

Günter Paulus Schiemenz

Aromatische Phosphine mit Substituenten zweiter Ordnung, II¹⁾

Indirekte Funktionalisierung von Triphenylphosphin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 26. Juli 1965)

Zur Synthese der bislang unzugänglichen Phosphine $(C_6H_5)_2P-C_6H_4-X(p)$ ($X = NO_2, COCH_3$) wurde durch Abwandlung und Kombination bekannter Teilschritte ein neues Verfahren offenbar großer Anwendungsbreite zur indirekten Funktionalisierung von Triphenylphosphin entwickelt.

In der Reihe der Phosphine $(C_6H_5)_2P-C_6H_4-X(p)$ (**1**, $X =$ Substituenten zweiter Ordnung)¹⁾ waren an Verbindungen mit gängigen $-M$ -Substituenten das Diphenyl- $[p$ -nitro-phenyl]-phosphin (**1a**) und das p -Diphenylphosphino-acetophenon (**1b**) noch unbekannt. Von ihnen ist vor allem das Nitrophosphin sowohl bindungstheoretisch als auch — wegen der gleichzeitigen Anwesenheit einer leicht oxydierbaren und einer leicht reduzierbaren Gruppe in einer Molekel — in präparativer Hinsicht von besonderem Interesse; das spärliche bekannte Material zur Reaktion von Phosphinen mit Nitroverbindungen^{2,3)} ließ hoffen, daß die Verbindung grundsätzlich existenzfähig sein würde. Jedoch waren beide Phosphine nach bekannten präparativen Methoden nicht zugänglich.

Aromatische Phosphine mit Substituenten zweiter Ordnung in p -Stellung zum Phosphor lassen sich nicht durch die gängigen Phosphinsynthesen herstellen¹⁾. Auch durch nachträgliche Abwandlung des Substituenten X in anderen aromatischen Phosphinen **1** wird nur eine begrenzte Anzahl derartiger Phosphine erschlossen¹⁾.

Vom Triphenylphosphin selbst führte bisher überhaupt kein Weg in die genannte Substanzklasse: Eine direkte Funktionalisierung von Triphenylphosphin ohne Oxydation der Phosphinfunktion⁴⁾ gelang nur durch Metallierung, und zwar, wie beim Triphenylamin⁵⁾, in m -Stellung: anschließende Reaktion mit Kohlendioxid ergab in niedriger Ausbeute m -Diphenylphosphino-benzoesäure⁶⁾. Anders als im Triphenylamin nimmt im Triphenylphosphin das freie Elektronenpaar am Heteroatom so wenig an der Mesomerie teil, daß es einerseits sehr leicht eine vierte σ -Bindung eingehen kann, andererseits die p -Stellungen der Phenylreste

¹⁾ I. Mitteil.: G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **99**, 504 (1966), vorstehend.

²⁾ L. Horner und K. Klüpfel, Liebigs Ann. Chem. **591**, 69 (1955); L. Horner und H. Hoffmann, Angew. Chem. **68**, 473 (1956).

³⁾ S. A. Buckler, L. Doll, F. K. Lind und M. Epstein, J. org. Chemistry **27**, 794 (1962); A. C. Bellaart, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **83**, 718 (1964). Vgl. J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie und R. J. G. Searle, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4831.

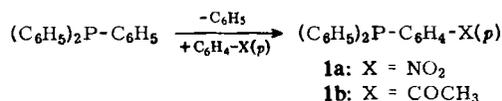
⁴⁾ A. Michaelis und H. von Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 (1885); F. Challenger und J. F. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **125**, 2675 (1924).

⁵⁾ H. Gilman und G. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3208 (1940).

⁶⁾ H. Gilman und G. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. **67**, 824 (1945).

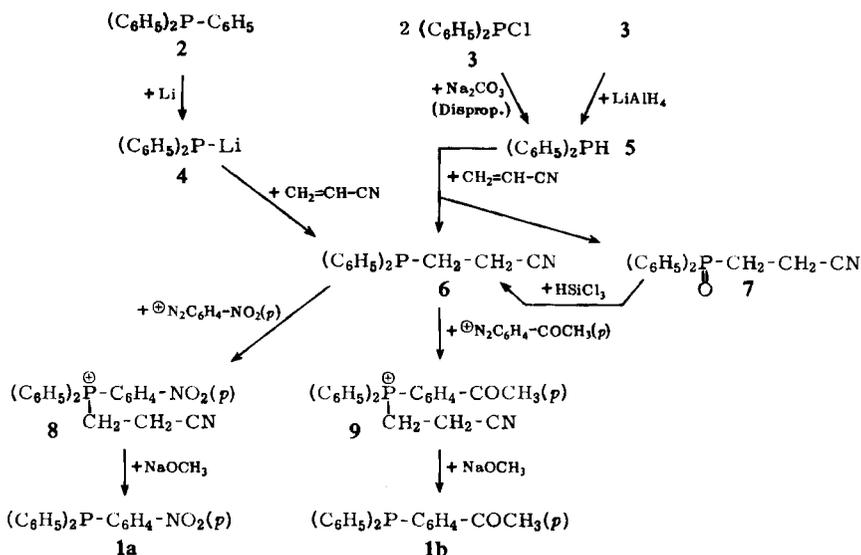
praktisch gar nicht für eine elektrophile Substitution aktiviert: Während z. B. Triphenylamin leicht in einer Vilsmeier-Reaktion in hoher Ausbeute in die Tri-*p*-formyl-Verbindung übergeht⁷⁾, verhält sich Triphenylphosphin selbst unter verschärften Bedingungen völlig inert⁸⁾.

Es verbleibt die Möglichkeit, im Triphenylphosphin einen ganzen Phenylrest durch einen anderen Arylrest $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}(p)$ zu ersetzen:



jedoch konnten wir den Anwendungsbereich des Verfahrens von *Aguiar*⁹⁾ bislang nicht auf Verbindungen mit Substituenten zweiter Ordnung ausdehnen. Dagegen ließen sich die gesuchten Phosphine **1a** und **1b** leicht darstellen, wenn anstelle des abgespaltenen Phenylrests zunächst als Hilfsgruppe ein β -Cyanäthylrest angegliedert und nach Einführung des *p*-Nitro- bzw. *p*-Acetylphenylrests wieder eliminiert wurde.

Aus Triphenylphosphin (**2**) wurde nach *Aguiar*⁹⁾ Lithium-diphenylphosphid (**4**) hergestellt, das mit Acrylnitril [β -Cyan-äthyl]-diphenyl-phosphin (**6**) gab.



⁷⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. C. D. Wilson), Amer. Pat. 2558285 (1951), C. A. 46, 1041 (1952).

⁸⁾ G. P. Schiemenz, unveröffentlicht. Möglicherweise gehört hierher auch die mechanistisch nicht endgültig geklärte Kernbromierung mit *N*-Brom-succinimid, die vom Triphenylamin zum Diphenyl-*p*-brom-phenylamin führt, beim Triphenylphosphin jedoch versagt; vgl. M. F. Abdal-Wahab und M. Z. Barakat, Mh. Chem. 88, 692 (1957); L. Horner, E. Winkelmann, K. H. Knapp und W. Ludwig, Chem. Ber. 92, 288 (1959); L. Horner und E. H. Winkelmann, Angew. Chem. 71, 349 (1959); F. L. Lambert, W. D. Ellis und R. J. Parry, J. org. Chemistry 30, 304 (1965).

⁹⁾ A. M. Aguiar, J. Beister und A. Mills, J. org. Chemistry 27, 1001 (1962); A. M. Aguiar, H. J. Greenberg und K. E. Rubenstein, ebenda 28, 2091 (1963); vgl. auch W. Kuchen und H. Buchwald, Angew. Chem. 69, 307 (1957).

Ergiebiger war **6** aus Chlor-diphenyl-phosphin (**3**) zugänglich. Bereits *Mann* und *Millar*¹⁰⁾ hatten aus **3** in einer Disproportionierungsreaktion^{10, 11)} Diphenylphosphin (**5**) hergestellt, das thermisch an Acrylnitril addiert wurde. Im ersten Teilschritt geht stöchiometrisch die Hälfte des Chlorphosphins verloren, der zweite Schritt eignet sich nur für kleinere Ansätze¹⁰⁾. Beide Nachteile lassen sich vermeiden, wenn man das Chlorphosphin mit Lithiumalanat reduziert¹²⁾ und das entstandene Diphenylphosphin — vorteilhaft ohne Isolierung — nach dem Vorbild der entsprechenden Darstellung des Tris- $[\beta$ -cyan-äthyl]- und des Bis- $[\beta$ -cyan-äthyl]-phenyl-phosphins durch *Rauhut* und Mitarbb.¹³⁾ alkalikatalysiert an Acrylnitril addiert. Zwar entstanden neben 44–58% des Phosphins erhebliche Mengen an $[\beta$ -Cyan-äthyl]-diphenyl-phosphinoxid (**7**), jedoch ließ sich dieses mit Trichlorsilan¹⁴⁾ in guter Ausbeute zum Phosphin reduzieren.

$[\beta$ -Cyan-äthyl]-diphenyl-phosphin (**6**) reagierte unter den Bedingungen der von *Horner* und *Hoffmann*¹⁵⁾ an Triarylphosphinen ausgearbeiteten *Diazomethode* mit *p*-Nitro- bzw. *p*-Acetyl-benzoldiazoniumchlorid-Lösungen zu [*p*-Nitro-phenyl]- und [*p*-Acetyl-phenyl]- $[\beta$ -cyan-äthyl]-diphenyl-phosphoniumchlorid, die mit Natriummethylat — ebenso wie andere β -Cyanäthyl-¹⁶⁾ und ähnliche Phosphoniumsalze¹⁷⁾ — in die gesuchten Phosphine **1a** und **1b** übergingen. Der glatte Verlauf ist beim Nitro-phosphin insofern bemerkenswert, als Phosphin unter ähnlichen Bedingungen aromatische Nitroverbindungen in hohen Ausbeuten zu Azoxyverbindungen reduziert³⁾.

Bei der Arylierung erreichten die Ausbeuten mit nur ca. 20–25% nicht die untere Grenze des bei Anwendung der *Diazomethode* auf Triphenylphosphin gefundenen Intervalls¹⁵⁾. Dieser Schritt stellt somit einerseits in Bezug auf die Ausbeute den Engpaß des Verfahrens dar, bedingt jedoch andererseits, wie die hier neu dargestellten Phosphine zeigen, durch den großen Spielraum hinsichtlich der Art des neu anzugliedernden Arylrests selbst und der Art und Stellung von Substituenten an ihm¹⁵⁾ den gegenüber anderen Phosphinsynthesen größeren Anwendungsbereich des neuen Verfahrens. Zudem dürfte es sich bei den hier beschriebenen Beispielen um besonders ungünstige Fälle handeln, da die Umsetzung mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auch beim Triphenylphosphin zu den am wenigsten ergebigen Beispielen der *Diazomethode* zu gehören scheint.

10) *F. G. Mann* und *I. T. Millar*, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4453.

11) *C. Dörken*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **21**, 1505 (1888); vgl. auch *A. Michaelis* und *L. Gleichmann*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **15**, 801 (1882).

12) Auf freundlichen Rat von *M. Grayson*. Vgl. *L. Horner*, *H. Hoffmann* und *P. Beck*, *Chem. Ber.* **91**, 1583 (1958).

13) *M. M. Rauhut*, *I. Hechenbleikner*, *H. A. Currier*, *F. C. Schaefer* und *V. P. Wystrach*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1103 (1959).

14) Zur Methode vgl. *H. Fritzsche*, *U. Hasserodt* und *F. Korte*, *Chem. Ber.* **98**, 171 (1965).

15) *L. Horner* und *H. Hoffmann*, *Chem. Ber.* **91**, 45 (1958).

16) *M. Grayson*, *P. T. Keough* und *G. A. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4803 (1959); *H. Hoffmann*, *Chem. Ber.* **94**, 1331 (1961); *D. P. Young*, *W. E. McEwen*, *D. C. Velez*, *J. W. Johnson* und *C. A. VanderWerf*, *Tetrahedron Letters [London]* **1964**, 359.

17) *G. W. Fenton* und *C. K. Ingold*, *J. chem. Soc. [London]* **1929**, 2342; *L. Hey* und *C. K. Ingold*, ebenda **1933**, 531; *R. P. Welcher* und *N. E. Day*, *J. org. Chemistry* **27**, 1824 (1962); *H. J. Bestmann* und *H. Schulz*, *Angew. Chem.* **73**, 620 (1961); *H. J. Bestmann*, *F. Seng* und *H. Schulz*, *Chem. Ber.* **96**, 465 (1963); *H. J. Bestmann*, *H. Häberlein* und *I. Pils*, *Tetrahedron [London]* **20**, 2079 (1964); *G. Wittig*, *H. Eggers* und *P. Duffner*, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 10 (1958), sowie die wohl nicht sterisch, sondern analog der Deutung von *G. Wittig* und Mitarbb. zu interpretierenden Befunde von *A. M. Aguiar*, *H. Aguiar* und *D. Daigle*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 671 (1965).

Während *p*-Diphenylphosphino-acetophenon (**1b**) die für Triarylphosphine charakteristische thermische Stabilität aufweist, zersetzt sich Diphenyl-*[p*-nitrophenyl]-phosphin (**1a**) bei längerem Erhitzen auf 120°, ist jedoch bei Raumtemperatur unbeschränkt haltbar und zeigt die typischen Phosphinreaktionen: Beide Phosphine gaben mit Wasserstoffperoxid die entsprechenden Phosphinoxide, mit Schwefel die Phosphinsulfide und mit Methyljodid und -bromid (nicht kristallisierende) Phosphoniumsalze.

Herrn Prof. Dr. R. Grewe und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die großzügige Förderung dieser Arbeit, Frau U. Berz-List für ihre interessierte und geschickte Mitarbeit an den Experimenten herzlich gedankt.

Beschreibung der Versuche

1. [β -Cyan-äthyl]-diphenyl-phosphin (**6**) aus Triphenylphosphin (**2**): Zu 893 mg (129 μ mol) Lithiumkügelchen¹⁸) in 50 ccm Tetrahydrofuran (THF) gab man unter Stickstoff und Rühren die Lösung von 16.7 g (64 mMol) **2** in 125 ccm THF zügig zu; dabei stieg die Innentemp. von +19 auf +22°, und die Mischung färbte sich braunrot. Nach 3stdg. Rühren ohne Bad (währenddessen die Innentemp. zeitweise bis +32° stieg) wurden 7.0 ccm (64 mMol) *tert*-Butylchlorid zugesetzt, die Mischung 10 Min. zum Rückfluß erhitzt, die Lösung von 10.5 g (198 mMol) Acrylnitril in 50 ccm THF eingetropfelt, erneut 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann 15 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Danach gab man erst 100 ccm einer konz. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung, dann verd. Salzsäure zu, trennte die organische Phase ab und schüttelte die Wasserphase dreimal mit Benzol aus; dabei schied sich ein in beiden Phasen unlösl. Gummi aus. Der Rückstand der eingedampften THF-Lösung wurde mit Benzol ausgekocht; Destillation der vereinigten Benzolauzüge ergab nach niedriger siedenden Fraktionen **6** vom Sdp._{0.06} 175–178°, nach Umkrist. aus Methanol 1.32 g (9%), Schmp. 57–61°, Misch-Schmp. mit authent. Probe¹⁰) ohne Depression.

2. **6** aus Chlor-diphenyl-phosphin (**3**), Zweistufenverfahren

a) Diphenylphosphin (**5**) durch Disproportionierung von **3**^{10,11}): Zu einer gerührten Lösung von 25.0 g (236 mMol) Natriumcarbonat in 80 ccm Wasser tropften in 1/2 Stde. unter Stickstoff 50.0 g (226 mMol) **3**; dabei entwickelte sich Kohlendioxid. Danach wurde die Mischung 1/2 Stde. auf 50° erwärmt und dann mit 300 ccm Benzol versetzt. Destillation der Benzolphase im Stickstoffstrom ohne Vakuum erbrachte 14.7 g (70%) **5** vom Sdp. 275–278°. Bei einem gleichartigen Ansatz, bei dem das Phosphin i. Vak. destilliert wurde, betrug die Ausb. 84% (Sdp.₂₇ 160–165°).

b) Thermische Anlagerung von **5** an Acrylnitril¹⁰): 6.5 g (35 mMol) **5** und 3.8 g (72 mMol) Acrylnitril wurden unter Stickstoff im Bombenrohr 7 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Auskochen des Produkts mit Methanol kristallisierten aus den Methanolextrakten 2.5 g (30%) **6**, Schmp. 63.5–64° (Lit.¹⁰): 71%, Schmp. 64–64.5°).

c) Basenkatalysierte Anlagerung von **5** an Acrylnitril: Zu einer im Eisbad gekühlten, gerührten Mischung von 14.7 g (79 mMol) **5** in 25 ccm Acetonitril und 5.0 ccm wäßr. 10*n* KOH ließ man unter Stickstoff 5.05 g (95 mMol) Acrylnitril tropfen. Nach 2 1/2stdg. Rühren wurde die organische Phase abgetrennt, dreimal mit je 10 ccm konz. wäßr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und bei 80° Badtemp./20 Torr eingeengt. Aus der Lösung des Rückstands in Methanol kristallisierten nach Animpfen 14.3 g (76%) **6**, Schmp. 62–63°. In einem weiteren Ansatz betrug die Ausb. 78%.

¹⁸) G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **98**, 65 (1965).

3. [β -Cyan-äthyl]-diphenyl-phosphin (6), Eintopfverfahren: Unter Stickstoff tropfte in 1 Stde. die Lösung von 88.0 g (0.40 Mol) 3 in 320 ccm Äther zu einer gerührten, im Eisbad gekühlten Mischung von 15.2 g (0.40 Mol) Lithiumalanat und 400 ccm Äther. Nach $1/2$ stdg. Rühren bei Raumtemp. und $3/4$ stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde die Mischung erneut abgekühlt und tropfenweise mit 80.0 g (1.11 Mol) Äthylacetat, dann mit 7 ccm Wasser versetzt. Danach destillierte man die Hauptmenge der Lösungsmittel ab und gab zum Rückstand erst 100 ccm Acetonitril, dann 25.2 ccm wäßr. 10*n* KOH und schließlich bei 0° langsam 25.5 g (0.48 Mol) Acrylnitril. Nach 17 Stdn. wurde die Mischung mit verd. Salzsäure angesäuert und dreimal mit Benzol ausgezogen. Fraktionierte Destillation der Benzolextrakte ergab 41.3 g (44%) krist. 6 vom Sdp._{0.1} 180–184°. (Bei zwei gleichartigen, aber kleineren Ansätzen betrug die Ausb. 45 und 58%) – Bei mehrtägigem Stehenlassen kristallisierte der Destillationsrückstand durch: 33.0 g (33%) [β -Cyan-äthyl]-diphenyl-phosphinoxid (7), farbl. Kristalle nach Sublimation bei 120°/10⁻³ Torr und Umkrist. aus Benzol/Ligroin, Schmp. 105–106°.

C₁₅H₁₄NOP (255.3) Ber. N 5.49 Gef. N 5.66

4. [β -Cyan-äthyl]-diphenyl-phosphin (6) aus [β -Cyan-äthyl]-diphenyl-phosphinoxid (7): Eine heiße Lösung von 6.29 g (24.6 mMol) 7 in 25 ccm Benzol begann beim Zutropfen von 6.0 ccm (59.3 mMol) Trichlorsilan zunächst heftig aufzusieden. Nach Abklingen der Reaktion erhitzte man 2 Stdn. zum Sieden, kühlte dann im Eisbad und versetzte mit 30-proz. Natronlauge. Die Benzolphase wurde zweimal mit Wasser gewaschen und dann eingedampft. Destillation des öligen Rückstands i. Vak. gab 4.21 g (71%) 6 vom Sdp._{0.005} 151–165°, das in der Vorlage kristallisierte. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 62–63° (aus Methanol).

5. [β -Cyan-äthyl]-diphenyl-[*p*-nitro-phenyl]-phosphoniumjodid (8-Jodid): Zu einer filtrierten und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllten Diazoniumsalz-Lösung aus 6.9 g (50 mMol) *p*-Nitranilin, 26.3 g konz. Salzsäure und 3.45 g (50 mMol) Natriumnitrit in 30 ccm Wasser wurden unter Eiskühlung 6.64 g Natriumhydroxid in 25 ccm Wasser, dann 13.60 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser und schließlich tropfenweise während 35 Min. 11.95 g (50 mMol) 6 in 200 ccm Äthylacetat zugegeben; hierbei entwickelte sich Stickstoff, die Mischung wurde dunkelbraun. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Wasserphase abgetrennt, zweimal mit je 150 ccm Äther ausgeschüttelt und eingedampft. Den Rückstand extrahierte man im Heißextraktor erschöpfend mit Chloroform; nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 4.34 g (22%) [β -Cyan-äthyl]-diphenyl-[*p*-nitro-phenyl]-phosphoniumchlorid (entspr. 8) als Öl. Natriumjodid fällte aus der wäßr. Lösung des Chlorids das Phosphoniumjodid, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 89–95° (aus Wasser).

C₂₁H₁₈N₂O₂PJJ (488.3) Ber. N 5.74 Gef. N 5.40

In einem weiteren Ansatz betrug die Ausbeute an Phosphoniumchlorid 16%.

Ein analoger Modellversuch mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Triphenylphosphin lieferte 37% Triphenyl-[*p*-nitro-phenyl]-phosphoniumjodid als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 201–203° (Zers.) (aus Wasser).

C₂₄H₁₉NO₂PJJ (511.3) Ber. J 24.82 N 2.74 Gef. J 24.32 N 2.54

In der Lit. wurde als Schmp. 228° (Zers.) angegeben (Ausb. des Chlorids $\geq 40\%$)¹⁵.

6. Diphenyl-[*p*-nitro-phenyl]-phosphin (1a): 4.33 g (10.9 mMol) öliges 8-Chlorid wurde in einer aus 277 mg (12 mg-Atom) Natrium in 10 ccm Methanol bereiteten Natriummethylatlösung unter Stickstoff 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann destillierte man das Methanol ab und verteilte den Rückstand zwischen Benzol und Wasser; ein schwarzer Teer war in beiden

Phasen unlöslich. Als Destillationsrückstand der Benzolphase verblieb ein bräunliches Öl, das nach Zugabe einiger Tropfen Methanol sofort kristallisierte: 2.30 g (69%) **1a**, gelbliche Blättchen vom Schmp. 96–97° (aus Methanol).

$C_{18}H_{14}NO_2P$ (307.3) Ber. N 4.56 Gef. N 4.64 Mol.-Gew. 297, 303 (tensiometr. in Chlf.)

In einem weiteren Ansatz mit einem Unterschub an Natriummethylat (75% der ber. Menge) betrug die Ausb. an Phosphin 85%, bez. auf eingesetztes Natrium. Das Phosphin gab mit *Wasserstoffperoxid* in Aceton *Diphenyl-[p-nitro-phenyl]-phosphinoxid*, Schmp. 152–154° (aus Methanol/Wasser).

$C_{18}H_{14}NO_3P$ (323.3) Ber. N 4.33 Gef. N 4.35,

und mit *Schwefel* in Benzol *Diphenyl-[p-nitro-phenyl]-phosphinsulfid*, Schmp. 86–88° (aus Methanol).

$C_{18}H_{14}NO_2PS$ (339.4) Ber. N 4.13 S 9.45 Gef. N 4.10 S 9.25

Für einen Modellversuch wurde durch 3stdg. Erhitzen von 13.1 g (50 mMol) *Triphenylphosphin* mit 6.7 g (50 mMol) β -*Brom-propionitril* auf 180° [β -*Cyan-äthyl*]-*triphenylphosphoniumbromid* hergestellt, Ausb. 18.6 g (94%), Schmp. 218–220° (aus Nitrobenzol oder Chloroform/Benzol).

$C_{21}H_{19}NPJBr$ (396.3) Ber. Br[⊖] 20.17 N 3.53 Gef. Br[⊖] 20.60 N 3.45

7.92 g (20 mMol) des *Bromids* wurden mit einer Natriummethylat-Lösung aus 460 mg (20 mg-Atom) *Natrium* in 20 ccm *Methanol* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt; aus der erkaltenen Lösung kristallisierten 4.55 g *Triphenylphosphin* vom Schmp. 80–81° aus. Aufarbeitung des Filtrats, wie beim Nitrophosphin beschrieben, lieferte weitere 0.33 g; Gesamtausb. 4.88 g (93%, Lit.¹⁹⁾: 93%, ausgehend vom Jodid).

7. *p-Diphenylphosphino-acetophenon* (**1b**): Zu einer filtrierten und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllten Diazoniumsalz-Lösung aus 7.47 g (55 mMol) *p-Amino-acetophenon*, 26.3 g konz. *Salzsäure* und 3.88 g (56 mMol) *Natriumnitrit* in 35 ccm Wasser wurden unter Eisbadkühlung 6.64 g Natriumhydroxid in 25 ccm Wasser, dann 13.6 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser und schließlich tropfenweise in 45 Min. 13.2 g (55 mMol) **6** in 200 ccm Äthylacetat gegeben; dabei entwickelte sich Stickstoff. Nach weiterem 1½stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde aufgearbeitet, wie unter 5. beschrieben. Das *Phosphoniumchlorid* fiel amorph als trockener Schaum an, Ausb. 5.12 g (24%). 4.42 g (11 mMol) davon wurden mit der Lösung von 310 mg (13 mg-Atom) *Natrium* und 10 ccm *Methanol* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung, wie für das Nitrophosphin beschrieben, hinterließ als Rückstand der Benzolphase ein bräunliches Öl, aus dessen Methanollösung *p-Diphenylphosphino-acetophenon* (**1b**) auskristallisierte, Ausb. 1.59 g (46%), nach Sublimation bei 120°/10⁻² Torr und anschließender Umkristallisation aus Methanol farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 121–123°.

$C_{20}H_{17}OP$ (304.3) Ber. P 10.18 Gef. P 10.11

Das *Phosphin* gab mit *Wasserstoffperoxid* in Aceton *p-Diphenylphosphinyl-acetophenon*, Schmp. 119–120° (aus Methanol/Wasser, Misch-Schmp. mit dem Phosphin stark deprimiert).

$C_{20}H_{17}O_2P$ (320.3) Ber. P 9.67 Gef. P 9.67,

und mit *Schwefel* in Benzol *p-Diphenylthiophosphinyl-acetophenon*, Schmp. 95–98° (aus Methanol).

$C_{20}H_{17}OPS$ (336.4) Ber. S 9.53 Gef. S 9.40

¹⁹⁾ H. Hoffmann, l. c.¹⁶⁾