

4-Hydroxy-cyclohexadien-(2.5)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester (II): 1 g I, in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, wird mit 75 mg  $\text{NaBH}_4$  in 10 ccm absol. Äthanol 1–2 Stdn. stehengelassen. Man zersetzt dann das überschüss.  $\text{NaBH}_4$  mit einigen Tropfen 2*n* NaOH, verdünnt mit 20 ccm Wasser und äthert sofort aus. Die äther. Lösung wird mit verd. Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abddestillieren des Äthers i. Vak. erhält man 625 mg eines gelblichen Öls, das in methanol. Lösung im UV-Gebiet nicht absorbiert.

Verseifung von II und Aromatisierung der entstehenden Säure IIa zu Phenylelessigsäure: Eine Probe II wird in wenig Methanol mit 5 ccm Natronlauge auf dem Wasserbad verseift. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten mit 1*n* HCl angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wäscht man mit Wasser, trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert den Äther i. Vak. ab. Es bleibt ein öliges Rückstand, der in Eis kristallisiert und aus Wasser umkristallisiert wird. Die farblosen, glänzenden Kristalle, Schmp. 76–77°, sind nach Misch-Schmp. (75–77°) und IR-Spektrum mit Phenylelessigsäure identisch.

LEOPOLD HORNER, PETER BECK und VICENTE G. TOSCANO<sup>1)</sup>

Phosphororganische Verbindungen, XXVIII<sup>2)</sup>

## Diarylchlorphosphine aus Aryldichlorphosphinen durch Disproportionierung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 31. Januar 1961)

Aryldichlorphosphine zerfallen in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Diarylchlorphosphin und Phosphortrichlorid. — Diphenylphosphinsäure kann mit Phosphorpentachlorid in Diphenyltrichlorphosphoran und durch anschließende Reduktion in Diphenylchlorphosphin übergeführt werden.

Diphenylchlorphosphin ist nach älteren Methoden nur in schlechten Ausbeuten und ungenügender Reinheit zugänglich<sup>3–6)</sup>. Besser arbeitet das Verfahren von C. STUEBE, W. M. LESUER und G. R. NORMANN<sup>7)</sup>, die, von Benzol, Phosphorpentasulfid und Aluminiumchlorid ausgehend, über die Stufe der Diphenylphosphindithiosäure durch anschließende Chlorierung Diphenyltrichlorphosphoran erhalten, welches zu Diphenylchlorphosphin reduziert wird.

Wir haben in der Disproportionierung von Phenylchlorphosphin in Diphenylchlorphosphin und Phosphortrichlorid einen besonders einfachen Weg gefunden. Erhitzt man Phenylchlorphosphin mit Aluminiumchlorid auf 180°, so tritt eine

1) Auszug aus der geplanten Dissertat., Univ. Mainz 1961.

2) XXVII. Mitteil.: L. HORNER, H. HOFFMANN, G. KLAHRE, V. G. TOSCANO und H. ERTEL, Chem. Ber. 94, 1987 [1961].

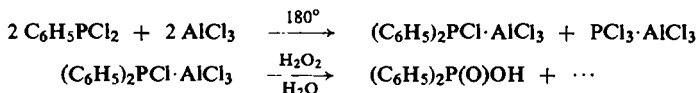
3) A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 627 [1877].

4) A. MICHAELIS und H. VON SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 [1885].

5) A. BROGLIE, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 628 [1877].

6) TH. WEIL, Helv. chim. Acta 37, 654 [1954]. 7) J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 [1955].

lebhaftere Reaktion ein, und Phosphortrichlorid destilliert ab. Das vermutlich entstandene Diphenylchlorphosphin bildet mit Aluminiumchlorid einen recht stabilen Komplex, der jedoch nicht nach W. T. DYE JR.<sup>8)</sup> mit Phosphoroxychlorid gespalten werden kann. Der Komplex aus Diphenylchlorphosphin und Aluminiumchlorid ist offenbar stabiler als derjenige mit Phosphoroxychlorid. Die hydrolytisch-oxydative Aufarbeitung führt in guter Ausbeute zu Diphenylphosphinsäure. Damit ist bewiesen, daß Diphenylchlorphosphin im Sinne einer Disproportionierung entsteht:



Versuche mit anderen Komplexbildnern, wie Pyridin und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , hatten nur mäßigen Erfolg.

Verwendet man jedoch nur 10 Mol-% an Aluminiumchlorid, bezogen auf das eingesetzte Phenylchlorphosphin, so lassen sich ebenfalls 80–90% an Phosphortrichlorid abdestillieren. Nach einem geringen Vorlauf von Phenylchlorphosphin erhält man in guter Ausbeute und befriedigender Reinheit Diphenylchlorphosphin. Ein Präparat höherer Reinheit erhält man dann, wenn man das Diphenylchlorphosphin in Petroläther aufnimmt und anschließend destillativ aufarbeitet. Man vermeidet auf diese Weise Zersetzungsreaktionen, die gegen Ende der Destillation in Gegenwart von Aluminiumchlorid stattfinden.

In analoger Weise können Chlorphenyl-dichlorphosphin, Tolyldichlorphosphin sowie [2.5-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin<sup>9)</sup> in Phosphortrichlorid und die entsprechenden Diarylchlorphosphine gespalten werden.

Die beiden erstgenannten Aryldichlorphosphine wurden so verwendet, wie sie aus der Friedel-Crafts-Reaktion mit Phosphortrichlorid hervorgingen, waren also sicher nicht frei von Isomeren<sup>9a)</sup>.

Schließlich gelingt es auch, Benzol, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid in einem Eintopfverfahren direkt in Diphenylchlorphosphin zu überführen, ohne Phenylchlorphosphin in Substanz zu isolieren. Der nach der Disproportionierung vorliegende Komplex aus Aluminiumchlorid und Diphenylchlorphosphin kann durch Zugabe von Kaliumchlorid gespalten werden. Die Ausbeute an Diphenylchlorphosphin beträgt 43%.

Aluminiumchlorid geht offensichtlich mit Kaliumchlorid eine stärkere Bindung ein als mit Diphenylchlorphosphin, wie auch aus russischen Arbeiten hervorgeht<sup>10)</sup>.

Auch die Diphenylphosphinsäure, die durch Alkalisplaltung von Triphenylphosphinoxid leicht zugänglich ist<sup>11)</sup>, oder bei der Olefinierung mit Phosphinoxiden anfällt<sup>12)</sup>, hat sich als ein geeignetes Ausgangsmaterial für Diphenylchlorphosphin

8) J. Amer. chem. Soc. **70**, 2595 [1948].

9) B. BUCHNER und L. B. LOCKHART JR., J. Amer. chem. Soc. **73**, 755 [1951]; siehe auch Org. Syntheses **31**, 88 [1951].

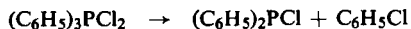
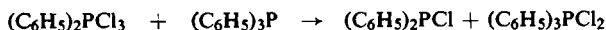
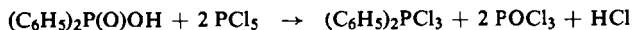
9a) Zum Isomerenverhältnis siehe G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4119 [1952].

10) J. P. KOMKOW, K. W. KARAWANOW und S. Z. IWAN, Zhur. Obskei Khim (J. allg. Chem.) **28**, 2963 [1958]; C. A. **53**, 9035 [1959].

11) L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 64 [1958].

12) L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 61 [1958].

erwiesen. Durch Schmelzen mit Phosphorpentachlorid erhält man Diphenyltrichlorphosphoran (aus Phosphonsäuren Tetrachlorphosphorane), welches durch Reduktionsmittel, vorteilhaft mit Triphenylphosphin, in Diphenylchlorphosphin übergeführt wird. Das gebildete Triphenylphosphindichlorid zerfällt bei der angewandten Temperatur ebenfalls in Diphenylchlorphosphin und Chlorbenzol:



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST AG danken wir für die gewährte Unterstützung. V. G. Toscano dankt der ALEXANDER VON HUMBOLDT-STIFTUNG für ein Stipendium.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Diphenylchlorphosphin*: 535 g (3 Mol) *Phenyldichlorphosphin*<sup>13)</sup> und 40 g (0.3 Mol) Aluminiumchlorid wurden in einer Destillationsapparatur unter Stickstoff und Feuchtigkeitsschluss erhitzt. Bei 180° begann die Umsetzung und es destillierte Phosphortrichlorid ab. Die Temperatur wurde allmählich auf 250° gesteigert. Nachdem 100 ccm Phosphortrichlorid abdestilliert waren (83% d. Th.), ließ man abkühlen und schüttelte mehrmals mit niedrigsiedendem Petroläther aus. Bei der Destillation erhielt man neben nicht umgesetztem (76 g) Phenyldichlorphosphin 220 g *Diphenylchlorphosphin*<sup>3)</sup>, 67% d. Th., vom Sdp.<sub>0.6</sub> 140°.

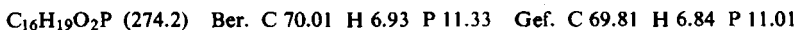
Ein Versuch mit 713 g (4 Mol) *Phenyldichlorphosphin* und 53.4 g (0.4 Mol) Aluminiumchlorid, bei dem das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wurde, ergab 330 g *Diphenylchlorphosphin*, 75% d. Th., Schmp. 15–16°.

Die Erhitzungsdauer bei den einzelnen Ansätzen richtet sich nach der Menge an abdestilliertem Phosphortrichlorid und hängt sehr von der Beschaffenheit des Aluminiumchlorids ab.

Die Zersetzung mit Wasser und Oxydation mit Wasserstoffperoxyd lieferte *Diphenylphosphinsäure*<sup>3)</sup> vom Schmp. 192°, die durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

#### *Disproportionierung anderer Aryldichlorphosphine*

*Di-p-xylyl-chlorphosphin*<sup>9)</sup>: Aus einem Ansatz von 52 g (0.25 Mol) *p-Xylyl-dichlorphosphin*<sup>9)</sup> mit 3.3 g (0.025 Mol) Aluminiumchlorid destillierten 8.5 g (62% d. Th.) Phosphortrichlorid ab. Neben 15 g unverändertem *p-Xylyl-dichlorphosphin* wurden 7 g *Di-p-xylyl-chlorphosphin*, 20% d. Th., Sdp.<sub>1.5</sub> 171°, erhalten. Eine Probe lieferte bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd *Di-p-xylyl-phosphinsäure* vom Schmp. 184°.



*Bis-chlorphenyl-chlorphosphin*<sup>14)</sup>: Erhitzt man 53 g (0.25 Mol) *Chlorphenyl-dichlorphosphin*<sup>14)</sup> mit 3.3 g (0.025 Mol) Aluminiumchlorid in der oben beschriebenen Weise langsam auf 250°, so destillieren 12.5 g Phosphortrichlorid (91% d. Th.) ab. Neben 9.2 g Chlorphenyl-dichlorphosphin erhält man 6.4 g (17.5% d. Th.) *Bis-chlorphenyl-chlorphosphin* vom Sdp.<sub>0.1</sub> 189°.

*Ditolyl-chlorphosphin*<sup>9a)</sup>: 48.3 g (0.25 Mol) Tolyldichlorphosphin lieferten, mit 3.3 g (0.025 Mol) Aluminiumchlorid erhitzt, neben 12.5 g Phosphortrichlorid (91% d. Th.) und 10.5 g unverändertem Tolyldichlorphosphin 10.4 g (33.6% d. Th.) *Ditolyl-chlorphosphin*<sup>6)</sup> vom Sdp.<sub>0.15</sub> 169°.

<sup>13)</sup> A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 601, 816 [1873].

<sup>14)</sup> P. D. BARTLETT und G. MEGUERIAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 3710 [1956].

*Diphenylchlorphosphin im Eintopfverfahren:* 39 g (0.5 Mol) Benzol, 225 g (2 Mol) Phosphortrichlorid und 88 g (0.66 Mol) Aluminiumchlorid wurden 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend steigerte man die Außentemperatur langsam auf 280°, wobei 104.6 g Phosphortrichlorid übergingen. Nach dem Abkühlen wurden 100 g (1.33 Mol) ausgeglühtes Kaliumchlorid dazugegeben. I. Vak. gingen bei einer Badtemperatur von 250–280° und bei 1 Torr 23.8 g (43% d. Th.) an *Diphenylchlorphosphin* über.

Mit Phosphorpentachlorid bzw. Pyridin als Komplexbildner für das Aluminiumchlorid betrug die Ausbeuten 15 bzw. 30% d. Th.

*Diphenyltrichlorphosphoran*<sup>3)</sup>: 218 g (1 Mol) *Diphenylphosphinsäure* und 417 g (2 Mol) *Phosphorpentachlorid* wurden nach Beendigung der exothermen Reaktion so lange auf ca. 200° erhitzt, bis kein Phosphoroxychlorid mehr abdestillierte. Letzte Reste an Phosphoroxychlorid wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand ließ sich aus Nitrobenzol, Benzol oder Dioxan umkristallisieren. Ausb. 274 g (80% d. Th.) an farblosen, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen, die bei 150° schmolzen.

*Reduktion von Diphenyltrichlorphosphoran mit Triphenylphosphin:* 21.8 g (0.1 Mol) *Diphenylphosphinsäure* und 41.7 g (0.2 Mol) *Phosphorpentachlorid* wurden wie oben beschrieben behandelt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 26.2 g (0.1 Mol) *Triphenylphosphin* versetzt und 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt i. Vak. abdestilliert. Ausb. 27 g (61.3% d. Th.) *Diphenylchlorphosphin* vom Sdp.<sub>5</sub> 160°.

*p-Xylyl-dichlorphosphin:* Analog der Vorschrift von B. BUCHNER<sup>9)</sup> wurden aus 85 g (0.9 Mol) *p-Xylol*, 159 g (1.2 Mol) Aluminiumchlorid und 495 g (3.6 Mol) *Phosphortrichlorid* 115 g (56% d. Th.) *p-Xylyl-dichlorphosphin* vom Sdp.<sub>1.5</sub> 95° erhalten.

## FRITZ ARNDT, BERND EISTERT, RUDOLF GOMPPER und WOLFGANG WALTER

### Über die Reaktion tautomerer oder potentiell tautomerer Substanzen mit Diazoalkanen, insbesondere Diazomethan

Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg, Institut für Organische Chemie, dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, und dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 1. Februar 1961)

Gemeinsame Stellungnahme der Vertreter verschiedener Auffassungen über den Ablauf der Alkylierungsreaktionen tautomerer Systeme mit Diazoalkanen, insbesondere mit Diazomethan, welche eine von den vier Autoren anerkannte Diskussionsbasis und Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen enthält.

Zwei kürzlich veröffentlichte Abhandlungen über die Methylierung von Carbonsäureamiden mit Diazomethan<sup>1)</sup> wurden inzwischen ausführlich diskutiert. Im Hinblick auf die grundsätzliche Bedeutung der einschlägigen Fragen soll in einer gemeinsamen Stellungnahme

<sup>1)</sup> R. GOMPPER, Chem. Ber. 93, 187, 198 [1960].