

81. Über Diarylchlorphosphine

von Th. Weil.

(13. II. 54.)

Für unsere Untersuchungen über phosphororganische Verbindungen¹⁾ benötigten wir eine einfache Methode zur Darstellung von Diarylchlorphosphinen.

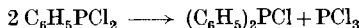
In der Literatur sind folgende Methoden beschrieben, die indessen alle bereits von phosphororganischen Verbindungen ausgehen, also über mehrere Stufen verlaufen.

1. Umsatz von Aryldichlorphosphinen mit den entsprechenden Diarylquecksilberverbindungen²⁾.



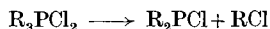
Die nach dieser Methode gewonnenen Produkte sind von den vorhandenen Quecksilberverbindungen nur schwer zu trennen.

2. Aus Aryldichlorphosphinen durch Pyrolyse³⁾:

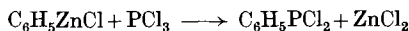


Die praktische Anwendbarkeit dieser Reaktion ist auf die Phenylverbindung beschränkt, da bei Derivaten Isomergemische entstehen.

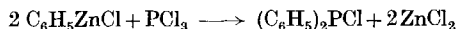
3. Aus Triaryldichlorphosphinen durch Pyrolyse⁴⁾:



Bei der früher beschriebenen⁵⁾ Darstellung von Aryldichlorphosphinen aus Phenylzinkchlorid und Phosphortrichlorid nach der Gleichung



hatten wir als Nebenprodukte aus einigen Ansätzen kleinere Mengen von Diarylchlorphosphinen erhalten. Wir versuchten daher, durch Abänderung der Bedingungen die Reaktion so zu leiten, dass die Bildung der Diarylchlorphosphine begünstigt wird. Bei langsamer Zugabe von PCl_3 zu Phenylzinkchlorid in der Kälte kann nun Diphenylchlorphosphin⁶⁾ nach der Gleichung



in einer Ausbeute von ca. 20% d. Th. erhalten werden.

Die Reaktion ist nicht auf die Phenylverbindung beschränkt: ausgehend von p-Bromtoluol erhielten wir Di-p-tolylechlorphosphin⁷⁾ in 15-proz. Ausbeute.

¹⁾ Helv. **35**, 1412 (1952); **36**, 1314 (1953).

²⁾ A. Michaelis & A. Link, A. **207**, 193 (1881).

³⁾ W. M. Pletz, Diss. Kazan 1938; vgl. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, New York 1950.

⁴⁾ A. Broglie, B. **10**, 628 (1877).

⁵⁾ Helv. **35**, 1412 (1952).

⁶⁾ J. Meisenheimer et al., A. **449**, 229 (1926).

⁷⁾ A. Michaelis et al., A. **315**, 43 (1901).

Die Hydrolyse der so erhaltenen Verbindungen führte zu den entsprechenden Diarylphosphonsäuren, deren Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen¹⁾ übereinstimmen.

Ich danke Herrn Prof. H. Erlenmeyer bestens für sein Interesse an dieser Arbeit.

Experimentelles. Zu Phenylzinkchlorid²⁾, dargestellt aus 30 g Brombenzol, lässt man im Laufe 1 Std. bei 0–15° 35 cm³ PCl₃ in 50 cm³ Äther tropfen. Das Reaktionsgemisch wird rasch durch eine Fritte abgesaugt und der Rückstand mit Äther gut nachgewaschen. (Aus diesem Rückstand lassen sich nach Hydrolyse mit NH₄Cl-Lösung noch einige Gramm Diphenylphosphonsäure gewinnen.) Das vom Äther befreite Filtrat wird im N₂-Strom fraktioniert, wobei nach wenigen Gramm Phenyldichlorphosphin bei 178°/12 mm 4,6 g (22%) *Diphenylchlorphosphin* vom Brechungsindex $n_D^{20} = 1,634$ übergehen.

Analog erhielten wir, ausgehend von 30 g p-Bromtoluol, 3,9 g (15% d. Th.) *Di-p-tolyl-chlorphosphin* vom Sdp. 128–132°/0,1 mm resp. 147–150°/0,5 mm, $n_D^{20} = 1,619$, $d_{20} = 1,159$.

Zur Hydrolyse der Chlorphosphine wurde verdünnte Salpetersäure verwendet; die erhaltenen rohen Säuren wurden aus Alkohol-Wasser umkristallisiert.

Diphenylphosphonsäure: Smp. 191° (korr.). Das UV.-Spektrum³⁾ zeigte die Maxima⁴⁾ (log ϵ in Klammern): 224 (4,17); 258 (3,03); 265 (3,11); 272 (3,02) m μ .

Di-p-tolylphosphonsäure: Smp. 132°; das UV.-Spektrum zeigte folgende Maxima (log ϵ in Klammern): 231 (4,30); 263 (3,00); 273 (2,74) m μ , sowie einen Wendepunkt bei 256 m μ (2,99).

SUMMARY.

The action of PCl₃ on arylzinkhalogenides in the cold gives diarylchlorophosphines in reasonable yields.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

¹⁾ G. M. Kosolapoff & J. S. Powell, Soc. 1950, 3535; G. M. Kosolapoff, Am. Soc. 71, 369 (1949); G. M. Kosolapoff, Am. Soc. 72, 5508 (1950).

²⁾ Helv. 35, 1412 (1952).

³⁾ Aufgenommen in Chloroform von Herrn Dr. P. Zoller an der Organisch-Chemischen Anstalt mit einem Unicam-Spektrophotometer Modell SP 500.

⁴⁾ Vgl. H. H. Jaffé & L. D. Freedman, Am. Soc. 74, 1069 (1952).

Erratum.

Helv. 36, 1811 (1953), Abhandlung Nr. 224 von E. Urech, E. Tagmann, E. Sury und K. Hoffmann, Zeile 1 nach dem Reaktionsschema I, lies: 2,6-Dioxo-1,2,3,6-tetrahydro-pyridine, anstatt: 4-tetrahydro-pyridine.
