

Leopold Horner und Heinz Neumann

Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 21¹⁾

Notiz zur elektrochemischen Reduktion von Phenyl-dibenzylphosphinoxid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 6. Juni 1969)

Bard und Mitarbb.²⁾ haben vor kurzem über die elektrochemische Reduktion von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid berichtet. Elektrochemische Messungen und die Produktanalyse sprechen dafür, daß Triphenylphosphin ein Elektron aufnimmt und in Diphenylphosphin und Biphenyl zerfällt. Die elektrochemische Reduktion von Triphenylphosphinoxid verläuft komplizierter und ergab keinen Aufschluß über die Natur der Produkte.

Im Zusammenhang mit der reduktiven Spaltung von Sulfonen³⁾ und Säureamiden⁴⁾ haben wir früher auch die elektrochemische Reduktion von Triphenylphosphinoxid in Methanol an der Quecksilberkathode untersucht⁵⁾. Im Gegensatz zu aliphatischen Trialkylphosphinoxiden (Tri-*n*-butylphosphinoxid und Tribenzylphosphinoxid), die nicht reduziert werden, nimmt Triphenylphosphinoxid viel Wasserstoff auf, ohne daß ein eindeutiger Endpunkt zu erkennen ist. Dünnschichtchromatographisch kann eine Reihe von Verbindungen nachgewiesen werden, deren Isolierung jedoch nicht gelang.

Reduziert man Phenyl-dibenzylphosphinoxid, so werden ziemlich genau zwei Faraday-Äquivalente verbraucht. Gaschromatographisch findet man ca. 5% Benzol, aber kein Toluol. Bei der anschließenden oxidativen Aufarbeitung der Reduktionslösung erhält man die entsprechende Menge (5%) Dibenzylphosphinsäure. Die übrigen Elektronenäquivalente werden durch Kernhydrierung verbraucht, wie die Isolierung von Cyclohexadienyl-dibenzylphosphinoxid zeigt. Über die Lage der Doppelbindung gibt das NMR-Spektrum keinen Aufschluß. Im Massenspektrum erscheinen Signale bei 308 (Molekülpeak) und 306. Offenbar wird unter Abspaltung von zwei H-Atomen Phenyl-dibenzylphosphinoxid gebildet. Die katalytische Hydrierung führt unter Aufnahme von zwei Moläquivalenten Wasserstoff zu Cyclohexyl-dibenzylphosphinoxid.

Beschreibung der Versuche

Elektrolytische Reduktion von Phenyl-dibenzylphosphinoxid: 3.07 g (10 mMol) Phenyl-dibenzylphosphinoxid⁶⁾ werden in 3.3 g Tetramethylammoniumchlorid/35 ccm Methanol in der üblichen Elektrolyseapparatur an der Quecksilberkathode elektrolysiert. Wenn kein Wasserstoff mehr vom Substrat aufgenommen wird (nach ca. 40 Min.), schaltet man ab,

¹⁾ 20. Mittel.: *L. Horner* und *H. Röder*, *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 11 (1969).

²⁾ *K. S. V. Santhanam* und *A. J. Bard*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1118 (1968).

³⁾ *L. Horner* und *H. Neumann*, *Chem. Ber.* **98**, 1715 (1965).

⁴⁾ *L. Horner* und *H. Neumann*, *Chem. Ber.* **98**, 3462 (1965).

⁵⁾ Dissertat. *H. Neumann*, Univ. Mainz 1964.

⁶⁾ *F. G. Mann*, *J. T. Millor* und *F. H. Stewart*, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 2832.

versetzt den Katholyten mit 50 ccm Wasser und zieht das Methanol am Rotationsverdampfer ab. Es scheiden sich ca. 3 g einer farblosen Verbindung ab, die roh zwischen 130 und 150° schmilzt. Man nimmt in 50 ccm Methanol auf, gibt 2 g Ätznatron zu und versetzt mit 3 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid*. Die Hauptmenge an Methanol wird abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der wäßr. Lösung scheiden sich beim Ansäuern 140 mg (5.3%) einer Säure ab, Schmp. aus Äthanol 190–191°, laut Misch-Schmp. mit einer authent. Probe⁷⁾ *Dibenzylphosphinsäure*. Die Chloroformlösung enthält 2.85 g *Cyclohexadienyldibenzylphosphinoxid*, das roh bei 138–142° schmilzt, Brom und KMnO_4 entfärbt und schwer löslich in Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Isopropylalkohol und Essigester ist. Mehrmals aus viel Essigester Schmp. 154–155°, Ausb. 1.5 g (50%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{OP}$ (308.4) Ber. C 77.90 H 6.87 P 10.05 Gef. C 77.81 H 6.89 P 9.74

10 mMol *Cyclohexadienyldibenzylphosphinoxid* nehmen über Pd auf Al_2O_3 (5%) in Eisessig nur langsam zwei Moläquiv. *Wasserstoff* auf. Das Hydrierungsprodukt schmilzt bei 156 bis 157° (hochsiedender Petroläther). Mischprobe mit authent. *Cyclohexyldibenzylphosphinoxid*⁸⁾ 156–157°. Ausb. nahezu quantitativ.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{OP}$ (312.4) Ber. C 76.90 H 8.07 P 9.92 Gef. C 76.99 H 8.00 P 9.90

Zur Bestimmung der Menge an abgespaltenem Benzol wird vor der üblichen Aufarbeitung mit Wasser verdünnt, das Benzol in einer bekannten Menge reinen Cyclohexans aufgenommen und eine Probe an einer 2 m langen Sterchamolsäure mit 20proz. Japanwachs aufgetrennt.

⁷⁾ S. Litthauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2144 (1889).

⁸⁾ K. Issleib und A. Brack, Z. anorg. allg. Chem. 277, 266 (1954).