

Organische Verbindungen des Phosphors. I. Mitt.
Über die Darstellung primärer Phosphine durch
reduktive Methoden

Von

F. Pass und H. Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an
der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 20. Januar 1959)

Es wird über die Reduktion verschiedener organischer Phosphorverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid zu primären Phosphinen berichtet. Zur Klärung des Verlaufs dieser Reduktion bei Phenyldichlorphosphin wurde nach verschiedenen Methoden Tetraphenylcyclotetraphosphin hergestellt, das Reaktionsverhalten dieser Verbindung untersucht und an den dargestellten Produkten Vergleichsanalysen zur Strukturbestimmung vorgenommen. Metallisches Natrium in Form einer Dispersion erwies sich ebenfalls für die Reduktion von Phenyldichlorphosphin als brauchbar, so daß in einfacher Arbeitsweise Phenylphosphin und Tetraphenylcyclotetraphosphin hergestellt werden konnten.

Nachdem vor einiger Zeit von anderer Seite eine Arbeit veröffentlicht wurde¹, die in wesentlichen Teilen mit Untersuchungen übereinstimmt, die seit längerer Zeit in unserem Institut im Gange sind, sollen ebenfalls einige Arbeitsergebnisse sowohl zur Bestätigung wie auch als Ergänzung berichtet werden.

Es stehen zwar eine größere Zahl von Darstellungsmöglichkeiten für Phosphine zur Verfügung^{2, 3}, doch sind diese entweder in ihrer Durchführung oder in ihren Ausbeuten, insbesondere bei der Herstellung der

¹ L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, Chem. Ber. **91**, 1583 (1958).

² G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1950.

³ F. G. Mann und I. T. Millar, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 3039.

primären Phosphine, wenig aussichtsreich. Die leichtere Zugänglichkeit von Verbindungen des 5-wertigen Phosphors läßt eine Reduktion in die Verbindungen des 3-wertigen Phosphors als vorteilhaftere Darstellungsmöglichkeit erscheinen. Da die klassischen Reduktionsmittel an Phosphorverbindungen erfolglos geblieben sind, wurden erst in der jüngsten Literatur erfolgreich verlaufene Versuche mit anderen Reduktionsmitteln berichtet. Besonders Lithiumaluminiumhydrid hat sich als geeignet gezeigt, während andere Metallhydride und metallisches Natrium nur in Einzelfällen verwendbar waren. Über erfolgreiche Ergebnisse mit Lithiumaluminiumhydrid wurde bisher in folgenden Fällen berichtet:

Phenylphosphin aus Phenyldichlorphosphin⁴, Phenylphosphonigsäure⁵ und Phenylphosphonigdichlorid⁶ bzw. Diphenylphosphin aus Diphenylphosphinsäurechlorid $[(C_6H_5)_2POCl]$, Diphenyltrichlorphosphoran $(C_6H_5)_2PCl_3$ und Diphenylchlorphosphin¹. Durch *Horner* und Mitarbeiter¹ sind diese wenigen Beispiele durch Vertreter weiterer Verbindungsgruppen ergänzt worden, so Diäthylphosphin aus Diäthylphosphinylchlorid $(C_2H_5)_2POCl$ und Cyclohexylphosphin aus Cyclohexylphosphonyldichlorid $C_6H_{11}POCl_2$, Benzylphosphin aus Benzylphosphonsäurediäthylester $C_6H_5CH_2PO(OC_2H_5)_2$ und Methylphenylphosphin aus Methylphenylphosphinsäuremethylester $(CH_3)(C_6H_5)PO(OCH_3)$, während *Weyl* und Mitarbeiter⁴ aus Phenylphosphonigsäure Phenylphosphin in sehr schlechter Ausbeute erhalten haben. Lithiumhydrid ist nach *Horner*¹ brauchbar für die Reduktion von Phenyldichlorphosphin, während Natriumhydrid und Kaliumborhydrid dafür versagen; hingegen vermag Natriumhydrid Triphenylphosphinsulfid zu reduzieren. Reduktionen mit metallischem Natrium wurden bisher berichtet bei Diphenylchlorphosphin⁷, während *Horner* und Mitarbeiter¹ über Erfolge bei Phosphortrichlorid, Phenyldichlorphosphin und Phosphoniumsalzen mit geschmolzenem feinverteiltem Natrium berichten, jedoch nur Versuchsergebnisse für Triphenylphosphindichlorid mitteilen.

Im Rahmen unserer Arbeiten war die Herstellung verschiedener primärer Phosphine in etwas größeren Mengen notwendig, die nach Überprüfung aller bekannten Methoden, welche sich sehr bald als wenig günstig gezeigt hatten, auf reduktivem Wege mit Lithiumaluminiumhydrid aus verschiedenen Ausgangsstoffen erfolgte. Ergebnisse und Kennzahlen einiger erhaltener Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt, womit die Reduzierbarkeit von Alkylphosphonyldichloriden und Alkylphosphonsäurediestern, insbesondere die Reduzierbarkeit der semi-

⁴ *Th. Weyl, B. Prijs und H. Erlenmeyer*, *Helv. Chim. Acta.* **35**, 616 (1952); *R. J. Horvat und A. Furst*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 562 (1952).

⁵ *Th. Weyl, B. Prijs und H. Erlenmeyer*, *Helv. Chim. Acta* **36**, 142 (1953).

⁶ *L. D. Freedman und G. O. Doak*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3414 (1952).

⁷ *W. Kuchen und H. Buchwald*, *Angew. Chem.* **69**, 307 (1957).

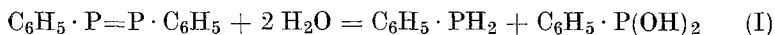
polaren P—O-Bindungen bestätigt wird, wie es von *Horner*¹ an zwei anderen Beispielen bereits berichtet wurde.

Tabelle 1. Darstellung primärer Phosphine durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (bei + 5° in Äther)

Herstelltes Phosphin	Ausgangssubstanz	Ausb. % d. Th.	Kennzahlen des primären Phosphins	
			Kp °C/ mm Hg	Brechungs- index n_D^{20}
cyclo-C ₆ H ₁₁ · PH ₂	c-C ₆ H ₁₁ · POCl ₂	90	146/760	1,4895
n-C ₅ H ₁₁ · PH ₂	n-C ₅ H ₁₁ · PO (OC ₄ H ₉) ₂	40	104/760	1,4129
n-C ₆ H ₁₃ · PH ₂	n-C ₆ H ₁₃ · PO (OC ₂ H ₅) ₂	47	128/760	1,4527
n-C ₁₂ H ₂₅ · PH ₂	n-C ₁₂ H ₂₅ · PO (OC ₄ H ₉) ₂	60	141/5	1,4622
C ₆ H ₅ · PH ₂	C ₆ H ₅ · PCl ₂	75	160/760	1,5796

Phenylphosphin und Tetraphenylcyclotetraphosphin (TPCTP) („Phosphobenzol“)

Von den Phosphindichloriden sind nur die durch aromatische Reste substituierten Verbindungen in befriedigender Weise zugänglich, weshalb Phenyldichlorphosphin als Ausgangssubstanz für die Herstellung von größeren Mengen Phenylphosphin durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid herangezogen wurde. Nach den bisherigen Literaturangaben^{1, 2, 8, 9} sollte als primäres Reaktionsprodukt „Phosphobenzol“ C₆H₅ · P=P · C₆H₅ anzunehmen sein, welches bei der anschließenden Aufarbeitung zu Phenylphosphin und Phenylphosphonigsäure nach der Gleichung



hydrolysiert wird. Nach diesem Reaktionsverlauf könnte aus Phenyldichlorphosphindichlorid theoretisch nur 50% primäres Phosphin erhalten werden. Im Verlaufe oftmaliger Durchführung dieser Darstellung hat sich aber gezeigt, daß Ausbeuten von 75% der Theorie (berechnet auf Phosphindichlorid) an primärem Phosphin zu erhalten sind und nur bei unvollständiger Reduktion des Phosphindichlorids äquivalente Anteile Phosphonigsäure entstehen, während Tetraphenylcyclotetraphosphin nur dann entsteht, wenn im Reaktionsgemisch Phenyldichlorphosphin im Überschuß gegenüber dem Reduktionsmittel vorhanden ist. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem bisher angenommenen Reaktionsverlauf über Phosphobenzol, vor allem könnte dieses selbst nicht inter-

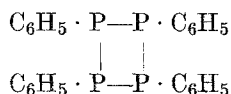
⁸ J. W. B. Reesor und G. F. Wright, J. Org. Chem. **22**, 385 (1957).

⁹ L. Horner und H. Hoffmann, Angew. Chem. **68**, 483 (1956).

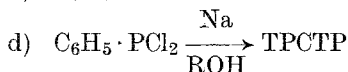
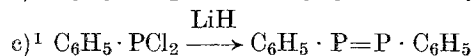
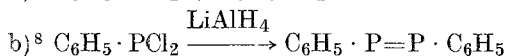
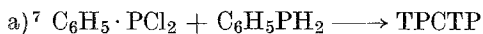
mediär aus Phenylphosphin und Phenyldichlorphosphin entstehen, wenn Phenylphosphin erst durch Hydrolyse des Phosphobenzols gebildet wird.

Zur Stützung dieser Ergebnisse wurde deshalb TPCTP („Phosphobenzol“) nach den verschiedenen Methoden der neueren Literatur hergestellt und Reaktionsbedingungen unterworfen, wie sie bei der Reduktion und Aufarbeitung des Phenyldichlorphosphins eingehalten werden. TPCTP zeigte sich in Äther gegenüber Lithiumaluminiumhydrid selbst unter strengen Bedingungen weitgehend beständig (10% Spaltung), wird aber in Tetrahydrofuran unter gleichen Bedingungen vollkommen gespalten. Gegenüber Wasser und wäßriger Salzsäure (1 : 1) ist TPCTP sowohl in Substanz wie in ätherischer Lösung sehr beständig, und erst bei 3½ stdg. Erhitzen auf 95° C in wäßriger Salzsäure (1 : 1) konnte eine hydrolytische Spaltung nach der angegebenen Gleichung festgestellt werden. Bei der Aufarbeitung der Reduktionsgemische werden wesentlich mildere Bedingungen eingehalten, daher kann das Entstehen des primären Phosphins nicht durch Spaltung von intermediär entstehendem TPCTP erklärt werden, vielmehr ist der direkte Ersatz der Chloratome durch Wasserstoff während der Reduktion anzunehmen, während phosphonige Säure durch Hydrolyse nichtreduzierten Phosphindichlorids auftritt.

In der neueren Literatur ist mehrfach über die Darstellung von TPCTP (Phosphobenzol) berichtet^{1, 7, 8}, wobei dieser Verbindung unterschiedliche Strukturen sowohl als „Phosphobenzol“ $C_6H_5 \cdot P=P \cdot C_6H_5$ wie auch als Vierring mit P—P-Einfachbindungen gegeben werden.



Im Verlauf der hier berichteten Untersuchungen wurde diese Verbindung nach den drei genannten Synthesevorschriften und nach der nachfolgend beschriebenen eigenen Arbeitsweise d) hergestellt, deren Reaktionsgleichungen gegenübergestellt werden:

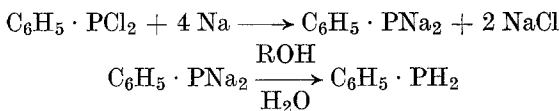


Alle dargestellten Substanzen waren in ihren charakteristischen Eigenschaften identisch, die Syntheseprodukte unterschieden sich nur in ihrer Reinheit. Einheitlich durchgeführte Molekulargewichtsbestimmungen entsprachen zahlenmäßig der Vierringstruktur, weshalb wir die

Auffassung vertreten, daß nach allen vier verschiedenen Synthesemethoden identische Produkte erhalten werden, welchen die Struktur des TPCTP zukommt¹⁰.

Phenylphosphin aus Phenylphosphindichlorid mit metallischem Natrium

Der Ersatz der Halogenatome durch Wasserstoff gelingt bei den Halogenphosphinen auch mit metallischem Natrium bei anschließender Umsetzung mit Alkohol und Wasser nach den Gleichungen



Für derartige Reduktionen hat sich die Verwendung von Natriumdispersionen mit Teilchengrößen von 10 μ und darunter vorteilhaft bewährt, die eine einfachere Reaktionsführung ermöglicht. Auf diesem Wege ist auch die Darstellung von TPCTP in besonders einfacher Arbeitsweise möglich [siehe Gleichung d) des vorigen Abschnittes], indem die Reduktion des Phenylphosphindichlorids nach obigen Gleichungen mit einem halben Äquivalent Natrium ausgeführt wird.

Der Erstgenannte von uns ist Herrn Prof. Dr. *H. Zorn* für die Überlassung des Arbeitsgebietes in Dankbarkeit verpflichtet.

Unser gemeinsamer Dank gilt den Farbwerken Hoechst A. G. für die kostenlose Überlassung von Ausgangschemikalien.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Alle Reaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß durchgeführt, überdies kamen nur sorgfältigst getrocknete Chemikalien zum Einsatz. Die extreme Sauerstoffempfindlichkeit der aliphatischen Phosphine, die bei niederen primären Phosphinen in Luft bei Raumtemperatur Selbstentzündlichkeit erreicht, macht die Durchführung von Reaktionen und Aufarbeitungsoperationen unter Schutzgas erforderlich, insbesondere wurden alle Destillationen unter von Sauerstoff gereinigtem Bombenstickstoff ausgeführt; die Redestillation der Endprodukte erfolgte über geeignete Vakuummantelkolonnen (Füllkörper oder Vigreux). Alle Temperaturangaben bei den nachfolgenden Versuchsbeschreibungen sind korrigierte Werte. Für die Entfernung der Restsauerstoffmengen aus dem Bombenstickstoff hat sich eine katalytische Reinigung

¹⁰ Während der Fertigstellung dieses Manuskriptes wurde eine Arbeit weitgehend ähnlicher Problemstellung veröffentlicht [*W. Kuchen* und *H. Buchwald*, Chem. Ber. **91** 2871 (1958)], deren Ergebnisse über die Struktur des bei der Reduktion von Phenylphosphindichlorid entstehenden Produktes mit unseren vollkommen übereinstimmen.

nach Meyer und Ronge¹¹ mit Kupfer auf Infusorienerde¹² bei 200° bewährt. Die Sauerstofffreiheit des Schutzgases wurde kolorimetrisch mit Indigo-carmin überprüft¹³.

Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH)

Cyclohexylphosphonyldichlorid: 22,0 g (0,58 Mol) LAH wurden in 400 ml Äther vorgelegt und unter Eiskühlung 40 g (0,299 Mol) Cyclohexylphosphonyldichlorid (verdünnt mit 100 ml Äther) langsam zugetropft. Anschließend wurde noch 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden des Äthers erhitzt, abgekühlt und unter Eiskühlung 500 ml HCl (1:1) zugegeben. Die organische Phase, in üblicher Weise aufgearbeitet, getrocknet und destilliert, ergab nach der Redestillation 31,1 g Cyclohexylmonophosphin (90% d. Th., ber. auf Cyclohexylphosphonyldichlorid). Sdp₇₆₀ = 146° C, n_D^{20} = 1,4895.

n-Amylphosphonsäure-dibutylester: Aus 6,0 g (0,158 Mol) LAH in 150 ml Äther und 38,0 g (0,144 Mol) n-Amylphosphonsäuredibutylester wurde in vorstehend beschriebener Durchführung das n-Amylphosphin erhalten. Destillation bei Normaldruck und Redestillation ergab: 6,0 g n-Amylphosphin (40% d. Th., bezogen auf Phosphonsäurediester). Sdp₇₆₀ = 104° C, n_D^{20} = 1,4129.

C₅H₁₃P Ber. P 29,8. Gef. P 29,7.

n-Hexylphosphonsäurediäthylester: Aus 4,0 g (0,105 Mol) LAH und 20 g (0,09 Mol) n-Hexylphosphonsäuredibutylester wurden in gleicher Versuchsdurchführung 4,9 g n-Hexylphosphin erhalten (47% d. Th., bezogen auf Phosphonsäurediester). Sdp₇₆₀ = 127,5—128° C, n_D^{20} = 1,4527.

C₆H₁₅P. Ber. C 61,0, H 12,7, P 26,3.
Gef. C 61,3, H 12,8, P 25,9.

n-Dodecylphosphonsäuredibutylester: Aus 15,6 g (0,41 Mol) LAH und 100 g (0,277 Mol) Dodecylphosphonsäuredibutylester wurden nach Aufarbeitung, Destillation und Feinfraktionierung unter vermindertem Druck 33,5 g n-Dodecylphosphin erhalten. Ausb.: 60% d. Th. (bezogen auf Phosphonsäurediester). Sdp.₅ 141° C, n_D^{20} = 1,4622.

Das primäre Phosphin wurde durch Oxydation in Dodecylphosphinsäure übergeführt und deren Phosphorgehalt bestimmt.

C₁₂H₂₇PO₂ (234,3). Ber. P 13,25. Gef. MG 239, P 13,76.

Phenyldichlorphosphin: 500 ml Äther und 38 g (1,0 Mol) LAH wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt, unter Eiskühlung und gutem Rühren 304 g (1,7 Mol) Phenyldichlorphosphin, verdünnt mit 200 ml Äther, in solchem Maße zugetropft, daß + 5° C nicht überschritten wurden, anschließend 1/2 Std. daß Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Das Zutropfen muß bei allen derartigen Reduktionen so langsam und bei so tiefer Temperatur durchgeführt werden, daß keine HCl-Entwicklung eintritt. In allen jenen Fällen, wo nur eine geringe HCl-Entwicklung beobachtet wurde, konnte bei der Aufarbeitung etwas TPCTP festgestellt werden, da bei zu raschem Eintropfen das noch nicht umgesetzte Phenyldichlorphosphin mit dem schon gebildeten Phenylphosphin reagiert. Nach dem Erkalten wird wieder unter

¹¹ F.-R. Meyer und G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

¹² J. Bornemann, Anorg. Präparate, Leipzig 1926.

¹³ H. Macura und G. Werner, Die Chemie 56, 90 (1943).

Kühlung mit Salzsäure (1:1) versetzt und wie oben weiter aufgearbeitet. Durch Destillation wurden 140 g Phenylphosphin (75% d. Th. bez. auf Phenyldichlorphosphin) erhalten. Sdp.₇₆₀ 160° C; Sdp.₁₀ 40° C. $n_D^{20} = 1,5796$.

Reduktion mit metallischem Natrium

Herstellung von Natriumdispersionen. Die Herstellung von stabilen Natriumdispersionen mit Teilchengrößen unter 25 μ ist nicht einfach. Hierzu sind mehrere komplizierte Anordnungen empfohlen worden^{14, 15}.

Eine verhältnismäßig einfache Anordnung und Arbeitsweise folgender Art hat sich für Laboratoriumsarbeiten überaus gut bewährt: Verwendung findet ein handelsübliches Ultra-Turrax-Gerät (Janke & Kunckel, Stauffen i. Breisgau), das in einen heizbaren Metallkopf mit dicht schließendem Deckel, Zulaufstutzen, kurzem Rückflußkühler, Thermometerstutzen, Schutzgas-einleitung und Flüssigkeitsablaß eingebaut wird. Der Metalltopf wird mit inertem Verdünnungsmittel (Xylol, hochsiedendes Benzin) gefüllt und das Natriummetall in Stücken eingetragen. Nach ausreichendem Spülen mit Inertgas wird bei langsamer Rührgeschwindigkeit das Natrium aufgeschmolzen und die Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Natriums und dem Siedepunkt des Verdünnungsmittels einreguliert. Die eigentliche Dispergierung wird durch 1stdg. Rühren mit voller Geschwindigkeit (8000 U/Min.) bei dieser Temperatur erzielt. Falls erforderlich, kann ein Stabilisator (1—2% auf den Ansatz Ölsäure oder Alkyl-Aryl-Polyätheralkohol) zugesetzt werden. Anschließend wird unter langsamem Rühren langsam erkalten gelassen. In einem Arbeitsgang sind solcherart bis zu 800 ml Dispersion mit 20—40 Gew. % Natrium herstellbar, welche in Blechdosen gefüllt, monatelang haltbar sind. Die mittlere Teilchengröße des Natriums beträgt nach eigenen mikroskopischen Messungen 3—5 μ . Ein Absetzen, auch bei monatelanger Lagerzeit, wurde niemals beobachtet.

Phenyldichlorphosphin: 227 g einer 20,3% Natriumdispersion in Toluol (46 g Na = 2 Gramm-Atome) wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt, mit 100 ml Toluol verdünnt und unter Rühren auf 105° C aufgeheizt. Nun wurden 89,5 g (0,5 Mol) Phenyldichlorphosphin (verdünnt mit etwas Toluol) mit solcher Geschwindigkeit zugetropft, daß 105° C als Reaktionstemperatur eingehalten blieben. Die ursprünglich graue Mischung färbte sich dabei grün. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend auf 60° C abgekühlt und 50 g Äthylalkohol zugetropft. Gegen Ende der Alkoholzugabe erfolgte ein Farbumschlag von Grün nach Hellbraun. Durch Zugabe von Wasser wurde das Produkt dünnflüssig, die beiden klaren Schichten wurden anschließend getrennt und die organische Phase bei Normaldruck destilliert. Ausb. nach Redestillation 33,6 g Phenylphosphin (60% d. Th., bezogen auf Phenyldichlorphosphin). Sdp.₇₆₀ 159 bis 160° C; $n_D^{20} = 1,5796$.

p-Äthylbenzoldichlorphosphin: In gleicher Arbeitsweise wurden 270 ml Natriumdispersion (40 g Na = 1,74 Grammatome) mit Xylol verdünnt im Reaktionsgefäß vorgelegt, auf 90° aufgeheizt und nach Maßgabe der Reaktionsführung 90 g p-Äthylbenzoldichlorphosphin (0,435 Mol) zufließen gelassen. Nach Aufarbeitung wurden 31,3 g = 52% d. Th. des entsprechenden primären Phosphins erhalten. Sdp.₇₆₀ 200° C, $n_D^{20} = 1,5512$.

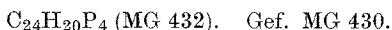
¹⁴ V. L. Hansley, Ind. Engng. Chem. **43**, 1759 (1951); US Pat. 2 394 608 (Feber 1948).

¹⁵ US Industrial Chemical Co., Sodium Dispersions, Techn. Bull., 2. Ed. New York 1957.

Tetraphenylcyclotetraphosphin (TPCTP)

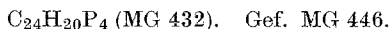
Nach Gleichung a) (*Kuchen* und *Buchwald*^{7, 13}.)

38 g (0,346 Mol) Phenylphosphin wurden in 100 ml Äther vorgelegt und 62 g (0,346 Mol) Phenyldichlorphosphin unter Rühren zugetropft. Bis zum Ende der Salzsäureentwicklung wurde zum Rückfluß erhitzt, der abgeschiedene Feststoff filtriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. (im geschlossenen Rohr) 150° C, Ausb. 63 g TPCTP (84,3% d. Th.).



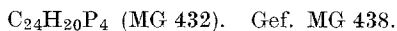
Nach Gleichung b) (*Reesor* und *Wright*)⁸.

Zu 13 g (0,0727 Mol) Phenyldichlorphosphin (verdünnt mit Äther) wurde die klare Lösung von 1,4 g (0,037 Mol) LAH in Äther tropfenweise unter Eiskühlung zugefügt und anschließend 12 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, nacheinander mit Äther, 10proz. wäbr. Natronlauge, Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 5,2 g (66,5% d. Th.) Schmp. (im geschlossenen Rohr) = 150° C.



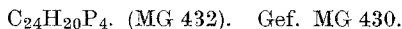
Nach Gleichung c) (*Horner*, *Hoffmann* und *Beck*)¹.

Zu 20 g (etwa 2 Mol) feingepulvertem Lithiumhydrid in 500 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren 176 g (0,982 Mol) Phenyldichlorphosphin zugetropft, 1 Std. zum Rückfluß erhitzt, unter Luftausschluß filtriert, das Filtrat eingengt, das Reaktionsprodukt mit Benzol gefällt. Ausb.: 56 g (52% d. Th.). Schmp. (im geschlossenen Rohr) 148° C.



Nach Gleichung d). Aus Phenyldichlorphosphin durch Reduktion mit Natrium (eigene Arbeitsweise).

281 g (1,58 Mol) Phenyldichlorphosphin wurden mit Octan verdünnt vorgelegt und 73 g (3,16 Grammatome) Na (als Dispersion in Octan) bei 105° C unter Rühren zugetropft, anschließend bei 70° C 150 ml Alkohol zugefügt und mit Wasser weiter verdünnt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Octan gewaschen. Ausbeute 123 g = 72% d. Th., Schmp. (im geschlossenen Rohr) = 150° C.



Alle Molekulargewichte wurden nach der kryoskopischen Methode von Beckmann in Bromoform als Lösungsmittel durchgeführt. Die Analysesubstanzen wurden aus Schwefelkohlenstoff jeweils so lange umkristallisiert, bis keine Änderung des Schmelzpunktes mehr eintrat. Dieser lag bei allen Reinstsubstanzen bei 154,5 bis 155° C (im geschlossenen Rohr). Mischschmelzpunkte der einzelnen hergestellten Substanzen miteinander zeigten keine Schmelzpunktsdepression.

Reaktionsverhalten des TPCTP

1. 20,0 g (0,0463 Mol) TPCTP wurden in 200 ml Petroleum suspendiert, unter Rühren Salzsäure (1:1) zugetropft, auf 95° C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter gutem Rühren belassen. Der Feststoff blieb lange Zeit ungelöst und erst nach 3½ Stdn. konnte eine sichtbare Veränderung, nämlich ein In-Lösung-Gehen des TPCTP beobachtet werden. Aus der organischen Phase wurden 7,1 g (39% bzw.* 70% d. Th.) an Phenylphosphin erhalten. Sdp.₇₆₀ = 160° C.

* Bezogen auf Gl. (I), S. 150.

2. a) 3,6 g (0,0946 Mol) LAH wurden in 100 ml Äther vorgelegt und TPCTP zugegeben. Anschließend wurde 1 Std. zum Rückfluß erhitzt, mit Salzsäure (1:1) versetzt, danach wieder 1 Std. zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung konnten 16,1 g TPCTP zurückgewonnen werden, dessen Schmp. (150° C im geschlossenen Rohr) jenem des eingesetzten Produktes entspricht. Außerdem wurden 2,0 g Phenylphosphin (das sind 9,8% der Theor. Umsetzung) als Nachweis einer sehr unvollständigen Umsetzung isoliert.

b) 3,6 g (0,0946 Mol) LAH und 20,0 g (0,0463 Mol) TPCTP wurden in 140 ml THF eingetragen. Nach Aufhören der sichtbaren Reaktion wurde noch 4 Stdn. zum Rückfluß erhitzt und dann mit 100 ml Salzsäure (1:1) in der Kälte versetzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 15,7 g Phenylphosphin (76,5% d. Th.) erhalten.