

SUMMARY

The attack of an oxy radical (produced by the hypiodite reaction) on a tertiary hydrogen atom, followed by base treatment, leads to an allylic ether: a 4 α -hydroxy-5 β H-steroid gives a $\Delta^{11-4\alpha,9\alpha}$ -oxide as the main reaction product. It is postulated, that in cases where the initial 1,5-hydrogen shift from carbon to oxygen leads to a sterically hindered carbon radical, the iodine atom does not combine with the radical. By transfer of an electron from carbon to iodine an ion pair is formed which decomposes by elimination of HI. The final allylic ether is produced by addition of a newly formed oxy radical to this double bond, followed by another oxidation and/or substitution elimination reaction.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Pharmazeutische Abteilung

227. Organische Phosphorverbindungen VIII Die direkte Synthese von Alkyl- und Aryl-halogenphosphinen¹⁾

von Ludwig Maier

(4. VI. 63)

In einer Kurzmitteilung berichteten wir kürzlich über die direkte Synthese von Alkylhalogenphosphinen durch Reaktion von rotem Phosphor mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Kupferpulver²⁾. Bei dem grossen Interesse, das gegenwärtig den Reaktionen mit elementarem Phosphor entgegengebracht wird³⁾, erscheint es angebracht, unsere Ergebnisse in ausführlicherer Form mitzuteilen. Wir haben unsere Untersuchungen zunächst auf die Reaktionen von elementarem Phosphor mit Alkyl- und Aryl-halogeniden beschränkt, da die hierbei erhaltenen Verbindungen wichtige Ausgangsprodukte für die Synthese von hochaktiven Insektiziden darstellen⁴⁾. Hierüber wird nun zunächst berichtet. Die Reaktionen von elementarem Phosphor mit Alkyl-di- und -poly-halogeniden werden in einer späteren Arbeit besprochen werden.

¹⁾ VII. Mitteilung: LUDWIG MAIER, *Helv.* 46, 1812 (1963).

²⁾ LUDWIG MAIER, *Angew. Chem.* 71, 574 (1959) und US-Patent 3057917 (9. Okt. 1962), DBP 1122522 (25. Jan. 1962), Priorität: Schweiz. Patentanmeldung Nr. 61 469 vom 7. Juli 1958. – Über dieses Thema wurde auch schon mehrfach vorgetragen, so z. B. am XVII. IUPAC-Kongress in München, Sept. 1959, Abstract of Papers Seite 15, und am 138. ACS-Meeting in New York, Sept. 1960, Abstract of Papers p. 24N.

³⁾ M. GRAYSON, *Chem. engng. News* 1962, 900; M. M. RAUHUT & A. M. SEMSEL, *J. org. Chemistry* 28, 471, 473 (1963); M. M. RAUHUT, R. BERNHEIMER & A. M. SEMSEL, *ibid.* 28, 478 (1963).

⁴⁾ G. SCHRADER, *Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen*, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstrasse 1952; B. B. C. SAUNDERS, *Phosphorus and Fluorine*, Cambridge University Press 1957; A. I. RAZUMOV, O. A. MUKHACHEVA, I. V. ZAIKONNIKOVA, N. N. GODOVNIKOV & N. I. RIZPOLOZHENSKIÍ, *Khim. i Priemenie Fosfororg. Soedinenii*, Akad. Nauk S. S. S. R., Trudy 1-oi Konferents. 1955, 205–217, *Chem. Abstr.* 52, 293 (1958); F. W. HOFFMANN & T. R. MOORE, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1150 (1958).

A. Die Reaktionen von rotem Phosphor mit Alkyl- und Aryl-halogeniden

In der Literatur ist schon mehrfach über die Umsetzung von elementarem Phosphor mit Alkylhalogeniden berichtet worden. So beschreiben HOFMANN⁵⁾ und CARIUS⁶⁾ z. B. die Umsetzung von Phosphor mit Äthyljodid mit und ohne Zink im Bombenrohr bei 160–170°. Als Reaktionsprodukte erhielten sie und andere Autoren PJ_3 , $(Et_3PH)J$, Et_4PJ , Et_3PJ_2 ⁷⁾, Et_3PJ_4 ⁸⁾ und Et_4PJ_3 ⁸⁾. Von keinem dieser Autoren wurde jedoch das Auftreten von Alkylhalogenphosphinen erwähnt. Wahrscheinlich sind diese Verbindungen unter den angegebenen Versuchsbedingungen auch tatsächlich im Endprodukt nicht aufgetreten, denn es wurde immer Äthyljodid im Überschuss angewandt. Es ist nämlich bekannt, dass die Verbindungen RPX_2 und R_2PX mit Alkylhalogeniden unter Bildung von R_2PX_3 und R_3PX_2 reagieren⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾. Die erste direkte Synthese von Halogenphosphinen wurde im Jahre 1953 von BENNETT, EMELÉUS & HASZELDINE mitgeteilt¹²⁾. Bei der Umsetzung von Phosphor mit Trifluormethyljodid erhielten sie $(CF_3)_3P$, $(CF_3)_2PJ$ und CF_3PJ_2 . Das Verhältnis der einzelnen Produkte ist abhängig von der Temperatur und vom Verhältnis der Reaktionspartner.

Über andere Darstellungsverfahren zur Herstellung von Monoalkyldihalogenphosphinen¹³⁾ und Dialkylmonohalogenphosphinen¹⁴⁾ wurde kürzlich in der Literatur zusammenfassend referiert.

Wir fanden nun einen einfachen Weg für die Darstellung von Alkylhalogenphosphinen, der auch die Methylhalogenphosphine leicht zugänglich macht. Leitet man bei erhöhter Temperatur Methylbromid über roten Phosphor, so erhält man

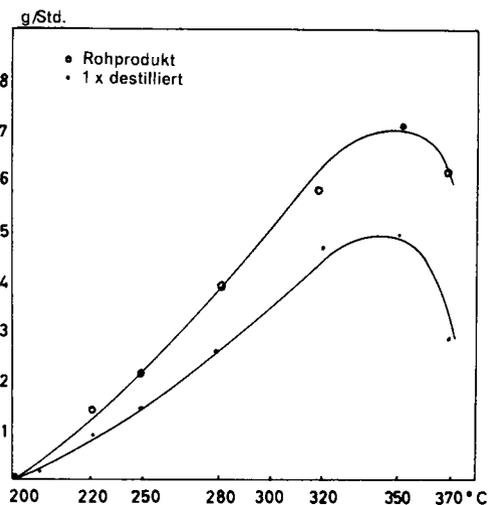


Fig. 1. CH_3PBr_2 -Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur
Rohrlänge 60 cm, Durchmesser 2,5 cm; Füllung: 100 g P_{rot} , 20 g Cu, 20 g Asbestwolle;
Reaktionszeit 24 Std.

- ⁵⁾ A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. Suppl. 1, 1 (1861).
⁶⁾ L. CARIUS, Liebigs Ann. Chem. 137, 117 (1866).
⁷⁾ J. M. CRAFTS & R. SILVA, J. chem. Soc. 24, 629 (1971).
⁸⁾ O. MASSON & B. KIRKLAND, J. chem. Soc. 55, 135 (1889).
⁹⁾ C. DÖRKEN, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1505 (1888).
¹⁰⁾ V. AUGER, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 139, 671 (1904).
¹¹⁾ H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD & L. HORNER, Chem. Ber. 93, 861 (1960).
¹²⁾ F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS & R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. 1953, 1565.
¹³⁾ A. W. FRANK, Chem. Reviews 61, 389 (1961).
¹⁴⁾ L. MAIER, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 5, editor F. A. COTTON, Interscience Publishers Inc., New York, N. Y., 1963, S. 68.

hauptsächlich Methyl dibromphosphin neben kleinen Mengen Dimethylbromphosphin und Phosphortribromid. Die Ausbeute an Methyl dibromphosphin hängt sowohl von der Reaktionstemperatur, dem Katalysator, der Reaktionszeit als auch vom Trägermaterial ab. Von den verwendeten Trägern (Kupferchromoxid, Silicagel, Calciumsulfat, Calciumsilicat, Asbestwolle und Glaswolle) erwiesen sich Asbest- und Glaswolle am geeignetsten.

In Fig. 1 ist die Ausbeute an CH_3PBr_2 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Reaktion springt bei 200° an. Die Ausbeute steigt zunächst mit der Temperatur, um bei $330\text{--}350^\circ$ ein Maximum zu erreichen. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Ausbeute rapid ab. Dies hängt wohl damit zusammen, dass hier bereits Pyrolysereaktionen das Übergewicht bekommen. In Fig. 1 ist neben der Rohausbeute noch die Ausbeute an einmal destilliertem Produkt eingetragen. Dass diese beträchtlich niedriger ist als die Rohausbeute, hängt damit zusammen, dass bei der Reaktion immer etwas Phosphor mitgerissen wird und dass CH_3Br und HBr (Pyrolyseprodukt des CH_3Br) in CH_3PBr_2 etwas löslich sind. Diese Produkte sind im destillierten Produkt nicht mehr enthalten. Ausserdem wird $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$, ein Nebenprodukt dieser Synthese, bei der Destillation teilweise in CH_3PBr_2 und CH_3Br zersetzt. Die günstigste Temperatur für die Herstellung von Methylchlorphosphinen liegt um etwa $10\text{--}20^\circ$ höher ($\sim 360^\circ$). Die zeitliche Abhängigkeit der CH_3PBr_2 -Ausbeute bei 350° ist in Fig. 2 wiedergegeben.

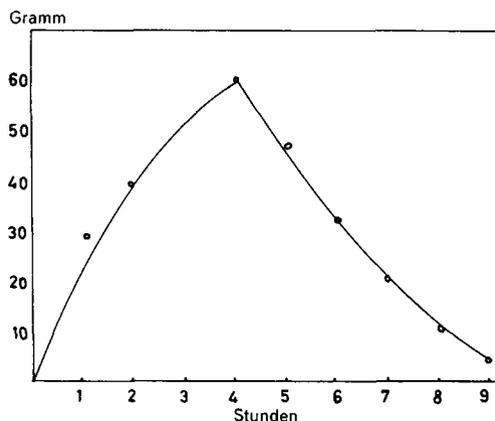


Fig. 2. Zeitliche Abhängigkeit der CH_3PBr_2 -Ausbeute bei 350°C (Durchschnittswert $28,6\text{ g/Std.}$)
 Rohrlänge 60 cm, Durchmesser 2,5 cm; Füllung: 100 g P_{rot} , 20 g Cu, 20 g Asbestwolle. CH_3Br -
 Durchsatz: $66,1\text{ g/Std.}$

Die pro Stunde gebildete Menge CH_3PBr_2 steigt zunächst rasch an, erreicht in der vierten Stunde ein Maximum und nimmt dann kontinuierlich ab, um in der neunten Stunde auf nur noch 4 g CH_3PBr_2 zu fallen. Dieser Sachverhalt erklärt sich einmal daraus, dass bei der relativ hohen Reaktionstemperatur die Kontaktmasse stark zusammensintert und dadurch die Oberfläche stark reduziert wird, und zum anderen, dass bei der Reaktion durch Pyrolyse des CH_3Br Kohlenstoff entsteht, der sich auf dem Phosphor niederschlägt und dessen Weiterreaktion verhindert. Ausserdem wurde auch beobachtet, dass das zugesetzte Cu-Pulver teilweise in das als

Katalysator unwirksame CuBr_2 umgewandelt wird. Wenn die Reaktion auch ohne Katalysator abläuft, wie Beispiel 2 im Versuchsteil zeigt, so ist seine Gegenwart doch vorteilhaft, weil dann die Ausbeuten steigen und ausserdem auch der Anteil an Nebenprodukten vermindert wird.

In Tabelle 1 sind die Ausbeuten an methylierten Chlorphosphorverbindungen in Abhängigkeit von verschiedenen Katalysatoren angegeben.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Ausbeute an $(\text{CH}_3)_x\text{PCl}_{3-x}$ in der Reaktion $\text{P} + \text{CH}_3\text{Cl}$ vom Katalysator*
Reaktionsbedingungen: 100 g P_{rot} , Rohrlänge 70 cm, Durchmesser 2,5 cm, Länge der Erhitzungszone 60 cm, Reaktionstemperatur 360–370°C, Reaktionszeit 10 Std., Trägermaterial: Glaswolle.

Vers. Nr.	Katalysator	Ausbeute an Rohprodukt g	Gereinigtes Produkt
1	–	47	Vorlauf 1 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, 2,8 g $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, 19,7 g CH_3PCl_2
2	AIP (31 g P + 27 g Al)	kein Produkt	
3	20 g Cu + 5 g Zn	39	11,5 g CH_3PCl_2
4	20 g Cu	120	0,5 Vorlauf (Sdp. 20°, $(\text{CH}_3)_2\text{PH}?$), 1 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, 3 g $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, 63 g CH_3PCl_2
5	10 g Cu + 5 g Ag	120	2,5 g Vorlauf + g $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, 38 g CH_3PCl_2
6	20 g Zn	3	
7	10 g Ag	91,5 g (enthält viel weissen Phosphor)	
8	10 g Zn + 5 g Ag	5	

Die höchsten Ausbeuten an Rohprodukt wurden mit Kupfer und mit einem Gemisch aus Kupfer und Silber als Katalysator erhalten. Im Falle des Kupfer-Silber-Katalysators wurden jedoch wesentlich mehr Nebenprodukte gebildet, und die Ausbeute an reinen Methylchlorphosphinen ist niedriger, als wenn Kupfer allein als Katalysator verwendet wird. Ferner ist die Ausbeute an Methylchlorphosphinen stark von der Verweilzeit des CH_3Cl über dem Reaktionsgemisch und von der Menge des Katalysators abhängig (Tab. 2).

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Methylchlorphosphin-Ausbeute von der Verweilzeit des Methylchlorids über dem Reaktionsgemisch*

Versuchsdauer 14 Std., Erhitzungszone 30 cm, Rohrdurchmesser 2,5 cm.

Vers. Nr.	Reaktionsmischung	Temp. °C	Strömungsgeschwindigkeit des CH_3Cl bei Zimmertemperatur	Auf Reaktions-temperatur umgerechnete Verweilzeit des CH_3Cl über erhitztem Phosphor	Ausbeute g
10	46,7 g P + 9,3 g Cu (in Pillen gepresst)	340–370	210 ml/Min.	3,3 Sek.	7,5
11	46,7 g P + 9,39 g Cu (in Pillen gepresst)	340–370	110 ml/Min.	6,2 Sek.	59

Die Ausbeute an Methylchlorphosphinen ist also bei einer Verweilzeit des Methylchlorids über dem «Reaktionsgemisch» von 6,2 Sek. fast 8mal so gross wie bei

einer Verweilzeit von 3,3 Sekunden. Allerdings kann die Verweilzeit im Falle des Methylchlorids nicht unbegrenzt verlängert werden, weil die entstehenden Reaktionsprodukte, vor allem $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, bei dieser Temperatur bereits wieder zerfallen.

Schliesslich wurde auch noch beim Cu-Katalysator der Einfluss seiner Menge auf die Ausbeute an Methylchlorphosphinen bestimmt (s. Tab. 3).

Tabelle 3. *Abhängigkeit der reinen Methylchlorphosphinausbeute von der Katalysatormenge*

Versuchsbedingungen: Erhitzungszone 30 cm, Durchmesser des Rohres 2,5 cm, Temperatur 350–365°C, Durchfluss CH_3Cl 115 ml/Min., Versuchsdauer 14 Std. Ausbeute ist auf 96 g verbrauchtes CH_3Cl berechnet, Reaktionsgemisch ist in Pillen gepresst.

Versuch Nr.	% des zugesetzten Cu-Katalysators	Ausbeute an destilliertem Produkt in g
12, 13	20	33–36
14	10	30,8
15	5	27,8
16	1	24
17	0	23,5

Der Einfluss des Kupferkatalysators macht sich erst ab etwa 5% bemerkbar, und die Ausbeute an Methylchlorphosphinen erreicht bei etwa 20% Cu einen Maximalwert (Tab. 3). Noch grössere Mengen Kupfer vermindern die Ausbeute wieder.

Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei der Reaktion des roten Phosphors mit Methylbromid gefunden. In der Reaktion des Phosphors mit Methyljodid war es von Vorteil, die Reaktionstemperatur auf 280° zu erniedrigen. Bei höherer Temperatur entstand nämlich praktisch nur Phosphortrijodid. In diesem Zusammenhang erschien es uns interessant, die direkte Synthese der Trifluormethyljodphosphine im offenen Rohr zu untersuchen und die Verteilung der Produkte denjenigen gegenüberzustellen, die bei der Autoklavenreaktion mit rotem Phosphor und Trifluormethyljodid erhalten wurden¹²⁾. Die Ergebnisse (s. Tab. 4) zeigen, dass die Ausbeuten an Trifluormethylphosphor-Verbindungen bei Ausführung der Reaktion im Autoklaven wesentlich höher sind als im Durchflussrohr. Dies rührt einmal wohl daher, dass die Kontaktzeit des Trifluormethyljodids mit Phosphor im Durchflussrohr nicht lang genug ist, und zum anderen wird die Pyrolyse des Trifluormethyljodids im Durchflussrohr wegen der höheren Temperatur begünstigt.

Im Gegensatz hierzu ist jedoch die Ausbeute an Methylbromphosphinen bei Ausführung der Reaktion im Autoklaven nicht höher als im Durchflussrohr. In diesem

Tabelle 4. *Vergleich der Ausbeuten an Trifluormethylphosphor-Verbindungen bei Ausführung der Reaktion im Autoklaven und im Durchflussrohr*

Methode	Mischung	Temp. °C	Zeit	Ausbeute (%)			
				$(\text{CF}_3)_3\text{P}$	$(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$	CF_3PJ_2	CF_3J zurückgew.
Autoklav ¹²⁾	3 g P + 3,5 g CF_3J	260	48 Std.	54	24	1	6
Durchflussrohr (Eigene Vers.)	100 g P + 20 g Cu + 99 g CF_3J	280	5 g CF_3J pro Std.	2,5	8,2	3,4	25,3

Falle muss man nämlich bei mindestens 250° arbeiten, da sonst keine Reaktion eintritt. Bei dieser Temperatur tritt aber schon starke Zersetzung der Reaktionsprodukte ein, und es konnte hier überhaupt nur mehr CH_3PBr_2 , aber kein $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ isoliert werden.

Grundsätzlich (s. exp. Teil) reagieren Äthylchlorid und Äthylbromid ähnlich wie die Methylhalogenide, wobei ebenfalls im wesentlichen Monoalkyldihalogenphosphine entstehen. Die Ausbeuten sind aber in diesem Fall schon wesentlich niedriger, und mit Butylbromid schliesslich konnte keine phosphororganische Verbindung mehr erhalten werden. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der direkten Synthese von metallorganischen Verbindungen des Siliciums¹⁵⁾, Germaniums¹⁶⁾, Zinns¹⁷⁾ Arsens, Antimons und Wismuts¹⁸⁾ beobachtet.

B. Die Reaktion von weissem Phosphor mit Alkyl- und Aryl-halogeniden. – Beim Einleiten von Methylbromid in auf 220–250° erhitzten weissen Phosphor wurden nur Spuren von CH_3PBr_2 erhalten. Zusatz von Kupfer und von hochsiedendem Lösungsmittel erhöhte die Ausbeute an CH_3PBr_2 nicht. Einspritzen von Methylbromid in destillierenden weissen Phosphor oder Erhitzen von Methylbromid mit in PBr_3 gelöstem weissem Phosphor ergab kein besseres Ergebnis. Als Hauptreaktion wurde in all diesen Versuchen eine Umwandlung des weissen Phosphors in die rote Modifikation beobachtet.

Erfolgreicher waren Versuche, diese Reaktion unter Druck durchzuführen. Durch 14stdg. Erhitzen von weissem Phosphor und CH_3Br im Verhältnis 1:1 im evakuierten Bombenrohr auf 300° (bei 200° war noch keine Reaktion zu beobachten) erhielt man CH_3PBr_2 in 34,5% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes CH_3Br). Daneben war ein Teil des weissen Phosphors in die rote Modifikation umgewandelt worden, und ausserdem hatten sich auch beträchtliche Mengen Kohlenstoff abgeschieden.

Da die Umsetzung des roten Phosphors mit Brombenzol im Durchflussrohr nur kleine Mengen an $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$ ergab, wurde auch diese Reaktion mit weissem Phosphor unter Druck ausgeführt (s. Tab. 5).

Es gelingt so, zwischen 60 und 70% des eingesetzten Phosphors und zwischen 73 und 85% des verbrauchten Brombenzols in phenylierte Bromphosphine umzuwandeln. Ein nach der Gleichung



vorhandener Überschuss an Phosphor begünstigt die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$ (Versuch 18, Tab. 5), während bei einem Verhältnis von $\text{P} : \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} = 2 : 3$ die Mono- und Di-phenylphosphorverbindung in fast gleichen Mengen gebildet werden (mit etwas mehr von der Monophenylverbindung). Im Gegensatz zur Reaktion des roten Phosphors mit Alkylhalogeniden, bei der Kupferpulver die Ausbeuten verbessert, wird hier durch Zusatz von Cu-Pulver die Ausbeute geringer. Wahrscheinlich wird hier der weisse Phosphor vom Kupfer unter den angewandten Reaktionsbedingungen zu Cu_3P umgesetzt, das, wie in einem unabhängigen Experiment gezeigt werden konnte, kaum mehr mit Brombenzol reagiert.

¹⁵⁾ E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. 67, 963 (1945).

¹⁶⁾ E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. 69, 1729 (1947); 72, 198 (1950); E. G. ROCHOW, R. DITTSCHENKO & R. C. WEST, *ibid.* 73, 5486 (1951).

¹⁷⁾ A. C. SMITH & E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. 75, 4103, 4105 (1953).

¹⁸⁾ L. MAIER, E. G. ROCHOW & W. C. FERNELIUS, J. inorg. nucl. Chemistry 16, 213 (1961).

Tabelle 5. *Abhängigkeit der Ausbeute an C₆H₅PBr₂ und (C₆H₅)₂PBr vom Verhältnis P_{weiss}: C₆H₅Br und von der Temperatur und Erhitzungszeit (Erhitzen im Bombenrohr)*

Ver- such Nr.	Ver- hältnis P:C ₆ H ₅ Br	Reaktionstemperatur und Erhitzungszeit	Ausbeute bezogen auf eingesetzten weissen Phosphor ^{a)} (in %)		Rück- stand g	Zurückge- wonnenes C ₆ H ₅ Br (% vom einge- setzten C ₆ H ₅ Br)	Gesamtausbeute in %, bezogen auf	
			C ₆ H ₅ PBr ₂	(C ₆ H ₅) ₂ PBr			P einge- setzt	C ₆ H ₅ Br ver- braucht
18	0,25:0,5	20 Std. bei 310–315°	87,2	37,7	7 ^{d)}	nicht bestimmt	62,4	nicht bestimmt
19	0,32:0,5	20 Std. bei 250° ^{b)} ; 4 Std. bei 310–315° ^{c)}	72,1	63,8	4 ^{d)}	18 g (= 22,8%)	68	84,7
20	0,32:0,5 ^{e)}	20 Std. bei 250° ^{b)} ; 4 Std. bei 310–315°	57,3	51,4	5	23 g (= 29,1%)	54,4	73,8
21	0,32:0,5	20 Std. bei 250°; 20 Std. bei 310–315°	78,6	61,9	8 ^{f)}	10 g (= 12,7%)	70,3	77,4

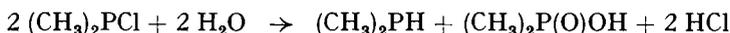
^{a)} Ausbeute berechnet nach der Gleichung $2 P + 3 C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5PBr_2 + (C_6H_5)_2PBr$. – ^{b)} Nach dieser Zeit war die Reaktion noch nicht beendet. Es war etwa die Hälfte des eingesetzten Phosphors verbraucht und viel roter Phosphor anwesend. – ^{c)} Es war noch etwas roter Phosphor anwesend. – ^{d)} Roter Rückstand enthielt etwas Brom. – ^{e)} Zusatz von 2% Cu-Pulver (bezogen auf eingesetzten Phosphor). – ^{f)} Rückstand Sdp. 120–186°/0,005 Torr.

Chlorbenzol reagiert selbst bei 320° nicht mit weissem Phosphor. Als bei einem Versuch ein Rohr bis auf 400° erhitzt wurde, trat Explosion ein.

Nach Abschluss dieser Untersuchungen¹⁹⁾ erschienen zwei Veröffentlichungen, welche die Umsetzung von weissem Phosphor mit Alkyl- und Aryl-halogeniden²⁰⁾ und mit CCl₄²¹⁾ ebenfalls beschreiben.

Die von PETROW, SMIRNOW & EMELJANOW²⁰⁾ bei der Umsetzung von weissem Phosphor mit Brombenzol im Verhältnis P:C₆H₅Br = 1:2 (Erhitzungszeit 4 Std. bei 350°) erhaltenen Ausbeuten an C₆H₅PBr₂ (88%) und (C₆H₅)₂PBr (45,5%) stehen in Übereinstimmung mit unseren nach Versuch 18 erhaltenen Ergebnissen (Tab. 5).

C. Diskussion des Reaktionsablaufes. – Bei der Reaktion von rotem Phosphor mit Alkylhalogeniden werden zur Hauptsache Monoalkylhalogenphosphine erhalten. So werden bei der Reaktion von rotem Phosphor mit Methylchlorid CH₃PCl₂ und (CH₃)₂PCl ungefähr im Verhältnis 9:1 erhalten. Daneben werden aber auch Spuren (CH₃)₂PH und (CH₃)₃P erhalten, wobei (CH₃)₂PH aus (CH₃)₂PCl durch Hydrolyse und Oxydoreduktion nach



entstanden sein könnte. Wahrscheinlich werden aber zunächst CH₃PCl₂ und (CH₃)₂PCl im Reaktionsrohr in etwa äquivalenter Menge gebildet. Anhaltspunkte hierfür gibt die Reaktion des weissen Phosphors mit Brombenzol, bei der tatsächlich C₆H₅PBr₂ und (C₆H₅)₂PBr im Verhältnis von fast 1:1 erhalten wurden. Wegen der

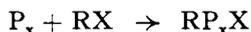
¹⁹⁾ L. MAIER, DBP 1122522 (25. Januar 1962, angemeldet am 7. 7. 1958 in der Schweiz, Nr. 61469), und zwar auf Seite 3.

²⁰⁾ K. A. PETROW, W. W. SMIRNOW & W. I. EMELJANOW, J. obšč. Chim. 31, 3027 (1961); Chem. Abstr. 55, 7356g (1961).

²¹⁾ D. PERNER & A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. 17b, 703 (1962).

grösseren Instabilität des $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ zerfällt dieses Produkt bei der hohen Reaktions-temperatur aber teilweise, so dass im Endprodukt hauptsächlich CH_3PCl_2 erscheint (Tab. 1). Bei schnellerer Entfernung des Reaktionsproduktes aus der Reaktionszone – und damit Verringerung der Zersetzung des $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ – etwa durch Zumischung von Wasserstoff ist es möglich, den Anteil an $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ im Reaktionsprodukt bis auf 35% zu steigern.

Für die mit Kupfer katalysierte Reaktion wird ein ähnlicher Mechanismus angenommen, wie er beim Silicium vorgeschlagen wurde¹⁵). Da aber auch ohne Katalysator Alkylhalogenphosphine gebildet werden, muss Phosphor selbst Alkylhalogenide anlagern können, etwa nach



Durch weitere Reaktion mit Alkylhalogenid werden schliesslich die P–P-Bindungen aufgespalten, unter Bildung von Alkylhalogenphosphinen.

Bei der Reaktion des roten Phosphors mit CH_3Br wird neben CH_3PBr_2 (80–90%) und $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ (3–6%) auch $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$ (7–14%) erhalten. Letztere Verbindung könnte entweder durch Anlagerung von Brom – ein Pyrolyseprodukt des CH_3Br – an $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ oder aber wahrscheinlicher durch Anlagerung von Methylbromid an CH_3PBr_2 entstanden sein⁹)¹⁰):



Bei der Reaktion von weissem Phosphor mit Alkyl- und Aryl-halogeniden muss unter Druck gearbeitet werden, da beim Siedepunkt des weissen Phosphors (280°) noch keine Reaktion beobachtet werden konnte.

D. Eigenschaften der dargestellten Alkyl- und Aryl-halogenphosphine. –

Einige physikalische Eigenschaften der dargestellten Alkyl- und Aryl-halogenphosphine sind in der Tab. 6 zusammengestellt; die Absorptionen im IR.-Spektrum sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Genau so wie im ³¹P-kernmagnetischen Resonanzspektrum die chemische Verschiebung mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens

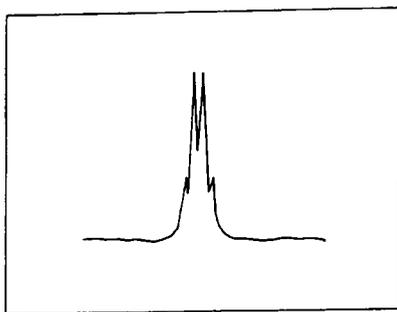


Fig. 3. Das ³¹P-kernmagnetische Resonanzspektrum von Methyl-dihalogenphosphinen, CH_3PX_2 , bei 9395 Gauss und 16,2 Mc.

Das Spektrum zeigt die Feinstruktur, verursacht durch das Spin-Spin-Splitting des Phosphoratoms durch die Methylprotonen. Die chemischen Verschiebungen und Kupplungskonstanten sind: CH_3PCl_2 – 192,0 ppm. Kupplungskonst. 16 cps.; CH_3PBr_2 – 184,0 ppm. Kupplungskonst. 19,3 cps.; CH_3PJ_2 – 130,6 ppm. Kupplungskonst. 19,5 cps.

positiver wird, verschiebt sich die Absorption der Methylschwingungen im IR. nach längeren Wellenlängen. Das ^{31}P -kernmagnetische Resonanzspektrum der CH_3PX_2 -Verbindungen ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Tabelle 6. *Physikalische Eigenschaften der dargestellten Mono- und Di-alkyl- und -aryl-halogenphosphine* [RPX_2 bzw. R_2PX].

Halogenphosphin	R	X	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Chemische Verschiebung in ppm. mit 85-proz. H_3PO_4 als Ref.
RPX_2	CH_3	Cl	80–81/729 ^{a)}		1,4960	1,3039	–192
	CH_3	Br	138,5/720 ^{b)}	–58	1,6104	2,186	–184 ^{c)}
	CH_3	J	82–85/7	33–36	1,738 ^{d)}	2,8436	–130,6
	C_2H_5	Br	160–162/716				–194 ^{e)}
	C_6H_5	Br	75–80/0,005 ^{f)}		1,6719	1,873	–152,7 ^{g)}
R_2PX	CH_3	Cl	70–75/716 ^{h)}	~0		1,2281 ^{l)}	–92 ^{k)}
	CH_3	Br	100–105/716	93–95			–87,9 ^{l)} (Flüssigkeit)
	C_6H_5	Br	111–115/0,005 ^{m)}		1,6649	1,470	–73,2 ⁿ⁾

a) Lit.: 80–84°; chemische Verschiebung –191 ppm.²²⁾.

b) Berechnet aus der Dampfdruckgleichung, Sdp. gef. 138–139°/720 Torr.

c) Lit.: –184 ppm.²³⁾.

d) Bestimmt durch Extrapolation der Brechung des CH_3PJ_2 in CCl_4 -Lösung in verschiedener Konzentration (siehe Versuchsteil V).

e) Lit.: –194 ppm.²³⁾.

f) Lit.: 126–128°/11 Torr; $n_D^{20} = 1,6533$; $d_4^{20} = 1,8732$ ²⁰⁾.

g) Lit.: –152 ppm.²³⁾.

h) Lit.: 73°/760 Torr, Smp. –1 bis 0°²⁴⁾.

i) d_4^{23} .

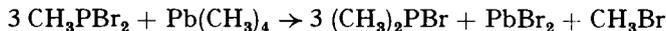
k) Lit.: –93 ppm.²²⁾.

l) Der bei der direkten Synthese erhaltene Festkörper zeigte, in CH_3PBr_2 gelöst, 2 Hauptsignale bei –75,2 und –28,9 ppm., daneben waren noch Signalspuren bei –3,8, +29,6 und 65,1 ppm. zu sehen. Chem. Verschiebung des reinen, festen $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$, gelöst in CH_2Cl_2 , –90,5 ppm.

m) Lit.: 179–180°/12 Torr; $n_D^{20} = 1,6714$; $d_4^{20} = 1,4707$ ²⁰⁾.

n) Lit.: –70,2²³⁾.

Bei den Alkylhalogenphosphinen fällt besonders der relativ hohe Schmelzpunkt von $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ auf. Diese Substanz fällt bei der Synthese aus Phosphor und Methylbromid fest mit dem Schmelzpunkt 92–95° an; sie lässt sich sublimieren. Alle übrigen Chlor- und Bromphosphine mit niedrigen Alkylgruppen sind flüssig. Um eine unabhängige Synthese für dieses Produkt zu erbringen, wurde CH_3PBr_2 mit $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ²⁵⁾



umgesetzt. Tatsächlich konnte hierbei $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ aus dem ausgefallenen PbBr_2 heraus sublimiert werden.

²²⁾ G. W. PARSHALL, J. inorg. nucl. Chemistry 12, 372 (1960).

²³⁾ K. MOEDRITZER, L. MAIER, L. C. D. GROENWEGHE, Chem. engng. Data 7, 307 (1962).

²⁴⁾ A. B. BURG & P. J. SLOTA JR., J. Amer. chem. Soc. 80, 1107 (1958).

²⁵⁾ L. MAIER, J. inorg. nucl. Chemistry 24, 1073 (1962).

Tabelle 7. IR.-Spektren der Alkyl- und Aryl-halogenphosphine (Frequenzen in cm^{-1}).

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{PCl}_2^{26)}$	$\text{CH}_3\text{PBr}_2^*)$	$\text{CH}_3\text{PI}_2^*)$	CH_3PBr_2 2% in CCl_4 - Lösung
$\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$	2970 ss	2962 s	2960 s	2992 s
$\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$	2910 s	2880 s	2875 s	2920 s
$\delta_{\text{as}} \text{ CH}_3$	1410 st	1400 st	1397 st	1408 sst
$\delta_{\text{s}} \text{ CH}_3$	1285 st	1278 st	1274 st	1283 st
$\rho \text{ CH}_3$	885 sst	875 st	} 862 sst	879 st
$\rho \text{ CH}_3$	867 sst	860 sst		865 sst
P-C	692 st	682 st	675 st	683 st

*) In Substanz (0,015 mm Dicke)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$ zeigten fast identische Absorption im IR.-Spektrum. Nur war im $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$ die Absorption etwas stärker als im $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$. Es wurden folgende Banden der reinen Verbindungen (0,015 mm Dicke) beobachtet [cm^{-1}]: 3040 m, 1581 m, 1480 m, 1435 st, 1380 s, 1335 m, 1305 m, 1278 s, 1184 s, 1158 s, 1104 st, 1082 sst, 1065 st, 1025 s, 998 st, 740 sst, 684 sst.

Schliesslich wurden auch noch die Spaltung von $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2$ mit Brom



und die Entschwefelung von $(\text{CH}_3)_2\text{PSBr}$ mit $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}^{27)}$



untersucht. Hierbei wurde $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ ebenfalls als Festkörper vom Smp. 93–95° (in zugeschmolzenen evakuierten Röhrcchen) nach Sublimation im Hochvakuum erhalten²⁸⁾.

Tabelle 8. Dampfdruck des CH_3PBr_2

$t^\circ\text{C}$	0	22,35	34,35	51,20
p_{Torr} beob.	2,17	6,73	14,62	34,97
p_{Torr} ber.	2,05	7,96	14,39	32,11

Der Dampfdruck des CH_3PBr_2 wurde in einem Tensiometer nach BURG³⁰⁾ bestimmt. Hierbei wurde langsame Reaktion des CH_3PBr_2 mit Hg beobachtet. Die Temperaturablesung wurde mit einem auf $1/10^\circ$ genormten Thermometer vorgenommen. Vor jeder Ablesung wurde CH_3PBr_2 zur thermischen Gleichgewichtseinstellung $1/2$ Stunde auf der gewünschten Temperatur gehalten. Die Druckablesung

²⁶⁾ J. QUINCHON, M. LE SECH & E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. chim. France 1967, 735.

²⁷⁾ H. E. ULMER, L. C. D. GROENWEGHE & L. MAIER, J. inorg. nucl. Chemistry 20, 82 (1961).

²⁸⁾ Ein einziges Mal erhielt H. ULMER²⁷⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ nach der Entschwefelungsmethode in flüssiger Form. Die schwach gelbe, klare Flüssigkeit zeigte im NMR.-Spektrum die erwarteten 7 Signale (verursacht durch die Aufspaltung des Phosphor-Signals durch die 6 Methylprotonen) bei -90,3, -89,4, -88,8, -87,9, -87,2, -86,4, -85,6 ppm. Trotz mehrmaliger Wiederholung dieser Reaktion erhielten wir jedoch immer nur festes $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$. Wahrscheinlich handelte es sich bei dem von ULMER erhaltenen flüssigen $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ um eine unterkühlte Schmelze. Denn würde $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ in zwei Formen existieren, ähnlich dem $\text{PCl}_4\text{F}^{29)}$ – etwa in einer flüssigen unpolaren und in einer festen polaren Form – dann sollte geschmolzenes $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ beim Abkühlen nicht sofort wieder fest werden. Es wurde aber beobachtet, dass eine im Vakuum zugeschmolzene Probe, die bei 93–95° schmolz, beim Abkühlen bei 91° wieder vollständig auskristallisierte.

²⁹⁾ L. KOLDITZ, Z. anorg. allg. Chem. 386, 307 (1956).

³⁰⁾ A. B. BURG & H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. 59, 780 (1937).

erfolgte mit einem Kathetometer von SPINDLER & HOYER (Göttingen), das auf 0,02 mm kalibriert war.

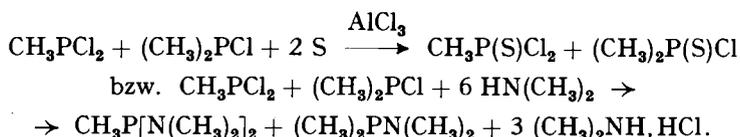
Aus der Dampfdruckgleichung

$$\log P_{\text{Torr}} = -2065,1/T + 7,87364$$

berechnet sich der Siedepunkt bei 760 Torr zu 140,5° C, die Verdampfungswärme beim Siedepunkt zu 9,452 Kcal/Mol und die TROUTON'sche Konstante zu 22,8 cal/Grad·Mol. Der Schmelzpunkt wurde nach STOCK in der Hochvakuumapparatur zu -58° C bestimmt.

Der Brechungsindex des CH_3PJ_2 konnte mit dem ABEGG-Refraktometer nicht mehr gemessen werden, da er höher als 1,7 lag. Zur Bestimmung des Brechungsindexes von CH_3PJ_2 wurde die Brechung von verschiedenen konzentrierten CCl_4 -Lösungen des CH_3PJ_2 bestimmt und daraus durch Extrapolation der Brechungsindex des reinen CH_3PJ_2 ermittelt. Er ergab sich zu 1,738.

E. Einige Reaktionen der Alkylhalogenphosphine. - Methylchlorphosphin und Dimethylchlorphosphin lassen sich wegen der geringen Siedepunktdifferenz nur schwierig voneinander trennen. Deshalb wurden diese Produkte mit Schwefel in Gegenwart von katalytischen Mengen AlCl_3 oder mit Dimethylamin umgesetzt:

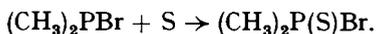


Auf diese Weise werden Produkte erhalten, die sich durch Destillation leicht trennen lassen.

Die Umsetzung des bei der Synthese von CH_3PBr_2 aus rotem Phosphor und CH_3Br erhaltenen weissen Festkörpers mit Schwefel ergab ausschliesslich $(\text{CH}_3)_2\text{PSBr}$. Da der Festkörper aus einem Gemisch von $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$ besteht, muss folgende Umsetzung stattgefunden haben:



In einem unabhängigen Experiment konnte gezeigt werden, dass tatsächlich $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ mit Schwefel bei wenig erhöhter Temperatur fast quantitativ Dimethylthiophosphinsäurebromid liefert:



Ich danke den Herren H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektren und DONALD J. BAUER für einige ^{31}P -NMR.-Daten.

Experimentelles³¹⁾

(mitbearbeitet von H. Pfister und K. Munz)

A. Reaktion von rotem Phosphor mit Alkylhalogeniden

I. *Darstellung von CH_3PCl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$.* In ein Pyrexrohr von 70 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser wird auf eine Länge von 50 cm eine Mischung aus 100 g rotem Phosphor (RIEDEL DE HAËN) und 20 g Kupferpulver (MERCCK-Präparat, elektrolytisch dargestelltes Kupfer), aufgetragen

³¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG, ausgeführt.

auf Glaswolle, eingefüllt und im Wasserstoffstrom bei 360° vollständig entwässert (ca. 1 Std.). Die Temperatur wird nun so genau wie möglich mit Hilfe eines Temperaturreglers auf 360° gehalten. Dann wird CH_3Cl (technisches Produkt) mit einer Geschwindigkeit von 155 ml/Min. (= 21 g/Std.) durch das Rohr geleitet. Das Auffanggefäß wird mit Eis gekühlt. Anschliessend wird in einer Kühlfalle mit festem CO_2 das nicht umgesetzte CH_3Cl aufgefangen. Nach 10 Stunden haben sich im Auffanggefäß 120 g einer gelblichen Flüssigkeit mit etwas weissem Phosphor angesammelt, die, bei Normaldruck destilliert, zwischen 40 und 78°/720 Torr übergeht. Ausbeute 105 g. Im Destillationskolben hinterbleibt weisser Phosphor. Das Destillat trennt sich beim Stehen in 2 Schichten, die unter Stickstoff (die Flüssigkeit entzündet sich an der Luft!) im Scheidetrichter getrennt und separat destilliert werden. – Die untere Schicht (15 g) ergibt (Druck 720 Torr) 4 Fraktionen: 1. 1 g, wahrscheinlich $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, Sdp. $\sim 20^\circ$; 2. 1 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, Sdp. 40–45°; 3. 3 g $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$, Sdp. 70–75°; 4. 4 g CH_3PCL_2 , Sdp. 75–80°. – Die obere Schicht (90 g) ergibt 59 g reines CH_3PCL_2 , Sdp. 78–82°/720 Torr (Tab. 6). – Dies entspricht einer Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von 1,47% $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$; 1,47% $(\text{CH}_3)_3\text{P}$; 4,4% $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$ und 92,7% CH_3PCL_2 .

Analyse des $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{P}$ (116,9) Ber. Cl 60,6% Gef. Cl 60,1%

Bei anderen Versuchen wurden dem CH_3Cl 10% H_2 zugemischt, und ausserdem wurde die Kontaktmasse in Pillen gepresst. Die Auftrennung des rohen, einmal destillierten Reaktionsproduktes wurde in diesen Fällen entweder durch Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ oder mit Schwefel erreicht.

a) *Auftrennung mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$* . Zu 36 g rohem, einmal destilliertem Methylchlorphosphin-Gemisch, $\text{CH}_3\text{PCL}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{PCL}$, gelöst in Äther, werden langsam 25 g $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, gelöst in 500 ml Äther, getropft. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss wird das Amin-hydrochlorid abfiltriert und gut mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat, bei 720 Torr fraktioniert, liefert: 1. 5,4 g $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$, Sdp. 98–102° (Lit.: 99,4°²⁴), entspr. 5 g $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$; 2. 11,6 g $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, Sdp. 138–140° (Lit.: 137–141°²⁴), entspr. 10,1 g CH_3PCL_2 ; 3. 3,7 g teilweise oxydierte Aminophosphine, Sdp. 219–248°.

Danach besteht das Syntheseprodukt aus 33,1% $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$ und 66,9% CH_3PCL_2 .

b) *Auftrennung durch Umsetzung mit Schwefel*. Zu 68 g rohem, einmal destilliertem Methylchlorphosphin-Gemisch ($\text{CH}_3\text{PCL}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{PCL}$) werden 2 g AlCl_3 und dann langsam 17 g Schwefel gefügt. Nach 1 Std. Erwärmen auf 70° wird bei 9,5 Torr fraktioniert: 1. 35,5 g CH_3PSCl_2 , Sdp. 45–48°; $n_D^{20} = 1,5492$ (Lit.: 44–45°/9 Torr³²), entspr. 27,9 g CH_3PCL_2 ; 2. 20 g $(\text{CH}_3)_2\text{PSCl}$, Sdp. 62–67°; $n_D^{20} = 1,5456$ (Lit.: 72–75°/12 Torr³³), entspr. 16,2 g $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$.

Das untersuchte Produkt enthält also 36,8% $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$ und 63,2% CH_3PCL_2 .

II. *Darstellung von CH_3PBr_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$* . – a) *Phosphor plus Methylbromid ohne Katalysator*. In ein Pyrexrohr (Durchmesser 2,5 cm, Länge 70 cm, Erhitzungszone 60 cm) werden 100 g roter Phosphor, vermischt mit 40 g Asbestwolle, eingefüllt und durch 1stdg. Erhitzen auf 350° in einer inerten Gasatmosphäre (H_2 oder N_2) vollständig getrocknet. Hierauf wird CH_3Br (technisches Produkt RIEDEL DE HAËN) mit einer Geschwindigkeit von 40,8 g/Std. durchgeleitet. Dann wird wie in I beschrieben weiterverfahren. Innerhalb von 10 Std. werden 145 g gelbliche bis rötliche, viel Festkörper enthaltende Flüssigkeit erhalten. In der Kühlfalle kondensieren sich 82 g CH_3Br . Die erste Destillation bei Normaldruck gibt, neben 8 g Rückstand, 75 g fast farbloses Destillat (Sdp. 135–150°/716 Torr), in dem sich weisse Kristalle ausscheiden. In der an die Destillationsapparatur angeschlossenen Kühlfalle werden 60 g farbloses Kondensat aufgefangen, aus dem etwa 30 g CH_3Br zurückgewonnen werden können. Die im Destillat ausgeschiedenen Kristalle wurden unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert (10 g $(\text{CH}_3)_2\text{PBr} + (\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$). Das Filtrat, nochmals bei 720 Torr destilliert, liefert: 1. 1 g unreines CH_3PBr_2 , Sdp. 136–139°; 2. 45 g reines CH_3PBr_2 (Tab. 6), Sdp. 138–142°; 3. 1 g unreines CH_3PBr_2 , Sdp. 142–148°, enthält Spuren PBr_3 .

Nach der Gleichung



beträgt die Reinausbeute, bezogen auf 296 g verbrauchtes CH_3Br , 21,6% CH_3PBr_2 und 6,8% $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$. Die Gesamtausbeute, auf verbrauchtes CH_3Br bezogen, beträgt 14,2%.

³²) F. W. HOFFMANN, D. H. WADSWORTH & H. D. WEIS, J. Amer. chem. Soc. 80, 3945 (1958).

³³) L. MAIER, Chem. Ber. 94, 3051 (1961).

Zur Analyse des Methylidibromphosphins wird eine Probe von Fraktion 2 nochmals destilliert: Sdp. 138–139°/720 Torr.

$\text{CH}_3\text{Br}_2\text{P}$ (205,83) Ber. C 5,83 H 1,47 Br 77,65% Gef. C 5,89 H 1,46 Br 77,56%

Die nach der ersten Destillation erhaltenen weissen Kristalle werden mit Äther ausgewaschen und im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Kristalle sind extrem feuchtigkeitsempfindlich. Laut Verbrennungsanalyse (C, H, P) und Bromgehalt (argentometrisch bestimmt) handelt es sich um ein Gemisch aus $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$. Auch die Bestimmung der durch Hydrolyse gebildeten Dimethylphosphinsäure als Differenz der Gesamtsäure (durch Titration mit NaOH ermittelt) und dem Bromwasserstoff (argentometrisch bestimmt) bestätigt diese Annahme.

Analyse des Festkörpers. Gesamtsäure-Best.: 100 mg Substanz verbrauchten 11,65 ml 0,1N NaOH. HBr-Best.: 100 mg Substanz verbrauchten 9,27 ml 0,1N AgNO_3 . $(\text{CH}_3)_2\text{P(O)OH}$ -Best.: Differenz (Gesamtsäure – AgNO_3 Verbrauch) 2,38 ml 0,1N NaOH (= 22,4 mg $(\text{CH}_3)_2\text{P(O)OH}$ entspr. 72 mg $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$), d. h. 72% liegen als $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$ und 28% als $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ vor.

Die Zusammensetzung des festen Produktes ist bei verschiedenen Ansätzen etwas verschieden und variiert zwischen den Grenzen 65% bis 72% $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$. Der Rest ist $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$. So ergab z. B. die Verbrennungsanalyse einer Probe folgende Analysenwerte:

Gef. C 11,3 H 2,77 Br 72,34 P 13,67%.

Ber. für eine Mischung, bestehend aus 67,9% $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$ und 32,1% $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$:

C 10,76 H 2,75 Br 72,3 P 14,05%

In einem dritten Beispiel wurde ein Bromgehalt von 73,04% gefunden. Hieraus errechnet sich die Zusammensetzung zu 71% aus $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$ und zu 29% aus $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$. Das Gemisch schmilzt unscharf, unter Zersetzung, bei 100–120°. Durch wiederholtes Umsublimieren kann daraus reines $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ gewonnen werden, das im zugeschmolzenen evakuierten Röhrchen bei 93–95° schmilzt. $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ ist enorm feuchtigkeitsempfindlich und raucht stark an der Luft.

b) *Phosphor plus Methylbromid mit Kupferpulver als Katalysator.* Ein Pyrexrohr (Länge 70 cm, Durchmesser 2,5 cm, Erhitzungszone 60 cm) wird mit einer Mischung aus 100 g rotem Phosphor und 20 g Kupferpulver, aufgetragen auf 40 g Asbestwolle, gefüllt und unter Durchleiten von H_2 (1 Std.) auf 350° erhitzt. Dann wird CH_3Br mit einer Geschwindigkeit von 56 g/Std. durchgeleitet und weiterhin nach I verfahren. Innerhalb von 10 Std. werden 244 g mit Festkörper durchsetzte, gelbliche bis rötliche Flüssigkeit erhalten (in der Kühlfalle hatten sich 171 g CH_3Br kondensiert). Neben die erste Destillation bei Normaldruck gibt, neben 22 g rotem Rückstand, 159 g fast farbloses Destillat, Sdp. 136–155°/720 Torr, in dem sich beim Stehen weisse Kristalle ausscheiden. In der an die Destillationsapparatur angeschlossenen Kühlfalle (mit Aceton/ CO_2 gekühlt) hatten sich 55 g farblose Flüssigkeit kondensiert. Beim Durchleiten dieses Kondensates durch 150 ml 10-proz. NaOH wurden 27 g HBr absorbiert. Die restlichen 28 g bestanden aus CH_3Br (identifiziert durch IR.-Spektrum). Nach Abfiltrieren der weissen Kristalle (30 g, bestehend aus 9 g $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ + 21 g $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$) wird das erste Destillat nochmals bei 720 Torr destilliert. Man erhält: 1. 105,5 g reines CH_3PBr_2 , Sdp. 138–142°; 2. 3,7 g CH_3PBr_2 , verunreinigt mit Spuren PBr_3 , Sdp. 143–152°.

Nach der unter IIa erwähnten Gleichung errechnet sich die Reinausbeute, bezogen auf 361 g verbrauchtes CH_3Br , zu 40,5% CH_3PBr_2 und 16,8% $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$, bei einer Gesamtausbeute auf verbrauchtes CH_3Br von 28,6%. Der Rest des CH_3Br wird zu HBr, Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen pyrolysiert. Der Anteil an Festkörper [$(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ + $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$] im einmal destillierten Produkt schwankt zwischen 10 und 20%. So wurden z. B. bei der gemeinsamen Destillation aus 5 Ansätzen 743 g Destillat und 80 g Festkörper erhalten. Dies entspricht 9,7% an Festkörperanteil.

Für die Darstellung von grösseren Mengen CH_3PBr_2 ist es vorteilhaft, die Kontaktmasse in Pillen zu pressen. So wurden z. B. bei der Umsetzung von 240 g rotem Phosphor und 50 g Kupferpulver, in Pillen von 4,5 mm Durchmesser und 7 mm Länge gepresst, mit einem raschen Strom von CH_3Br bei 350° in $3\frac{3}{4}$ Std. 287 g Rohprodukt erhalten, die etwa 200 g reines CH_3PBr_2 lieferten.

III. *Umsetzung des bei der Synthese erhaltenen Festkörpers* [$(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ + $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$] *mit Schwefel.* 50 g Gemisch $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ + $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$, in 50 ml Toluol suspendiert, werden mit 11 g Schwefel zum Rückfluss erhitzt. Es bilden sich anfänglich 2 Schichten, von denen die untere mit der Zeit verschwindet. Nach dem Abkühlen wird vom auskristallisierten Schwefel abfiltriert (5 g) und das Filtrat fraktioniert. Man erhält 32 g schwach gelbes Dimethylthiophosphinsäurebromid

$(\text{CH}_3)_2\text{PSBr}$ (bei einer Zusammensetzung des Rohproduktes von 30% $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ und 70% $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}_3$ entspricht dies einer Ausbeute von 82%), Sdp. 92–93°/15 Torr oder 202–203°/716 Torr, $n_D^{35} = 1,5820$. Das Produkt kristallisiert beim Stehen bei Zimmertemperatur und schmilzt dann bei 32–33° (Lit.: Sdp. 205–207°/718 Torr, Smp. 32–34°, $n_D^{35} = 1,5842^{34}$).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{BrPS}$ (173,03) Ber. C 13,88 H 3,49 Br 46,19% Gef. C 13,77 H 3,41 Br 46,26%

IV. *Weitere Synthesen von $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$.* – a) $\text{CH}_3\text{PBr}_2 + \text{Pb}(\text{CH}_3)_4^{26}$. 30 g CH_3PBr_2 werden mit 12,9 g $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Es fällt viel weisser Niederschlag aus. Dann wird nicht verbrauchtes CH_3PBr_2 bei 10 Torr abdestilliert. Hierbei sammeln sich 10 g (50%) $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ in der mit flüssigem N_2 gekühlten Falle. Nach Umsublimation Smp. im zugeschmolzenen evakuierten Röhrrchen 94–95°.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{BrP}$ (140,96) Ber. Br 56,69% Gef. Br 56,16%

b) *Spaltung von $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2$ mit Brom.* Zu 3,4 g $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2^{35}$ in 18 ml Benzol lässt man langsam 4,4 g Brom in 10 ml Benzol unter N_2 tropfen. Unter heftiger exothermer Reaktion wird die Mischung bräunlich und dickflüssig. Nachdem etwa die Hälfte des Broms zugetropft ist, hört die heftige Reaktion auf. Anschließend wird noch 15 Min. bei Zimmertemperatur gerührt und dann unter N_2 abfiltriert. Rückstand 4 g, gelblichbraun, schmilzt nicht bis 260° (wird schwarz). Das Filtrat wird destilliert und das Destillat mit Äther versetzt. Hierbei scheiden sich Kristalle von Dimethylbromphosphin vom Smp. 105–115° aus, die, umsublimiert, im evakuierten Röhrrchen bei 92–94° schmelzen.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{BrP}$ (140,96) Ber. C 17,04 H 4,29 Br 56,69% Gef. C 16,24 H 4,68 Br 56,06%

c) *Entschwefelung von $(\text{CH}_3)_2\text{PSBr}$ mit $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}^{27}$.* Eine Mischung von 27,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{PSBr}^{33}$ und 33,5 g $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ wird unter Argon erhitzt. Die Mischung wird bei etwa 100° homogen. Beim weiteren Erhitzen unter Normaldruck destilliert $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ laufend ab, Sdp. 100–105°, und erstarrt im Kühler vollständig. Ausbeute 17 g = 75,8%. Im Hochvakuum sublimiert das Produkt langsam schon bei Raumtemperatur, schnell bei etwa 60°, und schmilzt im evakuierten zugeschmolzenen Röhrrchen bei 93–95°.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{BrP}$ (140,96) Ber. Br 56,69% Gef. Br 56,92%

V. *Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ mit Schwefel.* Eine Mischung von 6 g $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$, 1,5 g Schwefel und 30 ml Toluol wird 1½ Std. unter Rückfluss gekocht und dann fraktioniert. Man erhält: 6 g (81,4%) $(\text{CH}_3)_2\text{PSBr}$, Sdp. 82–85°/9 Torr, $n_D^{35} = 1,5815$, Smp. 32–34°; nach Umkristallisation aus Hexan durch Tiefkühlung, Smp. 32–32,5°.

VI. *Darstellung von CH_3PJ_2 .* In ein Pyrexrohr (wie in I) wird eine Mischung aus 100 g rotem Phosphor und 20 g Kupferpulver, aufgetragen auf 40 g Asbestwolle, eingefüllt und bei 280° im H_2 -Strom entwässert. Dann wird CH_3J mit einer Geschwindigkeit von 20 g/Std. durchgeleitet. Innerhalb von 17 Std. werden 95 g dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation 31 g reines, braunrotes CH_3PJ_2 ergeben: Sdp. 82–85°/7 Torr, $n_D^{20} = 1,738$ (extrapoliert aus der Brechung in CCl_4 -Lösung mit verschiedenen Konzentrationen; z. B. hatte eine 25-proz. Lösung $n_D^{20} = 1,5185$; 50-proz. Lösung $n_D^{20} = 1,5788$; 64,2-proz. Lösung $n_D^{20} = 1,6266$), $d_4^{20} = 2,8436$.

CH_3PJ_2 kristallisiert bei Zimmertemperatur zu schön ausgebildeten, violettroten Kristallen vom Smp. 33–36°.

$\text{CH}_3\text{J}_2\text{P}$ (299,81) Ber. J 84,65% Gef. J 84,48%

VII. *Darstellung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{PBr}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$.* – a) *Phosphor plus Äthylbromid plus Kupferpulver.* Eine Mischung aus 50 g rotem Phosphor und 10 g Kupferpulver, aufgetragen auf Glaswolle, wird in ein Pyrexrohr gefüllt und bei 350° im H_2 -Strom vollständig entwässert. Dann werden im Verlaufe von 48 Std. 572 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ durchgeleitet. Aus dem Reaktionsprodukt erhält man nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 55 g Rohprodukt. Bei der fraktionierten Destillation erhält man: 1. 2 g Vorlauf, Sdp. 61–158°/720 Torr; 2. 41 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{PBr}_2$, Sdp. 160–162°/720 Torr; 3. 1 g, Sdp. 165–170°/720 Torr.

Analyse von Fraktion 2: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{P}$ (219,88) Ber. Br 72,7% Gef. Br 72,15%

³⁴) Ref. 33, Tabelle 3. Durch einen Druckfehler wurde der Brechungsindex des $(\text{CH}_3)_2\text{PSBr}$, n_D^{35} , zu 1,5482 angegeben statt richtig: $n_D^{35} = 1,5842$.

³⁵) L. MAIER, J. inorg. nucl. Chemistry 24, 275 (1962).

b) *Phosphor plus Äthylchlorid plus Kupferpulver*. Eine Mischung aus 100 g rotem Phosphor und 20 g Kupferpulver, aufgetragen auf 40 g Asbestwolle, wurde in einem Pyrexrohr bei 350° im Wasserstoffstrom vollständig entwässert. Dann wurde Äthylchlorid durchgeleitet. Da bis 400° keine Reaktion zu beobachten war, wurde die Temperatur bis auf 440° erhöht. Im Verlaufe von 23 Std. wurden 29 g Rohprodukt erhalten, das viel weissen Phosphor enthielt. Bei der ersten Destillation gingen bei 110–140°/716 Torr 3 g farblose Flüssigkeit über, die eine Mischung von EtPCl_2 und Et_2PCl darstellt. Wegen der geringen Menge wurde auf eine Auftrennung verzichtet.

B. Umsetzung von weissem Phosphor mit Alkyl- und Aryl-halogeniden

I. *Methylbromid plus weisser Phosphor* (Verhältnis $\text{P}:\text{CH}_3\text{Br} = 1:1$). In ein dickwandiges Bombenrohr wird eine Lösung von 2 g weissem Phosphor in 10 ml CS_2 gegeben und anschliessend der Schwefelkohlenstoff im Hochvakuum vollständig abdestilliert; dann werden 6 g CH_3Br unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufdestilliert und das Bombenrohr im Hochvakuum zugeschmolzen. Beim Erhitzen des Bombenrohres für 2 Std. auf 100° und für 4 Std. auf 200° ist keine Reaktion festzustellen. Nach dem Erhitzen für 14 Std. auf 300° hat sich etwas farblose Flüssigkeit gebildet. Daneben hat sich auch viel Kohlenstoff abgeschieden und ein Teil des weissen Phosphors ist in die rote Modifikation umgewandelt worden. Die Destillation der Flüssigkeit ergibt: 3 g CH_3PBr_2 , Sdp. 138–146°/716 Torr, etwas verunreinigt mit PBr_3 . Nach der Gleichung von Abschnitt A. IIa entspricht dies einer Ausbeute von 34,5%, bezogen auf eingesetztes CH_3Br .

In einem zweiten Versuch wurden 4 g weisser Phosphor und 18,5 g CH_3Br (Verhältnis $\text{P}:\text{CH}_3\text{Br} = 2:3$) im Vakuum in ein Bombenrohr eingeschmolzen und zunächst 7 Std. auf 240° erhitzt. Nach dieser Zeit waren neben etwas schwarzem Niederschlag etwas weisser und viel roter Phosphor anwesend. Nach weiterem Erhitzen für 7 Std. auf 260° wurde das Rohr mit flüssigem Stickstoff gekühlt, dann geöffnet und der Inhalt im Vakuum fraktioniert. Hierbei wurden neben 7 g CH_3PBr_2 auch 1 g HBr und 2,5 g PBr_3 erhalten. Der Rückstand (12 g) war grösstenteils wasserlöslich und enthielt viel Brom. Die Ausbeute – bezogen auf das eingesetzte CH_3Br – beträgt hier 26,3%.

II. *Brombenzol plus weisser Phosphor*. 10 g (0,32 Mol) weisser Phosphor und 79 g (0,5 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (Molverhältnis $\text{P}:\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} = 2:3$) werden in ein dickwandiges Pyrexrohr eingeschmolzen und 20 Std. auf 250° erhitzt. Nach dieser Zeit ist etwa die Hälfte des eingesetzten Phosphors verbraucht, und es ist roter Phosphor vorhanden. Deshalb wird die Mischung nochmals 4 Std. auf 310–315° erwärmt. Jetzt ist nur mehr sehr wenig roter Festkörper vorhanden. Dieser wird abfiltriert (4 g, enthielt Br, qualitativ nachgewiesen), und das Filtrat wird fraktioniert. Man erhält: 1. 18 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Sdp. 25–30°/0,7 Torr; 2. 31,2 g (72,1%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$, Sdp. 75–80°/0,005 Torr; $n_D^{20} = 1,6719$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{P}$ (267,9) Ber. Br 59,66% Gef. Br 59,25%

3. 27,3 g (63,8%) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PBr}$, Sdp. 111–115°/0,005 Torr, $n_D^{20} = 1,6649$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrP}$ (265,1) Ber. Br 30,15% Gef. Br 30,29%

4. 1,3 g, Sdp. 128–155°/0,005 Torr (wird halbfest bei Zimmertemperatur).

Die Ausbeuten sind nach der Gleichung



berechnet. Die Gesamtausbeute, bezogen auf eingesetzten Phosphor, beträgt hiernach also 68% und, bezogen auf verbrauchtes Brombenzol, 84,7%.

SUMMARY

The reaction of methyl chloride, methyl bromide, methyl iodide, trifluoromethyl iodide, ethyl chloride, ethyl bromide, butyl bromide, and phenyl bromide with red phosphorus has been studied under a variety of conditions. In addition, the reaction of white phosphorus with methyl bromide and phenyl bromide is also described. The synthesis and properties of RPX_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and R_2PX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) are reported. The reactions of RPX_2 and R_2PX with sulfur and with dimethylamine are also described.

MONSANTO RESEARCH SA., Zürich 3/45