

LEOPOLD HORNER, HELLMUT HOFFMANN¹⁾ und PETER BECK²⁾Phosphororganische Verbindungen, XVI³⁾**Wege zur Darstellung primärer, sekundärer und tertiärer Phosphine**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 26. März 1958)

Für die Darstellung von Phosphinen auf reaktivem Wege ergeben sich die folgenden Möglichkeiten: Tertiäre Phosphine: aus Phosphinoxyden und Phosphinchloriden (R_3PCl_2) mit $LiAlH_4$ bzw. Na, aus Phosphinsulfiden mit Na, NaH, $LiAlH_4$ und Raney-Nickel. — Sekundäre Phosphine: aus sek. Chlorphosphinen (R_2PCl), Trichlorphosphoranen (R_2PCl_3), Phosphinsäurechloriden (R_2POCl), Phosphinsäuren bzw. deren Estern ($R_2PO \cdot OR$), Phosphinigsäuren (R_2POH) mit $LiAlH_4$ (evtl. Na). — Primäre Phosphine: aus primären Chlorphosphinen ($RPCl_2$), Phosphonsäurechloriden ($RPOCl_2$), Phosphonsäureestern ($RPO(OR')_2$) und Phosphonigsäuren ($RP(OH)_2$) mit $LiAlH_4$, LiH und Natrium.

Die präparativen Möglichkeiten zur Darstellung phosphororganischer Verbindungen werden durch die Tendenz des Phosphors, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, wesentlich bestimmt. Verbindungen des fünfwertigen Phosphors wie Phosphinoxyde, Phosphon- und Phosphinsäuren sind in der Regel leichter zugänglich als die entsprechenden tertiären, primären und sekundären Phosphine. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Darstellung von Phosphinen auf reaktivem Wege.

A. DARSTELLUNG TERTIÄRER PHOSPHINE

Phosphinoxyde sind im Gegensatz zu den Arsinoxyden gegenüber den klassischen Reduktionsmitteln resistent. Auch die Reduktion mit katalytisch erregtem Wasserstoff versagt; vor allem wohl deshalb, weil die entstehenden Phosphine starke Katalysatorgifte sind⁴⁾. Als erfolgreich erwies sich jedoch die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, das verschiedene untersuchte Phosphinoxyde in Ausbeuten um 50% zu Phosphinen reduziert. Zweckmäßig werden hierbei als Lösungsmittel höhere Äther verwendet. Die in der Regel in Äther schwerlöslichen Phosphinoxyde können in Benzol gelöst oder in fester Form eingesetzt werden. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich an Hand der Wasserstoffentwicklung bequem verfolgen⁵⁾.

Das Verfahren dürfte insbesondere zur Darstellung gemischt aliphatisch-aromatischer Phosphine von Bedeutung sein, da sich die entsprechenden aliphatisch-aromati-

1) Auszug aus der Dissertat. H. HOFFMANN, Univ. Mainz 1956.

2) Auszug aus der Dissertat. P. BECK, Univ. Mainz 1958.

3) XV. Mittel.: L. HORNER und H. OEDIGER, Chem. Ber. 91, 437 [1958].

4) Dissertat. D. SCHLÜTER, Univ. Mainz 1957.

5) Vgl. auch VII. Mittel.: L. HORNER und H. HOFFMANN, Angew. Chem. 68, 483 [1956]. In der Zwischenzeit haben auch F. HEIN, K. ISSLEIB und H. RABOLD, Z. anorg. allg. Chem. 287, 208 [1956], diese Methode zur Reduktion von Phosphinoxyden verwandt.

schen Phosphinoxyde meist leicht gewinnen lassen⁶⁾, während die direkte Darstellung der Phosphine oft recht umständlich ist.

Leichter als Phosphinoxyde lassen sich Phosphinsulfide reduzieren. Zur Entschwefelung von Phosphinsulfiden ist Raney-Nickel, das im Überschuß angewendet werden muß, geeignet. Billiger kann die Reduktion mit Natrium erreicht werden. Hierzu werden die Phosphinsulfide in siedendem Xylol oder Toluol mit geschmolzenem Natrium umgesetzt und anschließend nach Zugabe von Alkohol aufgearbeitet. Intermediär dürften sich die von F. HEIN und Mitarbb.⁷⁾ beschriebenen Anlagerungsverbindungen bilden. Da es gelingt, Phosphinoxyde durch Schmelzen mit Phosphor-pentasulfid in Phosphinsulfide überzuführen, kann auch dieser Weg zur präparativen Darstellung von Phosphinen herangezogen werden. Der Anwendungsbereich dieser Methode soll noch weiter untersucht werden und ist einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

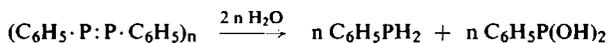
B. DARSTELLUNG PRIMÄRER UND SEKUNDÄRER PHOSPHINE

Primäre und sekundäre aromatische Phosphine wurden bis vor kurzem vorwiegend durch die sehr unergiebigste Hydrolyse und Disproportionierung der Halogenphosphine dargestellt⁸⁾.



Die aliphatischen Vertreter können nach verschiedenen Verfahren, die auf eine Alkylierung des unbequem zu handhabenden Phosphorwasserstoffes hinauslaufen, gewonnen werden⁹⁾.

Lithiumaluminiumhydrid wurde bisher nur zur Darstellung des Phenylphosphins aus Phenyl-dichlorphosphin¹⁰⁾, Phenylphosphonigsäure¹¹⁾ oder Phenylphosphonylchlorid¹²⁾ bzw. zur Darstellung von Diphenylphosphin aus Diphenylphosphinsäure angewandt. Eine Nachprüfung ergab, daß bei der Reduktion des Phenyl-dichlorphosphins die Ausbeuten an Phenylphosphin stets unter 50% lagen. Dies konnte durch den Nachweis von Phosphobenzol, welches das eigentliche Reduktionsprodukt ist, erklärt werden. Bei der anschließenden Aufarbeitung wird dieses dann zu Phenylphosphin und Phenylphosphonigsäure hydrolysiert¹³⁾.



In ähnlicher Weise konnte Diphenylphosphin (Ausb. 30%) aus Diphenyltrichlorphosphoran, $(C_6H_5)_2PCl_3$, das besser zugänglich ist als das grundsätzlich ebenfalls geeignete Diphenylchlorphosphin, $(C_6H_5)_2PCl$, erhalten werden. Mit wesentlich

⁶⁾ Vgl. X. Mittel.: L. HORNER und Mitarbb., Chem. Ber. **91**, 52 [1958].

⁷⁾ F. HEIN, H. PLUST und H. POHLEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 25 [1953].

⁸⁾ H. KÖHLER und A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 807 [1877]; F. G. MANN und I. T. MILLAR, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3039.

⁹⁾ A. W. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 372, 605 [1871]; H. ALBERS und W. SCHULER, ebenda **76**, 23 [1943].

¹⁰⁾ R. J. HORVAT und A. FURST, J. Amer. chem. Soc. **74**, 562 [1952]; TH. WEIL, B. PRIJS und H. ERLÉNMEYER, Helv. chim. Acta **35**, 616 [1952].

¹¹⁾ TH. WEIL, B. PRIJS und H. ERLÉNMEYER, Helv. chim. Acta **36**, 142 [1953].

¹²⁾ L. D. FREEDMAN und G. O. DOAK, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3414 [1952].

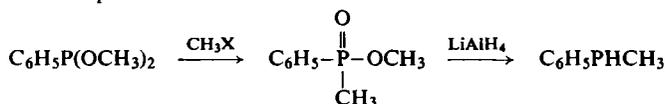
¹³⁾ Vgl. VII. Mittel.: L. HORNER und H. HOFFMANN, Angew. Chem. **68**, 483 [1956]. Mittlerweile haben auch J. W. B. REESOR und G. F. WRIGHT, J. org. Chemistry **22**, 385 [1957], Lithiumalanat zur direkten Herstellung von Phosphobenzol angewandt.

besserer Ausbeute erhält man Diphenylphosphin durch Reduktion von Diphenylphosphinylchlorid, $(C_6H_5)_2POCl$, welches seinerseits nach der in der XIII. Mitteil.¹⁴⁾ beschriebenen Methode hergestellt werden kann.

Die Reduktion von Chloriden der Phosphon- und Phosphinsäuren gelingt auch in der aliphatischen Reihe. So kann Diäthylphosphinylchlorid zu Diäthylphosphin und Cyclohexylphosphonylchlorid zu Cyclohexylphosphin reduziert werden.

Auch die freien Phosphonig- und Phosphinigsäuren sind reduzierbar. Allerdings konnten TH. WEYL, B. PRUS und H. ERLNMEYER¹⁰⁾ aus Phenylphosphonigsäure nur 13% Phenylphosphin erhalten. Dibutylphosphinigsäure hingegen liefert bei der Reduktion Dibutylphosphin in 52-proz. Ausbeute.

Schließlich können auch die Ester der Phosphon- und Phosphinsäuren in die entsprechenden primären und sekundären Phosphine übergeführt werden. Dies ist insofern von präparativer Bedeutung, als die genannten Ausgangsverbindungen durch die sogenannte Michaelis-Arbuzow-Reaktion¹⁵⁾ gut zugänglich sind. Die folgende Gleichung gibt ein Beispiel:



Das Lithiumaluminiumhydrid ist, wie sich zeigte, nur in sehr beschränktem Umfange durch andere Metallhydride ersetzbar. Brauchbare Ergebnisse wurden mit Lithiumhydrid nur bei der Reduktion des Phenyldichlorphosphins erzielt, während Natriumhydrid auch in diesem Falle versagte. Auch Kaliumborhydrid reagierte unter den von uns angewandten Bedingungen nicht mit Phenyldichlorphosphin. Reduktionen von P—O-Bindungen gelingen weder mit LiH noch mit NaH. Jedoch reagiert Triphenylphosphinoyd unter drastischen Bedingungen im Sinne einer Abbaureaktion, über die später berichtet werden soll. Triphenylphosphinsulfid wiederum ließ sich mit NaH in 80-proz. Ausbeute reduzieren.

Darstellung primärer, sekundärer und tertiärer Phosphine durch Reduktion

Phosphin	Ausgangsmaterial	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Sdp. bzw. Schmp.	Ausb. % d. Th.
$C_6H_5 \cdot CH_2PH_2$	$C_6H_5 \cdot CH_2PO(OC_2H_5)_2$	$LiAlH_4$	Äther	Sdp. 180°	48
$C_6H_{11}PH_2$	$C_6H_{11}POCl_2$	$LiAlH_4$	Äther	Sdp. 146°	47,5
$(CH_3)(C_6H_5)PH$	$(CH_3)(C_6H_5)PO(OCH_3)$	$LiAlH_4$	Äther	Sdp. 11 62—63°	53
$(C_6H_5)_2PH$	$(C_6H_5)_2PCl_3$	$LiAlH_4$	Äther	Sdp. 15 130°	30
	$(C_6H_5)_2POCl$	$LiAlH_4$	Äther	Sdp. 15 130°	92
$(n-C_6H_9)_2PH$	$(n-C_6H_9)_2POH$	$LiAlH_4$	Äther	Sdp. 17 71°	52
$(C_2H_5)_2PH$	$(C_2H_5)_2POCl$	$LiAlH_4$	Äther	Sdp. 85°	20
$(C_6H_5)_3P$	$(C_6H_5)_3PO$	$LiAlH_4$	Benzol/Di- butyläther	Schmp. 80°	60
	$(C_6H_5)_3PS$	$LiAlH_4$	Dioxan	Schmp. 80°	38
	$(C_6H_5)_3PCl_2$	$LiAlH_4$	Äther	Schmp. 80°	50
	$(C_6H_5)_3PCl_2$	Na	Toluol	Schmp. 80°	54
	$(C_6H_5)_3PS$	NaH (250°)	—	Schmp. 80°	80
	$(C_6H_5)_3PS$	Raney-Ni	Methanol	Schmp. 80°	29
$(CH_3)(C_6H_5)$ $(p-CH_3O \cdot C_6H_4)^P$	Oxyd	$LiAlH_4$	Dibutyläther	Sdp. 0,8 153—156°	65
$(C_2H_5)(C_6H_5)$ $((C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4)^P$	Oxyd	$LiAlH_4$	Diisopropyl- äther/Benzol	Schmp. 45—48°	68

¹⁴⁾ XIII. Mitteil.: L. HORNER und Mitarbb., Chem. Ber. 91, 64 [1958].

¹⁵⁾ G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorous Compounds, John Wiley & Sons, New York 1950.

Günstige Ergebnisse wurden auch durch Reduktion mit geschmolzenem, fein verteiltem Natrium erzielt. Aus PCl_3 und Phenyldichlorphosphin wurden die entsprechenden Natriumphosphide erhalten bzw. nach Hydrolyse die Phosphine. Analog erhielten W. KUCHEN und H. BUCHWALD¹⁶⁾ aus Diphenylchlorphosphin Diphenylphosphin. Der Reduktion mit Natrium sind auch quartäre Phosphoniumsalze¹⁷⁾ und Triphenylphosphindichlorid zugänglich, wobei tertiäre Phosphine entstehen. Einzelheiten hierüber sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBWERKEN HOECHST sind wir für die Unterstützung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet. H. HOFFMANN dankt dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Vorbemerkung: Alle Operationen mit Lithiumalanat und Lithiumhydrid wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen. Auch bei der Aufarbeitung der primären und sekundären Phosphine wurde weitgehender Luftausschluß angestrebt.

Benzylphosphin aus Benzylphosphonsäure-diäthylester: Zu 21 g (0.09 Mol) Benzylphosphonsäure-diäthylester¹⁸⁾ wird eine Suspension von 4 g (0.1 Mol) Lithiumalanat in 25 ccm Äther allmählich zugegeben (Wasserstoffentwicklung 6 l). Nach 2stdg. Kochen wird abgekühlt und mit 50 ccm konz. Salzsäure sehr vorsichtig zersetzt. Anschließend wird mit 50 ccm Wasser verdünnt, die Schichten getrennt und die wäßrige Schicht nochmals mit 50 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend destilliert. Das Benzylphosphin geht bei 180°^{19,20)} über, Ausb. 5.4 g (0.044 Mol = 48 % d. Th.).

Cyclohexylphosphin aus Cyclohexylphosphonylchlorid: Aus 20 g (0.1 Mol) Cyclohexylphosphonylchlorid²¹⁾ und 5 g (0.13 Mol) Lithiumalanat werden analog der vorhergehenden Vorschrift 5.5 g (47.5 % d. Th.) Cyclohexylphosphin, Sdp. 146°^{22,20)}, gewonnen.

Methylphenylphosphin aus Methylphenylphosphinsäure-methylester: 17 g (0.1 Mol) Methylphenylphosphinsäure-methylester²³⁾ gibt man tropfenweise zu 6 g (ca. 0.15 Mol) Lithiumalanat in 100 ccm Äther. Nach beendiger Zugabe wird 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann vorsichtig mit starker Natronlauge zersetzt. Die wäßrige Phase, in der noch etwas unlöslicher Niederschlag suspendiert ist, wird möglichst unter Luftausschluß abgetrennt, die Ätherschicht getrocknet und destilliert. Sdp.₁₁ 62–63°, Ausb. 6.6 g (53 % d. Th.). Außerordentlich oxydables, durchdringend riechendes Öl, löslich in 4 n HCl, positive Azidreaktion. Bei der Oxydation bildet sich Methylphenylphosphinsäure, Schmp. 131–133°.

Zur Charakterisierung wurde die Verbindung mit Acrylnitril zu Methylphenylphosphinopropionitril umgesetzt und dieses in ein kristallisiertes Methojodid übergeführt¹⁾.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NPJ}$ (319.1) Ber. C 41.40 H 4.74 N 4.39 Gef. C 41.33 H 4.83 N 4.48

¹⁶⁾ Angew. Chem. 69, 307 [1957].

¹⁷⁾ Quartäre Phosphoniumsalze lassen sich auch elektrolytisch mit z. T. vorzüglichen Ausbeuten zu tertiären Phosphinen reduzieren. Hierüber soll später im Zusammenhang berichtet werden.

¹⁸⁾ B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, F. WILD und I. G. E. WILDING, J. chem. Soc. [London] 1948, 699.

¹⁹⁾ A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 100 [1872].

²⁰⁾ Über Derivate dieser Verbindungen wird an anderer Stelle zusammenfassend berichtet.

²¹⁾ R. GRAF, Chem. Ber. 85, 9 [1952].

²²⁾ A. R. STILES und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 74, 3282 [1952].

²³⁾ A. E. ARBUZOV, J. allg. Chem. (russ.) 4, 898 [1934].

Diphenylphosphin

a) *Aus Diphenyltrichlorphosphoran*^{24,25}: Die Umsetzung von 32 g (0.11 Mol) Diphenyltrichlorphosphoran mit 4 g (0.11 Mol) Lithiumalanat, analog wie bei Benzylphosphin beschrieben, liefert 6.2 g (30 % d. Th.) Diphenylphosphin, Sdp.₁₅ 130°²⁶.

b) *Aus Diphenylphosphinsäurechlorid*: 118 g (0.5 Mol) Diphenylphosphinsäurechlorid¹⁴ werden in 200 ccm Diäthyläther gelöst und tropfenweise zu einer Aufschlammung von 19 g (0.5 Mol) Lithiumalanat in 200 ccm Äther gegeben. Anschließend wird 1 Stde. zum Sieden erhitzt, dann mit 200 ccm konz. Salzsäure versetzt und 1 Stde. gekocht. Danach werden 200 ccm Wasser zugegeben und eine weitere Stde. erhitzt. Die gesamte Lösung wird mit Äther ausgezogen, anschließend der Äther getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Phosphin zeigt den Sdp.₁₅ 130°. Ausb. 89 g (93 % d. Th.).

Dibutylphosphin aus dibutylphosphiniger Säure: 32 g (0.2 Mol) dibutylphosphinige Säure werden in 100 ccm Äther gelöst und unter Rühren tropfenweise zu 12.5 g (0.33 Mol) Lithiumalanat in 150 ccm Äther gegeben (10.5 l Wasserstoff). Nach 2stdg. Erhitzen wird mit 120 ccm konz. Salzsäure vorsichtig zersetzt und nochmals 1 Stde. erwärmt. Danach werden 120 ccm Wasser zugesetzt, die Schichten getrennt, die wäßrige Schicht erschöpfend mit Äther ausgezogen und der Äther nach Trocknen abdestilliert. Das zurückbleibende Phosphin wird destilliert, Sdp.₁₇ 71°^{27,20}, Ausb. 15.3 g (52 % d. Th.).

Diäthylphosphin aus Diäthylphosphinsäurechlorid: Eine Lösung von 11 g (0.08 Mol) Diäthylphosphinsäurechlorid¹⁴ in 100 ccm Äther läßt man zu 4 g (0.11 Mol) Lithiumalanat Zutropfen. Nach 1 Stde. wird mit 100 ccm 5 n NaOH alkalisch gemacht und die äther. Schicht abgetrennt. Äther und Phosphin werden mit einer kleinen Kolonne fraktioniert. Ausb. 1.5 g (20 % d. Th.), Sdp. 85°²⁸.

Triphenylphosphin

a) *Aus Triphenylphosphinoxid mit Lithiumalanat*: 14 g (0.05 Mol) Triphenylphosphinoxid werden in 50 ccm Benzol gelöst und bei Wasserbadtemperatur tropfenweise zu 3.8 g (0.1 Mol) Lithiumalanat in 50 ccm Di-n-butyläther gegeben. Nach 4stdg. Kochen wird mit starkem Alkali zersetzt. Abtrennen und Eindampfen der organischen Phase liefert 10.4 g bei 70° unscharf schmelzenden Rückstandes. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man 7.1 g (54 % d. Th.) Triphenylphosphin, Schmp. und Misch-Schmp. 80°.

b) *Aus Triphenylphosphin-dichlorid mit Lithiumalanat*: 2.8 g (0.01 Mol) Triphenylphosphinoxid werden in 30 ccm Benzol gelöst und mit 2.1 g (0.01 Mol) Phosphorpentachlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Es scheidet sich eine Ölschicht aus, die abgetrennt und mehrmals mit Benzol gewaschen wird (kristallisiert erst nach längerem Stehenlassen). Auf Zusatz von 0.8 g (ca. 0.02 Mol) Lithiumalanat erfolgt lebhafte Wasserstoffentwicklung. Nach 1 Stde. wird überschüssiges Hydrid mit 2 n HCl zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand liefert, aus Methanol umkristallisiert, 1.3 g (50 % d. Th.) Triphenylphosphin, Schmp. 80°.

c) *Aus Triphenylphosphin-dichlorid mit Natrium*: 0.5 g (0.022 Mol) Natrium werden mittels eines Vibromischers in siedendem Toluol suspendiert und unter Stickstoff 3.33 g (0.01 Mol) Triphenylphosphin-dichlorid anteilweise eingetragen. Nach 2 Stdn. wird mit Methanol/Wasser zersetzt, die wäßrige Schicht abgetrennt und die Toluolschicht nach Trocknen de-

²⁴) W. A. HIGGINS, P. W. VOGEL und W. G. CRAIG, J. Amer. chem. Soc. 77, 1864 [1955].

²⁵) Zur Nomenklatur vgl. J. chem. Soc. [London] 1952, 5122.

²⁶) A. MICHAELIS und L. GLEICHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 801, 1961 [1882].

²⁷) C. WALLING, Amer. Pat. 2437795 [1948]; C. A. 42, 4198 h [1948].

²⁸) A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 430 [1871].

stilliert. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 1.4 g (54 % d. Th.) Triphenylphosphin, Schmp. und Misch-Schmp. 80°.

d) *Aus Triphenylphosphinsulfid mit Natriumhydrid*: 2.94 g (0.01 Mol) Triphenylphosphinsulfid und 0.5 g (0.02 Mol) Natriumhydrid werden gepulvert und innig miteinander vermengt. Das Gemenge wird dann 1 Stde. auf 250–300° erhitzt. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit Salzsäure versetzt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Ausb. 2.1 g (80 % d. Th.) Triphenylphosphin, Schmp. und Misch-Schmp. 80°.

e) *Aus Triphenylphosphinsulfid mit Lithiumalanat*: 29.5 g (0.1 Mol) Triphenylphosphinsulfid und 3 g (0.08 Mol) Lithiumalanat werden in 100 ccm siedendem Dioxan 20 Stdn. erhitzt (2.5 l Wasserstoff). Die Reaktionslösung wird mit 50 ccm Äthanol versetzt, von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert und die klare Lösung abgekühlt, wobei 5 g Triphenylphosphinsulfid auskristallisieren. Nach Absaugen des Triphenylphosphinsulfids wird auf die Hälfte eingengt und erneut gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich nach dem Umkristallisieren aus Methanol als Triphenylphosphin. Ausb. 10 g (38 % d. Th.), Schmp. 80°.

f) *Aus Triphenylphosphinsulfid mit Raney-Nickel*: 2.9 g (0.01 Mol) Triphenylphosphinsulfid werden in 100 ccm Methanol mit etwa 25 g Raney-Nickel 6 Stdn. unter Luftausschluß erhitzt. Danach wird vom Nickel abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Aus dem Eindampfrückstand lassen sich mit Äther 0.76 g (29 % d. Th.) Triphenylphosphin, Schmp. 80°, extrahieren.

Methyl-phenyl-p-methoxyphenyl-phosphin aus dem Oxyd mit Lithiumalanat: 8 g (ca. 0.2 Mol) Lithiumalanat werden in 150 ccm Di-n-butyläther suspendiert und bei Wasserbadtemperatur allmählich unter gutem Rühren 24 g (0.1 Mol) Methyl-phenyl-p-methoxyphenyl-phosphinoxid²⁹⁾ in fester Form eingetragen und danach noch 10–20 Stdn. erhitzt; überschüssiges Hydrid wird mit Methanol zersetzt, anorganische Niederschläge abgetrennt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert; Sdp._{0,8} 153–156°, Sdp.₁₅ 192°. Ausb. 60 bis 70 %. Das Phosphin reagiert heftig mit Phenylazid und mit Methyljodid²⁰⁾. Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln bildet sich das Oxyd zurück. Schmp. 104–106°.

Äthyl-phenyl-p-dimethylaminophenyl-phosphin aus dem Oxyd mit Lithiumalanat: 12.5 g (0.46 Mol) Äthyl-phenyl-p-dimethylaminophenyl-phosphinoxid²⁹⁾ werden in fester Form einer Suspension von 4 g (ca. 0.1 Mol) Lithiumalanat in 100 ccm Diisopropyläther und 25 ccm Benzol bei Wasserbadtemperatur anteilweise zugesetzt. Es wird 20 Stdn. unter gutem Rühren erhitzt und anschließend überschüssiges Hydrid mit Methanol zersetzt. Danach wird filtriert. Das Filtrat hinterläßt nach Eindampfen ein allmählich erstarrendes Öl, nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol 8 g (68 % d. Th.), Schmp. 45–48°. Die Substanz reagiert heftig mit Phenylazid und läßt sich leicht in ein kristallisiertes Methojodid überführen, Schmp. 211°.

C₁₇H₂₃NPJ (398.9) Ber. N 3.51 P 7.76 J 31.81 Gef. N 3.46 P 7.20 J 31.35

Phosphobenzol: Zu einer Suspension von 20 g (ca. 2 Mol) feingepulvertem *Lithiumhydrid* in 500 ccm Tetrahydrofuran läßt man unter gutem Rühren, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 137 ccm (1 Mol) *Phenyldichlorphosphin* zutropfen. Danach kocht man 1 Stde. und filtriert anschließend unter Luftausschluß. Das Filtrat wird eingengt und das *Phosphobenzol* mit Benzol abgetrennt. Reinigung durch Umkristallisieren aus Benzol, Schmp. 148–151°, Ausb. 86 g (80 % d. Th.)³⁰⁾.

²⁹⁾ Die Darstellung des Oxydes wird in einem anderen Zusammenhang veröffentlicht.

³⁰⁾ H. KÖHLER und A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 812 [1877].