

Untersuchungen über Tolyhalogenphosphine

Von

Josef Lindner mit Otto Brugger, Adolf Jenkner und
Leopold Tschernigg

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Der Anlaß zu den Untersuchungen, die sich auf einige Jahre zurückerstrecken, war durch eine Frage praktischer Art gegeben. Um den Nachteilen zu entgehen, die auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse in der Ermittlung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes von Substanzen insofern gelegen sind, als die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate nur einen geringen Bruchteil der Gesamtgewichte betragen und durch die Wägungsfehler daher stark beeinflußt werden, hatte der erstere¹ von uns den Plan aufgegriffen, sowohl die Kohlensäure wie auch das Wasser in der Elementaranalyse der maßanalytischen Bestimmung zuzuführen. Das Wasser sollte zu diesem Zweck durch Berührung mit einer leicht hydrolysierbaren Halogenverbindung zum titrierbaren Halogenwasserstoff umgesetzt werden.

Für den beabsichtigten Zweck mußten die Halogenverbindungen vor allem zwei Grundbedingungen erfüllen: sie durften im Luftstrom weder an sich noch durch Zersetzungsreaktionen eine Verflüchtigung erleiden und die hydrolytische Reaktion mußte einheitlich und quantitativ sein. Die zweite Bedingung wird von Halogen-Metall-Verbindungen, auch von solchen, die mit Wasser heftig reagieren, nicht erfüllt, während die einfachen Halogen-Phosphor-Verbindungen, die der zweiten Voraussetzung genügen würden, wegen ihrer Flüchtigkeit nicht verwendbar sind. Doppelverbindungen von Halogen-Phosphor und Halogen-Metallen entsprechen im allgemeinen weder der einen noch der anderen Anforderung². Ein besserer Ausweg bot sich schließlich in der Möglichkeit, den quantitativ reagierenden Phosphorhalogeniden durch Einführung festsitzender organischer Radikale eine hinreichende Schwerflüchtigkeit zu verleihen. Die Aufmerksamkeit wurde solcherart auf die organischen Halogenphosphine und, weil es sich um die Einführung schwerer Radikale handelte, in erster Linie auf die aromatischen Halogenphosphine gelenkt.

¹ J. Lindner, Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse, Z. anal. Chem. 66, 1925, S. 305; Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2025.

² Nähere Angaben siehe l. c. S. 309.

Die Kenntnis der aromatischen Phosphorverbindungen und besonders auch der aromatischen Halogen-phosphine verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen von A. Michaelis³ und seinen Schülern, deren Ergebnisse in zahlreichen Abhandlungen vom Jahre 1873 bis 1901 niedergelegt sind. Im Vergleich hiezu ist seither wenig zur weiteren Erforschung der mannigfaltigen, praktisch aber wenig belangvollen Verbindungen unternommen worden. Auch unsere Absichten liefen nicht auf eine planmäßige Weiterführung der Arbeiten Michaelis' sondern in erster Linie auf die Verfolgung des oben angeführten Zweckes hinaus und bei der Frage nach der Eignung verschiedener Halogenderivate mußte insbesondere auch der leichten Zugänglichkeit eine Bedeutung beigelegt werden. Erst in zweiter Hinsicht wurde auf eine teilweise Ab- ründung des rein chemischen Tatsachenmaterials ausgegangen, das an den gewonnenen Verbindungen gesammelt worden war. Da wegen dieser Eigenart des Arbeitsplanes die Darlegung der Versuche nicht nach der Beteiligung der Mitarbeiter geordnet werden kann, sind ihre Namen an den einschlägigen Stellen des experimentellen Teiles in Klammern angeführt. In Gesamtheit ist ferner noch auf die namhaften experimentellen Schwierigkeiten zu verweisen, die der notwendige Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei der Mehrzahl der präparativen Arbeiten und Versuche im Gefolge hatte. Auf die Wiedergabe der angewandten Behelfe muß im Interesse der Kürze verzichtet werden.

Für die Verwendung zur quantitativen Wasserbestimmung konnten die folgenden Chlor- oder die analogen Bromverbindungen in Betracht gezogen werden:

- von primären Phosphinen RPhCl_2 , RPhCl_3 , RPhOCl_2 ,
- von sekundären Phosphinen R_2PhCl , R_2PhCl_2 , R_2PhOCl ,
- von tertiären Phosphinen natürlich nur R_3PhCl_2 .

Sekundäre Phosphine, die im allgemeinen der Darstellung schwerer zugänglich sind und deren geringerem Halogengehalt kein augenscheinlicher Vorteil im Vergleich zu primären Verbindungen gegenüberstand, wurden vorläufig zu den Versuchen nicht herangezogen. Eine besondere Erwägung führte dagegen zur Herstellung und Erprobung des Triphenyl-phosphin-dichlorides und -dibromides, die indes den erhofften Erwartungen in keiner Weise entsprachen⁴. Die folgenden Untersuchungen wandten sich daher den leicht zugänglichen primären Halogenphosphinen zu, in erster Linie den Naphthalinderivaten wegen ihrer Schwerflüchtigkeit (siehe folgende Abhandlung), in zweiter Linie den Toluolderivaten, bei denen der tiefer liegende Schmelzpunkt gewisse Vorteile bieten konnte.

Von den primären Phosphinen scheiden die Dihalogenverbindungen RPhCl_2 und RPhBr_2 ebenfalls aus der praktischen

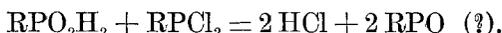
³ Zusammenfassende Darstellung von Michaelis selbst, siehe Liebigs Ann. 293, 1896, S. 193, 211; 294, 1897, S. 1; 315, 1901, S. 43, 54, 75.

⁴ Z. anal. Chem. 66, 1925, S. 313.

Verwendung aus, sie spielten aber als Ausgangskörper zur Herstellung der übrigen Verbindungen eine wichtige Rolle. Bei Einwirkung von Feuchtigkeit auf überschüssiges Dihalogensphosphin tritt zunächst wohl die berechnete Menge Halogenwasserstoff, u. zw. zwei Äquivalente auf ein Mol Wasser, auf, an diesen Vorgang schließt sich jedoch eine sekundäre langsame Reaktion an, die eine weitere, langsam verlaufende Halogenwasserstoffentwicklung im Gefolge hat⁵. Die Entwicklung der ersten Hälfte der berechneten Menge von Halogenwasserstoff ist auf die Reaktion



zurückzuführen, die Entwicklung der zweiten Hälfte wahrscheinlich auf eine Reaktion



Über die weitere Reaktion des vermutlichen Suboxydes RPO werden von H. Götter und A. Michaelis⁶ auf Grund einer Untersuchung bestimmte Annahmen aufgestellt, die aber für das Auftreten von Halogenwasserstoff keine Erklärung geben und daher die Annahme eines anderen Reaktionsverlaufes oder zum mindesten die Annahme einer Nebenreaktion notwendig machen.

Im Gegensatz hiezu läßt sich die Umsetzung von Feuchtigkeit mit überschüssigem Halogenphosphin der höheren Oxydationsstufe in klarer Weise in die vier Teilreaktionen zergliedern:

1. $\text{RPOCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{RPOCl}_2 + 2\text{HCl}$,
2. $\text{RPOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{RPO}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$,
3. $\text{RPO}(\text{OH})_2 + 2\text{RPOCl}_4 = 3\text{RPOCl}_2 + 2\text{HCl}$,
4. $\text{RPO}(\text{OH})_2 + \text{RPOCl}_2 = 2\text{RPO}_2 + 2\text{HCl}$.

Die Umsetzung des Wassers geht mit überschüssigem Halogenphosphin trotz der Gleichung 2 so vor sich, daß beide Wasserstoffatome als Halogenwasserstoff auftreten, doch mußte das Phosphin, um Reaktion 3 und 4 quantitativ zum Ablauf zu bringen, in flüssiger Form zur Verwendung kommen⁷. Von den halogenreicheren Tetrahalogenphosphinen hätte das Tolytetrachlorphosphin einen hinreichend tief liegenden Schmelzpunkt aufgewiesen, die Verbindung weist jedoch auch eine merkliche selbsttätige Chlorwasserstoffentwicklung infolge eines inneren Chlorierungsprozesses auf (s. Experimenteller Teil). Als bestgeeignetes Umsetzungsmittel ist nach diesen und anderen Gesichtspunkten bisher hauptsächlich das Naphthyl-oxychlorphosphin angewendet worden.

Für die Herstellung der Halogenphosphine war von Anfang die Friedel-Crafts'sche Reaktion nach den Angaben

⁵ Daselbst, S. 315, 316.

⁶ Ber. D. ch. G. 11, 1878, S. 885.

⁷ l. c. S. 313.

von Michaelis⁸ in Aussicht genommen, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{PCl}_3$ ($+ \text{AlCl}_3$) = $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2 + \text{HCl}$ ($+ \text{AlCl}_3$), die die Tolyl-phosphine wie auch, obzwar mit etwas geringerer Ausbeute, die Naphthyl-phosphine leicht zugänglich macht. Abweichend von Michaelis wurde zumeist zur besseren Ausnützung des Phosphortrichlorids der Kohlenwasserstoff (Toluol und Naphthalin) in Überschuß angewendet. Das Aluminiumchlorid wurde nach Angabe von Michaelis stets frisch bereitet, aber in mehreren Partien und insgesamt daher in größeren Mengen zugesetzt, weil der neuerliche Zusatz von neuem wieder Chlorwasserstoffentwicklung auslöste. Bei der Aufarbeitung des teerigen Reaktionsproduktes wurde, wie schon an früherer Stelle angegeben worden ist⁹, das unerquickliche Ausschütteln mit Toluol umgangen und die Extraktion mit Toluol in einem Schacherl-Apparat, einem einfachen Extraktionsapparat, vorgenommen. Nach Abdestillieren des Toluols mit den Resten des Phosphortrichlorids wurde das Dihalogen-phosphin im Vakuum überdestilliert und so unmittelbar rein erhalten.

Die Chlor- und Bromanlagerung zum Tetrahalogen-Phosphin $\text{R}\text{PCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{R}\text{PCl}_4$ wurde abweichend vom Vorgang Michaelis' in Lösung, mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel, und mit der berechneten Menge von Halogen unter Kühlung vorgenommen. Die Verbindungen werden auf diese Weise sofort rein erhalten und die Tetrachlor-phosphine im besonderen kristallisieren farblos aus der Lösung aus.

Die Oxyhalogen-phosphine wurden anfangs nach Michaelis durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Tetrahalogen-phosphine gewonnen, später zogen wir die Einwirkung von Phosphinsäure auf Tetrahalogen-phosphin nach Reaktion 3 (s. oben) vor. Ein Drittel des aufzuarbeitenden Tetrahalogen-phosphins wird mit überschüssigem Wasser zersetzt (Reaktion 1 und 2), sorgfältig getrocknet, mit dem Phosphin wieder vereinigt und das Reaktionsprodukt darauf der Vakuumdestillation unterworfen. Das Oxyhalogen-phosphin resultiert wieder sofort rein und leichter flüchtige saure Beimengungen sind dabei vollständig vermieden.

Experimenteller Teil.

Tolyl-dichlor-phosphin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$.

Zur Darstellung (Tschernigg) verwandten wir auf 400 g Phosphortrichlorid eine gleiche Menge Toluol (berechnet 265 g) und 120 g Aluminiumchlorid, das in drei bis vier Teilen zugesetzt wurde. Das Erwärmen auf dem Sandbade währte im ganzen etwa drei Tage, das Extrahieren im Schacherl-Apparat 24—30 Stunden. Zur Entfernung von Toluol und restlichem

⁸ Liebigs Ann. 212, 1882, S. 203.

⁹ l. c. S. 327.

Phosphortrichlorid wurde unter gewöhnlichem Druck bis auf 130° erhitzt, darauf im Vakuum unter Abtrennung eines Vorlaufes das Phosphin übergetrieben. Es destillierte im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei $115\text{--}116^{\circ}$ als klares, farbloses Öl. Die beste Ausbeute war 125 g in naher Übereinstimmung mit Michaelis und Cl. Paneck¹⁰, die $50\text{--}60\text{ g}$ auf 200 g Phosphortrichlorid (30 g Aluminiumchlorid) angeben. G. Grütter und W. Wiernik¹¹ geben an, bei unmittelbarer Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes nach Friedel-Crafts (ohne Extraktion) eine bessere Ausbeute erzielt zu haben. Das Vakuumdestillat, nach Michaelis und Paneck (l. c.) überwiegend *p*-Tolyl-dichlorphosphin, erstarrte bei -14° . Auf die Isolierung des reinen Paraproduktes sind wir im Sinne unserer Untersuchung nicht ausgegangen.

T o l y l - t e t r a c h l o r - p h o s p h i n ,
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$,

dargestellt durch Chloranlagerung in Tetrachlorkohlenstofflösung (Tschernernigg).

96 g Tolyldichlorphosphin wurden in 150 g Tetrachlorkohlenstoff¹² gelöst und unter guter Kühlung mit einer Eiskochsalz-Mischung eine ebenfalls gekühlte Lösung von 36 g Chlor in 550 g Tetrachlorkohlenstoff allmählich beigemischt. Ein Teil des Tetrachlorphosphins kristallisierte in der Kälte aus, ging aber bei geringerer Kühlung in der großen Menge des Tetrachlorkohlenstoffes in Lösung. Durch neuerliche Abkühlung auf -15° wurde wieder ein Teil zum Auskristallisieren gebracht und durch ein Glasfilter von der Lösung getrennt. Letztere wurde im Vakuum eingeengt und erstarrte darauf beim Abkühlen zu einem Kristallbrei, der wieder auf einem Glasfilter abgesaugt wurde.

Da die Phosphingruppe nach Michaelis hauptsächlich in der *p*-Stelle eintritt, kann der aus der gekühlten Lösung zuerst auskristallisierte Körper als reines *p*-Tolyl-tetrachlorphosphin betrachtet werden. Die Verbindung kristallisiert aus dem Tetrachlorkohlenstoff in glänzenden, farblosen, kleinen Nadeln, teils zu Büscheln angeordnet. Der Schmelzpunkt liegt bei $69\text{ bis }71^{\circ}$. Michaelis und Paneck (l. c.) haben bei Einwirkung von Chlorgas auf das kompakte Dichlorphosphin einen hellgelben Körper vom Schmelzpunkt 42° erhalten.

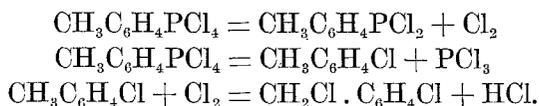
Mit kleinen Mengen von Feuchtigkeit reagiert das Tetrachlorphosphin nach den oben angegebenen Reaktionen 1 bis 4, für die Verwertbarkeit zur Wasserbestimmung kam jedoch noch das Auftreten von Nebenreaktionen in Frage. Mich a-

¹⁰ Liebigs Ann. 272, 1882, S. 203.

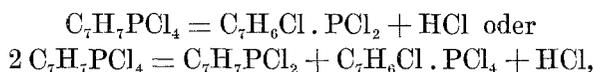
¹¹ Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 1475.

¹² Die naheliegende Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel wurde vorher auch schon von J. Meisenheimer gehandhabt; Liebigs Ann. 397, 1913, S. 273, 299.

elis und Paneck¹³ geben beim Erhitzen im offenen Rohr einen Zerfall in Chlor und Dichlor-phosphin an, beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 200° einen Zerfall unter Abspaltung der Phosphingruppe und unter weiterer Chlorierung des primär gebildeten *p*-Chlortoluols.



Beobachtungen an der Verbindung ließen indes den Ablauf eines Chlorierungsprozesses schon bei tieferer Temperatur und unabhängig von der Abspaltung der Phosphingruppe vermuten, entweder



wobei die Chlorierung wieder entweder im Kern oder in der Methylgruppe erfolgen konnte. Der Vorgang der Kernsubstitution konnte durch die Gegenwart der Phosphingruppe an sich erleichtert sein (wie z. B. bei Gegenwart einer phenolischen Hydroxylgruppe) oder es war auch eine Halogen übertragende Wirkung des Phosphins selbst nach Art von Metallchloriden denkbar. Im Falle einer Chlorierung in der Methylgruppe war eine weitgehende Beschleunigung durch Licht zu erwarten.

Zunächst wurde bei einer Herstellung von Tetrachlor-phosphin nach der obigen Angabe eine geringere Ausbeute und Ausbleiben der Kristallisation in der Kälte festgestellt. Aus der Lösung ließ sich mit trockener Luft reichlich Chlorwasserstoff in Wasser überführen und das gelöste Halogen-phosphin gab beim Zersetzen mit Wasser, Eindampfen und Trocknen halogenhaltige Phosphinsäure. Es war also organisch gebundenes Halogen vorhanden.

Zur genaueren Prüfung der Vorgänge wurde eine Probe von 2.254 g Tolyt-tetrachlor-phosphin in einem U-Röhrchen im trockenen Luftstrom erwärmt (Tschernigg). Nach früheren Erfahrungen¹⁴ wurden Kork- und Kautschukverschlüsse vollständig vermieden. Die Schenkel des U-Röhrchens waren oben abgeschmolzen und das Trockenröhrchen mit Phosphorpentoxyd war an die Luftzuleitungsröhre des U-Röhrchens angeschmolzen. Nach Abtransport des Chlorwasserstoffes, der durch die Berührung mit Feuchtigkeit bei der Füllung des Apparates erzeugt worden war, gab das Phosphin an den langsamen, aber konstanten Luftstrom im Dunkeln und bei 98° gleichmäßig 0.17 mg Chlorwasserstoff in der Stunde ab, der in einer Vorlage mit Wasser aufgefangen und mit *n*/50-Lauge titriert wurde. Bei Annäherung einer starken (200kerzigen) Glühlampe stieg der Wert auf den vierfachen, bei Einwirkung von vollem Sonnenlicht auf den zwanzigfachen Betrag an, im Dunkeln stellte sich stets wieder die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ein. Der Lichteinfluß kam noch schärfer bei Erniedrigung der Temperatur auf 55° zur Geltung, bei der die Chlor-

¹³ l. c., S. 216.

¹⁴ Z. anal. Chem. 66, 1925, S. 313, 323; Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 124.

wasserstoffbildung im Dunkeln auf 0.01 mg in der Stunde fiel, im Sonnenlicht aber einen Wert von gleicher Größenordnung wie oben erreichte. Die Chromumlagerung war damit als vorwiegend photochemische Reaktion gekennzeichnet und als Reaktionsprodukte waren hauptsächlich $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{PCl}_2$ oder $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{PCl}$ neben $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{PCl}_2$ anzunehmen, wobei jedoch die Dichlorphosphine durch Sauerstoffaufnahme sekundär wieder in Oxychlorphosphine, RPOCl_2 , übergeführt sein konnten.

Die Menge (halogenfreier) Tolyphosphinsäure auf 2.254 g Tolytetrachlorphosphin berechnet sich zu 1.407 g.

Durch den trockenen Luftstrom waren infolge des Chlorierungsvorganges 0.113 g Chlor in Form von Chlorwasserstoff fortgeleitet worden, eine gleiche Menge mußte unter Voraussetzung des obigen Reaktionsverlaufes in den Tolyrest übergetreten sein und bei Einwirkung von Wasser chlorhaltige Phosphinsäure geben. Neben Phosphinsäure würde aus dem Dichlorphosphin eine aus dem Chlorgehalt des Umsetzungsproduktes ebenfalls berechenbare Menge von phosphiniger Säure entstehen, während durch Sauerstoffaufnahme gebildetes Oxychlorphosphin wieder in Phosphinsäure überginge. Die Berechnung liefert unter Zugrundelegung von 0.113 g umgelagertem Chlor an halogenhaltiger Phosphin- und phosphiniger Säure 1.526 g, an halogenhaltiger Phosphinsäure (vollständige Überführung des Dichlorphosphins in Oxychlorphosphin vorausgesetzt) 1.577 g. Erhalten wurden aus dem oben behandelten Phosphin bei vorsichtigem Umsetzen mit Wasser, Eindampfen und Trocknen im Vakuum 1.558 g.

Das letzte Umsetzungsprodukt wurde zwei Stunden mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad erwärmt. In der wässrigen Lösung konnten nach Ansäuern mit Salpetersäure und Filtrieren durch Fällung mit Silbernitrat 0.075 g Chlor nachgewiesen werden. Auch dieser Erfolg deutet zweifellos an, daß die Chlorierung des Tolyrestes hauptsächlich in der Methylgruppe stattfand.

Tolyoxychlorphosphin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{POCl}_2$, wurde keiner neuerlichen Untersuchung unterzogen, weil das hinreichend leicht schmelzbare Naphthyloxychlorphosphin wegen der geringeren Flüchtigkeit für die Wasserbestimmung an sich zu bevorzugen war.

Tolydichlordibromphosphin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2\text{Br}_2$,

wird von Michaelis und Panek¹⁵ nur flüchtig erwähnt, während das Phenylderivat von Michaelis¹⁶ selbst sowie von Michaelis und F. Kammerer¹⁷ eingehend auf seine Eigenschaften und Zersetzungsreaktionen untersucht wurde. Abweichend vom Tetrachlorphosphin wird das Produkt der Bromanlagerung auch bei vorsichtiger Leitung der Reaktion nicht farblos erhalten (Bruggler, Tschernigg).

¹⁵ Liebigs Ann. 272, 1882, S. 216.

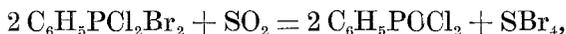
¹⁶ Liebigs Ann. 181, 1876, S. 298; Ber. D. ch. G. 6, 1873, S. 816.

¹⁷ Ber. D. ch. G. 8, 1875, S. 1306.

12 g Tolyldichlorphosphin wurden in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zutropfen gelassen. Das Dichlordibromphosphin fiel zum größeren Teil als rötliche, bröcklige Masse zu Boden und wurde auf einem Glasfilter gesammelt. Ähnlich wie bei Tetrachlorphosphin ist auch hier anzunehmen, daß der auskristallisierte Körper einheitliches oder fast einheitliches *p*-Tolyldihalogenphosphin darstellt. Die Substanz schmilzt in der geschlossenen Kapillare bei 128—130° unter deutlicher Rotfärbung, also unter Bromabspaltung. Der Schmelzpunkt ist mithin nicht als streng charakteristisch für die einheitliche Substanz zu betrachten. Beim Abkühlen verblaßt die Rotfärbung wieder.

T o l y l - o x y - c h l o r - b r o m - p h o s p h i n,
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{POClBr}$ (?)

bildet sich als nicht einheitliche Substanz bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Dichlor-dibrom-Verbindung. Michaelis¹⁸ gibt die Reaktion von Phenyl-dichlor-dibromphosphin durch die Gleichung wieder



wonach einheitliches Oxychlorphosphin entstehen müßte.

Wir erhielten bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Tolylderivat (Brugger) ein flüssiges Produkt, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 160 bis 170° überdestillierte und ein farbloses Öl bildete. Bei starker Abkühlung mit Eis und Kalziumchlorid trat Kristallisation, bei rund 5 bis 8° wieder Verflüssigung ein.

Zur Halogenbestimmung wurde eine Probe von 0.3207 g mit Wasser zersetzt, unter Zusatz von überschüssiger Soda eingedampft und geglüht. Im Wege der üblichen indirekten Halogenbestimmung wurden im Glührückstand 0.0727 g Chlor und 0.0524 g Brom gefunden, das sind, auf das Oxyhalogenphosphin bezogen, 22.7% bzw. 16.4%, oder nach Äquivalenten rund 3 Atome Chlor auf 1 Atom Brom.

Ein feuchter Luftstrom führte aus diesem Phosphin überwiegend Chlorwasserstoff fort. In der Vorlage mit Wasser konnten nach angemessener Zeit neben 0.2155 g Chlor 0.0496 g Brom nachgewiesen werden, was ungefähr 10 Atomen Chlor auf 1 Atom Brom entspricht. Die Erscheinung steht damit im Einklang, daß Michaelis und H. Köhler¹⁹ das Phenyl-dichlorphosphin durch Einwirkung von Bromwasserstoff in das Dibromphosphin überführen konnten.

T o l y l - d i b r o m - p h o s p h i n,
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PBr}_2$,

ließ sich unschwer im Wege der Friedel-Craftsschen Reaktion gewinnen (Jenkner).

¹⁸ Liebigs Ann. 181, 1876, S. 300.

¹⁹ Ber. D. ch. G. 9, 1876, S. 519; Liebigs Ann. 293, 1896, S. 212.

Das Phenyl-dibrom-phosphin wurde, wie oben erwähnt, von Michaelis und Köhler (l. c.) durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Dichlorphosphin und außerdem durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Quecksilber-diphenyl gewonnen. Die Wirkung des Bromwasserstoffes auf Chlorphosphin und auch andere Gründe ließen voraussetzen, daß ein Halogenaustausch zwischen Aluminiumchlorid und Phosphortribromid bei der Reaktion nach Friedel-Crafts nicht eintreten würde.

Auf 400 g Phosphortribromid wurden 200 g Toluol und 70 g Aluminiumchlorid verwendet. Letzteres wurde wieder in mehreren Teilen zugesetzt. Das Erhitzen dauerte anderthalb Tage, das Aufarbeiten wurde wie beim Tolyldichlorphosphin vorgenommen. Das Dibromphosphin destillierte bei einem Druck von 12 mm von 160 bis 162° als klares, aber schwach gelb gefärbtes Öl über. In einer Mischung von Eis und Kalziumchlorid bildete sich eine von Flüssigkeit durchtränkte Kristallmasse, die sich erst ober 0° wieder vollständig verflüssigte. Die Kristalle erschienen als sternförmig angeordnete Nadeln. Einheitlich haben wir diese Substanz nicht gewonnen; das Abpressen mit Ton scheiterte daran, daß der flüssige Anteil bei verhältnismäßig tiefer Temperatur schon überwog. Mit einiger Wahrscheinlichkeit dürfte das kristallisierte Produkt als *p*-Verbindung anzusprechen sein.

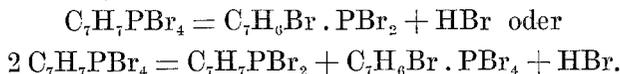
T o l y l - t e t r a b r o m - p h o s p h i n,
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PBr}_4$,

wurde wieder durch Bromanlagerung an das Dibromphosphin erhalten, indem beide Körper in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter sorgfältiger Kühlung langsam vereinigt wurden (Jenkner). Es schied sich aus dem Lösungsmittel in feiner Verteilung als rötlichgelbe Masse aus und wurde auf einem Glasfilter abgesaugt. Bestimmte Kristallformen ließen sich darin nicht erkennen, dagegen schied sich die Substanz aus einer Lösung in Chlornaphthalin beim Abkühlen in Form von rechtwinkligen (?) Blättchen und Stäbchen ab.

Gegen Wasser und feuchte Luft verhält sich der Körper wie andere Tetrahalogenphosphine, bei der Schmelzpunktbestimmung in einer geschlossenen Kapillare wie das Dichlor-dibromphosphin. Das Schmelzen tritt bei 160 bis 161° unter Bromabspaltung ein. Beim Abkühlen wird das Brom wieder angelagert, außerdem bildet sich aber in der Kapillare auch ein merklicher Überdruck durch Auftreten von Bromwasserstoff heraus, der auf eine Bromumlagerung in den Tolyrest hindeutet.

Der Ablauf der Reaktion bei der mäßigen Temperatur von 160° ließ auch hier einen Bromierungsprozeß ohne Abspaltung

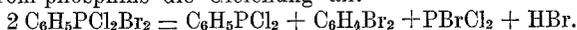
von Phosphingruppen als wahrscheinlich erscheinen, gleichwie beim Tetrachlorphosphin:



Eine Probe von Tetrabrom-phosphin wandelte sich bei fünfstündigem Erwärmen auf 155° im geschlossenen Rohr in eine braune Flüssigkeit um, die beim Zersetzen mit Wasser eine harzige, nicht kristallisierende Masse ergab, die voraussetzungsgemäß als Mischung von halogenhaltiger Phosphin- und phosphiniger Säure aufzufassen war. 0.2873 g des getrockneten Produktes lieferten nach Carius 0.0904 g Silberbromid, gleich 13.4% Brom auf die Analysenprobe bezogen. Der Halogengehalt von brom-phosphiniger Säure beträgt 34.0%, von Brom-phosphinsäure 31.8%. Die Gegenwart bromierter Phosphin- oder phosphiniger Säure wurde qualitativ noch dadurch festgelegt, daß der Körper in Sodalösung gelöst, filtriert und mit Säure wieder gefällt wurde. Der Niederschlag erwies sich als bromhaltig.

In einem zweiten Fall wurde eine Probe von 1.0873 g des Tetrabrom-phosphins in einer geschlossenen Röhre 10 Stunden auf 165° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres nach dem Abkühlen konnte ein Gewichtsverlust von 0.1794 g durch Entweichen von Bromwasserstoff festgestellt werden, entsprechend einem Verlust von 16.5% Bromwasserstoff oder 16.3% Brom. Der quantitative Verlauf nach der ersten angeführten Gleichung unter vollständiger Erschöpfung des Tetrabrom-phosphins würde einer Bromabgabe von 18.1% entsprechen.

Michaelis und Kammerer²⁰ geben für den Zerfall des Phenyl-dichlor-dibrom-phosphins die Gleichung an:

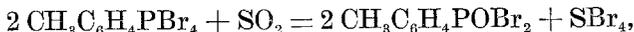


Die Bromabspaltung dürfte nach diesem Vorgang nur 9% betragen, doch erscheint ein teilweiser Zerfall in dieser Richtung mit dem obigen Befund vereinbar.

Über das Verhalten des Tetrabrom-phosphins im Luftstrom und die Verwendbarkeit für die Wasserbestimmung s. Z. anal. Ch. 66, S. 314.

T o l y l - o x y b r o m - p h o s p h i n, CH₃C₆H₄POBr₂,

kann aus dem Tetrabromphosphin sowohl durch Einwirkung von Schwefeldioxyd als auch durch Reaktion mit der Phosphinsäure leicht erhalten werden (Jenkner). Für die erstere Darstellung wäre nach Michaelis anzunehmen:



für die letztere entsprechend der Bildung von Oxychlorphosphin:



Das Tetrabrom-phosphin verwandelt sich beim Zuleiten von Schwefeldioxyd und mäßigem Erwärmen in eine dicke Flüssigkeit, ebenso beim Erwärmen mit der berechneten Menge

²⁰ l. c.

Phosphinsäure, im zweiten Fall unter Entweichen von Bromwasserstoff. Bei den beiden Vakuumdestillationen wurde notiert: 190° unter 20 mm Druck, 177 bis 180° bei 12 mm . Das Destillat bildet ein klares Öl, das beim Abkühlen erstarrt und bei etwas über 30° sich unscharf wieder verflüssigt. Durch Abpressen mit porösen Tonzylindern, zuerst in der Kälte, dann unter Erwärmen bis auf 40° , konnte der Schmelzpunkt der Kristalle auf 48 bis 50° erhöht werden. Eine Probe dieses höchstschmelzenden Produktes wurde mit Wasser in die Phosphinsäure übergeführt, die einen Schmelzpunkt von 178° zeigte, während Michaelis und Paneck²¹ für die *p*-Tolyphosphinsäure 189° , für die *o*-Säure 141° angeben. Es ist daher das bei 50° schmelzende Tolyoxybromphosphin die Verbindung mit Parastellung, vermutlich noch mit einem geringen Gehalt an Ortho-Verbindung.

Zur Brombestimmung wurde eine Probe des Oxybromphosphins mit Wasser zersetzt, mit überschüssigem Natriumkarbonat eingedampft und geglüht, darauf im gewöhnlichen Wege die Halogenbestimmung vorgenommen. 0.4165 g Oxybromphosphin gaben 0.5233 g Silberbromid, erhielten demnach 53.4% Brom, während die Berechnung 53.6% erfordert.

Es geht daraus hervor, daß die Friedel-Crafts'sche Reaktion bei Verwendung von Phosphortribromid und Aluminiumchlorid tatsächlich zum Bromphosphin führt. Bei der Einwirkung auf Toluol wird, in Übereinstimmung mit der Synthese des Dichlorphosphins, vorwiegend *p*-Tolyldibromphosphin gebildet, als Begleitkörper ist jedoch eine merkliche Menge eines Stellungs-Isomeren, wahrscheinlich wohl des *o*-Tolyldibromphosphins, vertreten.

²¹ Liebigs Ann. 212, 1882, S. 224, 232.