

Leitfähigkeit: 7.0 mg Subst. in 19.30 ccm Dimethylformamid; $v = 3744 \text{ l/Mol}$; $x = 7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\mu = 27 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch KOH: 272.4 mg Subst.: gef. Fe_{kat} 13.1 mg; Fe_{an} 24.1 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{kat}}:\text{Fe}_{\text{an}} = 1:1.83$.

Durch Na₂S: 210.5 mg Subst.: gef. Fe_{kat} 9.5 mg; Fe_{an} 17.5 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{kat}}:\text{Fe}_{\text{an}} = 1:1.84$.

LEOPOLD HORNER, PETER BECK und HELLMUT HOFFMANN

Phosphororganische Verbindungen, XIX¹⁾

Reduktion von Phosphorverbindungen mit Alkalimetallen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 17. April 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Phosphorhalogen-Verbindungen, quartäre Phosphoniumsalze, Phosphorsauerstoff- und Phosphorschwefel-Verbindungen können mit feinverteiltem Natrium zu Natriumphosphiden bzw. Phosphinen reduziert werden. Aus Natriumphosphiden und Alkylhalogeniden sind quartäre Phosphoniumsalze leicht zugänglich.

Die Reduktion von Halogen-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Phosphors stieß bisher auf große Schwierigkeiten. Fast sämtliche Versuche mit klassischen Reduktionsmitteln schlugen fehl. Erfolgreich verlief nur die Reduktion des Diphenylchlorphosphins mit Zink im Bombenrohr²⁾, sowie die Umsetzung von Diphenyltrichlorphosphoran zu Diphenylchlorphosphin mit Phosphor, Natrium, Kalium, Magnesium oder Kohlenstoff³⁾.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Anwendung von Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumhydrid oder Natriumhydrid, mit deren Hilfe eine große Anzahl von Halogen-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Phosphors reduziert werden konnte⁴⁾. Der hohe Preis der genannten Reduktionsmittel verbietet jedoch eine Anwendung in großem Maßstab. In der vorliegenden Arbeit wird daher die Möglichkeit untersucht, Alkalimetalle, vor allem Natrium, für die Reduktion von Phosphorverbindungen einzusetzen.

Um günstige Ergebnisse zu erzielen, ist es in den meisten Fällen notwendig, das Natrium zu aktivieren. Dies gelingt durch Erhöhung des Verteilungsgrades sowie durch aktivierende Zusätze. Z. B. reagieren Phosphortrichlorid und Phenyl dichlor-

¹⁾ XVIII. Mitteil.: L. HORNER, H. OEDIGER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem., im Druck [1959].

²⁾ C. DÖRKEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1505 [1888].

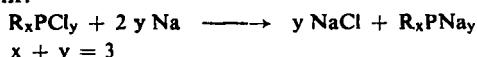
³⁾ C. STUEBE, W. M. LE SUER und G. R. NORMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 [1955].

⁴⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN und P. BECK, Chem. Ber. 91, 1583 [1958]; dort weitere Literatur.

phosphin mit Natrium erst dann gut, wenn mit Hilfe hochwirksamer Vibrations- oder Rotationsmischer ein hoher Verteilungsgrad erzielt wird. Dieser wirkt sich in zweifacher Hinsicht aus: 1. durch Erzeugung, evtl. Regenerierung, aktiver Oberflächen. 2. durch Verhinderung des Einschlusses von Natrium durch die im allgemeinen schwer löslichen Reaktionsprodukte. Als Zusatz wirkte sich z. B. Antimontrichlorid günstig aus. In einer Anzahl von Fällen hat sich die Anwendung von in Naphthalin und Tetrahydrofuran oder anderen Äthern gelöstem Natrium⁵⁾ bewährt. In diesen Fällen können die Reaktionen und weitere Umsetzungen der gebildeten Produkte im homogenen System ablaufen.

REDUKTION VON PHOSPHORHALOGEN-VERBINDUNGEN

Als typische Vertreter wurden Diphenylchlorphosphin, Phenyl dichlorphosphin und Phosphortrichlorid untersucht⁶⁾. Die Reaktion verläuft unter Ersatz des Halogens durch Natrium:



Die entstandenen Natriumverbindungen können ohne Isolierung mit den verschiedensten Reagenzien umgesetzt werden, z. B. mit Alkylhalogeniden, Ketonen, Säurechloriden, Estern und Aldehyden, worüber wir an anderer Stelle berichten werden. Das Ergebnis der Umsetzung mit Alkylhalogeniden zu quartären Phosphoniumsalzen ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Hydrolyse der Natriumverbindungen liefert die entsprechenden Phosphine, z. B.



Diese Reaktion bietet auch eine bequeme Darstellungsmöglichkeit von Phosphorwasserstoff (PH_3) aus Phosphortrichlorid.

In ähnlicher Weise wird Triphenylphosphindichlorid zu Triphenylphosphin reduziert:



Analog reagiert Trioctylphosphindichlorid.

UMSETZUNG VON PHOSPHONIUMSALZEN MIT NatriUM

Etwa gleichzeitig mit uns studierten W. J. BAILEY und S. A. BUCKLER⁷⁾ die Einwirkung von Natrium auf Phosphoniumsalze. Sie beschrieben lediglich die Umsetzung von Methyltribenzylphosphoniumbromid zu Methyldibenzylphosphin, das jedoch nicht isoliert wurde. Unter den von uns angewandten Reaktionsbedingungen können hingegen Phosphoniumsalze der verschiedensten Typen in über 50-proz. Ausbeute in tertiäre Phosphine übergeführt werden. Nach unseren bisherigen Versuchen werden in Alkytriphenyl- und Dialkyldiphenylphosphoniumsalzen Phenyl-

⁵⁾ N. D. SCOTT, J. F. WALKER und V. L. HANSLEY, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2442 [1936].

⁶⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. **69**, 307 [1957], erwähnen ohne nähere Angaben die Bildung von Natriumdiphenylphosphid aus Diphenylchlorphosphin mit Natrium in Äther.

⁷⁾ W. J. BAILEY und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3567 [1957].

Tab. 1. Darstellung von Phosphoniumsalzen aus Phosphormetall-Verbindungen und Alkyhalogeniden

| Nr. | Metallophosphid | Alkyhalogenid | Phosphoniumsalz | Lit. | Schmp. °C | Ausb. in % d. Th. | Bemerkungen |
|-----|--|---------------|--|------|--------------|----------------------|--------------|
| 1 | PNa ₃ | Äthylbromid | (C ₂ H ₅) ₄ PBr | 8) | 320 | 25 | Ultra Turrax |
| 2 | PNa ₃ | Benzylchlorid | (C ₆ H ₅ ·CH ₂) ₄ PCl | 9) | 228,5 | 62 | Vibromischer |
| 3 | PK ₃ | Äthyliodid | (C ₂ H ₅) ₃ PJ | 10) | 290 | 45 | Ultra Turrax |
| 4 | PK ₃ | Benzylchlorid | (C ₆ H ₅ ·CH ₂) ₄ PCl | 9) | 228,5 | 40 | Ultra Turrax |
| 5 | C ₆ H ₅ PNa ₂ | Methyljodid | (CH ₃) ₃ (C ₆ H ₅)PJ | 11) | 205 | 60 | Vibromischer |
| 6 | C ₆ H ₅ PNa ₂ | Äthyliodid | (C ₂ H ₅) ₃ (C ₆ H ₅)PJ | 11) | 115 | 91 | Vibromischer |
| 7 | C ₆ H ₅ PNa ₂ | Benzylchlorid | (C ₆ H ₅ ·CH ₂) ₃ (C ₆ H ₅)PCl | 128 | 60 | Vibromischer | |
| 8 | (C ₆ H ₅) ₂ PNa aus (C ₆ H ₅) ₂ P(S)SH | Benzylchlorid | (C ₆ H ₅ ·CH ₂) ₂ (C ₆ H ₅) ₂ PCl | 262 | 62 | Naphthalin/Na | |

Tab. 2. Umsetzung von Phosphoniumsalzen mit Natrium

| Nr. | Phosphoniumsalz | Lit. | Schmp. °C | Phosphin | Lit. | Sdp. Schmp. °C | Ausb. in % d. Th. | Bemerkungen |
|-----|--|------|---|--|-------------------|-------------------|----------------------|---------------|
| 1 | (C ₆ H ₅) ₄ PJ | 12) | 333 | (C ₆ H ₅) ₃ P | 13) | Schmp. 79 | 54 | Vibromischer |
| 2 | (C ₆ H ₅) ₄ PJ | 12) | 333 | (C ₆ H ₅) ₃ P | 13) | Schmp. 79 | 63,5 | Naphthalin/Na |
| 3 | (C ₆ H ₅ ·CH ₂)(C ₆ H ₅) ₃ PCl | 13) | 287 – 288 | (C ₆ H ₅ ·CH ₂)(C ₆ H ₅) ₂ P | Sdp. 1,5 – 208 | 53 | Ultra Turrax | |
| 4 | (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅) ₃ PJ | 13) | 164 – 165 | (C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅) ₂ P | Sdp. 293 | 52 | Ultra Turrax | |
| 5 | (CH ₃)(C ₆ H ₅) ₃ PI | 15) | 182 – 183 | (CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂ P | Sdp. 284 | 60 | Ultra Turrax | |
| 6 | (CH ₂ :CH·CH ₂)(C ₆ H ₅) ₃ PBr | 209 | (CH ₂ :CH·CH ₂)(C ₆ H ₅) ₂ P | Sdp. 15 194 – 200 | 52 | Ultra Turrax | | |
| 7 | (CH ₃)(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅) ₂ PJ | 14) | 181 | (CH ₃)(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)P | Sdp. 15 184 – 190 | 50 | Ultra Turrax | |

⁸⁾ W. STEINKOPF und G. SCHWEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2969 [1921].⁹⁾ E. A. LETTS und R. F. BLAKE, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **16**, 193 [1867].¹⁰⁾ D. D. COFFMAN und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3496 [1929], Schmp. 270 – 278°.¹¹⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **181**, 265 [1876].¹²⁾ J. DODONOW und H. MEDOX, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 907 [1928].¹³⁾ A. MICHAELIS und H. SODEN, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 [1885].¹⁴⁾ A. MICHAELIS und A. LINK, Liebigs Ann. Chem. **267**, 193 [1881].¹⁵⁾ A. MICHAELIS und L. GLEICHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 801 [1882].

reste vor Alkylresten abgespalten. Hieraus ergeben sich neue bequeme Wege zur Darstellung bisher zum Teil schwer zugänglicher tertiärer Phosphine. Als Ausgangsprodukte hierfür können die aus Triphenylphosphin und Alkylhalogeniden leicht zugänglichen Alkytriphenylphosphoniumsalze dienen, welche in Alkyldiphenylphosphine übergeführt werden.

REDUKTION VON SCHWEFEL-VERBINDUNGEN

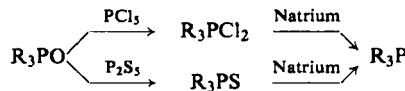
Als besonders leicht reduzierbar erwiesen sich die bisher untersuchten Phosphinsulfide. Schon A. W. HOFMANN¹⁶⁾ erwähnt die Reduktion von Triäthylphosphinsulfid. Äthyl-diphenyl-phosphinsulfid ist bereits ohne Anwendung von Aktivatoren oder Intensivmischern in 50—70-proz. Ausbeute reduzierbar. Triphenylphosphinsulfid wurde mit Naphthalin/Natrium in praktisch quantitativer Ausbeute in Triphenylphosphin übergeführt. Im gleichen System konnte aus Diphenyl-dithiophosphinsäure in 85-proz. Ausbeute Natrium-diphenylphosphid bzw. dessen Umsetzungprodukte erhalten werden. Literaturbekannt ist die Reduktion von Triphenylthiophosphat zu Triphenylphosphit¹⁷⁾.

UMSETZUNG MIT PHOSPHORSAUERSTOFF-VERBINDUNGEN

Phosphinoxyde ließen sich mit Natrium auch unter den von uns untersuchten Bedingungen nicht zu tertiären Phosphinen reduzieren (vgl. F. HEIN¹⁸⁾).

Aus Tributylphosphinoxyd wurde durch Schmelzen mit Natrium in 50-proz. Ausbeute Dibutylphosphin erhalten. Analog verhält sich Trioctylphosphinoxyd. Triäthylphosphinoxyd liefert neben einem noch nicht identifizierten Stoff kleine Mengen an Diäthylphosphin¹⁶⁾.

Die Reduktion von Phosphinoxyden zu tertiären Phosphinen ist jedoch glatt auf dem Umweg über die leicht reduzierbaren Dihalogenide bzw. Sulfide möglich:



Diphenylphosphinylchlorid, $(C_6H_5)_2POCl$, kann je nach der Menge des eingesetzten Natriums zu Natrium-diphenyl-phosphinit oder zu Diphenylphosphin-natrium reduziert werden. Cyclohexylphosphonylchlorid ließ sich mit Natrium in 65-proz. Ausbeute reduzieren, wobei nach Hydrolyse Cyclohexylphosphin erhalten wurde.

REDUKTION VON QUASI-PHOSPHONIUM-VERBINDUNGEN

Orientierende Versuche mit den quartären Salzen aus Triphenylphosphit und Tri-piperidin-N-phosphin ergaben, daß Reduktion unter Spaltung der P—O- und P—N-Bindung bei Erhaltung der C—P-Bindung stattfindet. Es entstehen nach Hydrolyse die primären Phosphine.

¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. Suppl. 1, 26 [1861].

¹⁷⁾ P. PISTSCHEIMKA, J. russ. physik.-chem. Ges. 44, 1406 [1912].

¹⁸⁾ F. HEIN, H. PRUST und H. POHLEMANN, Z. anorg. allg. Chem. 272, 25 [1953].

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die gewährte Unterstützung, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen/Rh., und den FARBENFABRIKEN BAYER für die Spenden von Chemikalien. P. Beck dankt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reduktion von Phosphorhalogen-Verbindungen

Phenylphosphin: 30.4 g (1.32 Grammatome) Natrium werden in 450 ccm Toluol bei ca. 100° mit Hilfe eines „Ultra Turrax“ (Janke & Kunkel) suspendiert. Dieser Suspension läßt man eine Lösung von 53.6 g (0.3 Mol) *Phenyldichlorphosphin*¹⁹⁾ in 50 ccm Toluol gerade so rasch zutropfen, daß das Toluol mäßig siedet. Danach röhrt man 9 Std. bei 90°, zersetzt anschließend durch Zutropfen von 200 ccm Wasser in der Kälte, trennt die Schichten, trocknet die Toluolschicht und fraktioniert das Toluol/Phosphingemisch über eine kurze Kolonne. Sdp. 160°²⁰⁾, Ausb. 23.6 g (71.5% d. Th.). Alle Operationen müssen unter strengem Luftausschluß durchgeführt werden.

Diphenylphosphin: 15.2 g (0.66 Grammatome) Natrium in 200 ccm Toluol werden mit 66 g (0.3 Mol) *Diphenylchlorphosphin*²¹⁾ in 50 ccm Toluol umgesetzt. Sonst wird analog der oben gegebenen Vorschrift verfahren. Sdp.₁₆ 155° (Lit. ²²⁾: Sdp.₇₆₀ 280°); Ausb. 85.5% d. Th.).

Phosphorwasserstoff: 7.6 g (0.33 Grammatome) Natrium werden in 100 ccm Toluol mit 6.9 g (0.05 Mol) *Phosphortrichlorid* in 50 ccm Toluol umgesetzt. Ohne anschließend zu erhitzen, wird durch Zugabe von Wasser der *Phosphorwasserstoff* in Freiheit gesetzt und in einer Kältefalle aufgefangen. Ausb. 70% d. Th.

Triphenylphosphin: 3.33 g (0.01 Mol) *Triphenylphosphin-dichlorid*²³⁾ werden in eine Suspension von 0.51 g (0.022 Grammatome) Natrium in 25 ccm siedendem Toluol eingetragen. Nach 2 stdg. Erhitzen zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Methanol und Wasser und gewinnt aus der Toluolschicht 1.4 g (53% d. Th.) *Triphenylphosphin* vom Schmp. 80°.

Trioctylphosphin: Aus *Trioctylphosphin-dichlorid* wurde *Trioctylphosphin* analog der vorstehenden Vorschrift in 69-proz. Ausb. erhalten, Sdp.₁ 234°, Schmp. 48° (Lit. ²⁴⁾: Schmp. 30°). Der Misch-Schmelzpunkt mit *Trioctylphosphinoxyd* zeigt starke Depression. Mit Phenylazid reagiert das erhaltene Produkt unter Stickstoffentwicklung.

Die Anwendung von in Tetrahydrofuran/Naphthalin gelöstem Natrium führte zu dem gleichen Ergebnis.

Umsetzung von Phosphoniumsalzen mit Natrium

Allgemeine Vorschrift: 14.95 g (0.65 Grammatome) Natrium werden in 50 ccm Toluol mit Hilfe eines Ultra Turrax unter Stickstoff suspendiert und 0.3 Mol *Phosphoniumsalz* in fester Form zugesetzt. Es wird 2 Std. unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit Methanol und Wasser zersetzt. Das *Phosphin* befindet sich in der Toluolschicht und hinterbleibt nach Abdampfen des Lösungsmittels. Die Verbindung erhält man durch Umkristallisation oder Destillation rein.

Beispiele und Ausbeuten s. Tab. 2.

¹⁹⁾ Org. Syntheses 31, S. 88, John Wiley & Sons, Inc. New York 1951.

²⁰⁾ A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 6 [1874].

²¹⁾ A. BROGLIE, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 628 [1877].

²²⁾ A. MICHAELIS und L. GLEICHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 801 [1882].

²³⁾ Herstellung vgl. XVI. Mitteil., Chem. Ber. 91, 1583 [1958].

²⁴⁾ I. K. JACKSON, W. C. DAVIES und W. J. JONES, J. chem. Soc. [London] 1931, 2109.

Die unter Nr. 3, 6 und 7 der Tab. aufgeführten Phosphine und das unter Nr. 6 aufgeführte Phosphoniumsalz sind noch nicht bekannt.

3. Diphenylbenzylphosphin wurde als Methojodid charakterisiert. Schmp. 229–230°.

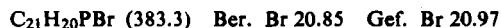


6. Allyldiphenylphosphin nach Quartärisierung mit Benzyljodid. Schmp. 208°.



7. Methyläthylphenylphosphin wurde als Methojodid charakterisiert. Schmp. 137°²⁵⁾.

6. Allyltriphenylyphosphoniumbromid. Schmp. 209°.



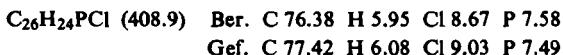
Triphenylphosphin: 0.51 g (0.022 Grammatome) Natrium werden in 2.56 g (0.02 Mol) Naphthalin und 50 ccm Tetrahydrofuran in der Kälte unter Stickstoff gelöst. In die Lösung trägt man 4.66 g (0.01 Mol) *Tetraphenylphosphoniumjodid* ein und röhrt 4 Stdn. Danach wird mit Methanol und Wasser zersetzt, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das gebildete *Phosphin* befindet sich im Rückstand. Es wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 80°, Ausb. 63.5% d. Th.

Reduktion von Schwefelverbindungen

*Triphenylphosphin aus Triphenylphosphinsulfid*²²⁾: In eine Lösung von 6.9 g (0.3 Grammatome) Natrium in 38.4 g (0.3 Mol) Naphthalin und 150 ccm Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff 29.4 g (0.1 Mol) *Triphenylphosphinsulfid* allmählich eingetragen, wobei starke Erwärmung auftritt. Nach 4 stdg. Stehenlassen wird überschüss. Natrium mit Wasser zersetzt, angesäuert und das Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Das hinterbleibende *Triphenylphosphin* wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 90% d. Th. Schmp. 80°.

*Äthyldiphenylphosphin aus Äthyl-diphenyl-phosphinsulfid*²³⁾: 7.4 g (0.03 Mol) Äthyl-diphenyl-phosphinsulfid²⁴⁾ werden unter intensivem Rühren in einer Suspension von 3.45 g (0.15 Grammatome) Natrium in 50 ccm Toluol 4 Stdn. erhitzt. Anschließend zersetzt man mit Methanol und Wasser und gewinnt aus der Toluolschicht 4.9 g (77% d. Th.) *Äthyldiphenylphosphin* vom Sdp.₂₂ 182°¹⁴⁾.

Reduktion von Diphenyl-dithiophosphinsäure: 5.1 g (0.22 Grammatome) Natrium werden in 25.6 g (0.2 Mol) Naphthalin und 50 ccm Tetrahydrofuran in der Kälte unter Stickstoff gelöst und mit 10.0 g (0.04 Mol) Diphenyl-dithiophosphinsäure²⁵⁾ in 50 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Man läßt 4 Stdn. einwirken und setzt anschließend 10.1 g (0.08 Mol) *Benzylchlorid* zu. Nach 2 stdg. Kochen wird mit Wasser zersetzt, angesäuert und unter Stickstoff mit Wasserdampf destilliert. Das hinterbleibende Öl erweist sich zum größten Teil als *Diphenylbenzylphosphin* und wird nochmals mit Benzylchlorid umgesetzt. Hierbei erhält man 85% d. Th. *Diphenyldibenzylphosphoniumchlorid* vom Schmp. 262°.



Reduktion von Phosphorsauerstoff-Verbindungen mit Natrium

Dibutylphosphin aus Tributylphosphinoxid: 10.9 g (0.05 Mol) *Tributylphosphinoxid*²⁶⁾ werden mit 2.4 g (0.11 Grammatome) Natrium ohne Lösungsmittel im Destillationskolben

25) A. MICHAELIS und J. ANANOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 493 [1875].

26) A. E. ARBUSOW, J. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 395 [1910].

27) W. G. A. HIGGINS, P. W. VOGEL und W. G. CRAIG, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1864 [1953].

28) W. C. DAVIES und W. J. JONES, J. chem. Soc. [London] **1929**, 33.

unter Stickstoff erhitzt. Die Reaktion setzt bei 240° ein und wird bei 300–360° lebhaft. Es destilliert eine farblose Flüssigkeit ab, aus welcher durch fraktionierte Destillation 48% d. Th. *Dibutylphosphin* vom Sdp. 765 160° gewonnen wurden. Oxydation mit H₂O₂ ergab *Dibutylphosphinsäure*²⁹⁾, Schmp. und Misch-Schmp. 66–67°.

Reduktion von Diphenyl-phosphinylchlorid

a) *Diphenyl-phosphinylchlorid: Natrium = 1:2*: Eine Lösung von 2.4 g (0.01 Mol) *Diphenyl-phosphinylchlorid*¹⁴⁾ in 50 ccm Toluol lässt man einer Suspension von 0.46 g (0.02 Grammatome) Natrium in 50 ccm Toluol zutropfen und mischt 2 Stdn. mit dem Vibromischer intensiv durch. Anschließend gibt man 2.5 g (0.02 Mol) *Benzylchlorid* zu und erhitzt weitere 2½ Stdn. Danach setzt man Natronlauge zu, trennt die Toluolschicht ab und dampft ein. Die hinterbleibenden Kristalle werden aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Schmp. 193 bis 194°. Ausb. 1 g (35% d. Th.) *Diphenylbenzylphosphinoxyd*²⁰⁾.

b) *Diphenyl-phosphinylchlorid: Natrium = 1:4*: Man verfährt analog wie oben und isoliert nach Umsetzung mit *Benzylchlorid* 13% d. Th. *Diphenyldibenzylphosphoniumchlorid*³⁰⁾. Die optimalen Bedingungen liegen noch nicht fest.

Reduktion von Cyclohexyl-phosphonylchlorid: Einer Suspension von 15.2 g (0.66 Grammatome) Natrium in 100 ccm siedendem Toluol (Ultra Turrax) lässt man 20.1 g (0.1 Mol) *Cyclohexyl-phosphonylchlorid*³¹⁾ in 150 ccm Toluol zutropfen und röhrt anschließend 16 Stdn. bei 90°. Nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung erhält man 7.5 g (65% d. Th.) *Cyclohexylphosphin* vom Sdp. 146°²⁸⁾.

Reduktion von Triphenoxy-methyl-phosphoniumjodid und Tripiperidin-N-äthyl-phosphoniumjodid: 7.6 g (0.33 Grammatome) Natrium suspendiert man in 100 ccm siedendem Toluol, trägt allmählich 22.6 g (0.05 Mol) *Triphenoxy-methyl-phosphoniumjodid*³²⁾ ein und röhrt 3 Stdn. bei 90°. Bei der Hydrolyse mit Methanol/Wasser entweicht *Methylphosphin*, das bei ca. –70° in einer Kühlzelle kondensiert wird. Ausb. 1.5 g (60% d. Th.)³³⁾.

Analog wurde mit dem *Piperidino-phosphoniumsalz*³⁴⁾ verfahren und *Äthylphosphin*³⁵⁾ erhalten.

Phosphoniumsalze aus Phosphormetall-Verbindungen

Die Phosphorhalogen-Verbindungen werden, wie oben beschrieben, mit Natrium bzw. Kalium umgesetzt. Die hierbei entstehenden Metallphosphide werden nicht isoliert, sondern in situ mit Überschuss Alkyhalogenid versetzt. Die Einwirkungsduer richtet sich nach der Reaktionsfähigkeit und dem Siedepunkt des angewandten Halogenids. Bei der Aufarbeitung mit Wasser scheiden sich die schwerlöslichen Phosphoniumsalze ab; die leichtlöslichen können als Jodid ausgefällt oder mit Chloroform extrahiert werden.

29) A. R. STILES, F. F. RUST und W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3282 [1952].
30) Siehe Tab. I., Beisp. 8.

31) R. GRAF, Chem. Ber. **85**, 9 [1952].

32) A. MICHAELIS und R. KÄHNE, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1048 [1898].

33) A. W. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 604 [1871].

34) A. MICHAELIS und K. LUXEMBOURG, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2205 [1895].

35) A. W. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 430 [1871].