

HANS FRITZSCHE, ULRICH HASSERODT und FRIEDHELM KORTE

Reduktion organischer Verbindungen des fünfwertigen Phosphors
zu Phosphinen, III¹⁾

Darstellung primärer und sekundärer Phosphine mit Silanen

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis

(Eingegangen am 10. Dezember 1964)

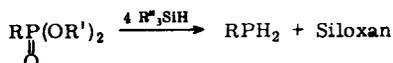
Phosphonsäureester sowie Phosphinsäuren und deren Ester oder Chloride werden ebenso wie Di- und Monohalogenphosphine mit organischen Silanen oder Trichlorsilan zu primären bzw. sekundären Phosphinen reduziert.

Der Vielzahl von bekannten und in vielen Fällen leicht zugänglichen Phosphon- und Phosphinsäuren und deren Derivaten steht bisher nur eine verhältnismäßig geringe Zahl von primären und sekundären Phosphinen gegenüber. Zur Darstellung solcher Phosphine bietet sich daher die Reduktion von Verbindungen des fünfwertigen Phosphors an. Mit der Einführung von LiAlH_4 als Reduktionsmittel in die Phosphorchemie gelang es dann, Phosphonsäuren und Phosphinsäuren und deren Derivate zu primären und sekundären Phosphinen zu reduzieren²⁾. Doch hat diese Methode gewisse Nachteile.

Wir fanden kürzlich, daß sich tertiäre Phosphinoxyde mit organischen Silanen oder Trichlorsilan (Silicochloroform) in guten Ausbeuten zu tertiären Phosphinen reduzieren lassen^{1,3)} und untersuchten nun, ob sich diese Reaktion auch auf Phosphon- und Phosphinsäuren übertragen läßt. Wir erhielten dabei in allen Fällen in guten Ausbeuten die entsprechenden primären bzw. sekundären Phosphine.

A. DARSTELLUNG PRIMÄRER PHOSPHINE

Phosphonsäureester, die durch die ARBUZOV-Reaktion leicht zugänglich sind, lassen sich in guten Ausbeuten mit Diphenylsilan oder Methylpolysiloxan zu primären Phosphinen reduzieren. Der Phosphonsäureester wird einfach zusammen mit dem Silan auf $150\text{--}200^\circ$ erhitzt. Anschließend wird das gebildete primäre Phosphin direkt abdestilliert. Diese Arbeitsweise erlaubt mühelos ständiges Arbeiten unter Stickstoff. Die Ausbeuten betragen zwischen 95 und 75%. Zur Reduktion von 1 Mol. Phosphonsäureester werden vier Äquivalente Si-H benötigt. Wir stellen uns vor, daß zur Reduktion einer P=O -Bindung zwei Si-H -Bindungen und für die Reduktion einer P-OR - oder P-Cl -Bindung noch eine weitere Si-H -Bindung erforderlich sind.



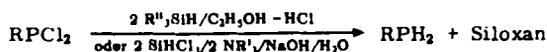
¹⁾ II. Mitteil.: H. FRITZSCHE, U. HASSERODT und F. KORTE, Chem. Ber. **98**, 171 [1965].

²⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN und P. BECK, Chem. Ber. **91**, 1583 [1958].

³⁾ H. FRITZSCHE, U. HASSERODT und F. KORTE, Chem. Ber. **97**, 1988 [1964].

Primäre Phosphine können auch durch Reduktion von Dihalogenphosphinen mit Silanen dargestellt werden. Dihalogenphosphine sind in vielen Fällen in der aromatischen Reihe durch Friedel-Crafts-Reaktionen mit PCl_3 leicht erhältlich. Zur Reduktion wird das Dihalogenphosphin zusammen mit dem organischen Silan erhitzt. Dabei bildet sich wahrscheinlich zunächst eine $\text{Si}-\text{P}$ -Bindung, die aber bereits auf Zugabe von Alkohol solvolytisch unter Bildung von Siloxan und Phosphin gespalten wird. Letzteres kann dann direkt abdestilliert werden.

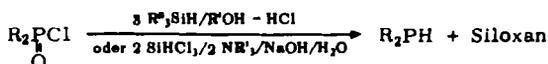
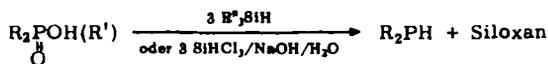
Neben den organischen Silanen kann auch Trichlorsilan (Silicochloroform) zur Darstellung primärer Phosphine aus Dihalogenphosphinen verwendet werden. Dazu werden die Dihalogenphosphine in benzolischer Lösung mit zwei Moll. Trichlorsilan in Gegenwart von zwei Moll. eines tertiärenamins zu primären Phosphinen reduziert. Das Amin kann leicht wieder zurückgewonnen werden. Die Ausbeuten waren in allen Fällen gut.



B. DARSTELLUNG SEKUNDÄRER PHOSPHINE

Sekundäre Phosphine lassen sich durch Reduktion von Phosphinsäuren und deren Derivaten sowohl mit organischen Silanen als auch mit Trichlorsilan darstellen. Als Ausgangsmaterial verwendeten wir die freien Phosphinsäuren, Phosphinsäureester und Phosphinsäurechloride. Bei Verwendung organischer Silane als Reduktionsmittel wurde die Phosphinsäure oder deren Ester zusammen mit dem Silan erhitzt und das gebildete Phosphin abdestilliert. Bei der Reduktion von Phosphinsäurechlorid setzten wir vor Beginn der Destillation Alkohol zu, um evtl. gebildete Silicium-Phosphorverbindungen solvolytisch zu spalten. Die Reduktion der Säurechloride anstatt der freien Säuren ist oft vorteilhafter. Zum Beispiel konnte Dimesitylphosphinsäure mit Phenylsilan nur zu 29%, Dimesitylphosphinsäurechlorid dagegen mit 66% Ausb. zu Dimesitylphosphin reduziert werden.

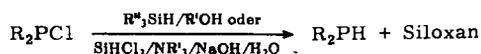
Besonders günstig ist die Verwendung von Trichlorsilan als Reduktionsmittel. Zur Lösung oder Suspension der Phosphinsäure oder des Phosphinsäureesters in Benzol wird das Trichlorsilan zugetropft und darauf zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit wäßriger Natronlauge zersetzt und aus der organischen Phase das Phosphin isoliert. Bei der Reduktion von Phosphinsäurechlorid gibt man zwei Mol eines tertiärenamins zu. Auch hier waren die Ausbeuten gut.



Zur nahezu quantitativen Reduktion von 1 Mol. Phosphinsäure oder deren Ester waren drei Äquivalente $\text{Si}-\text{H}$ eines organischen Silans oder drei Moll. Trichlorsilan notwendig. Zur Reduktion von 1 Mol. Phosphinsäurechlorid wurden 3 Äquivalente $\text{Si}-\text{H}$ eines organischen Silans benötigt. Bei Verwendung von Trichlorsilan dagegen

ließ sich 1 Äquivalent Si—H einsparen, wenn 2 Moll. eines tertiären Amins zugegen waren, so daß zur Reduktion von Phosphinsäurechloriden mit Trichlorsilan 2 Moll. Trichlorsilan ausreichten. Dies deutet auf einen ähnlichen Mechanismus, wie wir ihn für die Reduktion tertiärer Phosphinoxyde mit Trichlorsilan beschrieben haben. Phosphinsäuren allerdings konnten mit Trichlorsilan in Gegenwart eines tertiären Amins nicht reduziert werden. Aus tertiärem Amin und Phosphinsäure bildet sich ein Salz, das dann offenbar nicht mehr reduzierbar ist.

Auch Monohalogenphosphine reagieren mit organischen Silanen und Trichlorsilan zu sekundären Phosphinen.



Diese Reaktion eignet sich beispielsweise gut zur Darstellung von Diphenylphosphin aus Diphenylchlorphosphin. Mit Trichlorsilan als Reduktionsmittel konnten 75% Diphenylphosphin erhalten werden.

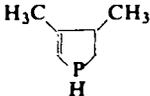
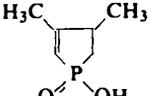
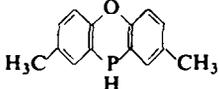
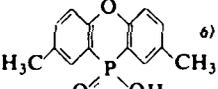
Soweit wir feststellen konnten, wurden funktionelle Gruppen oder Doppelbindungen während der Reduktion mit Silanen nicht beeinflußt. Auch Phosphinsäuren, die den Phosphor in einen Ring eingebaut enthielten, wurden glatt zu den entsprechenden Phosphinen reduziert. Eine Übersicht über die von uns bisher durch Reduktion mit Silanen dargestellten Phosphine gibt die Tabelle.

Die treibende Kraft bei der Reduktion von Phosphin- und Phosphonsäuren mit Silanen ist die Bildung einer Si—O-Bindung³⁾. Silicium übernimmt den Sauerstoff vom Phosphor. Wahrscheinlich ist der erste Schritt eine Komplexbildung zwischen Silan und Phosphorverbindung. Ob die Reduktion stufenweise erfolgt, ließ sich nicht klar entscheiden. Wir reduzierten Benzolphosphonsäure-diäthylester mit Diphenylphosphin in Gegenwart von Benzylchlorid und Butylbromid in der Hoffnung, daß evtl. gebildete Zwischenstufen mit den Alkylhalogeniden in einer ARBUZOV-Reaktion reagieren. Mit Benzylchlorid erhielten wir 15% Phenyldibenzylphosphin, neben Bibenzyl. Mit Butylbromid wurde kein tertiäres Phosphin erhalten. Die Bildung von Phenyldibenzylphosphin könnte auf eine stufenweise Reduktion hinweisen. Sie kann aber auch zwanglos erklärt werden durch die Reaktion von zunächst gebildetem Phenylphosphin mit Benzylchlorid. Das negative Ergebnis mit Butylbromid deutet eher darauf hin. Auch bei Anwendung geringerer Mengen Silan fanden wir immer nur Phosphin neben unveränderter Phosphorverbindung.

Der Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Mono- und Dihalogenphosphinen unterscheidet sich von dem oben beschriebenen. Hier wird zunächst eine Si—P-Bindung gebildet⁴⁾, die dann leicht solvolytisch gespalten werden kann oder thermisch unter Bildung von Phosphin und höhermolekularen Siliciumverbindungen zerfällt. Bei der Reduktion mit Trichlorsilan fängt das hinzugefügte tertiäre Amin den entstehenden Chlorwasserstoff ab und verhindert so die Überführung von Trichlorsilan in das für die Reduktion wertlose Siliciumtetrachlorid.

⁴⁾ G. FRITZ, G. POPPENBURG und M. G. ROCHOLL, *Naturwissenschaften* **49**, 255 [1962]; G. FRITZ, *Fortschr. chem. Forsch.* **4**, 459 [1964].

Durch Reduktion mit Silanen erhaltene Phosphine

Erhaltenes Phosphin	Ausgangsmaterial	Verwendetes Silan	% Ausb.	Sdp./Torr	Bemerk.
a) Primäre Phosphine					
n-C ₄ H ₉ PH ₂ Butylphosphin	n-C ₄ H ₉ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ MPS *)	75 90	60°/760	
i-C ₄ H ₉ PH ₂ Isobutylphosphin	i-C ₄ H ₉ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	MPS *)	95	60°/760	
C ₆ H ₅ PH ₂ Phenylphosphin	C ₆ H ₅ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅ PCl ₂ C ₆ H ₅ PCl ₂	(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ (C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ SiHCl ₃	87 82 55	60°/14	+ 2 Mol (C ₂ H ₅) ₃ N
b) Sekundäre Phosphine					
(n-C ₄ H ₉) ₂ PH Dibutylphosphin	(n-C ₄ H ₉) ₂ P(O)OH (n-C ₄ H ₉) ₂ P(O)Cl (n-C ₄ H ₉) ₂ P(O)Cl	(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ (C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ SiHCl ₃	77 95 63	70°/14	+ 2 Mol (C ₂ H ₅) ₃ N
		(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂	81	146–148°/760	5)
3,4-Dimethyl-Δ ² -phospholin					
		(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂	78	80°/760	5)
3-Methyl-Δ ² -phospholin					
		(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂	73	75°/760	5)
Δ ² -Phospholin					
		(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂	85	128°/0.25	6)
2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin					
(C ₆ H ₅) ₂ PH Diphenylphosphin	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)OCH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ P(O)OH (C ₆ H ₅) ₂ P(O)Cl (C ₆ H ₅) ₂ PCl (C ₆ H ₅) ₂ PCl	(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ SiHCl ₃ (C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ (C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ SiHCl ₃	59 40 88 62.5 75	110°/0.3	+ 1 Mol (C ₂ H ₅) ₃ N
(2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂) ₂ PH Bis-[2,4,6-trimethylphenyl]-phosphin	(2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂) ₂ -P(O)OH (2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂) ₂ -P(O)Cl	(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ C ₆ H ₅ SiH ₃	29 66	Schmp. 74°	
((p)(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ PH Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin	((p)(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ -P(O)OH ⁷⁾	(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂	55	220–225°/0.05 Schmp. 137°	

*) MPS = Methylpolysiloxan.

5) U. HASSERODT, K. HUNGER und F. KORTE, Tetrahedron [London] **19**, 1563 [1963].6) L. D. FREEDMAN, G. O. DOAK und J. R. EDMISTEN, J. org. Chemistry **26**, 284 [1961].7) M. BOURNEUF, Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1808 [1923].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von Fräulein G. FRIESE, K. ADRIAN und H. J. ARENZ)

*Butylphosphin*⁸⁾

a) 77.6 g (400 mMol) *Butanphosphonsäure-diäthylester* und 147.2 g (800 mMol) *Diphenylsilan* wurden zusammen in einem Kolben mit Rückflußkühler (mittels Kryostat auf -30° gekühlt) und diesem aufgesetzter Destillationsbrücke unter Stickstoff 3 Stdn. auf $150-200^{\circ}$ erhitzt. Dann wurde der Kryostat mit dem Kühler der Destillationsbrücke verbunden, um diesen auf -30° zu bringen. Die Vorlage wurde ebenfalls auf -30° gekühlt. Bei einer Badtemperatur bis 200° gingen bei $60^{\circ}/760$ Torr im leichten Stickstoffstrom 27 g (75%) *Butylphosphin* über.

b) 19.4 g (100 mMol) *Butanphosphonsäure-diäthylester* und 43 g *Methylpolysiloxan* wurden in einem Dreihalskolben mit Vibromischer und Rückflußkühler unter Rühren 3 Stdn. auf 200° und dann 2 Stdn. auf 275° erhitzt. Der Rückflußkühler war mit einer Destillationsbrücke verbunden. In der mit Trockeneis/Methylenchlorid gekühlten Vorlage wurden 8.0 g (90%) *Butylphosphin* aufgefangen.

Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

*Isobutylphosphin*⁸⁾: Analog *Butylphosphin* aus *Isobutanphosphonsäure-diäthylester*, Ausb. 95%, Sdp. $_{760}$ 60° .

*Phenylphosphin*⁹⁾:

a) 21.4 g (100 mMol) *Benzolphosphonsäure-diäthylester* und 36.8 g (200 mMol) *Diphenylsilan* wurden 3 Stdn. auf 200° unter Rückfluß erhitzt. Die anschließende Destillation ergab bei $130-140^{\circ}/760$ Torr 9.6 g (87%) *Phenylphosphin*. Wegen der Flüchtigkeit des Phenylphosphins wurde die Vorlage gekühlt.

b) 35.8 g (200 mMol) *Phenyldichlorphosphin* und 36.8 g (200 mMol) *Diphenylsilan* wurden 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Anschließend wurden 20 ccm Äthanol zugegeben, und im Stickstoffstrom wurde das *Phenylphosphin* übergetrieben. Ausb. 18 g (82%).

c) 35.8 g (200 mMol) *Phenyldichlorphosphin*, 30 g (220 mMol) *Trichlorsilan* und 22 g (220 mMol) *Triäthylamin* wurden in 250 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 150 ccm 20-proz. Natronlauge wurde die benzol. Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert. Bei $60^{\circ}/14$ Torr gingen 12 g (55%) *Phenylphosphin* über. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

*Dibutylphosphin*⁸⁾

a) 26.7 g (150 mMol) *Dibutylphosphinsäure* wurden mit 41.4 g (225 mMol) *Diphenylsilan* 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Anschließend wurde destilliert. Bei $68-70^{\circ}/14$ Torr gingen 16.8 g (77%) *Dibutylphosphin* über, die in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wurden.

b) 19.65 g (100 mMol) *Dibutylphosphinsäurechlorid* und 27.6 g *Diphenylsilan* wurden 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Anschließend gingen bei $70^{\circ}/14$ Torr 13.9 g (95%) *Dibutylphosphin* über.

c) 19.65 g (100 mMol) *Dibutylphosphinsäurechlorid*, 30 g (220 mMol) *Trichlorsilan* und 22 g (220 mMol) *Triäthylamin* wurden in 250 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit 100 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Die benzol. Lösung lieferte bei $70^{\circ}/14$ Torr 9.2 g (63%) *Dibutylphosphin*.

⁸⁾ A. R. STILES, F. F. RUST und W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 3282 [1952].

⁹⁾ L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 [1959].

3.4-Dimethyl- Δ^2 -phospholin¹⁰⁾: 21.8 g (150 mMol) *1-Hydroxy-1-oxo-3.4-dimethyl- Δ^2 -phospholin⁵⁾* und 41.4 g (225 mMol) *Diphenylsilan* wurden 4 Stdn. auf 150–190° erhitzt. Anschließend wurde destilliert. Bei 146–148°/760 Torr gingen 13.8 g (81 %) *3.4-Dimethyl- Δ^2 -phospholin¹⁰⁾* über, die in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Die Verbindung entzündet sich bei Berührung mit Luft. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

3-Methyl- Δ^2 -phospholin¹⁰⁾: Wie vorstehend aus *1-Hydroxy-1-oxo-3-methyl- Δ^2 -phospholin⁵⁾* und *Diphenylsilan*. Sdp.₇₆₀ 80°, Ausb. 78 %.

Δ^2 -Phospholin¹⁰⁾: Analog der Darstellung von 3.4-Dimethyl- Δ^2 -phospholin aus *1-Hydroxy-1-oxo- Δ^2 -phospholin⁵⁾* mit *Phenylsilan*. Sdp.₇₆₀ 75°, Ausb. 73 %.

2.8-Dimethyl-phenoxaphosphin¹⁰⁾: 73 g (275 mMol) *10-Hydroxy-10-oxo-2.8-dimethyl-phenoxaphosphin* und 84 g (450 mMol) *Diphenylsilan* wurden 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Anschließend wurde das *2.8-Dimethyl-phenoxaphosphin* bei 128°/0.25 Torr abdestilliert. Ausb. 54.2 g (85 %) Kristalle, Schmp. 56° (unter Stickstoff), die luftempfindlich sind. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

Diphenylphosphin¹¹⁾

a) 34.8 g (150 mMol) *Diphenylphosphinsäure-methylester* und 41.4 g (225 mMol) *Diphenylsilan* wurden 4 Stdn. auf 190° erhitzt. Die Destillation ergab bei 105–115°/0.35 Torr 16.8 g (59 %) *Diphenylphosphin*.

b) Die Suspension von 22 g (100 mMol) *Diphenylphosphinsäure* in 100 ccm trockenem Benzol und 40.6 g (300 mMol) *Trichlorsilan* kochte man 2 Stdn. unter Rückfluß, trennte nach Zugabe von 100 ccm 20-proz. Natronlauge die organische Phase ab, wusch mit Wasser, trocknete über CaCl₂ und destillierte fraktioniert. 7.2 g (40 %) *Diphenylphosphin* wurden bei Sdp._{0.3} 110° erhalten.

c) 23.6 g (100 mMol) *Diphenylphosphinsäurechlorid* und 27.6 g (150 mMol) *Diphenylsilan* wurden 3 Stdn. auf 200–250° erhitzt. Nach Abkühlen und Zugeben von 10 ccm Äthanol destillierten bei 107°/0.07 Torr 16.5 g (88 %) *Diphenylphosphin*.

d) 44 g (200 mMol) *Diphenylchlorphosphin* und 18.4 g (100 mMol) *Diphenylsilan* wurden 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Zugabe von 10 ccm Äthanol wurde fraktioniert destilliert. Bei 165°/14 Torr gingen 23 g (62.5 %) *Diphenylphosphin* über.

e) 22 g (100 mMol) *Diphenylchlorphosphin*, 15 g (110 mMol) *Trichlorsilan* und 11 g (110 mMol) *Triäthylamin* wurden in 80 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit 80 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt, die organische Phase abgetrennt, gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert. Bei 155°/12 Torr gingen 14 g (75 %) *Diphenylphosphin* über. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphinsäure: Zu einer aus 80 g (400 mMol) *2.4.6-Trimethylbrombenzol* und 9.6 g (400 mg-Atom) *Magnesium* in Tetrahydrofuran bereiteten Grignard-Lösung wurden 30.5 g (200 mMol) *Phosphoroxychlorid* in Tetrahydrofuran getropft. Nach Ausreagieren wurde in salzsaures Eiswasser eingerührt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, in eine äthanol. Lösung von Natriumäthylat eingetragen, die Mischung 30 Min. gekocht, mit 20-proz. Natronlauge versetzt und nochmals 30 Min. gekocht. Nach Ansäuern mit Salzsäure fiel die *Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphinsäure* aus. Aus Äthanol Ausb. 32 g (53 %), Schmp. 210°.

C₁₈H₂₃PO₂ (302.3) Ber. C 71.58 H 7.68 P 10.28 Gef. C 71.94 H 8.13 P 10.32

¹⁰⁾ Über die Charakterisierung der Substanz wird an anderer Stelle berichtet.

¹¹⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2871 [1958].

Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphin

a) 13 g (43 mMol) *Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphinsäure* und 12 g (65 mMol) *Diphenylsilan* wurden 3 Stdn. auf 300° erhitzt. Bei der Destillation ging zwischen 140 und 160°/0.1 Torr ein Produkt über, das schnell kristallisierte. Aus Äthanol Ausb. 4.0 g (29%), Schmp. 74°, nicht luftempfindlich.

$C_{18}H_{23}P$ (270.4) Ber. C 80.07 H 8.59 P 11.47 Gef. C 79.53 H 8.74 P 10.94

b) 18.6 g (58 mMol) *Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphinsäurechlorid* und 6.3 g (58 mMol) *Phenylsilan* wurden 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Zugabe von 10 ccm Äthanol wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und destilliert. Die Fraktion zwischen 170 und 190°/0.5 Torr lieferte aus Äthanol 10.3 g (66%) *Phosphin*.

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin: 30.6 g (100 mMol) *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphinsäure*⁷⁾ und 28 g (150 mMol) *Diphenylsilan* wurden 2 Stdn. auf 200–250° erhitzt. Das bei 220–225°/0.05 Torr übergehende Destillat kristallisierte mit Schmp. 137°. Ausb. 15 g (55%), an der Luft stabil.

$C_{16}H_{21}N_2P$ (272.3) Ber. C 70.65 H 7.78 N 10.30 P 11.40
Gef. C 68.93 H 7.82 N 11.34 P 9.97