

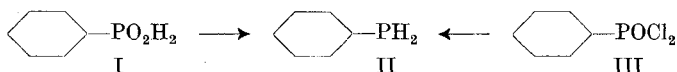
21. Über die Reduktion der phenylphosphinigen Säure mit Lithiumaluminiumhydrid

von Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

(3. XII. 52.)

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung von aromatischen Phosphinen durch Reduktion der entsprechenden Dichlorphosphine mit Lithiumaluminiumhydrid¹⁾. So entstand aus Dichlorphenylphosphin bei dieser Reaktion Phenylphosphin. Da die aromatischen Dichlorphosphine in vielen Fällen schwer zu isolieren sind und ihre Hydrolysenprodukte, die Arylphosphinigen Säuren, besser gefasst werden können, suchten wir nach einer Methode, um ausgehend von letzteren zu Arylphosphinen zu gelangen.

Es zeigte sich nun, dass LiAlH_4 , welches C—OH-Bindungen nur in speziellen Fällen anzugreifen vermag²⁾, phenylphosphinige Säure (I) zu Phenylphosphin (II) reduziert; in einem ersten Versuch erhielten wir dieses in einer Ausbeute von 13% d. Th.



In der Reihe der phosphor-organischen Verbindungen finden sich noch Beispiele für ähnliche Reduktionen mit LiAlH_4 . So lässt sich nach *L. D. Freedman & G. O. Doak*³⁾ das Dichlorid der Phenylphosphonsäure (III) ebenfalls zu Phenylphosphin (II) reduzieren.

*F. Karrer & E. Jucker*⁴⁾ beobachteten das Auftreten von PH_3 bei der Reduktion von Phosphorsäureestern.

Zu Vergleichszwecken untersuchten wir noch das Verhalten der phenylphosphinigen Säure entsprechenden Stickstoffverbindung, des Nitrosobenzols, bei der Reduktion mit LiAlH_4 . Wie wir fanden, entsteht hierbei Azobenzol⁵⁾, so dass in der N-Reihe der Verlauf der Reaktion ein anderer ist als in der P-Reihe.

Die für unsere Versuche benötigte phenylphosphinige Säure gewannen wir nach *A. Michaelis & J. Ananoff*⁶⁾ durch Hydrolyse

¹⁾ Th. Weil, B. Prijs & H. Erlenmeyer, *Helv.* **35**, 617 (1952); vgl. auch R. J. Horvat & A. Furst, *Am. Soc.* **74**, 562 (1952).

²⁾ Vgl. die Zusammenfassung von U. Solms, *Chimia* **5**, 25 (1951).

³⁾ *Am. Soc.* **74**, 3414 (1952). — Die Reduktion der Arylphosphonsäuren selbst mit LiAlH_4 führt jedoch, wie wir am Beispiel der p-Tolylphosphonsäure fanden, auch nicht in Spuren zum entsprechenden Phosphin. ⁴⁾ *Helv.* **35**, 1586 (1952).

⁵⁾ Auch aus Nitrobenzol entsteht bei der Reduktion mit LiAlH_4 Azobenzol, vgl. U. Solms, l. c.

⁶⁾ B. **7**, 1688 (1874); vgl. auch A. Michaelis, *A.* **181**, 303 (1876).

von Dichlorphenylphosphin. Nach sorgfältiger Reinigung zeigte sie den Smp. 81–82°, während *Michaelis & Ananoff*¹⁾ sowie *W. M. Pletz*²⁾ 70° bzw. 70,5° angeben. *G. M. Kosolapoff & J. S. Powell*³⁾, die die Säure auf anderem Wege synthetisierten, fanden den Smp. 86°. Fig. 1 zeigt die UV.-Absorptionskurve⁴⁾ der phenylphosphinigen Säure in Chloroform⁵⁾.

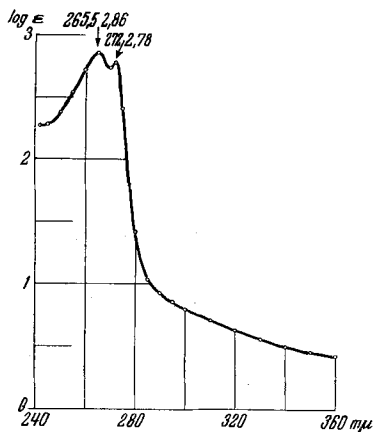
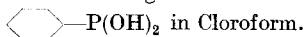


Fig. 1.



Phenylphosphinige Säure (I). Reines Phenyldichlorphosphin wurde langsam unter guter Kühlung mit Eis zu einem grossen Überschuss Wasser getropft. Sodann wurde einige Zeit gekocht, heiss filtriert und die Lösung am Vakuum eingedampft, bis sich ein Öl ausschied. Beim Abkühlen kristallisierte die Säure aus. Zur Analyse wurde sie mehrfach aus Wasser und dann aus Benzol umkristallisiert. Smp. 81–82°.

4,492 mg Subst. gaben 8,31 mg CO_2 und 1,93 mg H_2O

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{P}$ Ber. C 50,70 H 4,96% Gef. C 50,49 H 4,81%

Phenylphosphin (II). 3 g phenylphosphinige Säure (I) wurden mit 0,8 g LiAlH_4 in 150 cm^3 absolutem Äther 1 Std. am Rückfluss unter Rühren in N_2 -Atmosphäre erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde rasch durch eine Glasfilternutsche filtriert und mit Äther nachgewaschen. Das vom Äther befreite Filtrat wurde im N_2 -Strom unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei bei ca. 160° 0,30 g (13% d. Th.) des charakteristisch riechenden Phenylphosphins übergingen⁶⁾.

Reduktion von Nitrosobenzol. Eine Suspension von 0,6 g Nitrosobenzol in Äther wurde langsam zu 0,2 g LiAlH_4 in 100 cm^3 Äther getropft. Die Lösung verfärbte sich sofort braun, und die frei werdende Wärme genügte, um den Äther im Sieden zu

¹⁾ B. 7, 1688 (1874); vgl. auch A. *Michaelis*, A. 181, 303 (1876).

²⁾ Z. obšč. Chim. 7, 84 (1937); C. 1938 I, 4594.

³⁾ Soc. 1950, 3535; Am. Soc. 72, 4291 (1950).

⁴⁾ Aufgenommen an der organisch-chemischen Anstalt von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU.

⁵⁾ Vgl. auch H. H. *Jaffé & L. D. Freedman*, Am. Soc. 74, 1069 (1952).

⁶⁾ R. J. *Horvat & A. Furst*, l. c., geben 160–161° an, L. D. *Freedman & G. O. Doak*, l. c., 154–157°.

halten. Nach weiterem Erwärmen während 1 Std. wurde 10 cm³ Wasser zugesetzt, filtriert, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Es blieben ca. 350 mg orangerote Kristalle zurück, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 66–67° schmolzen; Misch-Smp. mit Azobenzol ebenso.

Die Mikroanalyse verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA-Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

SUMMARY.

Phenylphosphine was obtained from benzenephosphonous acid by reduction with LiAlH₄.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

22. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

105. Mitteilung¹⁾.

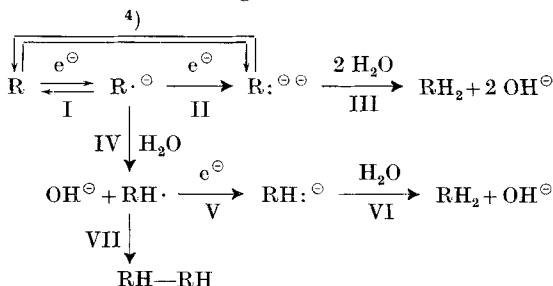
Die polarographische Reduktion der Azulene (Teil I)

von L. H. Chopard-dit-Jean²⁾ und E. Heilbronner.

(5. XII. 52.)

1. Einleitung.

Gestützt auf die experimentellen Resultate zahlreicher polarographischer Reduktionen, haben vor allem Wawzonek & Laitinen³⁾ das folgende, zusammengefasste Reaktions-Schema für die Reduktion eines aromatischen Kohlenwasserstoffes R an der Quecksilber-Tropfelektrode wahrscheinlich gemacht:



¹⁾ 104. Mitteilung: Helv. **35**, 2395 (1952).

²⁾ Vgl. Diss. L. H. Chopard-dit-Jean, erscheint demnächst im Druck.

³⁾ H. A. Laitinen & S. Wawzonek, Am. Soc. **64**, 1765 (1942); S. Wawzonek & H. A. Laitinen, Am. Soc. **64**, 2365 (1942); S. Wawzonek & Joyce Wang-Fan, Am. Soc. **68**, 2541 (1946). Siehe ausserdem: R. A. Burdett & B. E. Gordon, Anal. Chem. **19**, 843 (1947); F. Goulden & F. L. Warren, Biochem. J. **42**, 420 (1948); M. von Stackelberg & H. Stracke, Z. Elektrochem. **53**, 118 (1949); R. M. Elofson, Anal. Chem. **21**, 917 (1949). Vgl. auch die Zusammenfassung der Resultate durch: P. Zuman, Coll. trav. chim. Tchécoslov. **15**, 1107 (1950), sowie die Zusammenfassung der Theorie durch: J. E. Page, Quart. Rev. **6**, 262 (1952).

⁴⁾ Vgl. Fussnote 6, Seite 145.