESELLSCHAFT, Troisdorf, sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-dichlorophosphat des 2.2-Bis-[4-hydroxy-phenyl]-propans (I): 34.2 g (0.15 Mol) reines 2.2-Bis-[4-hydroxy-phenyl]-propan (im folgenden Bipan genannt), Schmp. 156–157°, werden mit 90ccm (0.9 Mol) reinem POCl_3 und 1ccm PCl_3 unter mechanischem Rühren und unter Durchleiten eines indifferenten Gases (CO_2) solange (etwa 100–120 Std.) auf 90–95° erhitzt, bis nach Abfangen von POCl_3 in einer Kühlfaße, im Gasstrom kein HCl mehr auftritt. Dann wird das überschüssige POCl_3 i. Vak. möglichst vollständig abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit absol. Ligroin (Sdp. 30–35°) aufgenommen und wieder eingedampft, bis nur noch Spuren von POCl_3 nachweisbar sind. Der zunächst ölige Rückstand wird nach Zusatz von wenig Ligroin bei niedriger Temperatur kristallin. Er wird mit 1.5 l Ligroin (Sdp. 80–110°) einige Zeit am Rückflußkühler gekocht, dann wird vom Ungelösten abgegossen und die Lösung im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Ausb. 35 g I (50% d. Th.); Schmp. 65–67°;

²⁾ Die Herstellung von vielen polymeren Phosphorsäure-estern ist vor allem in zahlreichen Patenten beschrieben. Lit. s. Anm. 1.

³⁾ HENRYK ZENFTMAN AND IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., Engl. Pat. 679 834; zit. nach C. A. 47, 12422 [1953].

Sdp._{0.03} 226–228°. Alle Operationen sind unter Ausschluß von Wasser durchzuführen, da die Verbindung als Säurechlorid sehr leicht hydrolysiert wird. Dementsprechend ergab auch die Chlorbestimmung zu niedrige Werte:



Die Substanz ist für die weitere Verwendung genügend rein.

Diphosphat des 2,2-Bis-[4-hydroxy-phenyl]-propan (II): Man läßt eine Lösung von I in wenig warmem Wasser im Exsikkator über P_2O_5 und KOH eindunsten: Farb- und geruchlose Kristallmasse vom Schmp. 188–190°. II ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran, schwer bis unlöslich in Ligroin, Methylenechlorid, Äther und Benzol.



Phosphorsäure-[biphenylyl-(4)-ester]-dichlorid (III)³⁾: 34 g (0.2 Mol) reines 4-Hydroxybiphenyl werden mit 153.5 g (92ccm = 1.0 Mol) POCl_3 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige POCl_3 wird i. Vak. möglichst vollständig abdestilliert und der beim Abkühlen kristalline Rückstand destilliert, Sdp._{0.01} 160–163°; Ausb. 47 g (82% d. Th.). III ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in Ligroin.



Als Nebenprodukt entsteht *Phosphorsäure-bis-[biphenylyl-(4)-ester]-chlorid (V)*, das bei der Destillation als Nachlauf übergeht.

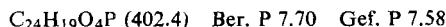
Phosphorsäure-bis-[biphenylyl-(4)-ester]-chlorid (V): Aus 72 g (0.46 Mol) reinem 4-Hydroxybiphenyl und 70 g (42ccm = 0.46 Mol) POCl_3 analog III. Die fraktionierte Destillation bei 0.01 Torr liefert zunächst 38 g (31% d. Th.) III, Sdp. 160–170°, und dann bei 270° als dickes farbloses Öl, das beim Erkalten rasch und vollständig kristallin erstarrt, 50 g V (60% d. Th.); Schmp. 148–153°. V ist schwer- bis unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin, leicht löslich in Essigester, Methylenechlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran.



Phosphorsäure-mono-[biphenylyl-(4)-ester] (IV): 2 g III werden in 10ccm Wasser bis zur vollständigen Hydrolyse erwärmt. Nach dem Trocknen, zuletzt im Exsikkator über P_2O_5 und KOH, hinterbleibt die krist. freie Säure, die aus wenig Eisessig umkristallisiert wird. Durch Waschen mit Methylenechlorid werden die letzten Anteile Eisessig entfernt und die Substanz dann auf Ton getrocknet. Die schuppigen, fettig glänzenden Kristalle schmelzen bei 190–192°. Ausb. 1.2 g (70% d. Th.). IV ist löslich in Wasser, Essigester und Tetrahydrofuran, schwerer in Eisessig, unlöslich in den meisten sonstigen organischen Lösungsmitteln.



Phosphorsäure-bis-[biphenylyl-(4)-ester] (VI) wird analog IV aus dem Chlorid V gewonnen. Ausb. an aus Eisessig umkrist. Substanz aus 2g Chlorid 1.4 g (75% d. Th.); Schmp. 232–234°. VI ist leicht löslich in Äthanol, Eisessig, Essigester, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Wasser, so gut wie unlöslich in Methylenechlorid, Äther und Ligroin.



Methylester und *Äthylester* der Säure VI kristallisieren nach mehrstündigem Kochen des Chlorids V in etwa 7 Tln. Methanol bzw. Äthanol beim Erkalten aus. Der Methylester läßt

Übersicht über die vorgenommenen Kondensationsreaktionen von Phosphorsäure- und Phosphonsäure-ester-chloriden mit Phenolen und die dabei erhaltenen Produkte

Nr.	Komponenten	Mol.-Verhältnis	Kon-densa-tions-temp. (Bad)	Erweichungspunkt*)	Schmp.	Beständig-keit gegen Säure	Haft-festig-keit auf Glas	Bemer-kungen
1.	Bipan + Phosphorsäure-phenylester-dichlorid	1:1	150 bis 160°	30°	35°	mäßig mäßig	mäßig	zitronenfarbig, klar, spröde
2.	wie bei 1. unter Zusatz von AlCl ₃	1:1:1/60	150 bis 180°	70 bis 75°	100 bis 110°	gut gut	gut	hellbraun, hart, nicht besonders spröde
3.	Bipan + POCl ₃ + Phenol	1:1:1	150 bis 180°	5 bis 10°	ca. 25°	gut mäßig	sehr gut	bräunlich (in dünner Schicht farblos), bei 18° weich und klebrig
4.	wie bei 3. unter Zusatz von AlCl ₃	1:1:1:1/90	125°	50 bis 60°	—	gut gut	sehr mäßig	farblos (etwas Phenol destilliert bei der Kondensation ab)
5.	wie bei 3. unter Zusatz von MgCl ₂	1:1:1:1/20	150 bis 180°	50 bis 60°	—	gut gut	sehr mäßig	hellgelb, hart, wenig spröde
6.	Bipan + <i>p</i> -Hydroxy-biphenyl + POCl ₃	1:1:1	160°	40°	50°	gut gut	gut	dunkel-orange, spröde
7.	wie bei 6. unter Zusatz von AlCl ₃	1:1:1:1/80	160 bis 190°	65 bis 70°	75 bis 80°	gut gut	mäßig	orange, spröde
8.	wie bei 6. unter Zusatz von MgCl ₂	1:1:1:1/20	180°	75 bis 80°	80 bis 85°	gut gut	mäßig	hell grünlich
9.	Bipan + Phosphorsäure- α -naphthylester-dichlorid + AlCl ₃	1:1:1/120	165 bis 180°	60 bis 65°	70 bis 75°	gut gut	mäßig	hellgelb, spröde
10.	Bipan + Phosphorsäure- β -naphthylester-dichlorid	1:1	165 bis 185°	35 bis 40°	45 bis 50°	gut nicht beständig	gut	hellgelb, spröde

*) Der „Erweichungspunkt“ wurde auf folgende Weise bestimmt: Das feinzerkleinerte Material wurde zwischen zwei, mit zwei 1-g-Gewichten beschwerten Deckgläschchen unter dem Mikroskop auf dem Heiztisch beobachtet. Als Erweichungspunkt ist die Temperatur angegeben, bei der die scharfen Kanten der Harzpartikel sich anfangen abzurunden, als Schmelzpunkt, bei der die Teilchen ihre Form völlig verlieren. Diese Werte sind daher nur als Vergleichswerte der Substanzen dieser Arbeit zu werten.

Bemerkung zu den Versuchen 3, 4, 5, 20: Zum Schluß der Kondensation (Erhitzen unter verminderter Druck) destillierte etwas unverbrauchtes Phenol ab.

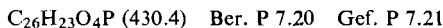
Nr.	Komponenten	Mol.-Verhältnis	Kon-densa-tions-temp. (Bad)	Erwei-chungs-punkt*)	Schmp.	Beständig-keit gegen Säure Alkali	Haft-festig-keit auf Glas	Bemer-kungen
11.	wie bei 10. unter Zusatz von AlCl_3	1:1:1/60	150 bis 200°	80 bis 90°	Schmelze inhomogen	gut gut	gut	hell, hart, mäßig spröde
12.	Hydrochinon + III	1:1	170°	80 bis 85°	90 bis 100°	gut gut	gut	bräunlich, spröde
13.	Bipan + Cyclohexan-phosphonsäure-dichlorid ⁴⁾ + AlCl_3	1:1:1/33	180°	125 bis 130°	180 bis 200°	gut gut	gut	bernsteinfarben, spröde
14.	Hydrochinon + Cyclohexan-phosphonsäure-dichlorid ⁴⁾ + AlCl_3	1:1:1/33	175°	80 bis 85°	90 bis 95°	gut mäßig	gut	bräunlich, spröde
15.	wie bei 14.; statt AlCl_3 aber MgCl_2	1:1:1/20	175°	100 bis 105°	110 bis 120°	gut mäßig	gut	bernsteinfarben, spröde
16.	Bipan + VIII + AlCl_3	1:1:1/33	160 bis 200°	125 bis 130°	130 bis 140°	gut mäßig	mäßig	bernsteinfarben, brüchig
17.	Hydrochinon + VIII + AlCl_3	1:1:1/60	180 bis 200°	125 bis 130°	140 bis 150°	gut mäßig	mäßig	bräunlich, brüchig
18.	Bipan + POCl_3	3:2	180°	40 bis 50°	55 bis 60°	gut gut	gut	orange, spröde
19.	wie bei 18. unter Zusatz von AlCl_3	3:2:1/40	150°	90 bis 100°	—	gut mäßig	—	schaumig, hart, unschmelzbar, unlöslich
20.	Bipan + POCl_3 + Phenol	1:0.75: 0.25	150°	35 bis 40°	45 bis 50°	gut gut	gut	zitronengelb, spröde
21.	Bipan + POCl_3 + Phosphorsäure-phenylester-dichlorid + AlCl_3	3:1:1.5: 1/70	160°	65 bis 70°	75 bis 80°	gut gut	gut	zitronengelb, spröde
22.	Bipan + Hydrochinon-bis-dichloro-phosphat	2:1	150°	ca. 100°	—	gut mäßig	keine	dunkelbraun, spröde
23.	wie bei 22. unter Zusatz von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid	3:1:1	160°	ca. 90°	—	gut keine	keine	dunkel, nicht zu einer Flüssigkeit schmelzbar

sich aus Methanol umkristallisieren. Der Äthylester wird durch Lösen in Methylchlorid, Filtrieren und Eindampfen zur Trockne gereinigt.

Methylester, Schmp. 110–115°; leicht löslich in Äthanol, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich bis unlöslich in Methylchlorid und Tetrachlorkohlenstoff und in Wasser.



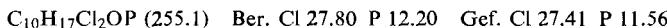
Äthylester, Schmp. 94–97°. Die Löslichkeiten sind denen des Methylesters ähnlich.



Bis-dichlorophosphat des 1,5-Dihydroxy-naphthalins (VII): Aus 24 g (0.15 Mol) 1,5-Dihydroxy-naphthalin und 224 g (132 ccm = 1.5 Mol) POCl_3 durch 25 stdg. Kochen analog III. Die Fraktionierung des zähflüssigen Rückstands liefert bei 170–200°/0.01 Torr 34 g VII (68% d. Th.), das rasch in der Vorlage erstarrt. Zur vollständigen Reinigung wird die Destillation wiederholt. Schmp. 112–125°. Die schwach grünliche Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich außer in Ligroin.



*α(?) - Decalin-phosphorsäure-dichlorid (VIII)*⁴⁾: 414 g (477 ccm = 3.0 Mol) Decalin werden mit 230 g (1.5 Mol) PCl_3 in einem mit Rührer, Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Thermometer versehenen Kolben unter Ausschluß von Wasser gemischt. Unter schnellem Rühren wird ein fein verteilter lebhafter Sauerstoffstrom bei kräftigem Rühren eingeleitet. Durch Regulierung des Gasstromes, u. U. durch Kühlung, wird die Temperatur bei etwa 70° gehalten. Nach Abklingen der Reaktionstemperatur (etwa nach 20 Stdn.) wird i. Vak. destilliert (Badtemperatur 100°). Aus dem dunklen Rückstand destillieren bei 110°/0.01 Torr 100 g (26% d. Th.) eines farblosen zähflüssigen Öls über. Sdp.₇₆₀ 329–331°.



Die Substanz hält sich nur unter gutem Verschluß, unter Lichtabschluß und bei tiefer Temperatur.

Polymere Phosphorsäure-phenolester

Die Kondensation der Phosphorsäure-ester-chloride und der Phosphonsäure-ester-chloride mit Phenolen wurde durch Zusammenschmelzen der gut gemischten Komponenten bei Badtemperaturen etwa zwischen 150 und 200° bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung durchgeführt. Feuchtigkeit und Luftsauerstoff wurden durch einen trockenen CO_2 -Gasstrom ferngehalten, der zugleich die Entwicklung des bei der Kondensation entstehenden Chlorwasserstoffs und seine Kontrolle erleichterte. Nach Beendigung der Hauptreaktion (HCl-Entwicklung) wurde zur möglichst vollständigen Entfernung des HCl unter verminderter Druck (Wasserstrahlpumpenvakuum) noch weiter erhitzt, meist bei etwas höherer Temperatur, in den Fällen, in denen eine Schmelze entsteht, u. U. unter Röhren; Reaktionsdauer zwischen 25 und 70 Stunden. Die Hauptreaktion wird durch Zusatz kleiner Mengen von wasserfreiem MgCl_2 und vor allem von AlCl_3 erheblich beschleunigt. Falls POCl_3 als Kondensationspartner verwandt wird, läßt man das AlCl_3 vorteilhafterweise in POCl_3 gelöst zutropfen. Ist die Reaktion zunächst sehr stürmisch, wird im Anfang bei niedrigerer Temperatur kondensiert (s. Tabelle).

⁴⁾ Dargestellt nach R. GRAF, Chem. Ber. 85, 9 [1952].