

179. Organische Phosphorverbindungen XXX. Herstellung und Eigenschaften aromatisch substituierter Cyclopolyphosphine [1]

von Ludwig Maier und J. J. Daly

(10. VI. 67)

Obwohl im Laufe der letzten Jahre eine grosse Anzahl aliphatisch substituierter Cyclopolyphosphine bekannt geworden ist¹⁾, ist von den aromatisch substituierten Cyclopolyphosphinen bisher erst die Phenylverbindung genauer charakterisiert worden [2] [3]. Das Phenyl-cyclopolyphosphin der Formel $(C_6H_5P)_x$ tritt in verschiedenen Formen auf mit den Smp. (A) 150°, (B) 190°, (C) 252–256° und (D) 262–285°. Es konnte gezeigt werden, dass der Form A die Struktur des Pentaphenylcyclopentaphosphins zukommt, in dem die Phosphoratome ein gleichseitiges Fünfeck mit der ungeführten Symmetrie *m* bilden [3] [4]. Form B tritt mindestens in vier Kristallmodifikationen auf, denen allen die Struktur des Hexaphenyl-cyclohexaphosphins zukommt, in dem die Phosphoratome einen Sechsring in Sesselform aufweisen [3] [5]. Die Formen C und D zeigen das gleiche Debyeogramm und sind hochkristallin [3]. Die Struktur ist noch unbekannt.

Kürzlich wurden bei der pentafluorphenyl-substituierten Verbindung $(C_6F_5P)_n$, hergestellt aus $C_6F_5PBr_2$ und Quecksilber, zwei polymorphe Formen mit den Smp. (A) 156–161° und (B) 145° isoliert [6]. Beide Formen zeigten ein dem Pentakis-pentafluorphenyl-cyclopentaphosphin, $(C_6F_5P)_5$, entsprechendes Molekulargewicht. Die beiden Formen, die sich auch in den Debyeogrammen unterscheiden, lassen sich ineinander umwandeln. Schliesslich soll beim Erhitzen von $C_6F_5PCl_2$ mit $C_6F_5PH_2$ in Petroläther eine weitere Form (C) des pentafluorphenyl-substituierten Cyclopolyphosphins, $(C_6F_5P)_x$, Smp. 151°, entstehen, der nach der Molekulargewichtsbestimmung eine Phosphorvierring-Struktur zugeschrieben wurde [7]. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die Strukturen dieser Verbindungen endgültig zu klären.

Es erheben sich nun folgende Fragen: Treten auch andere aromatisch substituierte Cyclopolyphosphine in verschiedenen Phosphorringgrössen auf? Unter welchen Bedingungen werden die Ringe verschiedener Grösse gebildet? Können die Ringe verschiedener Grösse ineinander umgewandelt werden? Von welchen Faktoren hängt die Bildung eines Rings bestimmter Grösse ab? Ist es möglich, durch Einführung von Substituenten eine unlösliche Form in ein lösliches Produkt zu verwandeln, das Molekulargewichtsbestimmungen erlaubt? Im folgenden wird versucht, einige dieser Fragen zu beantworten.

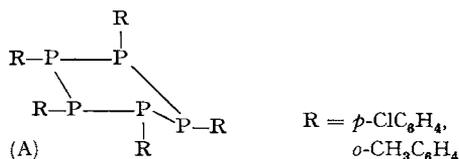
A. Herstellung und Eigenschaften von $(ClC_6H_4P)_x$. Je nach den Umsetzungsbedingungen erhält man aus Chlorphenyl-dichlorphosphin (über 90% *para*) und Chlorphenyl-phosphin ($\sim 90\%$ *para*) drei Formen von Chlorphenyl-cyclopolyphosphin $(ClC_6H_4P)_x$. So erhält man bei der Umsetzung in Äther (Konz. 1,25 M) ein feinkristalli-

¹⁾ Ref. [2] gibt eine Übersicht über dieses Gebiet.

nes, leicht gelblich gefärbtes Produkt vom Smp. 187–190°, das aus Benzol umkristallisiert bei 191–193° (Form A) schmilzt. Das Produkt zeigt in Exalton (Cyclopentadecanon) ein Molekulargewicht von 736 (6 Bestimmungen, kryoskopisch) und in Benzol bei 45° ein Molekulargewicht von 702 (osmometrisch). Danach kommt diesem Produkt Phosphorfünfring-Struktur (A) (Mol.-Gew. ber. 712,6) zu. Das Debyeogramm ist in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. Debyeogramme der chlorphenyl-substituierten Cyclopolyphosphine und der Chlorphenylphosphonsäure (d = Netzebenenabstand)

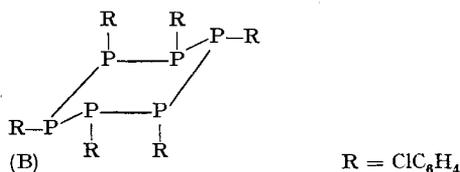
$(ClC_6H_4P)_5$ (Form A) aus Äther		$(ClC_6H_4P)_4$ (Form C) ohne Lösungsmittel		$ClC_6H_4P(O)(OH)_2$ (aus Form A und Form B)	
d	Intensität	d	Intensität	d	Intensität
12,87	<i>st</i>	11,89	<i>s</i>	15,41	<i>m</i>
9,89	<i>s</i>	7,12	<i>st</i>	5,35	<i>s</i>
6,95	<i>s</i>	5,28	<i>sst</i>	4,88	<i>m</i>
6,29	<i>m</i>	4,36	<i>s</i>	4,31	<i>sst</i>
6,00	<i>st</i>	4,16	<i>ss</i>	4,10	<i>m</i>
5,40	<i>sst</i>	3,92	<i>ss</i>	3,53	<i>st</i>
5,06	<i>m</i>	3,66	<i>m</i>	3,38	<i>s</i>
4,84	<i>m</i>	3,52	<i>m</i>	3,24	<i>s</i>
4,31	<i>ss</i>	3,38	<i>m</i>	3,10	<i>m</i>
4,05	<i>s</i>	3,14	<i>m</i>	2,96	<i>s</i>
3,86	<i>st</i>	3,06	<i>s</i>	2,80	<i>s</i>
3,46	<i>m</i>	2,42	<i>ss</i>	2,74	<i>s</i>
3,40	<i>sst</i>	2,31	<i>m</i>	2,67	<i>ss</i>
3,22	<i>m</i>	2,27	<i>ss</i>	2,54	<i>ss</i>
2,79	<i>s</i>	1,95	<i>ss</i>	2,44	<i>ss</i>
2,09	<i>ss</i>			2,29	<i>s</i>
2,03	<i>ss</i>			2,21	<i>ss</i>
1,78	<i>ss</i>			2,15	<i>m</i>
1,74	<i>ss</i>			2,08	<i>m</i>
				1,96	<i>ss</i>
				1,91	<i>s</i>
				1,86	<i>ss</i>
				1,75	<i>s</i>
				1,71	<i>s</i>



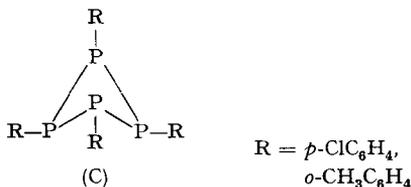
Form A lässt sich sehr leicht zu Chlorphenylphosphonsäure vom Smp. 164–167° oxydieren: monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Parametern $a = 16,567$; $b = 7,035$; $c = 6,773$ Å; $\beta = 94^\circ 24'$. Aus Zellvolumen und experimentell bestimmter Dichte (1,596) ergibt sich ein Mol.-Gew. von 189 (ber. 192).

Führt man die Umsetzung von $ClC_6H_4PCl_2$ und $ClC_6H_4PH_2$ in Benzol aus (Konz. 1,82M), so erhält man eine hochviskose gelbe Masse, die erst nach Umkristallisation

aus Tetrahydrofuran/Äthanol als mikrokristallines Pulver vom Smp. 194–198° (Form B) erhalten wird. Das Produkt ist in Lösung äusserst oxydations- und hydrolyse-empfindlich. Es zeigt in Exalton ein Molekulargewicht von 826,4 (6 Bestimmungen); ber. für Hexamer 855,1. Danach kommt Form B Phosphorsechsring-Struktur zu. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man eine Chlorphenylphosphonsäure, die nach dem Debyeogramm identisch ist mit der aus Form A erhaltenen Säure.



Schliesslich erhält man bei der Reaktion von ClC₆H₄PCl₂ (0,02 Mol) mit ClC₆H₄PH₂ (0,02 Mol) ohne Lösungsmittel eine zähe, gelbe Masse, die nach der Extraktion mit Äther einen feinkristallinen, gelben pulverigen Rückstand vom Smp. 161–165° (Form C) gibt. Das Produkt war in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich. Zur Molekulargewichtsbestimmung in Exalton musste die Lösung bis auf 300° erwärmt werden, damit sie klar wurde. Der hierbei erhaltene Wert deutet darauf hin – gef. 652,4 (6 Bestimmungen); ber. für Pentamer 712,6, für Tetramer 570,0 –, dass hierbei eine Mischung an Phosphorvierring (C) und -fünfring (A) vorlag. Möglicherweise



wurde bei der kurzzeitig notwendigen hohen Temperatur, die nötig war, um das Produkt vollständig im Exalton in Lösung zu bringen, ein Teil des Vierringes in den Fünfring verwandelt. Das Debyeogramm des Produkts war von demjenigen des Fünfrings verschieden (Tab. 1).

B. Herstellung von (o-CH₃C₆H₄P)_x. Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man aus *o*-CH₃C₆H₄PCl₂ und *o*-CH₃C₆H₄PH₂ zwei Formen von *o*-Tolyl-cyclopolyphosphin (*o*-CH₃C₆H₄P)_x. Nimmt man die Umsetzung in Äther vor (Konz. 0,33 M), so fällt beim Erwärmen der Lösung ein weisser, kristalliner Festkörper aus, der bei etwa 220° sintert und erst bei 280° eine klare gelbe Schmelze gibt. Das Produkt lässt sich durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol in zwei Anteile, Form C (Smp. unscharf) und A (Smp. 281–287°), auftrennen. Der grösste Teil des in Benzol leichter löslichen Anteils (Form C) schmilzt bei schnellem Aufheizen zwischen 198 und 202°, die Schmelze wird aber erst bei 274° klar. Bringt man Form C in ein vorher auf 220° aufgeheiztes Bad, so schmilzt sie vollständig. Offensichtlich wird beim Aufheizen bereits ein Teil der Form C in A umgewandelt.

Form C kristallisiert aus Benzol im tetragonalen System, wahrscheinliche Raumgruppe $I\bar{4}$ (die ebenfalls möglichen Raumgruppen $I4$ und $I4/m$ sind aus Symmetrie-

gründen unwahrscheinlich) mit den Zellparametern $a = b = 12,89$, $c = 7,60$ Å. Es sind 8 Einheiten $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$ in der Einheitszelle. Obwohl die Möglichkeit, dass C monomer oder dimer ist, noch nicht ausgeschlossen werden kann, ist es doch sehr wahrscheinlich, dass Form C Phosphorvierring-Struktur, $(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P})_4$ (C, R = $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), besitzt. Bei Annahme von $Z = 2$ ergibt sich aus dem Zellvolumen ($1262,8 \text{ \AA}^3$) und der experimentell bestimmten Dichte ($d_4^{20} = 1,283$) ein Molekulargewicht von 487,6; berechnet für Tetramer 488,4. Damit ist zum ersten Mal auch bei aromatisch substituierten Cyclopolyposphinen eine Phosphorvierring-Struktur wahrscheinlich gemacht worden. Der in Benzol sehr schwer lösliche Anteil (Form A) wird nach 15-stdg. Extrahieren mit Benzol im Soxhlet als weisser, kristalliner Rückstand vom Smp. $281\text{--}287^\circ$ erhalten. Von Form C unterscheidet sich Form A durch ihr Debyeogramm (Tab. 2); sie ist in Bromoform löslich, in allen anderen untersuchten Lösungsmitteln jedoch fast unlöslich. In etwa 1-proz. Lösung in CHBr_3 zeigt A ein Molekulargewicht von 603,4; ber. für Pentamer 610,5. Demnach kommt Form A Phosphorfünfring-Struktur (A, R = $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) zu.

Tabelle 2. Debyeogramme der *o*-tolyl-substituierten Cyclopolyposphine (d = Netzebenenabstand)

$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P})_4$ (Form C) aus Äther		$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P})_5$ (Form A) aus Benzol, ohne Lösungsmittel, aus Dichlorid und LiAlH_4 , und ein Teil des in Äther gebildeten Produkts			
d	Intensität	d	Intensität	d	Intensität
9,11	<i>sst</i>	1,91	<i>ss</i>	10,87	<i>st</i>
6,59	<i>sst</i>	1,87	<i>ss</i>	8,79	<i>m</i>
4,67	<i>st</i>	1,81	<i>ss</i>	7,19	<i>sst</i>
4,15	<i>st</i>	1,74	<i>ss</i>	5,32	<i>m</i>
3,82	<i>m</i>	1,70	<i>ss</i>	4,13	<i>sst</i>
3,53	<i>m</i>	1,62	<i>ss</i>	3,93	<i>m</i>
3,24	<i>st</i>	1,59	<i>ss</i>	3,58	<i>ss</i>
3,05	<i>m</i>	1,55	<i>ss</i>	3,33	<i>ss</i>
2,91	<i>m</i>	1,48	<i>ss</i>	3,16	<i>s</i>
2,78	<i>m</i>	1,45	<i>ss</i>	3,04	<i>s</i>
2,53	<i>s</i>	1,32	<i>ss</i>	2,75	<i>s</i>
2,45	<i>st</i>			2,67	<i>s</i>
2,38	<i>s</i>			2,54	<i>ss</i>
2,30	<i>st</i>			2,40	<i>ss</i>
2,22	<i>s</i>			1,76	<i>s</i>
2,11	<i>ss</i>			1,72	<i>s</i>
2,06	<i>m</i>			1,57	<i>ss</i>
1,97	<i>m</i>			1,52	<i>ss</i>

Die gleiche Form A wird auch bei der direkten Umsetzung ohne Lösungsmittel (Smp. des Rohproduktes $260\text{--}288^\circ\text{C}$, nach dem Auskochen mit Tetrahydrofuran $288\text{--}298^\circ$ (gelbe Schmelze)) und als Nebenprodukt bei der Reduktion von $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$ mit LiAlH_4 in Äther erhalten. Die IR.-Spektren und die Debyeogramme dieser beiden Produkte stimmten mit denjenigen der Form A vollständig überein.

Experimenteller Teil²⁾

(mitbearbeitet von A. Marxer und R. Gredig)

Alle Reaktionen wurden in einer N₂-Atmosphäre ausgeführt.

A. Darstellung der Ausgangsprodukte. – 1) *o*-Tolylphosphonigsäure-bis-diäthylamid, Sdp. 98–100°/0,5 Torr, $n_D^{20} = 1,5330$ (Lit.: Sdp. 155–157°/10 Torr [8]), und daraus durch Umsetzung mit HCl *o*-Tolyl-dichlorphosphin, Sdp. 68–70°/1,0 Torr, $n_D^{20} = 1,5920$ (Lit.: Sdp. 108–109°/10 Torr, $n_D^{20} = 1,5914$ [8]), sowie ein Isomerenmisch von Chlorphenyl-dichlorphosphin, Sdp. 71–72°/0,001 Torr, das nach der ³¹P-NMR.- und IR.-Analyse aus 87% *para*-(Bande bei 819,7 cm⁻¹), 7% *meta*-(Bande bei 784,2 cm⁻¹) und 6% *ortho*-(Bande bei 754,9 cm⁻¹) (Lit.: Sdp. 133°/20 Torr, Zusammensetzung: 86% *para*-, 8% *ortho*- und 6% *meta*- [8]) bestand, wurden nach Literaturangaben hergestellt. Im ³¹P-NMR.-Spektrum geben *p*- und *m*-ClC₆H₄PCl₂ ein Triplett bei –158,4 ppm (Intensität 1–2–1, Koppl.-Konst. J_{P-CH} 8,67 cps, zusammen 94%) und *o*-ClC₆H₄PCl₂ ein breites, nicht aufgelöstes Signal bei –151,9 ppm.

2) Chlorphenylphosphin ClC₆H₄PH₂ (I): Zu 10 g LiAlH₄ in 150 ml Äther tropft man unter Eiskühlung 88,8 g ClC₆H₄PCl₂, gelöst in 200 ml Äther, so zu, dass die Temperatur nicht über 6° steigt. Nach beendeter Reaktion wird eine Stunde zum Rückfluss erwärmt, dann mit 30 ml Wasser hydrolysiert, der Niederschlag abfiltriert und dreimal mit Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden nach Trocknung fraktioniert: nach 1,7 g Vorlauf (Sdp. 35–54°/3 Torr) erhält man 38,4 g I vom Sdp. 54–55°/3 Torr; im IR.-Spektrum Banden für P–H bei 2294 cm⁻¹ und für *o*-, *m*- und *p*-Substitution bei 749, 772,0 und 793,7 cm⁻¹. Beim Stehen bei Raumtemperatur scheiden sich 9,2 g weisse Kristalle ab (Smp. ~30°), die nach dem IR.-Spektrum aus 91,5% *para*- und 8,5% *ortho*-Chlorphenylphosphin bestehen, während die *meta*-Verbindung im flüssigen Anteil verblieb.

3) *o*-Tolylphosphin *o*-CH₃C₆H₄PH₂ (II): Zu 2,5 g LiAlH₄ in 100 ml Äther tropft man eine Lösung von 18,98 g *o*-CH₃C₆H₄PCl₂ in 200 ml Äther. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss hydrolysiert man mit Wasser, filtriert den Niederschlag ab und trocknet das Filtrat mit CaSO₄. Fraktionierte Destillation des Filtrates gibt 4,32 g II vom Sdp. 52–54°/0,5 Torr.

Bei einem Versuch, das *o*-Tolylphosphin direkt durch Reduktion mit LiAlH₄ aus dem *o*-Tolylphosphonigsäure-bis-diäthylamid herzustellen, reagierte das Diäthylamid nicht mit LiAlH₄.

B. Darstellung von aromatisch substituierten cyclischen Polyphosphinen. –

1) (ClC₆H₄P)_x. – a) Darstellung in Äther (Form A) (III): Zu 2,9 g (0,02 Mol) ClC₆H₄PH₂ in 8 ml Äther tropft man eine Lösung von 4,26 g (0,02 Mol) ClC₆H₄PCl₂ in 8 ml Äther. Bei Zimmertemperatur ist keine Reaktion ersichtlich. Beim Rückflusskochen auf dem Wasserbad wird die Lösung zunächst gelblich und scheidet nach 5 Min. ein feinkristallines gelbliches Produkt ab. Dieses wird abfiltriert und zweimal mit 10 ml Äther ausgewaschen: 5,5 g (96,5%) III vom Smp. 187–190°; gut löslich in CHCl₃, Tetrahydrofuran, heissem Benzol und heissem CCl₄, schlecht in Äther und Acetonitril. Aus Benzol umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 191–193° (Debyeogramm s. Tab. 1). – IR. (in KBr): Banden bei 823,2 (*st*) (*p*-Substitution) 753,2 (*st*), (763,4 *sh*) (C–Cl) cm⁻¹; unterhalb 650 cm⁻¹ wurden noch folgende Banden beobachtet: 582,5 (*s*), 563,7 (*s*), (540,5 *sh*), 520,0 (*m*) und 460,8 (*br*, *s*) cm⁻¹.

(C ₆ H ₄ ClP) _x	Ber. C 50,56	H 2,82	Cl 24,87	P 21,73%
(142,52)	Gef. „ 51,16	„ 2,79	„ 24,04	„ 21,96%

Mol.-Gew.: in Exalton (Cyclopentadecanon) (kryoskopisch; es musste auf 300° erwärmt werden, damit klare Lösungen erhalten wurde): (11-proz. Lsg.) 764,5 [764,5; 739,8 (Wiederholungswerte)], (10-proz. Lsg.) 726,0 [726,0; 701,0 (Wiederholungswerte)], Mittel 736, ber. für Pentamer 712,6; in Benzol (osmometrisch mit dem Dampfdruckosmometer nach KNAUER) bei 45° (Konz. 0,031 M): 702.

III ist oxydations- und hydrolyse-empfindlich. Schon beim Versuch, eine kleine Menge III aus technischem Benzol/Tetrahydrofuran umkristallisieren, wurde Chlorphenylphosphonsäure vom Smp. 164–167° isoliert. Dichte (nach Schwebemethode) 1,596, Zellvolumen 789,38 Å³ (Debyeogramm s. Tab. 1).

C ₆ H ₆ O ₃ ClP	Ber. C 37,42	H 3,13	Cl 18,41	P 16,09%	Mol.-Gew. 192,5
	Gef. „ 38,54	„ 3,10	„ 18,27	„ 16,22%	„ 189,0 ³⁾

²⁾ Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER und H. WOLF, Brugg AG, ausgeführt.

³⁾ Aus Zellvolumen und Dichte.

b) *Darstellung in Benzol (Form B) (IV)*: Zu 2,9 g (0,02 Mol) $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PH}_2$ in 11 ml Benzol tropft man 4,26 g (0,02 Mol) $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$. Unter sofort einsetzender lebhafter HCl-Entwicklung färbt sich die Lösung gelblich, bleibt aber klar. Beim Eindampfen wird eine hochviskose gelbe amorphe Masse erhalten, die durch Kristallisation aus Alkohol-Tetrahydrofuran IV als mikrokristallines Pulver vom Smp. 194–198° liefert. IV ist in Lösung ausserordentlich oxydations- und hydrolyseempfindlich. So wird schon beim Umkristallisieren an der Luft aus Bromoform *Chlorphenylphosphonsäure* vom Smp. 171,5 bis 174,5° erhalten; das Debyeogramm ist identisch mit demjenigen der aus III erhaltenen Säure. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Säure Signale für die ClC_6H_4 -Gruppe bei 7,8 bis 8,14 δ (Multipllett) und für die OH-Gruppen bei 5,27 δ (Singulett) in D_2O . – IR. von IV (in KBr): Banden bei 815,2 (803,3 *sh*) (*st*) (*p*-Subst.), 752,7 (*m*), 739,1 (*m*) (C–Cl) cm^{-1} ; unterhalb 650 cm^{-1} wurden noch folgende Banden beobachtet: 559,5 (*s*), 512,3 (*m*), 494,3 (*s*) und 481,2 (*s*) cm^{-1} .
 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClP})_x$ (142,5) Ber. C 50,56 H 2,82% Gef. C 49,73 H 3,03%

Mol.-Gew. in Exalton (es musste auf $\sim 300^\circ$ erwärmt werden, damit klare Lösung erhalten wurde): (14,5-proz. Lsg.) 816,3 [839,6; 864,3 (Wiederholungswerte)], (10-proz. Lsg.) 803,3 [863,3; 831,9 Wiederholungswerte], Mittel 826,4; ber. für Hexamer 855,1.

c) *Darstellung ohne Lösungsmittel (Form C) (V)*: Zu 2,9 g (0,02 Mol) $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PH}_2$ tropft man 4,26 g (0,02 Mol) $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$. Es setzt sofort lebhaftere HCl-Entwicklung ein. Nachdem etwa $\frac{2}{3}$ des Phosphindichlorids zuge tropft worden sind, wird die Mischung trüb und bei weiterem Zutropfen immer dickflüssiger. Nach 3 Std. Stehen wird die zähe gelbe Masse mit 15 ml Äther zum Rückfluss erwärmt. Hierbei entsteht ein feinkristallines gelbes Pulver. Ausbeute 5,4 g (95%) V vom Smp. 161–165°; unlöslich in Acetonitril, Benzol, CHCl_3 , CS_2 , Tetrahydrofuran und Äther. – IR. (in KBr): Banden bei 812,9 (*st*) (*p*-Subst.) 753,2 (*st*) (C–Cl) cm^{-1} ; unterhalb 650 cm^{-1} wurden noch folgende Banden beobachtet: 583,8 (*s*), 562,7 (*s*), 520,0 (*m*) und 460,8 (*s*) cm^{-1} .

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClP})_x$ Ber. C 50,56 H 2,82 Cl 24,87 P 21,73%
 (142,5) Gef. „ 51,36 „ 2,83 „ 24,67 „ 21,00%

Mol.-Gew. in Exalton (es musste auf $\sim 300^\circ$ erwärmt werden, damit klare Lösung erhalten wurde): (12,5-proz. Lsg.) 655,0 (671,3; 671,3 Wiederholungswerte), (10-proz. Lsg.) 620,8 (620,8; 675,2 Wiederholungswerte), Mittel 652,4; ber. für Tetramer 570, für Pentamer 712,6.

2) (*o-CH₃C₆H₄P*)_x – a) *Darstellung in Äther (Form C und Form A) (VI)*: Zu 5,0 g (0,04 Mol) *o-CH₃C₆H₄PH₂* in 60 ml Äther tropft man 7,8 g (0,04 Mol) *o-CH₃C₆H₄PCl₂* in 60 ml Äther, wobei die Temperatur von 22° auf 25° steigt. Da die HCl-Entwicklung schwach ist, wird 1 Std. zum Rückfluss erwärmt. Hierbei setzt stürmische HCl-Entwicklung ein, und es fällt ein Festkörper aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird: 8,3 g (85%) weisser Festkörper vom Smp. $\sim 220^\circ$ (Schmelze wird erst bei 280° klar), der nach dem Debyeogramm aus den Formen C und A besteht. Dieser wird mit 30 ml Benzol unter Rückfluss gekocht. Dann wird vom unlöslichen Anteil (6,1 g) abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Stehen weisse Kristalle aus, die sofort abfiltriert und mit Benzol gewaschen werden: 0,2 g reine *Form C* (weisse Nadeln) vom Smp. 198–202° (Schmelze wird erst bei 274° klar; beim Eintauchen in ein Bad von 220° wird sofort klare Schmelze erhalten; offensichtlich wandelt sich beim langsamen Erwärmen bereits ein Teil der Form C in Form A um). Aus Benzol tetragonale Kristalle mit den Zellparametern $a = b = 12,89$, $c = 7,60$ Å; Zellvolumen = 1262,8 Å³; Dichte (Schwebemethode) = 1,283. Debyeogramm s. Tab. 2. Mol.-Gew. (aus Zellvolumen und Dichte mit $Z = 2$ berechnet): gef. 487,6; ber. für Tetramer 488,4. – IR. (in KBr): Banden bei 756 (*st*) (breit) (*o*-Subst.); unterhalb 650 cm^{-1} wurden noch folgende Banden beobachtet: 567,2 (*m*), 527,6 (*m*), 458,7 (*s*), (br.) cm^{-1} .

$(\text{C}_7\text{H}_7\text{P})_x$ (122,09) Ber. C 68,85 H 5,77% Gef. C 69,15 H 6,44%

Aus dem Filtrat erhält man weitere 0,4 g weisse Substanz vom Smp. 232–241°, die nach dem Debyeogramm aus einer Mischung der Formen C und A besteht.

Durch 15-stdg. Extraktion des unlöslichen Anteils (6,1 g) mit Benzol im Soxhlet erhält man als schwer löslichen Rückstand 3,9 g reine *Form A* vom Smp. 281–287°. Mol.-Gew. in Bromoform (kryoskopisch): gef. 603,4; ber. für Pentamer 610,5. Debyeogramm und IR.-Spektrum stimmen mit demjenigen der in Benzol und ohne Lösungsmittel erhaltenen Form überein.

Aus dem Benzolextrakt fallen beim Abkühlen 0,6 g weisse Kristalle aus, die nach dem Debyeogramm Form C und A enthalten. Das Filtrat liefert beim Eindampfen 1,5 g einer gelben Schmiere.

b) *Darstellung in Benzol (Form A) (VII)*: Zu 2,48 g (0,02 Mol) $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PH}_2$ in 15 ml Benzol tropft man eine Lösung von 3,86 g (0,02 Mol) $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$ in 15 ml Benzol. Es setzt sofort stürmische HCl-Entwicklung ein. Die nach 2-stdg. Stehen ausgeschiedene weisse Substanz wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen: 3,2 g (65,5%) VII vom Smp. 255–267° (gelbe Schmelze). Diese werden in 150 ml CHCl_3 unter Rückfluss ausgekocht. Es hinterbleiben 2,6 g VII vom Smp. 290–299°. (Aus dem Filtrat erhält man nach dem Abdampfen des CHCl_3 ein Öl, das nicht kristallisierte.) VII ist unlöslich in Benzol, Tetrahydrofuran, Äther und Acetonitril, löslich in Bromoform. – IR. (in KBr): Banden bei 753,8 (*st*), 747,5 (*st*) ($o\text{-Subst.}$) cm^{-1} ; unterhalb 650 cm^{-1} wurden noch folgende Banden beobachtet: 551,3 (*s*), 523,6 (*s*), 473,9 (*ss*), 437,6 (*m*) cm^{-1} . Debyeogramm (s. Tab. 2) stimmt mit demjenigen der Form A aus Versuch 2a überein.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{P}$ (122,1) Ber. C 68,85 H 5,77% Gef. C 68,06 H 5,93%

c) *Darstellung ohne Lösungsmittel (Form A) (VIII)*: Zu 2,48 g (0,02 Mol) $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PH}_2$ tropft man 3,86 g (0,02 Mol) $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$. Unter sofortiger stürmischer HCl-Entwicklung wird das Produkt fest. Nach Auswaschen mit Äther verbleiben 4,8 g (98%) VIII vom Smp. 260–288° (gelbe Schmelze); nach dem Auskochen mit Tetrahydrofuran Smp. 288–298° (gelbe Schmelze). Unlöslich in Benzol, Tetrahydrofuran, CHCl_3 und Acetonitril, löslich in Bromoform. – IR. (in KBr): Banden bei 753,8 (*st*), 747,5 (*st*) ($o\text{-Subst.}$) cm^{-1} ; unterhalb 650 cm^{-1} wurden noch folgende Banden beobachtet: 550,7 (*s*), 523,6 (*s*), 474,9 (*ss*), 437,8 *m* cm^{-1} . Debyeogramm (s. Tab. 2) stimmt mit dem der Form A aus den Versuchen 2a und 2b überein.

$(\text{C}_7\text{H}_7\text{P})_x$ (122,09) Ber. C 68,85 H 5,77% Gef. C 68,61 H 5,67%

SUMMARY

The interaction of $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$ or $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$ with the corresponding primary phosphines has been studied under a variety of conditions.

Three forms of chlorophenyl-cyclopolyposphine of general formula $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{P})_x$ and m.p.'s (A) 191–193°C, (B) 194–198°C, (C) 161–165°C have been isolated and structures for these compounds are proposed. Oxidation and hydrolysis of two forms are reported.

Two forms of *o*-tolyl-cyclopolyposphine of general formula $(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P})_x$ and m.p.'s (A) 290°C, (C) 198–202°C are also described. It is shown that form A has a phosphorus five-membered, and form C a phosphorus four-membered ring structure.

MONSANTO RESEARCH S.A.,
8045 Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXIX. Mitt.: L. MAIER, *Helv. 50*, 1742 (1967).
- [2] L. MAIER, in *Fortschritte der chemischen Forschung* 8, 1 (1967).
- [3] L. MAIER, *Helv. 49*, 1119 (1966).
- [4] J. J. DALY & L. MAIER, *Nature* 203, 1167 (1964); J. J. DALY, *J. chem. Soc. 1964*, Suppl. II, 6147.
- [5] J. J. DALY & L. MAIER, *Nature* 208, 383 (1965); J. J. DALY, *J. chem. Soc. 1965*, 4789; (*A*) 1966, 428.
- [6] A. H. COWLEY & R. P. PINNELL, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4533 (1966).
- [7] M. FILD, I. HOLLENBERG & O. GLEMSER, *Naturwissenschaften* 54, 89 (1967).
- [8] H. SCHINDLBAUER, *Mh. Chem.* 96, 1936 (1965).