

treten, denn es ist wohl undiskutabel, für die alkylierte S—S-Bindung Bindungsausgleich anzunehmen.

D. EXPERIMENTELLES¹¹⁾

Die Alkylierung des Thiosulfats mit Alkyljodiden oder -bromiden führt in glatter Reaktion zu den Alkylthiosulfaten^{1,16,17)}, die aus dem Reaktionsgemisch mit absol. Äthanol extrahiert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man die Salze in Ausbeuten bis zu 80% d. Th.

Die Aufnahmetechnik der Raman- und IR-Spektren wurde bereits von uns beschrieben¹³⁾.

¹⁶⁾ W. SPRING und E. LEGROS, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 946, 1938 [1882].

¹⁷⁾ R. OTTO und J. TRÜGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 996 [1893].

LEOPOLD HORNER, HELLMUT HOFFMANN, GÜNTER KLAHRE¹⁾,
VICENTE G. TOSCANO¹⁾ und HARTMUT ERTEL²⁾

Phosphororganische Verbindungen, XXVII³⁾

Olefinbildung bei der Autoxydation metallierter Phosphinoxyde, Phosphin- und Phosphonsäureester (Sulfone und Sulfoxyde)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 7. Januar 1961)

Phosphinoxyde, Phosphin- und Phosphonsäureester, deren α -ständige Methylengruppe durch Alkalimetall substituiert ist, sind autoxydabel. Steht ein Benzylrest am Phosphor, so entstehen in hohen Ausbeuten die entsprechenden Stilbene. Für den Reaktionsverlauf werden zwei Möglichkeiten erörtert. Metalliertes Phenyl-benzyl-sulfon bzw. -sulfoxyd werden durch Autoxydation in Sulfinat und Benzoat gespalten.

A. AUTOXYDATION METALLIERTER PHOSPHINOXYDE

In vorangehenden Arbeiten dieser Reihe^{3a,4)} konnte gezeigt werden, daß Phosphinylgruppen (R_2PO) nachbarständige C—H-Bindungen acidifizieren. Phosphinoxyde geeigneter Konstitution können daher durch Metallalkoholate und ähnliche Metallierungsmittel in α -Stellung metalliert werden. Die α -metallierten Phosphinoxyde geben für metallorganische Verbindungen charakteristische Reaktionen. Die hierbei

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. G. KLAHRE, Univ. Mainz 1961, und aus der geplanten Dissertat. V. G. TOSCANO, Univ. Mainz 1961.

²⁾ Diese Arbeit enthält Versuche aus der geplanten Dissertat. von H. ERTEL.

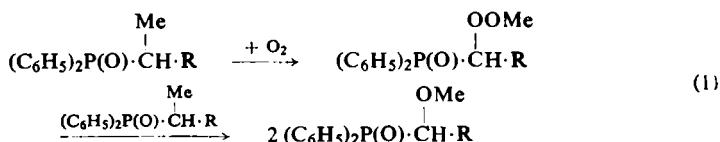
³⁾ a) XXV. Mittel.: L. HORNER, H. HOFFMANN, H. ERTEL und G. KLAHRE, Tetrahedron Letters [London] 1961, 9; b) XXVI. Mittel.: L. HORNER und H. G. SCHMELZER, Chem. Ber. 94, 1326 [1961].

⁴⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. KLAHRE, Chem. Ber. 92, 2499 [1959]; L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 61 [1958].

primär entstehenden Produkte werden jedoch vielfach durch Folgereaktionen, in denen die Besonderheiten phosphororganischer Verbindungen zum Ausdruck kommen, weiterverändert. Dies gilt auch für den Verlauf der Autoxydation metallierter Phosphinoxyde, deren Endprodukte einerseits von der Konstitution des Phosphinoxyds, andererseits von der Art des Metalles abhängen.

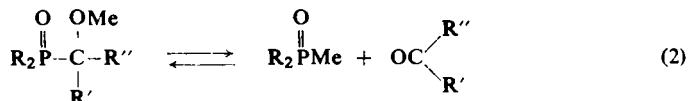
Metalliert man Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit Phenyllithium in Äther und läßt auf die erhaltene gelbrote Lösung bei -10° Sauerstoff einwirken, so wird in kurzer Zeit $\frac{1}{2}$ O₂ pro Mol Phosphinoxyd aufgenommen, und es entsteht ein (*O*-metalliertes) Hydroxyphosphinoxyd.

Diese Reaktion entspricht der Bildung von Alkoholen bei der Autoxydation von Lithiumalkylen und Grignard-Verbindungen⁵⁾. Es ist daher anzunehmen, daß auch hier primär ein Peroxyd gebildet wird, welches dann mit einem Molekül Metallverbindung unter Bildung zweier Moleküle Hydroxyverbindung weiterreagiert:



Sorgt man dafür, daß die primäre Bildung von Hydroxyperoxyden rascher vor sich geht als deren anschließende Reduktion, so können nach C. WALLING und S. A. BUCKLER⁶⁾ aliphatische Peroxyde gefaßt werden. Im vorliegenden Falle gelang es jedoch auch nach der Wallingschen Arbeitstechnik — Einwirkung der Metallverbindung auf sauerstoffgesättigten Äther bei tiefer Temperatur — nicht, das erwartete Peroxyd zu fassen. Offenbar verläuft bei den Phosphinoxyden auch unter diesen Bedingungen die Reduktion des Peroxyds rascher als dessen Bildung.

O-metallierte α -Hydroxyphosphinoxyde spalten gleichgewichtsmäßig in Carbonylverbindungen und Metallsalze von phosphinigen Säuren⁷⁾ auf:



Die Lage dieser Gleichgewichte hängt u. a. von der Art des Metalles ab. Während das Lithiumsalz des Diphenyl-hydroxybenzyl-phosphinoxyds — wenigstens unter den angewandten Bedingungen — weiteren Sauerstoff nicht oder nur langsam aufnimmt, werden die entsprechenden Natrium- und Kaliumsalze rasch weiteroxydiert⁸⁾.

Da nämlich die diphenylphosphinigsuren Salze ebenfalls autoxydabel sind, werden sie laufend aus Gleichgewicht (2) entfernt, so daß unter Aufnahme von 1 Mol. Sauer-

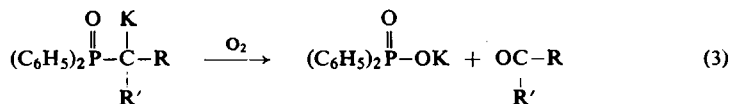
⁵⁾ M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, S. 1264 ff., Verlag Prentice-Hall, New York 1954.

⁶⁾ C. WALLING und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6032 [1955].

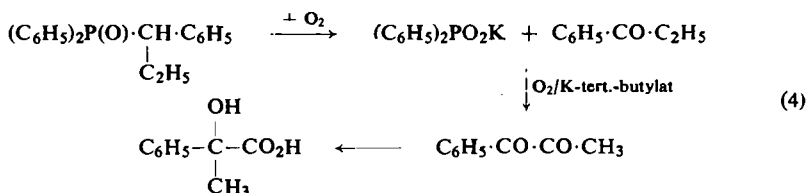
⁷⁾ L. HORNER, P. BECK und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. **94**, 1317 [1961].

⁸⁾ Durch Autoxydation natrium- oder kaliummetallierter Phosphinoxyde können daher keine α -Hydroxyphosphinoxyde erhalten werden. Es sei in diesem Zusammenhang auch daran erinnert, daß *O*-metallierte β -Hydroxyphosphinoxyde im Falle von Natrium und Kalium glatt in Phosphinsäuren und Olefine zerfallen, während die Lithiumsalze wesentlich stabiler sind⁴⁾.

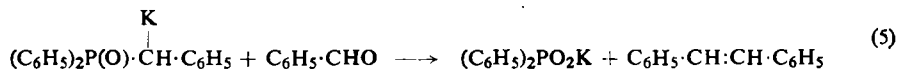
stoff aus 1 Mol. kalium- oder natriumm metalliertem Phosphinoxyd 1 Mol. Carbonylverbindung und 1 Mol. phosphinsaures Salz gebildet werden:



Dies läßt sich besonders gut dann zeigen, wenn die entstehende Carbonylverbindung unter den Reaktionsbedingungen nicht weiterverändert wird. (Dies ist dann der Fall, wenn $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ist.) Im allgemeinen unterliegen die nach Gl. (3) gebildeten Carbonylverbindungen jedoch weiteren Veränderungen. So erhält man bei der Autoxydation von [1-Phenyl-n-propyl]-diphenyl-phosphinoxyd in hoher Ausbeute Atrolactinsäure und Diphenylphosphinsäure (Gl. 4). Hierbei entsteht die Atrolactinsäure aus primär nach Gl. (3) gebildetem Propiophenon, wie sich durch einen Kontrollversuch — gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Kalium-tert.-butylat auf Propiophenon — zeigen läßt. In Anlehnung an W. v. E. DOERING⁹⁾ kann man annehmen, daß Propiophenon zunächst zu einem Diketon oxydiert wird, welches sodann eine Benzilsäureumlagerung erfährt:



Aus Phosphinoxyden mit unverzweigten aliphatischen Resten entstehen nach Gl. (3) ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{R}' = \text{H}$) zunächst aliphatische Aldehyde. Diese autoxydieren sich teilweise zur entsprechenden Carbonsäure, teilweise werden sie in Anwesenheit des Metallierungsmittels oxydativ zum nächst niederen Aldehyd abgebaut, der dann seinerseits weiterverändert wird. So erhält man bei der Autoxydation kaliummetallierten n-Butyl-diphenyl-phosphinoxyds neben Diphenylphosphinsäure Buttersäure, Propionsäure, (wahrscheinlich) Essigsäure und Ameisensäure. Die letztgenannten Verbindungen lassen sich auch bei der Autoxydation von Butyraldehyd in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat nachweisen, wie auch entsprechende Versuche von E. ELKIK¹⁰⁾ zeigen. Bei kalium- oder natriumm metallierten Benzylphosphinoxyden verläuft die Autoxydation anders. Dabei reagiert der nach Gl. (3) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$) erhaltene Benzaldehyd mit metalliertem Phosphinoxyd unter Bildung von Stilben und Diphenylphosphinsäure¹¹⁾:



⁹⁾ DOERING ließ Desoxybenzoin in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat autoxydieren und erhielt Benzilsäure; W. v. E. DOERING und R. M. HEINES, J. Amer. chem. Soc. 76, 482 [1954]; W. v. E. DOERING und R. S. URBAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 5938 [1954].

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France 1959, 933.

¹¹⁾ Über die sehr ähnlich verlaufende Autoxydation von Yliden siehe H. J. BESTMANN, Angew. Chem. 72, 34 [1960]; vgl. auch D. B. DENNEY und L. C. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 82, 2396 [1960].

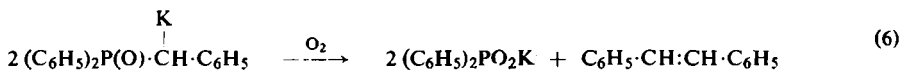
Wie die hohe Ausbeute an Stilben (88%) zeigt, findet die Reaktion nach Gl. (5) rascher statt als die Autoxydation einerseits des metallierten Phosphinoxyds und andererseits des Benzaldehyds.

Auch symmetrisch substituierte Stilbene lassen sich daher nach diesem Verfahren in einfacher Weise herstellen (Tab.). Prinzipiell ähnlich reagierte auch ein substituiertes Allylphosphinoxyd, bei dessen Autoxydation ein Trien gebildet wurde.

Darstellung von Stilben und Derivaten durch Autoxydation von Phosphorverbindungen des Typs $RR'PO-CH_2-R''$ in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat

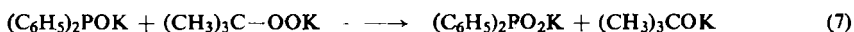
| R | R' | R'' | % Ausbeute $R''-CH=CH-R''$ | % Ausbeute $RR'PO_2H$ |
|-----------|-----------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| C_6H_5 | C_6H_5 | C_6H_5 | 88 | 86 |
| C_6H_5 | C_6H_5 | 3,4- $C_6H_3Cl_2$ | 80 | 89 |
| C_6H_5 | C_6H_5 | $\alpha-C_{10}H_7$ | 90 | 95 |
| C_6H_5 | C_6H_5 | $(C_6H_5)C=CH(C_6H_5)$ | 16 | 93 |
| C_6H_5 | C_2H_5O | C_6H_5 | 61 | --- |
| C_2H_5O | C_2H_5O | $\alpha-C_{10}H_7$ | 50 | --- |

Das Gesamtergebnis der Autoxydation von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd wird durch Gl. (6) wiedergegeben:

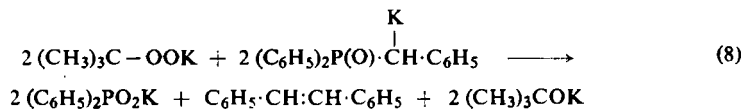


Hinsichtlich der Teilschritte besteht jedoch eine gewisse Unsicherheit über die Bildungsweise des Benzaldehyds. Die bisherigen Ausführungen machen folgende Reaktionsschritte wahrscheinlich:

a) Bildung des *O*-metallierten Hydroxyphosphinoxyds nach Gl. (1). Zum Teil könnte das Peroxyd auch durch diphenylphosphinigsäures Kalium reduziert werden, wie die durch die folgende Gleichung angedeutete Modellreaktion zeigt:

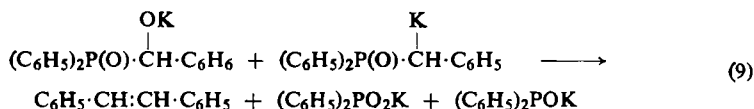


b) Einstellung des Gleichgewichtes nach Gl. (2) ($R=R'=C_6H_5$, $R''=H$): Nachgewiesen wurde das α -Hydroxyphosphinoxyd jedoch nur bei der Autoxydation des lithiiummetallierten Phosphinoxyds. Daß die geschilderten Reaktionsschritte prinzipiell auch nach Kaliummetallierung durchlaufen werden können, zeigt die Umsetzung des Kaliumsalzes des tert.-Butylhydroperoxydes mit kaliummetalliertem Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd, bei welcher ebenfalls Stilben und Diphenylphosphin-säure gebildet werden:

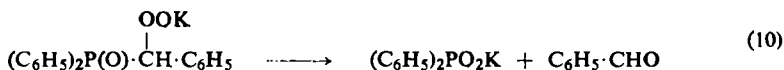


Aus diesem Reaktionsergebnis geht hervor, daß auch kaliummetallierte Phosphinoxyde durch Peroxydsalze oxydierbar sind. Auch in diesem Fall ist das primär zu erwartende α -Hydroxyphosphinoxyd nicht zu fassen, da der Benzaldehyd, mit dem es

im Gleichgewicht steht, laufend nach Gl. (5) abreagiert. Dies läßt sich schließlich auch durch die Umsetzung von Diphenyl- α -hydroxybenzyl-phosphinoxyd mit Diphenylbenzyl-phosphinoxyd zeigen, bei welcher in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat ebenfalls Stilben gebildet wird⁷⁾:

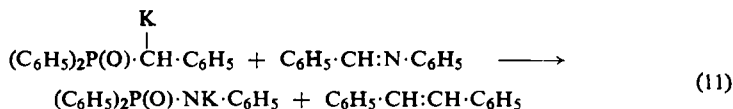


Durch diese Experimente wird jedoch eine zweite Reaktionsmöglichkeit nicht ausgeschlossen, nämlich die direkte Umlagerung des in der ersten Stufe von Reaktion (1) gebildeten Peroxydsalzes in diphenylphosphinsaures Kalium und Benzaldehyd:



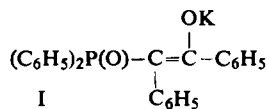
Wie eingangs erwähnt, gelang es bisher nicht, α -Hydroperoxyphosphinoxyde nach der Methode von WALLING herzustellen. Auch Austauschversuche mit α -halogenierten Phosphinoxyden führten wegen der geringen anionoiden Austauschbarkeit des Halogens in dieser Position nicht zum Ziel (vgl. l. c.^{3a)}). Es können daher zur Zeit keine Aussagen darüber gemacht werden, ob die vermutete Umlagerungsreaktion tatsächlich stattfinden kann.

Ein Unterschied zwischen den beiden möglichen Reaktionswegen besteht schließlich auch darin, daß nur bei dem zuerst geschilderten intermediär diphenylphosphinige Säure gebildet wird. Diese sollte sich leicht durch die Anlagerung an Benzalanilin nachweisen lassen. Die Frage konnte jedoch nicht auf diesem Wege entschieden werden, da, wie sich zeigte, Benzalanilin recht rasch mit metalliertem Phosphinoxyd unter Bildung von Diphenylphosphinsäureanilid und Stilben reagiert:



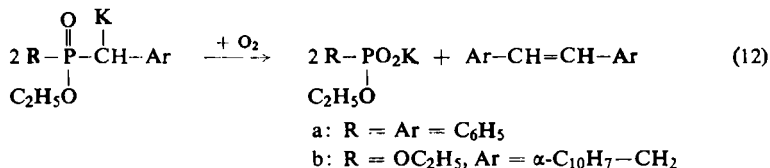
B. AUTOXYDATION VON METALLIERTEN PHOSPHIN- UND PHOSPHONSÄUREESTERN, SULFOXYDEN UND SULFONEN

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Versuchen lag es nahe, auch die Autoxydation anderer Verbindungsklassen mit aktivierten Methylengruppen zu untersuchen. Solche Versuche haben offenbar nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn die gebildeten Metallverbindungen überwiegend als C-Metallverbindungen vorliegen. Im Sinne dieser Auffassung spricht, daß z. B. das β -Ketophosphinoxyd I nicht autoxydabel ist, da hier durch die Metallierung ein Enolat gebildet wird.

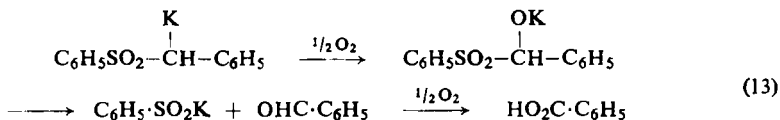


Hingegen werden autoxydable Metallverbindungen auch durch Einwirkung von Kalium-tert.-butylat auf Benzylphosphin- und -phosphonsäureester gebildet. Das Verhalten dieser Verbindungen ist weitgehend dem der Phosphinoxyde ähnlich. Offenbar

entsteht auch hier zunächst Aldehyd, welcher dann mit noch nicht oxydierter Metallverbindung unter Olefinbildung reagiert:



Orientierende Versuche wurden auch mit Phenyl-benzyl-sulfoxyd und -sulfon unternommen. In beiden Fällen wurden Sulfinsäure und Benzoesäure erhalten. Bei der Autoxydation des metallierten Sulfons dürfte intermediär α-Hydroxysulfon entstehen, welches sodann in Benzaldehyd und Sulfinsäure zerfällt¹²⁾.



DER DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, DEM VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE UND DEN FARBWERKEN HOECHST sprechen wir für die Förderung unserer Arbeiten unseren Dank aus. V. G. TOSCANO dankt der ALEXANDER VON HUMBOLDT-STIFTUNG für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Autoxydation von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd nach Metallierung mit Phenyllithium: 5 g (17 mMol) Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in eine Lösung von Phenyllithium, hergestellt aus 3.14 g (20 mMol) Brombenzol und 0.28 g (40 mMol) Lithium in 50 ccm Äther, eingetragen. Nach kurzer Einwirkung entstand eine gelbrote Lösung, welche auf -10° abgekühlt und danach mit einer Sauerstoffbürette in Verbindung gebracht wurde. Nach 15 Min. langem Schütteln war die Lösung entfärbt, ca. 7 mMol Sauerstoff wurden aufgenommen. Danach wurde mit eiskalter 2 n HCl hydrolysiert und das ausgefallene Phosphinoxydgemisch abfiltriert. (Diphenylphosphinsäure konnte nicht nachgewiesen werden.)

Aus dem Gemisch wurde durch Umfällen aus Chloroform/Petroläther ein Teil des *Diphenyl-α-hydroxybenzyl-phosphinoxyds*, 2.19 g (7.1 mMol) ≈ 42% d. Th., Schmp. und Misch-Schmp.¹³⁾ 176–179° (Zers.), abgetrennt. In Lösung verbliebenes Hydroxyphosphinoxyd wurde durch 3stdg. Kochen mit 2 n NaOH gespalten, wobei 0.721 g (3.3 mMol), 19% d. Th., *Diphenylphosphinsäure* entstanden. Als alkaliunlöslicher Anteil hinterblieben 0.617 g (2.1 mMol), 13%, nicht umgesetztes Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd. Die Zuverlässigkeit der Trennung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Diphenyl-α-hydroxybenzyl-phosphinoxyd durch alkalische Spaltung des letzteren wurde an Testgemischen sichergestellt.

Autoxydation von diphenylphosphinigsurem Kalium: 1.0 g (5 mMol) diphenylphosphinige Säure¹⁴⁾ wurde in 50 ccm trockenem Benzol mit 0.8 g (7 mMol) Kalium-tert.-butylat unter Sauerstoff geschüttelt. Hierbei wurden in 50 Min. 2.3 mMol (92% d. Th.) Sauerstoff aufgenommen. Ferner wurden 1.03 g (4.7 mMol), 94% d. Th., *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. und Misch-Schmp. 189–191°, nach Extraktion mit Wasser und Fällung mit Salzsäure isoliert.

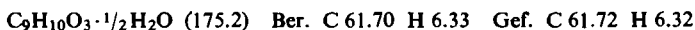
¹²⁾ H. BREDERECK und E. BÄDER, Chem. Ber. **87**, 129 [1954].

¹³⁾ R. C. MILLER, C. D. MILLER, W. ROGERS und L. A. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **79**, 424 [1957].

¹⁴⁾ B. B. HUNT und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2413.

Autoxydation von metalliertem Diphenyl-benzhydryl-phosphinoxyd: 3.68 g (10 mMol) Diphenyl-benzhydryl-phosphinoxyd und 2 g (1.8 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 100 ccm Benzol suspendiert und unter Sauerstoff geschüttelt. In 50 Min. wurden 10.2 mMol Sauerstoff aufgenommen. Anschließend wurde mit Wasser ausgeschüttelt, und aus dem Extrakt wurden 1.98 g (9 mMol), 90% d. Th., *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. und Misch-Schmp. 189–191°, mit Salzsäure ausgefällt. Aus der Benzolschicht wurden durch Destillation 1.56 g (8.5 mMol), 85 d. % Th., *Benzophenon*, Sdp.₁₁ 145°, gewonnen. Schmp. und Misch-Schmp. des 2.4-Dinitrophenylhydrazons 232–235°.

Autoxydation von metalliertem [1-Phenyl-n-propyl]-diphenyl-phosphinoxyd: 3.20 g (10 mMol) [1-Phenyl-n-propyl]-diphenyl-phosphinoxyd¹⁵⁾ und 2.6 g (2.4 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 100 ccm Benzol 3 Stdn. unter Sauerstoff geschüttelt. Sauerstoffaufnahme 16.6 mMol. Nach Aufbewahren über Nacht wurde mit Wasser ausgeschüttelt, und mit Salzsäure wurden 1.16 g (5.2 mMol), 52% d. Th., *Diphenylphosphinsäure* gefällt. Aus dem Filtrat wurden durch Extrahieren mit Äther (Kutscher-Stuedel) 0.835 g (4.7 mMol), 47% d. Th., *Atrolactinsäure-hemihydrat*, Schmp. und Misch-Schmp.¹⁶⁾ 89–91°, gewonnen.



Durch Eindampfen der Benzolschicht wurden 1.51 g (4.7 mMol), 47%, unumgesetztes Phosphinoxyd zurückgewonnen.

Autoxydation von Propiophenon in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat: 1.34 g (10 mMol) Propiophenon und 1.65 g (15 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 80 ccm Benzol einige Stunden unter Sauerstoff (Aufnahme 13.4 mMol) geschüttelt. Anschließend wurde mit Wasser extrahiert, angesäuert, der Niederschlag mit Wasser extrahiert und der Extrakt mit Äther ausgezogen. Aus dem Ätherextrakt wurden 1.14 g (6.9 mMol), 69%, rohe *Atrolactinsäure* gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Wasser Schmp. und Misch-Schmp. 89–91°.

Autoxydation von n-Butyl-diphenyl-phosphinoxyd in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat: 1.20 g (5 mMol) n-Butyl-diphenyl-phosphinoxyd und 6.36 g (57 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 80 ccm Benzol unter Sauerstoff geschüttelt. In 2½ Stdn. wurden 10 mMol Sauerstoff, nach Zusatz von 80 ccm Benzol und 4.1 g (37 mMol) Kalium-tert.-butylat innerhalb von 9 Stdn. weitere 5 mMol aufgenommen. Danach wurde mit Wasser ausgeschüttelt, der Auszug angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther (Kutscher-Stuedel) extrahiert, der Äther weitgehend abgedampft und der Rückstand gaschromatographisch untersucht. Hierbei zeigten sich Anhaltspunkte für die Anwesenheit von *Buttersäure*, *Propionsäure*, *Essigsäure* und *Ameisensäure*. (Ein ähnliches Chromatogramm wurde bei der Autoxydation von Butyraldehyd unter analogen Bedingungen erhalten.)

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation befanden sich 0.53 g (2.4 mMol), 49%, *Diphenylphosphinsäure*, in der Benzolschicht 0.53 g (2.1 mMol), 42%, Ausgangsprodukt.

Autoxydation von Diphenyl-arylmethyl-phosphinoxyden

a) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd:* 2.92 g (10 mMol) Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd wurden mit 2 g (1.8 mMol) Kalium-tert.-butylat in 100 ccm absol. Benzol unter Sauerstoff geschüttelt. Innerhalb einer Stunde wurden 7.2 mMol Sauerstoff aufgenommen. Nach Beendigung der Aufnahme wurde mit Wasser ausgeschüttelt und der wäßrige Auszug angesäuert. Hierbei fielen 1.88 g (8.6 mMol), 80% d. Th., *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. und Misch-Schmp. 191°, aus. Aus dem Filtrat der Fällung wurden mit Äther 0.123 g (1.1 mMol), 11%, *Benzoessäure* extrahiert.

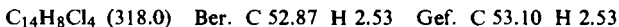
¹⁵⁾ A. K. HOFFMANN und A. G. TESCH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5519 [1959].

¹⁶⁾ Organic Syntheses **33**, 7 (New York, London 1953).

Die Benzolschicht wurde mit Wasserdampf abgeblasen, und es wurden 0.79 g (4.4 mMol), 88% d. Th., reines *trans*-Stilben, Schmp. und Misch-Schmp. 122°, erhalten.

Ein ähnliches Ergebnis wurde auch nach Metallierung des Phosphinoxyds mit Natriumamid erhalten.

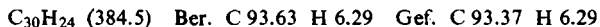
b) *Diphenyl-3.4-dichlorbenzyl-phosphinoxyd*: Arbeitete man wie unter a) beschrieben, so wurden 6.1 mMol Sauerstoff aufgenommen und 1.92 g (8.8 mMol), 88% d. Th., *Diphenylphosphinsäure* gebildet. Die Benzolschicht hinterließ beim Eindampfen 1.25 g (3.9 mMol), 78% d. Th., analysenreines *3.4.3'.4'-Tetrachlor-stilben*, Schmp. 186--187°.



c) *Diphenyl- α -naphthylmethyl-phosphinoxyd*: Bei analogem Vorgehen konnten nach Aufnahme von 6.8 mMol Sauerstoff 2.05 g (9 mMol \approx 95% d. Th.) *Diphenylphosphinsäure* isoliert werden. Aus der Benzolschicht wurden nach Umkristallisation aus Benzol/Methanol 1.26 g (4.5 mMol), 90% d. Th., *1.2-Di- α -naphthyl-äthylen*, Schmp. 162–163°¹⁷⁾, *Pikrat* Schmp. 209°¹⁰⁾, gewonnen.

*Autoxydation von metalliertem β . γ -Diphenylallyl-diphenyl-phosphinoxyd*¹⁸⁾: 3.94 g (10 mMol) Phosphinoxyd und 2.3 g (20 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 100 ccm absol. Benzol unter Sauerstoff geschüttelt. Innerhalb einer Stunde wurden 14 mMol Sauerstoff aufgenommen. Danach wurde mit Wasser ausgeschüttelt und durch Salzsäure ein Gemisch von Diphenylphosphinsäure und Benzoesäure gefällt. Nach Entfernung der Benzoesäure (0.423 g = 3.5 mMol) durch Vakuumsublimation wurden nach Umkristallisation aus Methanol 2.04 g (9.3 mMol), 93% d. Th., *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. und Misch-Schmp. 190°, erhalten.

Die Benzolphase wurde eingedampft, der Rückstand mit Methanol gewaschen und aus wenig Chloroform umkristallisiert: 0.305 g (0.8 mMol), 16% d. Th., *1.2.5.6-Tetraphenylhexatrien-(1.3.5)*.



Umsetzung von Diphenylphosphinsäure mit tert.-Butylhydroperoxyd und Kalium-tert.-butylat: 0.608 g (3 mMol) Diphenylphosphinsäure¹⁴⁾, gelöst in 40 ccm Benzol, wurden mit 1.1 g (10 mMol) Kalium-tert.-butylat und 0.500 g tert.-Butylhydroperoxyd versetzt und 60 Stdn. unter Stickstoff rückfließend erhitzt. Anschließend wurde mit Wasser extrahiert, und aus dem Auszug mit Salzsäure wurden 0.645 g (3 mMol), 100% d. Th., *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. und Misch-Schmp. 191°, gefällt.

Umsetzung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit tert.-Butylhydroperoxyd und Kalium-tert.-butylat: 1.46 g (5 mMol) Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd, 0.50 g (6 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 1.55 g (14 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 60 ccm Benzol 1 Stde. unter Stickstoff rückfließend erhitzt. Es wurde, wie bei der Autoxydation von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd angegeben, aufgearbeitet und 0.868 g (4 mMol), 80% d. Th., *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. und Misch-Schmp. 191°, sowie 0.250 g (1.4 mMol), 56% d. Th., *trans-Stilben*, Schmp. und Misch-Schmp. 122–124°, wurden erhalten.

Umsetzung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit Benzylidenanilin und Kalium-tert.-butylat: 2.92 g (10 mMol) Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und 1.7 g (15 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 50 ccm trockenem Benzol 30 Min. unter Stickstoff erhitzt. Danach ließ man 1.81 g (10 mMol) Benzalanilin, gelöst in 20 ccm Benzol, zutropfen und erhitze 4 Stdn. rückfließend. Anschließend wurde mit Wasser versetzt und 1.28 g *Diphenylphosphinsäureanilid*, Schmp. und Misch-Schmp.¹⁹⁾ 236°, wurden abfiltriert. Die Benzolphase wurde eingedampft und der Rück-

¹⁷⁾ K. ELBS, J. prakt. Chem. [2] 47, 57 [1893].

¹⁸⁾ Die Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung befindet sich am Ende des Versuchsteils.

¹⁹⁾ H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD und L. HORNER, Chem. Ber. 93, 861 [1960].

stand mit Äther ausgewaschen. Hierbei hinterblieben nochmals 0.35 g Diphenylphosphinsäure-anilid (zusammen 1.63 g (55. mMol), 55% d. Th.). Aus dem Äther wurden 0.9 g (5.0 mMol), 50% d. Th., *trans-Stilben* isoliert, Schmp. und Misch-Schmp. 121–123°.

Autoxydation von metalliertem Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester: 5.21 g (20 mMol) Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester¹⁸⁾ und 2.8 g (25 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 30 ccm Benzol 1 Stde. unter Sauerstoff geschüttelt (Aufnahme 9.5 mMol). Sodann wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die Benzolschicht eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert, 1.1 g (6.1 mMol), 61% d. Th., *trans-Stilben*, Schmp. und Misch-Schmp. 121–122°.

*Autoxydation von metalliertem α -Naphthylmethyl-phosphonsäure-diäthylester*¹⁸⁾: 5.57 g (20 mMol) Ester²⁰⁾ und 4.94 g (44 mMol) Kalium-tert.-butylat in 50 ccm Benzol wurden 3 Stdn. unter Sauerstoff geschüttelt. Danach wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase eingedampft. Der Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert, 1.4 g (5.0 mMol), 50% d. Th., *1,2-Di-naphthyl-(1)-äthylen*, Schmp. und Misch-Schmp. 160–162°.

Autoxydation von metalliertem Phenyl-benzyl-sulfon: 4.64 g (20 mMol) Phenyl-benzyl-sulfon²¹⁾ und 5.60 g (50 mMol) Kalium-tert.-butylat wurden in 100 ccm Benzol 3 Stdn. unter Sauerstoff (Aufnahme ca. 20 mMol) geschüttelt. Danach wurden die unlöslichen Anteile (*Kaliumbenzoat* und *-sulfinat*) abfiltriert und 20 Stdn. mit 3.5 ccm (30 mMol) Benzylchlorid unter Zusatz von Äthanol erhitzt. Anschließend wurde alkalisch gemacht, überschüssiger Alkohol abdestilliert und das ausgefallene Phenylbenzylsulfon, 2.1 g (9 mMol), 45% d. Th., Schmp. 146–148°, abfiltriert. Aus dem angesäuerten Filtrat wurden 1.4 g (11.5 mMol) 57% d. Th. Benzoesäure gewonnen. Aus der Benzolschicht konnte eine geringe Menge eines bei 186° schmelzenden, bisher noch nicht identifizierten Stoffes isoliert werden.

*Die Autoxydation von metalliertem Phenyl-benzyl-sulfoxyd*²²⁾ wurde analog ausgeführt. In kurzer Zeit wurden 30 mMol (150% d. Th.) Sauerstoff aufgenommen. Die Ausbeute an *Benzoessäure* betrug 57% d. Th., an *Sulfinsäure* 30% d. Th. (als Sulfon bestimmt).

Darstellung der Phosphinoxyde

Durch Umsetzung von substituierten Benzylhalogeniden mit Diphenylchlorphosphin¹⁹⁾ wurden die folgenden Phosphinoxyde hergestellt:

Diphenyl-3,4-dichlorbenzyl-phosphinoxyd, Ausb. 65%, Schmp. 170–171°.

$C_{19}H_{15}Cl_2OP$ (361.2) Ber. C 63.18 H 4.19 P 8.57 Gef. C 63.40 H 4.26 P 8.55

Diphenyl- α -naphthylmethyl-phosphinoxyd, Ausb. 41%, Schmp. 157–159°.

$C_{23}H_{19}OP$ (342.4) Ber. C 80.69 H 5.59 Gef. C 80.74 H 5.53

Diphenyl-benzhydryl-phosphinoxyd, Schmp. 303°.

$C_{25}H_{21}OP$ (368.4) Ber. C 81.50 H 5.75 Gef. C 81.88 H 5.73

Diphenyl- β , γ -diphenylallyl-phosphinoxyd, Ausb. 62%, Schmp. 159–162°.

$C_{27}H_{23}OP$ (394.5) Ber. C 82.21 H 5.88 P 7.85 Gef. C 82.79 H 5.92 P 7.97

Das als Ausgangsprodukt verwendete *1,2-Diphenyl-3-brom-propen-(1)* wurde aus α -Methylstilben mit *N*-Brom-succinimid dargestellt²³⁾, Ausb. 82%, Sdp._{0.1} 146–148°.

$C_{15}H_{13}Br$ (273.2) Ber. C 65.95 H 4.79 Br 29.26 Gef. C 66.21 H 4.73 Br 29.33

²⁰⁾ G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2259 [1945].

²¹⁾ E. KNOEVENAGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1344 [1888].

²²⁾ R. PUMMERER, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1401 [1910].

²³⁾ A. LÜTTRINGHAUS, H. B. KÖNIG und B. BÖTTCHER, Liebigs Ann. Chem. **560**, 213 [1948]. Vgl. L. HORNER und E. H. WINKELMANN, Angew. Chem. **71**, 349 [1959].

Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester: Zu 50 g (0.252 Mol) *Phenylphosphonigsäure-diäthylester*²⁴⁾ ließ man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 100° 38 g (0.3 Mol) *Benzylchlorid* langsam zutropfen. Anschließend wurde 3 Stdn. auf 200° erhitzt, dann destilliert. 65 g (0.25 Mol) 98% d. Th. *Phenyl-benzyl-phosphinsäure-äthylester*, Sdp._{0.2} 180–182°, Schmp. 62.5–63.5° nach Umkristallisation aus niedrig siedendem Petroläther.

C₁₅H₁₇O₂P (260.3) Ber. C 69.24 H 6.58 P 11.90 Gef. C 69.19 H 6.76 P 11.57

²⁴⁾ Hergestellt aus Phenylchlorphosphin, Äthanol und Diäthylanilin, vgl. H. KÖHLER und A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 816 [1877].

M. O. FAROOQ, W. RAHMAN, M. ILYAS und MISS SARDAR JEHAN Grignard-Reaktionen bei der Synthese von Desoxybenzoinen, II¹⁾

Synthese von 8-Hydroxy-isoflavon

Department of Chemistry, Muslim University, Aligarh, Indien

(Eingegangen am 11. Januar 1961)

2-Methoxy- und das noch nicht beschriebene 2.3-Dimethoxy-desoxybenzoin konnten durch Grignard-Synthese gewonnen werden; zinkorganische Verbindungen ließen sich gleichfalls mit Erfolg verwenden. Die Selenioxyd-Oxydation überführte 2.3-Dimethoxy-desoxybenzoin in das noch nicht bekannte 2.3-Dimethoxy-benzil. 8-Hydroxy-isoflavon (VI) war aus 2.3-Dihydroxy-desoxybenzoin (III) durch Kondensation mit Ameisensäure-äthylester bzw. Umsetzung mit Oxalsäure-halbesterchlorid und Decarboxylierung zugänglich.

Im Zuge systematischer Oxydationsversuche an Isoflavonen sollte auch 8-Hydroxy-isoflavon als Modell untersucht werden. 2.3-Dihydroxy-desoxybenzoin bietet sich für eine einfache Synthese des Flavonderivats an; weder der Desoxybenzoin-Abkömmling noch sein Dimethyläther fanden sich in der Literatur beschrieben.

Substituierte Desoxybenzoinen sind, wie früher¹⁾ am 3.4-Dihydroxy-Derivat gezeigt, durch Umsetzung von Benzyl-Grignard-Verbindungen mit substituierten Benzamiden zugänglich. Diese Synthesemethode nach C. BEIS²⁾ in der Modifikation von S. S. JENKINS³⁾ führte auch bei der Darstellung des 2.3-Dimethoxy-desoxybenzoin zum Ziel. Fügt man 1 Mol 2.3-Dimethoxy-benzamid (I) zum 4-molaren Überschuß an Benzylmagnesiumchlorid in Äther, so ließen sich nach Aufarbeitung 76% 2.3-Dimethoxy-desoxybenzoin (II) isolieren; als Nebenprodukt wurden 16% Dibenzyl erhalten.

Auch von W. B. WHALLEY⁴⁾ wurde das Auftreten von Dibenzyl bzw. seinen Derivaten bei Umsetzungen von Benzyl-Grignard-Verbindungen berichtet. Wir vermuten, daß die Bildung des Dibenzyls nicht schon bei der Darstellung des Grignard-Reagenzes, sondern bei der Umsetzung mit den Benzamiden erfolgt.

2.3-Dimethoxy-desoxybenzoin ließ sich mit Selenioxyd in Acetanhydrid zum 2.3-Dimethoxy-benzil oxydieren. Die Ätherspaltung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig

¹⁾ I. Mittel.: M. O. FAROOQ, W. RAHMAN und M. ILYAS, Chem. Ber. 92, 2555 [1959].

²⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 137, 575 [1903].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 703 [1933].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1957, 1833.