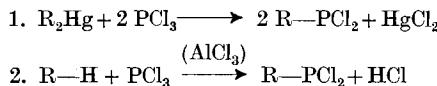


175. Über Aryl-dichlorphosphine

von Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

(30. IV. 52.)

Im folgenden berichten wir über eine neue Methode zur Darstellung von Aryl-dichlorphosphinen¹⁾. Verbindungen von diesem Typus wurden bisher in der Hauptsache nach zwei allgemein anwendbaren Methoden dargestellt²⁾:



Die nach Methode 1 gewonnenen Produkte sind nur unter grossen Verlusten zu reinigen. Bei den nach Methode 2 dargestellten Verbindungen ist die Stellung der $-\text{PCl}_2$ -Gruppe, sofern Isomere möglich sind, nicht sichergestellt. Wir suchten daher nach einer einfachen Methode, die es gestattet, Aryl-dichlorphosphine von definierter Struktur in guter Ausbeute darzustellen.

Vor einiger Zeit beschrieb nun *R. B. Fox*³⁾ eine Methode zur Gewinnung von aliphatischen Dichlorphosphinen durch Umsetzung von Dialkylcadmium-Verbindungen mit PCl_3 :



Wir versuchten, diese Darstellungsmethode am Beispiel des Brombenzols auf die aromatische Reihe zu übertragen. Die Ausbeuten waren jedoch trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen⁴⁾ so gering, dass diese Methode für präparative Zwecke nicht brauchbar ist.

Es lag nun nahe, an Stelle der Cd-Verbindungen die in anderen Fällen reaktionsfähigeren Zn-Verbindungen zu verwenden. Lässt man auf 1 Mol Phenylmagnesiumbromid 1 Mol ZnCl_2 einwirken, so bildet

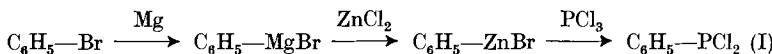
¹⁾ Vgl. *Th. Weil, B. Prijs & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **35**, 616 (1952).

²⁾ Vgl. *G. M. Kosolapoff*, *Organophosphorus Compounds*, J. Wiley Inc., New York 1950.

³⁾ Am. Soc. **72**, 4147 (1950).

⁴⁾ Die direkte Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit PCl_3 führt zu Verbindungen vom Typus R_3P , vgl. *G. M. Kosolapoff*, loc. cit.; wir versuchten nun u.a., die Bildung von tertiärem Phosphin zugunsten des primären zurückzudrängen, indem wir bei der Darstellung der Grignard-Verbindung der Reaktionslösung von vornherein einen Überschuss von PCl_3 zusetzten. Überraschenderweise mussten wir feststellen, dass unter diesen Bedingungen die Grignard-Reaktion überhaupt nicht in Gang gebracht werden kann. Dies ist um so bemerkenswerter, als Mg durch PCl_3 so aktiviert wird, dass es bereits mit kaltem H_2O Wasserstoff entwickelt.

sich Phenylzinkhalogenid¹⁾), das alsdann mit PCl_3 zu Phenyl-dichlorphosphin (I) umgesetzt wird.



So erhielten wir, ausgehend von Brombenzol, Phenyl-dichlorphosphin (I) in einer Ausbeute von über 30% d. Th. Die Möglichkeit, substituierte Aryl-dichlorphosphine mit definierter Struktur auf diesem Wege zu gewinnen, konnten wir durch eine analoge Umsetzung von p-Bromtoluol zu p-Tolyl-dichlorphosphin (Ausbeute ca. 20% d. Th.) sicherstellen.

Phenyl-dichlorphosphin (I). Das benötigte Phenyl-zinkhalogenid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *R. K. Summerbell & L. N. Bauer*²⁾ bereitet. In einem 500 cm³-Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Tropftrichter und Gaszuleitungsrohr bereitet man die *Grignard*-Verbindung aus 30 g Brombenzol und 4,6 g Magnesium in ca. 300 cm³ Äther. Unter Eiskühlung, Einleiten von trockenem Stickstoff und starkem Rühren lässt man nun langsam eine Lösung von 26,1 g frisch geschmolzenem ZnCl_2 in 80 cm³ Äther zutropfen, wobei ein grauer, voluminöser Niederschlag entsteht.

Man röhrt noch 15 Min. bei Zimmertemperatur, ersetzt dann den Tropftrichter durch ein weites Glasrohr, das bis fast auf den Boden des Kolbens reicht, und verbindet dieses durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit einem Eintropfrohr, welches sich an einem 1-l-Dreihalskolben befindet. Dieser mit Kühler und Rührer versehene Kolben enthält eine zum Sieden erwärmte Lösung von 50 cm³ PCl_3 in 100 cm³ Äther.

Durch zeitweiliges Verschliessen des Kühlers unter Verstärken des N_2 -Stroms presst man nun den gesamten Inhalt des Vierhalskolbens unter ständigem Rühren samt dem entstandenen Niederschlag allmählich in die ebenfalls stark gerührte PCl_3 -Lösung. Die Kolbenwand befreit man von anhaftenden Niederschlagsteilen zweckmäßig durch kurzes Erwärmen unter starkem Turbinieren. Man spült den Vierhalskolben noch zweimal mit Äther nach und erwärmt dann das Reaktionsgemisch noch 1 Std. unter weiterem Rühren am Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird rasch abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Das vom Äther befreite Filtrat wird im N_2 -Strom fraktioniert, wobei man 11,1 g (32,5% d. Th.) Phenyl-dichlorphosphin (I) vom Sdp. 99,5°/11 mm (korr.) erhält. $n_{\text{D}}^{20} = 1,600$ ³⁾; *Piperidid*, Smp. 76°⁴⁾.

p-Tolyl-dichlorphosphin vom Sdp. 116,5°/11 mm (korr.), Smp. 24°, gewinnt man analog aus 32,7 g p-Bromtoluol. Ausbeute 8,3 g (22,6% d. Th.). $n_{\text{D}}^{20} = 1,591$; *Piperidid*, Smp. 85°⁴⁾.

SUMMARY.

The reaction of aryl zink halogenides with phosphorous trichloride gives reasonable yields of aryl dichlorophosphines.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ Vgl. z.B. *Krause-v. Grosse*, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Bornträger, Berlin 1937, S. 65. Verbindungen vom Typus R_2Zn , die auf anderem Wege gewonnen werden können, ergeben beim Umsatz mit PCl_3 tertiäre Phosphine, vgl. *G. M. Kosolapoff*, loc. cit.

²⁾ Am. Soc. **58**, 759 (1936).

³⁾ *B. Buchner & L. B. Lockhardt*, Am. Soc. **73**, 755 (1951).

⁴⁾ Vgl. *A. Michaelis*, B. **31**, 1037 (1898).