

# Über die Isomerenverteilung bei der Darstellung substituierter Aryldichlorphosphine mit Aluminiumchlorid

Von

**H. Schindlbauer**

Aus dem Institut für Chemische Technologie Organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 5. Oktober 1965)*

Das bei der Darstellung substituierter Aryldichlorphosphine mit Hilfe von  $\text{AlCl}_3$  auftretende Isomerenverhältnis wird IR-spektroskopisch bestimmt. Dazu werden über die entsprechend substituierten Phenylphosphonigsäurebisdiäthylamide die einzelnen Isomeren der Methylphenyl- und Chlorphenyldichlorphosphine sowie das (bisher unbekannt) 1,4-Fluorphenyldichlorphosphin dargestellt, um damit Eichkurven für die quantitative Auswertung zu bekommen. Sowohl aus den Alkyl- wie auch Halogenbenzolen entstehen hauptsächlich 1,4-substituierte Aryldichlorphosphine. Aus den Halogenbenzolen entsteht wenig 1,2- und wenig 1,3-Isomeres, während sich aus den Alkylbenzolen bis zu 40% 1,3-Isomeres mit wenig 1,2-Produkt bildet.

The distribution of isomers at the preparation of substituted aryldichlorphosphines using  $\text{AlCl}_3$  was determined by means of IR spectroscopy. The isomers of the methylphenyl- and chlorophenyl dichlorophosphines as well as the 1,4-fluorophenyl dichlorophosphine (prepared for the first time) were prepared by way of the corresponding substituted phenylphosphonic bis(diethylamides). Thus calibration curves were obtained for quantitative evaluation. Alkyl- as well as halogene benzenes yield mainly 1,4-substituted aryl dichlorophosphines. Halogenobenzenes yield little 1,2 and little 1,3 isomers, whereas up to 40% 1,3 isomers with little 1,2 product are obtained from alkylbenzenes.

Viele Aryldichlorphosphine sind am leichtesten zugänglich durch die Umsetzung einer aromatischen Verbindung mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei die Dichlorphosphine aus dem Komplex mit  $\text{AlCl}_3$  durch Zusatz von  $\text{POCl}_3$ , Pyridin oder Wasser in

Freiheit gesetzt werden können<sup>1</sup>. Zwar ist bekannt, daß bei *Friedel—Crafts*-Reaktionen Isomerisierungen auftreten, doch wird diese Methode zur Darstellung der 4-substituierten Phenyldichlorphosphine angewendet, ohne daß man auf die Entstehung auch der übrigen Isomeren achtet. In der vorliegenden Arbeit wurde eine eingehende Untersuchung der bei obiger Reaktion auftretenden Isomeren vorgenommen, besonders mit Alkylgruppe und Halogen als zweitem Substituenten am aromatischen Kern.

Einige wenige Autoren haben sich mit diesem Thema schon befaßt. So geben *Buchner* und *Lockhart*<sup>2</sup> an, daß bei dieser *Friedel—Crafts*-Reaktion hauptsächlich p-, vielleicht auch o-Produkte entstehen. *Kosolapoff*, der in seinen früheren Arbeiten der gleichen Ansicht war, hat später<sup>3</sup> durch Überführen des Tolyldichlorphosphins in die Phosphonsäure und fraktionierte Kristallisation festgestellt, daß im Tolyldichlorphosphin das Isomerenverhältnis o:m:p = 1,0:2,7:6,3 beträgt. Aber auch dieser Weg bereitet wegen der verschiedenen Löslichkeit der Isomeren noch Schwierigkeiten. Erst 1961 wurde von *Baldwin*<sup>4</sup> die Infrarotspektroskopie zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses an den Aryldichlorphosphinen selbst herangezogen. Von den disubstituierten Benzolderivaten wurde das Äthylphenyldichlorphosphin eingehender untersucht und folgendes Isomerenverhältnis gefunden: o:m:p = 0:1:1,63. *Schmutzler*<sup>5</sup> fand analytisch und gaschromatographisch am Tolyldichlorphosphin folgendes Verhältnis: m:p = 1:2. Seine Ergebnisse schließen die Anwesenheit der o-Verbindung nicht direkt aus. Es gibt auch einige ältere Arbeiten über Chlor-<sup>6</sup> und Bromphenyldichlorphosphin<sup>7, 8</sup>; hier wird überall angenommen, daß nur das p-Produkt entsteht. Für Chlorphenyl-dichlorphosphin wurde in neuerer Zeit durch infrarotspektroskopische Messung<sup>4</sup> angegeben, daß hauptsächlich o- und p-Derivat und wenig m-Produkt entsteht. Zuletzt hatte sich auch *Gefter*<sup>9</sup> der Infrarotspektroskopie bedient, um am Chlorphenyldichlorphosphin (aus Chlorbenzol, PCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub>) die Isomerenverteilung zu untersuchen. Ohne die einzelnen Isomeren herzustellen, wurde festgestellt, daß hauptsächlich das p-Isomere, etwas m- und vielleicht eine geringe Menge o-Produkt entsteht.

Eine genauere Untersuchung der auftretenden Isomerenverhältnisse mit Hilfe der Infrarotspektroskopie erfordert zuerst die Darstellung und

<sup>1</sup> Zusammenfassung: *Houben—Weyl*, Meth. org. Chemie, 4. Aufl., Stuttgart 1963, Bd. XII/1, S. 314.

<sup>2</sup> *B. Buchner* und *C. Lockhart jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 755 (1951).

<sup>3</sup> *G. M. Kosolapoff*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4119 (1952).

<sup>4</sup> *R. A. Baldwin*, *K. A. Smitheman* und *R. M. Washburn*, J. Org. Chem. **26**, 3547 (1961).

<sup>5</sup> *R. Schmutzler*, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 335 (1963).

<sup>6</sup> *D. R. Nijk*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **41**, 461 (1922).

<sup>7</sup> *W. C. Davies* und *F. G. Mann*, J. Chem. Soc. [London] **1944**, 276.

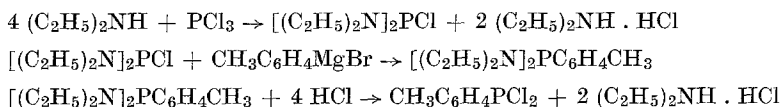
<sup>8</sup> *W. J. Jones*, *W. C. Davies*, *S. T. Bowden*, *C. Edwards*, *V. E. Davies* und *L. H. Thomas*, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 1446.

<sup>9</sup> *E. L. Gefter*, Zhur. Obschei Khim. **32**, 3401 (1962); Chem. Abstr. **58**, 7966 (1963).

spektroskopische Auswertung der reinen Isomeren, eine Mühe, der sich bis jetzt noch niemand unterzogen hat. Erst damit ist eine quantitative Auswertung an Isomerengemischen möglich.

### Darstellung der reinen Isomeren

Den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildeten die 3 isomeren Tolyldichlorphosphine, die zwar bereits über die Quecksilberditolylyl<sup>10</sup> oder über Organozinkverbindungen<sup>11</sup> dargestellt worden waren, aber präparativ einfacher dadurch erhalten wurden, daß im  $\text{PCl}_3$  — je nach den Versuchsbedingungen — ein, zwei oder drei Chloratome durch eine Dialkylaminogruppe ersetzt wurden. Nach Ersatz von zwei Chloratomen konnte das dritte Chlor mit Hilfe der Grignardverbindung gegen die einzuführende aromatische Gruppe ausgetauscht werden. Da bei Grignardreaktionen keine Isomerisierungen stattfinden, ist bei Verwendung von isomerenreinen Bromtoluolen die Gewähr gegeben, daß die entstehenden Produkte ebenfalls reine Isomere darstellen. In letzter Stufe wurden die beiden Diäthylaminogruppen mit wasserfr.  $\text{HCl}$  wieder durch Chlor ersetzt und so die drei Tolyldichlorphosphine erhalten:



Ebenso wurden, ausgehend von den isomeren Chlorjodbenzolen, über die Grignardverbindungen die drei Chlorphenyldichlorphosphine dargestellt. Bisher war nur die *m*-Verbindung isomerenrein — aus  $(\text{m-C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$  und  $\text{PCl}_3$  im geschlossenen Rohr bei  $250^\circ$  — hergestellt worden<sup>12</sup>. Bei diesem Verfahren konnte aber aus den Produkten das  $\text{Hg}$  nie ganz entfernt werden<sup>13</sup>.

*p*-Chlor- und *p*-Bromphenyldichlorphosphin wurden durch Umsetzung von  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$  mit  $\text{PCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  hergestellt<sup>14</sup>. Obwohl eine Isomerisierung ( $\text{AlCl}_3$ !) wahrscheinlich ist, wurde darauf nicht geprüft. Auf dem von uns gewählten Weg war die Darstellung aller drei Isomeren mit mäßigen Ausbeuten möglich. Das noch nicht beschriebene Fluorphenyldichlorphosphin war aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  und  $\text{PCl}_3$  in Anwesenheit von  $\text{AlCl}_3$  leicht darstellbar. Hier wurde die isomerenreine *p*-Verbindung aus 1,4-Fluorbrombenzol über die oben angeführte Reaktionsfolge hergestellt. Jodphenyldichlorphosphin war dagegen aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ ,  $\text{PCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  nicht zu erhalten. Hier konnte unter Abspaltung von Jod nur Phenyldichlorphosphin isoliert werden.

Die erstmals dargestellten Phosphonigsäurediäthylamide sind in Tab. 1 zusammengefaßt; die daraus gewonnenen isomerenreinen Dichlorphosphine siehe Tab. 2.

<sup>10</sup> A. Michaelis, Ann. Chem. **293**, 291 (1896).

<sup>11</sup> T. Weyl, B. Prijs und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta **36**, 1314 (1953).

<sup>12</sup> L. M. Jagupolskij und P. A. Jufa, Zhur. Obschei Khim. **28**, 2853 (1958). Chem. Abstr. **53**, 9109 (1959).

<sup>13</sup> G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, Wiley & Sons, 1950, S. 43.

<sup>14</sup> A. Ja. Jakobovich und G. V. Mozarev, Zhur. Obschei Khim. **23**, 1547 (1953); Chem. Abstr. **48**, 10642 (1954).

Tabelle 1. Dargestellte Phosphonigsäure-bis-diäthylamide

Phosphonigsäure- bis-diäthylamid	Sdp., °C/Torr	Ausb. %*	P ber.	Analyse, %		N gef.
				gef.	ber.	
2-Methylphenyl-	155—157/10	74	11,6	11,4	10,5	10,7
3-Methylphenyl-	159—161/12	62		11,6		10,9
4-Methylphenyl-	154—156/12	71		11,1		10,9
2-Chlorphenyl-	164—167/10	31	10,8	10,7	9,8	10,0
3-Chlorphenyl-	168—172/11	41		10,5		9,9
4-Chlorphenyl-	163—168/10	32		10,5		10,1
4-Fluorphenyl-	148—151/9	53	11,5	11,4	10,3	10,8

\* bez. auf eingesetztes Bis-diäthylamin-chlorphosphin

Tabelle 2. Isomerenreine Dichlorphosphine

Dichlorphosphin	gef. °C/Torr	Sdp. °C/Torr	Lit. °C/Torr	$n_D^{20}$	Ausb. %**
2-Methylphenyl-	108—109/10	127—129/12	1,5914	80	
3-Methylphenyl-	102—104/9	235/760	1,5883	64	
4-Methylphenyl-	106—109*/11	245/760*	1,5875	76	
2-Chlorphenyl-	113—117/9	— —	1,6118	40	
3-Chlorphenyl-	113—116/9	101—103 <sup>12</sup> /5	1,6082	73	
4-Chlorphenyl-	115—118/9	133 <sup>6***</sup> /20	1,6078	68	
4-Fluorphenyl-	82—83/10	— —	1,5688	48	

\* Schmp.: gef. 24°C, Lit. 24,5°C

\*\* Bez. auf eingesetztes Arylphosphonigsäure-bis-diäthylamid

\*\*\* Isomeregemisch.

Tabelle 3. Zur Auswertung der Substitution geeignete C—H-Deformationschwingungsbanden des Benzolkernes (gemessen an isomerenreinen Produkten)

Substanz	Ausgewertete Banden in $\text{cm}^{-1}$ für die Substitution in:		
	1,2	1,3	1,4
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$	753	780	804
$\text{FC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$			826
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$	755	784	817

## Spektroskopische Auswertung

Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte nach dem „base-line“-Verfahren. Über die Genauigkeit dieser Methode mit ihren Vor- und Nachteilen ist bereits eingehend berichtet worden<sup>15</sup>. Die Aufnahmen wurden sowohl in Substanz (fl.) als auch in  $\text{CS}_2$ -Lösung vorgenommen.

<sup>15</sup> L. Kössler, Meth. d. Infrarotspektroskopie i. d. chem. Analyse, Leipzig 1961.

Tabelle 4. Kennzahlen der nach der  $AlCl_3$ -Methode hergestellten Aryldichlorphosphine und die Bestimmung der Isomerenverteilung durch IR

Verbindung	Sdp. gef. °C/Torr	Lit. °C/Torr	$n_D^{20}$	Isomerenbestimmung					
				Bandenlage im $cm^{-1}$		Mengenverhältnis in Vol%			
				1,2	1,3	1,2	1,3	1,4	1,4
$CH_3C_6H_4PCl_2$	107—111/10	107—110 <sup>2</sup> /10	1,5896	753	780	6	32	62	
$C_2H_5C_6H_4PCl_2$	121—123/10	91—93 <sup>4</sup> /1	—	—	795	819	0	40	60
$FC_6H_4PCl_2$	85—87/11	—	1,5690	760	786	5	2	93	
$ClC_6H_4PCl_2$	130—131/17	133 <sup>6</sup> /20	1,6080	755	784	8	6	86	
$BrC_6H_4PCl_2$	130—131/9	139 <sup>7</sup> /13	1,6397	753	780	8	5	87	

Zur Bestimmung der Substitution dienten die C—H-Deformationsschwingungen aus der Ebene (in Phase) des Benzolkerns, die für die jeweilige Substitution eine charakteristische Lage haben. Von den isomerenreinen Verbindungen wurden Gemische hergestellt, deren intensitätsmäßige Bandenauswertung zu Eichkurven führte, mit deren Hilfe die nach der  $AlCl_3$ -Methode erhaltenen Gemische ausgewertet wurden. In Tab. 3 sind die an den reinen Isomeren bestimmten Bandenlagen für den jeweiligen Substitutionsgrad angeführt. Die Genauigkeit der Wellenangabe in diesem Bereich beträgt  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Kennzahlen der nach der  $AlCl_3$ -Methode dargestellten Aryldichlorphosphine sind in Tab. 4 zusammengefaßt und die durch die Bandenauswertung erhaltenen Isomerenverhältnisse angegeben. Dabei wurde die Reaktion immer in überschüssigem  $PCl_3$  durchgeführt. Das Methylphenyldichlorphosphin enthält verhältnismäßig viel 1,3-substituiertes Produkt. Die Ergebnisse am Äthylphenyldichlorphosphin stimmen gut mit den von Baldwin<sup>4</sup> erhaltenen Zahlen überein, obwohl hier die Auswertung wegen des Fehlens von Eichkurven aus bekannten Gemischen reiner Isomere ungenauer sein muß. Bei der Auswertung der Chlorderivate standen dagegen wieder die reinen Isomeren zur Verfügung. War hier früher o:p-  $\sim$  1:1 (neben wenig m-) angegeben worden<sup>4</sup>, so beruhte dies — wie nun mittels der reinen Isomeren gezeigt werden konnte — auf einer falschen Zuordnung der Banden. Von den angegebenen Bandenlagen 1,2:1,3:1,4 = 744:784:817  $cm^{-1}$  zeigte sich nämlich, daß die der o-Substitution zugeschriebene Bande bei 744  $cm^{-1}$  der C—Cl-Bindung im 1,4- $ClC_6H_4PCl_2$  zugeschrieben werden muß, während die

C—H-Bande für die 1,2-Substitution bei  $755\text{ cm}^{-1}$  liegt und im Isomerengemisch daher nur als ausgeprägte Schulter erscheint. Dadurch wird die quantitative Auswertung der Menge an 1,2-Verbindung etwas ungenauer. Mit den nunmehr festgelegten Banden war es möglich, auch die Bromverbindung einigermaßen auszuwerten, ohne daß die einzelnen Isomeren hergestellt wurden. Aus finanziellen Gründen wurde bei der Fluorverbindung nur das reine 1,4-Isomere gewonnen. Das Spektrum dieser Verbindung ist im Bereich von  $670\text{—}5000\text{ cm}^{-1}$  in Abb. 1 wiedergegeben.

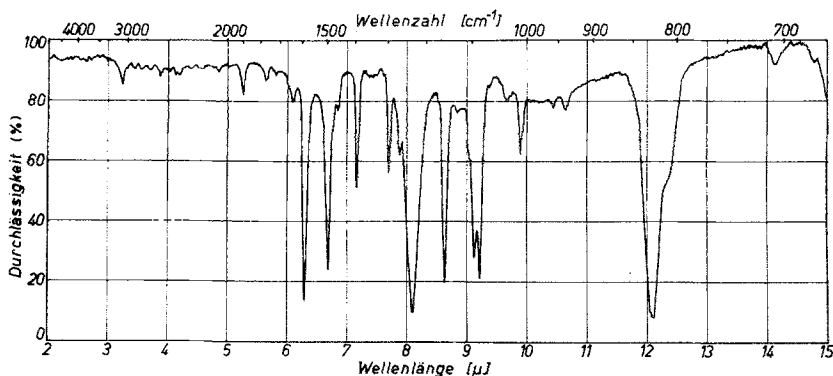


Abb. 1. IR-Spektrum des 1,4-Fluorphenyldichlorphosphins (flüssig)

Bei allen Halogenphenyldichlorphosphinen fällt der gegenüber den Alkylphenylverbindungen wesentlich geringere Gehalt an 1,3-Isomeren auf, während 1,2-Produkt überall vorhanden ist, wenn auch nur in kleiner Menge. Die Auswertung der Spektren ergibt demnach, daß die aus Alkyl- wie auch aus Halogenbenzolen entstehenden Aryldichlorphosphine in der Hauptmenge aus dem 1,4-Isomeren bestehen. In allen Fällen entsteht das 1,2-Produkt nur in wenigen Prozenten, dies ist bei den Halogenbenzolen auch bei der 1,3-Verbindung der Fall, während bei Alkylbenzolen bis zu 40% dieses Isomeren entstehen können.

### Experimenteller Teil

*Fluorphenyldichlorphosphin* nach der  $\text{AlCl}_3$ -Methode: 462 g (3,4 Mole)  $\text{PCl}_3$  und 150 g (1,2 Mole) wasserfr.  $\text{AlCl}_3$  wurden unter Feuchtigkeitsausschluß vorgelegt, unter Rühren zum Sieden erhitzt und 76,9 g (0,8 Mole)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  zugetropft. Nach 3stdg. Kochen wurde auf  $60^\circ\text{C}$  abgekühlt und 184 g (1,2 Mole)  $\text{POCl}_3$  zugetropft (der feste Komplex zwischen  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{POCl}_3$  fällt körnig aus). Die flüssige Phase wurde abgezogen, der Komplex mehrmals mit insgesamt 700 ml Petroläther ( $P\ddot{A}$ ) gewaschen und die vereinigten flüssigen Phasen destilliert; nach nochmaliger Feinfraktionierung 102 g Fluorphenyldichlorphosphin, d. s. 64,6% d. Th. Sdp.<sub>11</sub>:  $85\text{—}87^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$ : 1,5690.

*1,4-Fluorphenyldichlorphosphin*: Aus 52,5 g (0,3 Mole) Fluorbrombenzol und 7,5 g (= 0,31 g-Atome) Mg-Spänen wurde in 350 ml absol. Äther die Grignardverbindung bereitet und bei  $-10^{\circ}\text{C}$  langsam mit 61 g (= 0,29 Mole) Bis(diäthylamin)chlorphosphin versetzt. Anschließend wurde noch 30 Min. zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch destilliert. Erhalten wurden 41,2 g (Ausb. 53%) 1,4-Fluorphenylphosphonigsäure-bis-diäthylamid. Sdp.<sub>9</sub> 148—151°. Dieses Produkt wurde in *P* $\bar{A}$  gelöst und bei  $-35^{\circ}$  solange trockenes HCl eingeleitet, bis kein  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  mehr ausfiel. Von diesem unter  $\text{N}_2$  abfiltriert, vom *P* $\bar{A}$  befreit und destilliert: 48% 1,4-Fluorphenyldichlorphosphin, Sdp.<sub>10</sub> 82—83°,  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,5688.

*1,3-Methylphenyldichlorphosphin*: Als Beispiel für die Methylphenyldichlorphosphine sei die Darstellung des 1,3-Isomeren ausführlicher beschrieben: Eine in der üblichen Weise aus 64,8 g *m*-Bromtoluol und 11 g Mg in 650 ml absol. Äther bereitete Grignardlösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und in eine Lösung von 73 g (0,347 Mol) Bis-diäthylaminchlorphosphin in 350 ml Äther bei  $-16^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren langsam zugetropft. Anschließend wurde auf Zimmertemp. erwärmt, vom Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen; das 1,3-Methylphenylphosphonigsäure-bis-diäthylamid wurde im Vak. destilliert. Redestillation ergab 56,3 g (= 62% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 159—161° C.

Ein Reaktionsgefäß mit 54,2 g 1,3-Methylphenylphosphonigsäure-bis-diäthylamid in 250 cm<sup>3</sup> *P* $\bar{A}$  wurde auf  $-35^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und in die Lösung trockenes HCl unter kräftigem Rühren eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde durch die Lösung trockn.  $\text{N}_2$  geleitet, der Niederschlag unter  $\text{N}_2$  abfiltriert, der *P* $\bar{A}$  abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. 25,2 g 1,3-Methylphenyldichlorphosphin (64% d. Th.), Sdp.<sub>9</sub> 102—104° C,  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,5883.

Alle anderen in dieser Arbeit noch angeführten Verbindungen wurden analog hergestellt. Zur spektroskopischen Auswertung diente ein Beckman IR-4 Spektralphotometer.