

Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chinolacetate

Von

A. Siegel und Helene Clodi

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Mai 1961)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chinolacetate führt zur Bildung von Reaktionsprodukten, aus denen durch Hydrolyse m-chlorsubstituierte Phenylphosphorsäuren hervorgehen. Diese liefern bei thermischer Spaltung oder bei alkalischer Hydrolyse entsprechende m-Chlorphenole.

Im Rahmen der Arbeiten über das reaktive Verhalten von Chinolacetaten gegenüber verschiedenen Verbindungsklassen¹ wurde von uns die Reaktion einiger o-Chinolacetate gegen Phosphorhalogenide untersucht. Hierbei zeigte sich, daß der Reaktionsverlauf und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte bei den verschiedenen Phosphorhalogeniden (Phosphorpentachlorid, Phosphorpentabromid, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortribromid) starke Unterschiede zeigten. Im folgenden sollen die von uns bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige o-Chinolacetate erhaltenen Ergebnisse beschrieben werden.

Die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit o-Chinolacetaten verläuft sehr heftig. Bereits beim Vermischen von gepulvertem, festem Chinolacetat mit festem Phosphorpentachlorid kommt es zu einer unter beträchtlicher Erwärmung und Verdampfung flüchtiger Reaktionsprodukte vor sich gehenden Umsetzung, die ein gelb gefärbtes, nach PCl_5 riechendes Öl liefert. Wir haben daraufhin die Reaktion in der im experimentellen Teil näher beschriebenen Form durchgeführt, bei der das Chinolacetat im Lauf der Reaktion allmählich zugefügt wird. Die Reaktion konnte auch unter Verwendung von Acetylchlorid als Lösungsmittel durch-

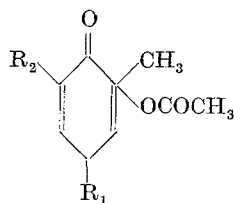
¹ Z. B. E. Fulmek, A. Siegel, F. Wessely und H. Clodi, Mh. Chemie **91**, 1167 (1960).

geführt werden, doch ergibt diese Durchführungsform weder bei der Aufarbeitung noch hinsichtlich der Ausbeute merkliche Vorteile.

Das erwähnte Reaktionsprodukt ließ sich weder zur Kristallisation bringen, noch auch unzersetzt destillieren. Die Hauptmenge ging mit wäßriger Natronlauge oder Natriumhydrogencarbonatlösung in Lösung; nur ein kleiner Teil blieb ungelöst und wurde in Äther aufgenommen. Beim Ansäuern der alkalischen oder bicarbonatalkalischen Lösung trat eine Fällung auf, die ebenfalls in Äther aufgenommen wurde. Nach Verdampfen dieses Äthers verblieb eine braune kristalline Masse, aus der wir durch mehrmaliges recht verlustreiches Umkristallisieren weiße Kristalle der Summenformel $C_7H_5ClO_4P$ erhielten. Diese erwiesen sich bei der Titration als zweiprotonige Säure und gaben mit Blei-, Thorium- oder Bariumacetatlösungen wasserunlösliche Niederschläge. Bei der Destillation dieser Substanz im Vakuum kam es zu einer Spaltung, bei der sich ein Sublimat weißer Kristalle bildete, die als 5-Chlor-2-methylphenol identifiziert werden konnten. Weiters bildete sich bei der thermischen Spaltung ein undestillierbarer Rückstand, der stark saure Reaktion zeigte und sich als phosphorhaltig erwies.

Aus diesen Ergebnissen war zu schließen, daß es sich bei dem Hydrolysenprodukt um 5-Chlor-2-methyl-phenylphosphorsäure (Ia) handelt. Diese Annahme konnte auch durch Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Weg synthetisierten Präparat bestätigt werden.

Das nach Hydrolyse des primären Reaktionsproduktes in alkalischem oder hydrogencarbonatalkalischem Milieu ungelöst gebliebene, ziemlich zähflüssige bräunliche Öl lieferte bei der Kugelrohrdestillation ebenfalls das oben erwähnte 5-Chlor-2-methylphenol. Desgleichen bildete sich dieses Chlorkresol bei energischer Behandlung des ursprünglich in alkalischem Milieu ungelöst gebliebenen Produktes mit Natronlauge. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Fraktion um höhere Ester der Phosphorsäure handeln könnte.

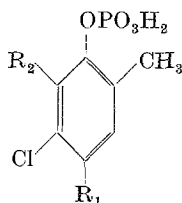


I: $R_1 = R_2 = H$

II: $R_1 = R_2 = CH_3$

III: $R_1 = CH_3, R_2 = H$

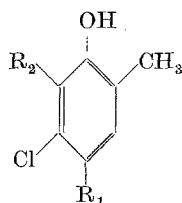
IV: $R = H, R_2 = CH_3$



Ia: $R_1 = R_2 = H$

IIa: $R_1 = R_2 = CH_3$

IIIa: $R_1 = CH_3, R_2 = H$



Ib: $R_1 = R_2 = H$

IIb: $R_1 = R_2 = CH_3$

IIIb: $R_1 = CH_3, R_2 = H$

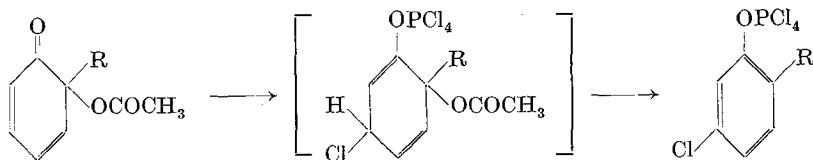
IVb: $R_1 = H, R_2 = CH_3$

Außer mit dem 2-Methyl-o-chinolacetat wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid nach der erwähnten Methode auch mit 2,4-Di-

methyl-, 2,4,6-Trimethyl- sowie mit 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat durchgeführt. Mit den beiden erstgenannten Substanzen verlief die Reaktion völlig analog der mit dem 2-Methylchinolacetat. Es entstand nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches wieder als Hauptprodukt die entsprechende Monoarylphosphorsäure, die allerdings nur im Fall des Trimethylderivats in kristallisierter Form erhalten werden konnte. Die thermische Behandlung dieser Phosphorsäuren ergab die entsprechenden Chlorphenole.

Bei der Umsetzung des Phosphorpentachlorids mit dem 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat erhielten wir ein Reaktionsprodukt, das nach Hydrolyse mit Natriumhydrogencarbonatlösung vorwiegend ein darin unlösliches Produkt ergab, das erst bei Einwirken von Natronlauge in der Siedehitze unter Bildung eines entsprechenden Chlorphenols hydrolysiert wurde. Hingegen gingen bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches nur sehr geringe Mengen in der Natriumhydrogencarbonatlösung in Lösung. Nach Ausfällen und Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Rückfluß wurde hieraus neben dem Chlorphenol auch eine chlorfreie Substanz der Summenformel $C_8H_{10}O_2$ erhalten. Diese wurde, da sie nur in sehr geringer Menge anfiel, nicht weiter untersucht. Es könnte sich hierbei um eines der isomeren Dihydroxy-xylene handeln.

Es war also bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chinolacetate in den von uns untersuchten Fällen einerseits zur Ausbildung einer Phosphorsäuregruppierung mit O—P-Bindung an Stelle der ursprünglichen chinolischen Oxo-Gruppe und andererseits zum Eintritt eines Chloratoms in eine m-Stellung gekommen. Gleichzeitig bildete sich unter Verschwinden des chinolischen Acetoxyls ein aromatisches System aus. Diese Tatsachen legten in Verbindung mit der in zahlreichen Fällen bereits beobachteten Anlagerung verschiedener Verbindungen an o-Chinolacetate¹ den Gedanken nahe, daß der primäre Reaktionsschritt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in einer 1,4-Anlagerung von PCl_4^+ und Cl^- an das $C=C-C=O$ -System des Chinolacetats besteht. Unter formelmäßiger Abspaltung von Essigsäure — die durch das überschüssige PCl_5 in Acetylchlorid übergeht — wird dann als erstes Reaktionsprodukt eine Substanz mit der Gruppierung $ROPCl_4$ gebildet:



Derartige Verbindungen sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben und werden auch als „Quasiphosphoniumverbindungen“² be-

² G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds; Verl. John Wiley, New York, S. 120.

zeichnet. Es sind undestillierbare, relativ leicht hydrolysierbare Verbindungen, die in ihrem reaktiven Verhalten dem PCl_5 sehr nahestehen. Es ist somit anzunehmen, daß auch die oben beschriebenen öligen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung der Chinolacetate mit PCl_5 aus solchen Quasiphosphoniumverbindungen bestehen. Bei der Hydrolyse liefern sie natürlich die entsprechenden Arylphosphorsäuren.

Wegen des erwähnten dem PCl_5 analogen reaktiven Verhaltens der Quasiphosphoniumverbindungen ist auch die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß diese zum Teil mit noch unumgesetztem Chinolacetat weiterreagieren, wodurch es zu Verbindungen des Typs $(\text{RO})_2\text{PCl}_3$ und $(\text{RO})_3\text{PCl}_2$ kommt, deren Verseifung dann zu Di- und Triarylestern der Phosphorsäure führt. Die Bildung der letzteren könnte das Auftreten von alkaliunlöslichen Fraktionen bei der Hydrolyse der Reaktionsgemische erklären, deren weitere Spaltung natürlich zu denselben Chlorphenolen führen muß wie die Hydrolyse oder thermische Spaltung der Monoarylphosphorsäuren.

Die für den diskutierten Reaktionsmechanismus ausschlaggebende Anlagerungsfähigkeit des Phosphorpentachlorids in Form von PCl_4^+ - und Cl^- -Ionen wurde von verschiedenen Autoren auch bei anderen Reaktionen dieses Phosphorhalogenids in Erwägung gezogen. So nehmen *M. S. Newman* und *L. L. Wood*³ einen solchen Mechanismus für die bekannte Umsetzung des PCl_5 mit Ketonen an, bei der dann in Folge von Sekundärreaktionen geminale Dichloride und Chlorolefine entstehen. In gleicher Weise deuten diese Autoren die Bildung von 1,1-Dichlor-2-buten und 1,3-Dichlor-1-buten bei der Einwirkung von PCl_5 auf Crotonaldehyd, die von *L. J. Andrews*⁴ beschrieben worden war. In anderen Fällen, wie bei Indenderivaten⁵ konnten die bei der Anlagerung gebildeten Verbindungen mit der Struktur RPCl_4 auch in Substanz gefaßt werden. Diese Reaktionsfähigkeit des Phosphorpentachlorids steht auch im Einklang mit dem durch raman-spektroskopische⁶ sowie durch röntgenographische⁷ Messungen erwiesenen polaren Aufbau dieser Verbindung, bei der im festen Zustand ein Ionengitter aus PCl_4^- - und PCl_6^+ -Ionen vorliegt. Ein analoger Aufbau liegt zum Teil auch noch in der flüssigen Phase und in manchen Lösungen des PCl_5 vor.

Der von uns untersuchten Umsetzung von o-Chinolacetaten mit Phosphorpentachlorid könnte unter Umständen auch eine gewisse präparative

³ *M. S. Newman* und *L. L. Wood*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4301 (1959).

⁴ *L. J. Andrews*, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2584 (1946).

⁵ *E. Bergmann* und *A. Bondi*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 1158 (1930) und **64**, 1455 (1931).

⁶ *H. Moureu*, *M. Nagat* und *G. Wetloff*, *Compt. rend. hebdomad. Acad. Sci. Paris* **205**, 276 und 545 (1937).

⁷ *D. Clark*, *H. M. Powell* und *A. F. Wells*, *J. Chem. Soc. [London]* **1942**, 645.

Bedeutung zukommen, da die so dargestellten m-chlorsubstituierten Phenole und Phenylphosphorsäuren wegen der o- und p-dirigierenden Wirkung der Hydroxygruppe sonst nur auf Umwegen zugänglich wären.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danken wir Herrn Professor Dr. F. Wessely.

Experimenteller Teil

Umsetzung von PCl_5 mit 2-Methyl-o-chinolacetat (I):

In einem mit Anschützaufsatz und Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 10 g PCl_5 und in das seitliche Rohr des Anschützaufsatzes 4 g pulverisiertes I gegeben. Nach Zufügen einer kleinen Menge des Chinolacetats zum PCl_5 und gelindem Erwärmen trat die Reaktion ein, deren flüchtige Reaktionsprodukte im Laufe von einigen Min. zum Herabspülen der Hauptmenge des Chinolacetats in den Kolben führten. Nach dem Abklingen der Reaktion und Abkühlen des Gemisches auf Zimmertemp. trugen wir dieses unter Kühlung mit Eiswasser portionenweise in gesätt. wäßrige NaHCO_3 -Lösung oder in 2 n-NaOH ein. In beiden Fällen ging hierbei die Hauptmenge des Gemisches in Lösung. Die nicht in Lösung gegangenen Anteile wurden durch Ausschütteln in Äther aufgenommen.

Die alkal. Lösung ergab beim Ansäuern mit konz. HCl eine Fällung, die bei einzelnen Ansätzen bereits nach einigem Stehen zu einer gelbbraunen Masse kristallisierte. Diese Fällung wurde durch Extraktion in Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers konnte ein braunes Produkt erhalten werden, das erst nach mehrmaligem, sehr verlustreichem Umkristallisieren aus Chloroform-Äther oder aus Wasser weiße Kristalle der 5-Chlor-2-methylphenylphosphorsäure (I a) mit einem Schmp. von 184° ergab. Ausb. (Rohprodukt) etwa 60%, bez. auf eingesetztes Chinolacetat.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_4\text{P}$. Ber. C 37,70, H 3,62, Cl 15,95, P 13,94.

Gef. C 37,12, H 3,59, Cl 16,50, P 13,95.

Diese Säure I a ist in Äther, Alkohol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Petroläther, Benzol und auch in Wasser relativ gut löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit wäßrigen Blei-, Silber-, Thorium- oder Bariumacetatlösungen Niederschläge farbloser Salze. Bei der Vakuumdestillation der Säure im Kugelrohr kommt es zu der weiter unten näher beschriebenen Spaltung.

Der Ätherextrakt der nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Alkali bzw. in NaHCO_3 -Lösung unlöslich gebliebenen Anteile ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels eine braune harzige Masse, aus der bei der Vakuumdestillation im Kugelrohr als Sublimat ebenfalls das weiter unten beschriebene Chlorphenol I b erhalten wurde. Gleichfalls zur Bildung von I b führte die Hydrolyse dieses Produktes durch mehrstdg. Erwärmen mit 2 n-NaOH am Wasserbad.

Thermische Spaltung der Säure I a:

Bei der Destillation im Kugelrohr (0,1 Torr, Badtemp. 120°) lieferte die Säure I a ein Sublimat weißer Kristalle des 5-Chlor-2-methylphenols (I b), die nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther und nochmaliger Sublimation bei 73° schmolzen; Mischprobe.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}$. Ber. C 58,96, H 4,95, Cl 24,87. Gef. C 58,30, H 4,91, Cl 24,93.

Neben dem Chlorphenol Ib bildete sich bei der thermischen Zersetzung der Säure Ia eine geringe Menge eines bei 220° Badtemp. und 0,1 Torr destillierenden Öles, das nach längerem Stehen erstarrte und Kristalle (Schmp. 133°) ergab. Eine nochmalige Sublimation dieses Produktes ergab weitere Zersetzung unter Bildung von Ib.

Als Destillationsrückstand verblieb bei der Zersetzung der Säure Ia in der Endkugel eine braune, undestillierbare, sauer reagierende Masse, in der sich Phosphor nachweisen ließ.

Umsetzung von PCl_5 mit 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat (II):

Die Umsetzung von 4 g II mit 8,6 g PCl_5 wurde völlig analog der oben beschriebenen Umsetzung von I mit PCl_5 durchgeführt. Auch hier lieferte die Hydrolyse der Reaktionsprodukte einen mengenmäßig überwiegenden alkalilöslichen Anteil und eine geringfügige alkaliumlösliche Fraktion. Der alkalilösliche Anteil ergab nach entsprechender Aufarbeitung ein Rohprodukt (70% d. Th.), das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther-Chloroform die 3-Chlor-2,4,6-trimethyl-phenylphosphorsäure (II a) mit einem Schmp. von 195° lieferte.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClO}_4\text{P}$. Ber. C 43,13, H 4,83, Cl 14,15, P 12,36, ÄG 125.

Gef. C 44,02, H 4,92, Cl 14,80, P 12,55, ÄG 125.

Die Eigenschaften dieser Säure sind weitgehend analog denen der Säure Ia. Auch hier führt die Destillation zur völligen Spaltung und Bildung eines Chlorphenols (II b).

Der bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches von PCl_5 mit II in 2 n-NaOH ungelöst gebliebene Anteil wurde mit Äther aufgenommen und ergab nach Abdestillieren des Äthers ein bräunliches Produkt, das nach längerem Stehen kristallisierte und nach Umkristallisieren aus CHCl_3 farblose Kristalle vom Schmp. 245° lieferte.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_3$. Ber. C 53,4, H 5,5, Cl 17,5. Gef. C 53,1, H 5,2, Cl 18,5.

Eine nähere Untersuchung dieser Substanz wurde wegen der sehr geringen Menge, in der sie anfiel, nicht durchgeführt.

Thermische Spaltung der Säure II a:

Die Kugelrohrdestillation der Säure II a wurde analog wie bei der Säure Ia durchgeführt und lieferte neben einem beträchtlichen undestillierbaren Rückstand ein farbloses Sublimat, aus dem durch Umkristallisieren aus Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. 84° erhalten wurden. Nach Analyse, Verhalten und Bildungsweise liegt 3-Chlor-2,4,6-trimethylphenol (II b) vor.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}$. Ber. C 63,38, H 6,45, Cl 20,78. Gef. C 63,70, H 6,77, Cl 21,00.

Umsetzung von PCl_5 mit 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat (III):

Auch hier entstand ein Reaktionsgemisch, aus dem durch Hydrolyse mit 2 n-NaOH als Hauptprodukt eine darin lösliche Fraktion erhalten wurde. Das daraus nach entsprechender Aufarbeitung in einer Ausb. von etwa 50% isolierte Produkt konnte allerdings in diesem Fall nicht zur Kristallisation gebracht werden. Seine Sublimation im Kugelrohr bei 0,1 Torr ergab Spaltung und Bildung eines bei einer Badtemp. von etwa 140° übergehenden Sublimats, das nach Umkristallisieren aus Ligroin und nachfolgender nochmaliger Subli-

mation weiße Kristalle vom Schmp. 90° lieferte, die nach Eigenschaften und Bildung als 5-Chlor-2,4-dimethylphenol (III b) anzusprechen sind.

C_8H_9ClO . Ber. C 61,34, H 5,75, Cl 22,68. Gef. C 61,53, H 5,67, Cl 22,34.

Umsetzung von PCl_5 mit 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (IV):

In diesem Fall führte die Hydrolyse der Reaktionsprodukte mit wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung nur zu geringen Mengen eines darin löslichen Produktes, das nach der üblichen Aufarbeitung einen braunen, harzigen Rückstand ergab, der zwar auch beim Erhitzen mit 2 n-NaOH keine alkalilöslichen Produkte lieferte, hingegen bei mehrstdg. Kochen mit konz. HCl unter Rückfluß unter Bildung eines alkalilöslichen Substanzgemisches hydrolysiert wurde. Durch Wasserdampfdestillation konnte dieses Gemisch in eine damit flüchtige und eine damit nicht flüchtige Fraktion getrennt werden.

Die wasserdampfplüchtige Substanz wurde aus Wasser umkristallisiert, noch einmal im Vak. sublimiert (0,1 Torr, 140°) und ergab so weiße Kristalle des 3-Chlor-2,6-dimethylphenols (IV b) mit einem Schmp. von $58-60^{\circ}$.

C_8H_9ClO . Ber. C 61,34, H 5,75, Cl 22,68. Gef. C 60,96, H 5,23, Cl 23,30.

Die nicht-wasserdampfplüchtige Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert und ergab chlorfreie Kristalle, Schmp. 110° . Eine weitere Untersuchung dieses Produktes wurde wegen seiner äußerst geringen Menge nicht durchgeführt.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69,54, H 7,29. Gef. C 68,97, H 7,20.

Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte von PCl_5 mit IV ging bei der Hydrolyse mit wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung sowie auch mit NaOH nicht in Lösung und ergab nach Aufarbeitung ein braunes, zähes Öl, in dem sowohl Chlor als auch Phosphor nachgewiesen werden konnte. Durch mehrstdg. Erhitzen mit NaOH ging es schließlich in Lösung und ergab nach Ausfällen mit HCl das Dimethyl-chlor-phenol IV b.

Synthese der 5-Chlor-2-methyl-phenylphosphorsäure (I a):

Ein Gemisch von 5 g $POCl_3$ und 1 g 5-Chlor-2-methylphenol wurde 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt dann unter Eiskühlung mit 2 n-NaOH verseift. Beim Ansäuern der alkal. Lösung mit konz. HCl fiel ein Öl aus, das zum Großteil in $NaHCO_3$ -Lösung aufgenommen und aus dieser wieder durch Ansäuern ausgefällt werden konnte. Dieses Öl kristallisierte nach einiger Zeit. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Äther zeigten diese Kristalle einen Schmp. von $184-185^{\circ}$.

Der Misch-Schmp. dieser Säure mit der durch die Reaktion von PCl_5 mit I erhaltenen ergab keine Depression.

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Mikroschmelzpunktsapparat bestimmt.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. G. Kainz und von Herrn H. Bieler im Mikroanalytischen Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Wien durchgeführt.