

Über Halogenphenylester der Phosphorsäure

Von ROSHDY M. ISMAIL

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Eine einfache Methode zur Herstellung von Halogenphenylestern der Phosphorsäure Phenylphosphorsäure und phosphorigen Säure aus deren Säurechloriden und Phenolen in Gegenwart von verschiedenen stickstoffhaltigen Katalysatoren wird beschrieben. Die Reaktion führt trotz sterischer Hinderung im Gegensatz zu anderen Verfahren zu sehr hohen Ausbeuten.

Abstract

A simple method for preparing halogenphenylesters of phosphoric, phenylphosphonic and phosphorous acid from the respective acid chlorides and phenols in the presence of various nitrogen-containing catalysts is described. Contrary to other methods, these reactions give high yields, despite of steric hindrance.

Halogenierte Phenole reagieren im allgemeinen mit Säurechloriden, wie z. B. Chlorsilanen^{1) 2)}, Carbonsäurechloriden³⁾ oder Phosphorsäurechloriden, ohne Verwendung von Neutralisationsmitteln sehr langsam und unvollständig.

Versuche zur Herstellung von Phosphorsäureestern der halogenierten Phenole in hohen Ausbeuten sind wegen ihrer mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten⁴⁾ schon mehrfach unternommen worden:

Pentachlorphenol ergab mit POCl_3 auch in der Dampfphase bei 250–300 °C keine guten Ausbeuten an Tris-pentachlor-phenylphosphat⁵⁾. Auch bei Verwendung von FeCl_3 , MgCl_2

¹⁾ R. M. ISMAIL u. H. J. KÖTZSCH, J. organometal. Chem. **10**, 421 (1967).

²⁾ R. M. ISMAIL u. H. J. KÖTZSCH, F. P. 1503372 (1968), Kanad. P. 768171 (1967).

³⁾ R. M. ISMAIL u. R. BÜNING, Chem. Ber. (im Druck).

⁴⁾ H. PETERS, H. RINNO u. D. SCHLEDE, DAS 1225383 (1966); Corporation of Delaware, U.S.P. 2773046 (1956); S. L. GIOLITO, S. HERBSTMAN u. A. F. KOPACKI, DAS 1231893 (1967); Chem. Werke Hüls, Österr. P. 253773 (1967); U. S. Rubber Company, U.S.P. 2828198 (1958).

⁵⁾ E. B. HIGGINS u. A. E. READ, DAS 936327 (1955).

oder AlCl_3 ⁶⁾ oder in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, z. B. einer bei 220–250 °C siedenden Mischung von Diphenyläther und Diphenyl in Gegenwart von Pyridin als HCl -Akzeptor⁷⁾, wurden nur mäßige Ausbeuten erzielt.

Durch Direktumsetzung von POCl_3 mit 2,4,6-Trichlorphenol in der Schmelze wird unter HCl -Abspaltung Phosphorsäuretris-(2,4,6-trichlorphenylester) in geringer Ausbeute erhalten⁸⁾. Die Umsetzung von POCl_3 mit Pentachlorphenol in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen Pyridin ist ebenfalls beschrieben und erfolgt mit 70% Ausbeute⁹⁾. Alkalisalze des Pentachlorphenols reagieren mit Phosphorsäurehalogeniden ebenfalls in mäßiger Ausbeute, so daß die Reinherstellung des Endproduktes umständlich wird¹⁰⁾.

Die Oxydation von halogenierten Phenylphosphiten mittels Sauerstoff zu den entsprechenden Phosphaten ergibt ebenfalls nur niedrige Ausbeuten¹¹⁾.

Darstellung der Ester unter Verwendung von Katalysatoren

Wir haben gefunden, daß die Umsetzung von Phosphoroxidchlorid, Phosphortrichlorid, Phenylphosphorsäure-dichlorid und Phosphorsäurephenylester-dichlorid mit halogenierten Phenolen in organischen Lösungsmitteln wie Xylol, oder o-Dichlorbenzol unter der Verwendung von verschiedenen tertiären Aminen oder Carbonsäureamiden als Katalysatoren in relativ kurzer Zeit die gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten, 80 bis 95% d. Th., ergibt¹²⁾ ($\text{X} = \text{Halogen}$):

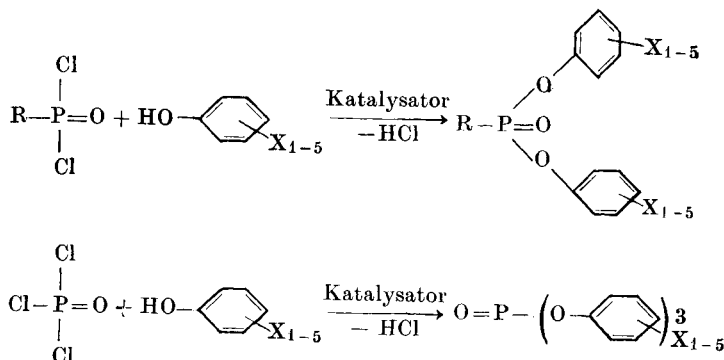


Abb. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der HCl -Abspaltung bei der Reaktion von Phosphorsäurephenylester-dichlorid mit Pentachlorphenol in siedendem Xylol.

⁶⁾ HOUBEN-WEYL, Phosphor-Verbindungen II Band 12/2 Seite 217 und 323.

⁷⁾ KOPPERS Co. Inc., U.S.P. 2931823 (1960).

⁸⁾ F. L. BREUSCH u. H. KESKIN, Rev. Fac. Sci. Istanbul **7 A**, 182 (1942).

⁹⁾ Diamond Alkali Company, U. S. P. 2933934 (1961).

¹⁰⁾ G. D. KYKER, U.S.P. 2894015 (1959).

¹¹⁾ G. KAMAI u. A. P. BOGDANOV, Trudy Kazan. Khim.-Tekhnol. Inst. im. S. M. Kirovo **18**, 22 (1953).

¹²⁾ R. M. ISMAIL, Ital. P. 786978.

Kurve 1 zeigt die Geschwindigkeit der HCl-Abspaltung ohne Katalysator. Die Kurven 2–8 zeigen die Geschwindigkeiten der HCl-Abspaltung in Gegenwart von jeweils 1 Gew.-% der Katalysatoren N, N-Dimethylbenzoesäureamid, Chinolin, Tributylamin, N-Methylpyrrolidin, N, N-Dimethylamin, Hecamethylphosphorigsäureamid und N, N-Dimethylacetessigsäureamid.

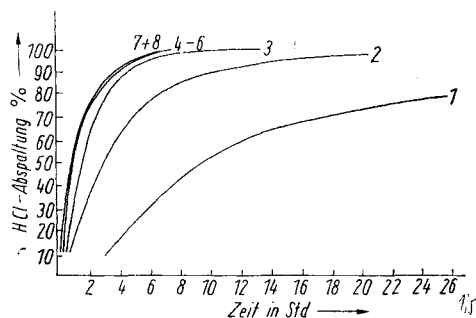


Abb. 1. Verlauf der HCl-Abspaltung aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und Pentachlorphenol in siedendem Xylol (Erklärungs. Text)

Abb. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der HCl-Abspaltung beim Kochen von Phosphoroxidchlorid mit Pentachlorphenol in siedendem Xylol.

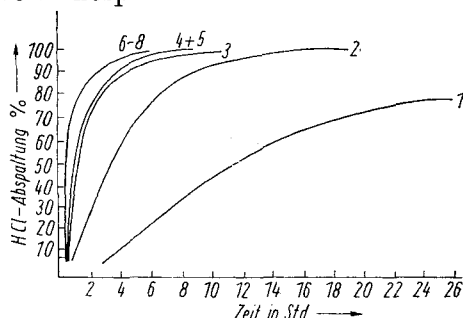
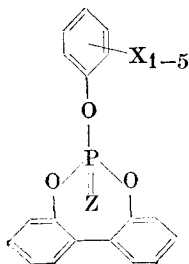


Abb. 2. Verlauf der HCl-Abspaltung aus POCl_3 und Pentachlorphenol in siedendem Xylol (Erklärung s. Text)

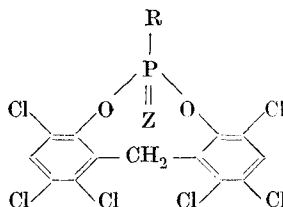
Kurve 1 zeigt die Geschwindigkeit der HCl-Abspaltung ohne Katalysator. Die Kurven 2–8 zeigen die Geschwindigkeiten der HCl-Abspaltung in Gegenwart von jeweils 1 Gew.-% der Katalysatoren N, N-Dibutylbenzoesäureamid, N, N-Dibutylaminoacetonitril, N, N-Dimethylacetessigsäureamid, Hexamethylphosphorigsäureamid, Chinolin, Tributylamin und N-Methylpyrrolidin.

Dienach dieser Methode hergestellten Verbindungen sind in Tab. 1 angeführt.

Wir haben nach dieser Methode auch neue cyclische halogenierte Phenylester der Phosphorsäure bzw. Phenylphosphorsäure aus 2,2-Dihydroxydiphenyl und 2,2-Methylen-bis-(3, 4, 6-trichlorphenol) hergestellt:



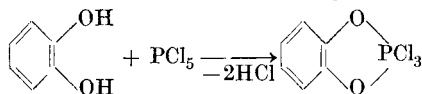
z = Sauerstoff oder O



x = Chlor oder Brom

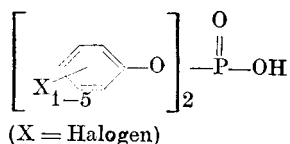
R = Phenyl oder Phenoxy

Ähnliche cyclische Phosphor enthaltende aromatische Verbindungen ohne Halogen am Kern sind bekannt¹³⁻¹⁵); z. B. entstehen aus Brenzkatechin und Phosphor(V)chlorid in ätherisch-benzolischer Lösung füngliedrige organische Phosphorverbindungen¹³⁻¹⁴):



Wir stellten die cyclischen halogenierten Phenylester durch Umsetzung von Phosphorsäure-(2,2-biphenylenester)-chlorid¹⁶) mit halogenierten Phenolen her. Diese Verbindungen werden ebenfalls durch Umsetzung von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid mit 2,2-Diphenol bzw. 2,2-Methylenbis-(3,4,6-trichlorphenol) in hohen Ausbeuten erhalten. Durch diese Umsetzungen entstehen 7- und 8-gliedrige cyclische Verbindungen.

Darstellung von Phosphorsäure-di-halogenphenylestern



Die Darstellung von Phosphorsäure-diaryleestern erfolgt meist durch Hydrolyse von Phosphorsäure-diarylester-halogeniden.

Da die Reaktion zwischen Phosphoroxidchlorid und zwei Molen eines Phenols aber grundsätzlich Gemische aus Phosphorsäure-arylesterdichloriden, und Triaryleestern liefert, ist zur Herstellung reiner Phosphorsäure-diarylester eine destillative Reinigung der Zwischenprodukte erforderlich.

Die Reaktion von mehrfach halogenierten Phenolen, wie Pentachlorphenol mit POCl_3 , liefert dagegen vorwiegend Phosphorsäure-diarylesterchlorid¹⁷). Phosphorsäure-diarylester-chloride der halogenierten Phenole sind aber so beständig, daß ihre Verseifung zu Phosphorsäure-diaryleestern mit reinem Wasser nicht durchführbar ist. Auch mit wäßrigen Alkalien verläuft die Verseifung meist in der Wärme nicht genügend schnell. Sie wird in manchen Fällen erleichtert durch Arbeiten in wäßrigem Aceton, liefert aber keine hohen Ausbeuten:

Die Herstellung von Phosphorsäure-bis-(4-chlorphenylester) aus den entsprechenden Säurechloriden mittels Natronlauge ist mit 76% Ausbeute beschrieben¹⁸. Phosphorsäure-

¹³) A. ANSCHÜTZ u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **454**, 71 (1927), Liebigs Ann. Chem. **482**, 25 (1930).

¹⁴) B. ANSCHÜTZ u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] **115**, 379 (1927).

¹⁵) C. Marschalk. Bl. [4] **43**, 1397 (1928).

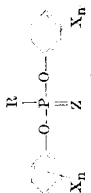
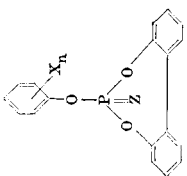
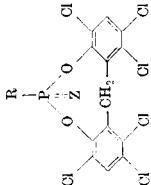
¹⁶) R. M. ISMAIL, F. P. 1454605 (1966).

¹⁷) B. LOEV u. J. T. MASSENGALE, J. org. Chem. **22**, 1186 (1957).

¹⁸) R. ZETZSCHE u. U. M. NACHMANN, Helv. chim. Acta **9**, 420 (1926).

Tabelle 1
Dargestellte phosphorhaltige Halogenphenylester

Formel	Verbindung	x	n	z	R	Fp °C	Katalysator	Ausbeute %
	Phosphorsäure-tris-(pentabromphenylester)	Br	5	—	—	242 Essigester	N,N-Dimethylanilin	90
	Phosphorsäure-tris-(2,4,6-trichlorphenylester)	Cl	3	—	—	120 Cyclohexan	Tributylamin	90
	Phosphorsäure-tris-(penta-chlorphenylester)	Cl	5	—	—	206 Toluol	Tri-n-butylamin	85
	Phosphorsäure-trichlor-phenyl-ester-bis-(pentachlorphenylester)	Cl	3 + 5	—	—	164 Äther	N-Methyl-pyrrolidin	87
	Phosphorsäure-tris-(penta-chlorphenylester)	Cl	5	0	—	235 Toluol ¹⁾	N-Methyl-pyrrolidin	87
	Phosphorsäure-tris-(2,4,6-trichlorphenylester)	Cl	3	0	—	191 Toluol	N-Methylparrolidin	88
	Phosphorsäure-tris-(2,4,6-tribromphenylester)	Br	3	0	—	101—3 Cyclohexan	N,N-Dimethyl-anilin	85
	Phosphorsäure-tribromphenyl-ester-bis-(pentachlorphenylester)	Cl + Br	3 + 5	0	—	200 Äther	N-Methyl-pyrrolidin	87

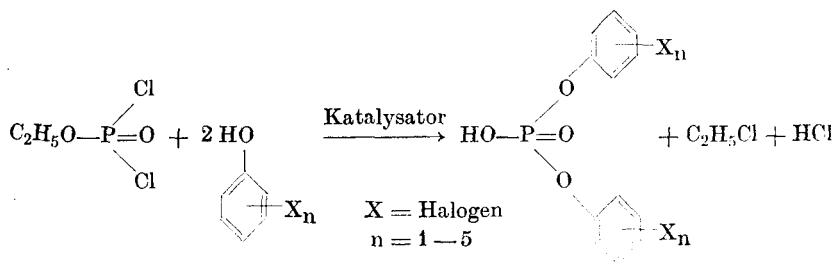
	Phosphorsäure-phenylester-bis-(pentachlorphenylester)	Cl	5	0	Phenoxy	183 Toluol	N,N-Dimethylanilin	90
	Phenyl-phosphorsäure-bis-(2,3,4,6-tetrachlorphenylester)	Cl	4	0	Phenyl	170 Toluol	N-Methyl-pyrrolidin od. N, N-Dibutyl-aminoacetnitril	90
	Phosphorsäure-(4-methylphenylester)-bis-(pentachlorphenylester)	Cl	5	0	4-Methyl-phenoxy	169 Xylol	N,N-Dimethylanilin	80
	Phosphorsäure-bis-(4-nitrophenylester)-pentachlorphenylester	NO ₂	1	0	Pentachlor-phenoxy	162 Toluol	N,N-Dimethylanilin	93
	Phenyl-thiophosphorsäure-bis-(pentachlorphenylester)	Cl	5	s	Phenyl	221 Xylol	N-Methyl-pyrrolidin	78
	Phosphorsäure-(2,2'-diphenylenester)-pentachlorphenylester	Cl	5	—	—	127 Cyclohexan	N,N-Dimethylanilin	92
	Phosphorsäure-(2,2'-diphenylenester)-pentabromphenylester	Br	5	—	—	160 Essigester	N,N-Dimethylanilin	90
	Phosphorsäure-(2,2 diphenylen-ester)-pentachlorphenylester	Cl	5	0	—	158 Toluol	N,N-Dibutylanilin	87
	Phenyl-phosphorsäure-(2,2-methylen-bis-(3,4,6-trichlorphenylester)	—	—	0	Phenyl	195 Toluol	N-Methylpyrrolidin	88
	Phosphorsäure-phenylester-(2,2-methylen-bis-(3,4,6-trichlorphenylester)	—	—	0	Phenoxy	164 Toluol	N-methylpyrrolidin	88

a Siehe unter „Experimentelles“.

sib-(2-chlorphenylester) bzw. Phosphorsäure-bis-(2-fluorphenylester) können nur zu 21 bzw. 20% durch Verseifung des entsprechenden Säurechlorids mittels Kalilauge hergestellt werden¹³⁾.

Durch Kochen von Phosphorsäure-bis-pentachlorphenylesterchlorid mit Natronlauge wird die Verbindung in Natrium-bis-(pentachlorphenyl)-phosphat umgewandelt. Durch Behandlung mit verdünnter HCl entsteht zwar Phosphorsäure-bis-pentachlorphenylester, aber neben vielen Verunreinigungen (hauptsächlich Tris-(pentachlorphenyl)-phosphat)⁵⁾.

Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von Phosphorsäure-di-(halogenphenyl)estern durch Umsetzung von Phosphorsäure-äthylester-dichlorid mit halogenierten Phenolen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart der genannten Katalysatoren einfach und in hohen Ausbeuten durchzuführen ist:



Als Ausgangsverbindung ist auch Phosphorsäure-methylester-dichlorid geeignet.

Diese Phosphorsäureesterdichloride sind deswegen für die Reaktion geeignet, da die Alkylreste leicht als Methyl- bzw. Äthylchlorid abgespalten werden. Als geeignete Katalysatoren sind außer den genannten tertiären Aminen nitrilgruppenhaltige tertiäre Amine zu nennen, wie N, N-Diisobutylaminoacetonitril und N, N-Dibutylaminoacetonitril.

Ohne Verwendung dieser Katalysatoren reagieren die halogenierten Phenole mit Phosphorsäurechloriden sehr langsam und unvollständig. — Bei der Umsetzung von Phosphorsäure-äthylester-dichlorid mit Pentachlorphenol konnte die erwartete Menge Äthylchlorid aufgefangen werden.

Die Reaktion ist vergleichbar mit der Einwirkung von Alkoholen im Überschuß auf Phosphoroxidchlorid, wobei statt des zu erwartenden Phosphorsäuretriesters in verstärktem Maße Phosphorsäurediester gebildet wird, wenn der bei der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff nicht ausreichend entfernt wird. Dabei entstehen Phosphorsäurediester auf Grund der acidolytischen Spaltung bereits gebildeter Phosphorsäuretriester²⁰⁾, was die Herstellung von Phosphorsäurediestern aus reinen Phosphorsäure-triestern, die mindestens eine aliphatische Ester-Gruppe enthalten, ermöglicht. Dabei geht man so vor, daß man in den, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelösten, Phosphorsäuretriester, bei erhöhter Temperatur Chlorwasserstoff einleitet^{21) 22)}.

¹³⁾ K. C. JOSHI u. S. C. BAHTEL, J. Indian chem. Soc. **39**, 5 (1962).

²⁰⁾ HOUBEN-WEYL, Phosphorverbindungen II, 12/2, S. 239.

²¹⁾ T. MILOBEDZKI u. J. H. KOLITOWSKA, Roczniki Chem. **6**, 67 (1926).

²²⁾ H. D. ORLOFF, C. J. WORRELL u. F. X. MARKLEY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 734 (1958)

Die Phosphorsäure-di-halogenphenylester zeigen im IR-Spektrum keine ausgeprägte Absorption im Bereich der OH-Valenzschwingungen. Dies wurde bereits von THOMAS und CHITTENDEN²³⁾ beobachtet. Während in Tris-(halophenyl)-phosphaten eine intensive IR-Absorption um 1300 cm^{-1} eindeutig der P=O-Bindung zugeordnet werden kann, kommt für diese Bindung in den Phosphorsäure-dihalogenphenylestern nur eine verhältnismäßig breite Absorptionsbande mit mäßiger Intensität um 1170 cm^{-1} in Frage. — Die OH-Protonen der Verbindungen in DMSO- d_6 äußern sich in den ^1H -NMR-Spektren durch Signale in der Gegend um $\delta = 1\text{ ppm}$, also im Bereich der COOH-Protonen.

In Tab. 2 sind die hergestellten Phosphorsäure-diarylester und die verwendeten Katalysatoren zusammengestellt.

Tabelle 2

Phosphorsäure-di-halogenphenylester

Verbindung	Ausgangsverbindungen		Katalysator	Reaktionszeit Std.	Fp °C	Ausbeute %
	Phenol	Säurechlorid				
Phosphorsäure-bis-(pentachlorphenylester)	Pentachlorphenol	Phosphorsäure-äthylesterdichlorid	N,N-Diisobutylaminacetnitril	20	290—291	83
			N,N-Dibutylbenzoesäureamid ohne Katalysator	20	290	83
				24	—	—
Phosphorsäure-bis-(2,4,6-Trichlorphenylester)	2,4,6-Trichlorphenol	Phosphorsäure-äthylesterdichlorid	N-Methylpyrrolidin	5	213—214	80
			Chinolin	6	213—214	80
Phosphorsäure-bis-(2,4,6-Tribromphenylester)	2,4,6-Tribromphenol	Phosphorsäure-äthylesterdichlorid	N-Methylpyrrolidin	20	236	80
			N,N-Dibutylaminoacetnitril	24	236—238	80

Experimentelles

Umsetzungsmethode. Die nachfolgend aufgeführten Umsetzungen wurden in Dreihalskolben unter Rückflußkochen und Rühren vorgenommen. Gleichzeitig wurde N_2 eingeleitet, das entstehende HCl-Gas in NaOH-Lösung übergetrieben und nach beendeter Reaktion titrimetrisch ermittelt.

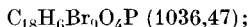
Phosphorsäure-tris(pentabromphenylester). In dem Kolben wurden 13,75 g (0,1 Mol) PCl_3 , 146,6 g (0,3 Mol) Pentabromphenol in 300 ml Toluol und 0,7 ml Dimethylanilin zusammengegeben. Das Rohprodukt fiel aus dem Reaktionsgemisch aus, Fp. 198—205 °C; nach Waschen mit Essigester resultierte ein Produkt mit einem Fp. von 242 °C.

$\text{C}_{18}\text{Br}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (1493,9);

gef.: C 14,2 (ber.: 14,44), Br 80,4 (80,24), P 2,15 (2,07) Gew.-%.

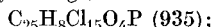
²³⁾ L. C. THOMAS u. R. A. CHITTENDEN, Spectrochim. Acta. [London] **20**, 489 (1964)

Phosphorsäure-tris-(2,4,6-tribromphenylester). In dem Kolben wurden 15,35 g (0,1 Mol) POCl_3 , 99,3 g (0,3 Mol) 2,4,6-Tribromphenol, 300 ml Toluol und 0,5 ml N, N-Dimethylanilin zusammengebracht. Nach ca. 18 Stunden war die Reaktion beendet. 140 ml Toluol wurden dann aus dem Gemisch abdestilliert. Das Produkt fiel als weißes, kristallines Produkt in 85%iger Ausbeute an. Fp. 97–101 °C, aus Cyclohexan umkristallisiert Fp. 101–103 °C.



gef.: C 20,7 (ber.: 20,85), H 0,71 (0,59), Br 69,6 (69,39), P 2,81 (2,99) Gew.-%.

Phosphorsäure-tris-(pentachlorphenylester). In den Kolben wurden 115 g Phosphoroxichlorid und 600 g Pentachlorphenol, 900 ml Toluol und 2 ml N-Methylpyrrolidin gegeben. Die Salzsäureentwicklung war nach ca. 24 Stunden praktisch beendet. Beim Abkühlen fiel ein weißes, kristallines Produkt in 87%iger Ausbeute aus; Fp. 226 °C. Die Analyse zeigt, daß das Produkt mit einem Mol Toluol je Formeleinheit kristallisiert:



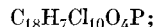
gef.: C 32,54 (ber.: 32,7), H 0,94 (0,87), Cl 57,5 (57,9), P 3,4 (3,4) Gew.-%.

Nach Umkristallisation aus Xylol besitzt das reine, toluolfreie Produkt einen Schmelzpunkt von 235 °C.



gef.: C 25,9 (ber.: 25,63), Cl 63,3 (63,05), P 3,83 (3,67) Gew.-%.

Phosphorsäure-(4-methylphenylester)-bis-(pentachlorphenylester). 22,5 g (0,1 Mol) Phosphorsäure-(4-methylphenyl)-dichlorid, 53,3 g (0,2 Mol) Pentachlorphenol wurden in 250 ml Toluol und 0,5 ml N, N-Dimethylanilin gegeben. Das Toluol wurde nach der Reaktion abdestilliert. Das Rohprodukt wurde aus Xylol umkristallisiert. Das Produkt fiel als weißes, kristallines Produkt in ca. 80%iger Ausbeute an. Fp. 167 bis 169 °C.



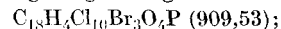
gef.: C 32,4 (ber.: 32,12), H 1,1 (1,05), Cl 52,9 (52,64), P 4,45 (4,61) Gew.-%.

Phenylphosphonsäure-bis-(2,3,4,6-tetrachlorphenylester). In den Kolben wurden 39 g Phenylphosphonsäuredichlorid (0,2 Mol) und 92,76 g 2,3,4,6-Tetrachlorphenol (0,4 Mol), 260 ml Toluol und 0,5 ml N, N-Dibutylaminoacetonitril gebracht. Die Salzsäureentwicklung war nach ca. 24 Stunden praktisch beendet. 100 ml Toluol wurden dann aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Beim Abkühlen fiel ein weißes kristallines Produkt aus. Ausbeute ca. 90%, Fp. 170 °C.



gef.: C 34,6 (ber.: 34,8), H 1,3 (1,14), Cl 51,2 (51,33), P 5,2 (4,99) Gew.-%.

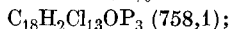
Phosphorsäure-tribromphenylester-bis-(pentachlorphenylester). 39 g POCl_3 und 83 g Tribromphenol wurden in 300 ml Xylol und 0,5 ml N-Methylpyrrolidin zur Reaktion gebracht. Nach 6 Stunden war die HCl-Entwicklung beendet. Zu dem Reaktionsgemisch wurden dann 134 g Pentachlorphenol gegeben und das Gemisch weiter gekocht, bis die HCl-Entwicklung beendet war (ca. 18 Stunden). Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der hochviskose Rückstand mit Äther versetzt und das ausgefallene kristalline Produkt abgesaugt und getrocknet. Fp. 200 °C, Ausbeute 76% der Theorie.



gef.: C 23,5 (ber.: 23,78), H 0,7 (0,44), Cl 39,2 (39,00), Br 26,1 (26,37), P 3,4 (3,4) Gew.-%.

Phosphorigsäure-(2,4,6-trichlorphenylester)-bis-(pentachlorphenylester). Analog wurden 35 g POCl_3 und 50 g 2,4,6-Trichlorphenol und 0,5 ml N-Methyl-

pyrrolidin in 300 ml Xylol zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der HCl-Abspaltung (ca. 2 Stunden) wurden 134 g Pentachlorphenol zugegeben und zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther versetzt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet. Fp. 164 °C, Ausbeute 71,4% der Theorie.



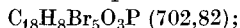
gef.: C 27,8 (ber.: 27,9), H 0,21 (0,26), Cl 59,7 (59,6), P 4,18 (3,88) Gew.-%.

Phenyl-thiophosphonsäure-0,0-di-(pentachlorphenylester). In dem Kolben wurden 21,1 g (0,1 Mol) Phenyl-thiophosphon-säure-dichlorid, 53,3 g (0,2 Mol) Pentachlorphenol in 250 ml Xylol und 0,5 ml Dimethylanilin zusammengegeben. Das Xylol wurde nach der Reaktion abdestilliert. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt fiel als weißes, kristallines Produkt in ca. 80%iger Ausbeute an. Fp. 221 °C.



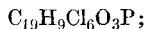
gef.: C 42,4 (ber.: 32,2), H 0,68 (0,75), Cl 52,55 (52,83), P 4,8 (4,62), S 4,5 (4,78) Gew.-%.

Phosphorigsäure-(2,2'-diphenylenester)-pentabromphenylester. 30,5 g (2,2'-Diphenylen)-phosphorig-säurechlorid (Kp. 174 °C), 59,5 g Pentabromphenol und 0,5 cm³ N, N-Dimethylanilin wurden in 200 ml Toluol zusammengegeben. Nach 14 Stunden war die Reaktion beendet. Das Rohprodukt wurde mit Essigester gewaschen und im Vakuum getrocknet. Fp. 160 °C, Ausbeute 90%.



gef.: C 30,7 (ber.: 30,75), H 1,11 (1,15), Br 56,7 (56,83), P 4,4 (4,41) Gew.-%.

Phenylphosphonsäure-2,2-methylen-bis-(3,4,6-trichlorphenylester). Analog wurden 40,7 g (0,1 Mol) 2,2-Methylen-bis-(3,4,6-trichlorphenol), 19,5 g (0,1 Mol) Phenylphosphonsäuredichlorid, 250 ml Xylol und 0,4 ml N-Methylpyrrolidin zur Reaktion gebracht. Die Reaktion war nach 6 Stunden beendet. Das Xylol wurde restlos abdestilliert. Der Rückstand hat einen Fp. 195 °C, umkristallisiert aus Toluol.



gef.: C 43,14 (ber.: 43,15), H 1,65 (1,71), Cl 40,4 (40,24), P 5,8 (5,85) Gew.-%.

Phosphorsäure-phenylester-[2,2-methylen-bis-(3,4,6-trichlorphenylenester)]. Analog wurden 40,7 g (0,1 Mol) 2,2-Methylen-bis-(3,4,6-trichlorphenol), 21,1 g (0,1 Mol) Phenylphosphorsäuredichlorid, 250 ml Xylol und 0,4 ml N-Methylpyrrolidin zur Reaktion gebracht. Die Reaktion war nach 7 Stunden beendet. Das Xylol wurde restlos abdestilliert. Der Rückstand hat einen Schmelzpunkt von 164 °C, Ausbeute 88%.



gef.: C 41,91 (ber.: 42,0), H 1,61 (1,67), Cl 39,2 (39,0), P 5,5 (5,68) Gew.-%.

Phosphorsäure-(2,2'-diphenylenester)-pentachlorphenylester. 42 g Phosphorsäure-(2,2'-diphenylenester)-chlorid wurden mit 42 g Pentachlorphenol, 150 ml Xylol und 0,5 ml N, N-Dimethylaminoacetonitril zur Reaktion gebracht. Die Reaktion war nach 24 Stunden beendet. Das Xylol wurde restlos abdestilliert. Der Rückstand hat einen Schmelzpunkt von 158 °C, Ausbeute 87%.



gef.: C 45,2 (ber.: 45,0), H 1,75 (1,68), Cl 36,91 (36,9), P 6,6 (6,45) Gew.-%.

Phosphorsäure-bis-pentachlorphenylester. Es wurden in 250 ml Benzin (115–140 °C) in Gegenwart von 0,4 ml N, N-Diisobutyl-aminacetonitril 16,3 g Phosphorsäure-äthylester-dichlorid (0,1 Mol) mit 53,3 g Pentachlorphenol (0,2 Mol) zur Reaktion gebracht. Die Reaktion war nach 20 Stunden beendet. Der ausgefallene Niederschlag an

Di-(pentachlorphenyl)-phosphat wurde abfiltriert, getrocknet. Ausbeute 83%, Fp. 290 bis 291 °C.

$C_{12}HCl_{10}O_4P$ (594,68);

gef.: C 24,18 (ber.: 24,2), H 0,28 (0,17), Cl 59,7 (59,57), P 5,4 (5,23) Gew.-%.

Phosphorsäure-bis-(2,4,6-tribromphenylester). Es wurden 16,3 g Phosphorsäureäthylester-dichlorid (0,1 Mol) mit 66,2 g 2,4,6-Tribromphenol (0,2 Mol) in 250 ml Benzin (115–140 °C) in Gegenwart von 0,4 ml N, N-Dibutylaminoacetonitril zur Reaktion gebracht. Die Reaktion war nach 24 Stunden beendet. Das Ausgefallene wurde abfiltriert, getrocknet, Fp. 235–238 °C, Ausbeute ca. 80%.

$C_{12}H_5Br_6O_4P$ (723,64);

gef.: C 20,1 (ber.: 19,9), H 0,7 (0,7), Br 66,25 (66,26), P 4,4 (4,29) Gew.-%.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. BESCH, Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt-M., und Herrn Dr. BESSLER, Dynamit Nobel AG, für die NMR- bzw. IR-spektroskopischen Untersuchungen.

Troisdorf, Zentrallabor der Dynamit Nobel AG.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1968.