

Leopold Horner, Ingeborg Ertel<sup>1)</sup>, Hans-Dieter Ruprecht<sup>2)</sup> und Oldřich Bělovský

Phosphororganische Verbindungen, 64<sup>3)</sup>

## Allyl-Propenyl-Umlagerungen

### Das elektrochemische Verhalten einiger Propenylverbindungen<sup>4)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 29. Dezember 1969)



Allyl-aryl-sulfone, Allyl-diphenyl-phosphinoxid, Allylphosphonsäure-diäthylester, Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid und Allyl-triphenyl-arsoniumbromid lagern sich an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in die entsprechenden 1-Propenyl-Verbindungen um. Allyl-diphenyl-phosphin und Diallyl-phenyl-phosphin isomerisieren sich unter Mitwirkung von Natriumäthylat zu den entsprechenden 1-Propenyl-Verbindungen. Die Allyl- und 1-Propenyl-Verbindungen werden IR- und NMR-spektroskopisch sowie polarographisch charakterisiert. — Bei der kathodischen Spaltung von 1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid entstehen 92% Triphenylphosphin und Propen. 1-Propenyl-phenyl-sulfon wird elektrochemisch in Propen und Benzolsulfinsäure aufgespalten.

#### Organic Phosphorus Compounds, 64<sup>3)</sup>

#### Allyl-Propenyl Rearrangements

#### The Electrochemical Behaviour of some Propenyl Compounds<sup>4)</sup>

Allyl aryl sulfones, allyldiphenylphosphine oxide, diethyl allylphosphonate, allyltriphenylphosphonium bromide and allyltriphenylarsonium bromide undergo rearrangement on basic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (the last-named allyl compound only to a limited extent) to give the corresponding 1-propenyl compounds. Allyldiphenylphosphine and diallylphenylphosphine also rearrange on treatment with sodium ethoxide to give the corresponding 1-propenyl compounds. The allyl and 1-propenyl compounds are characterised by i.r. and n.m.r. spectroscopy as well as polarographically. — Cathodic cleavage of (1-propenyl)triphenylphosphonium bromide, affords triphenylphosphine and propene in 92% yield. 1-Propenyl phenyl sulfone is cleaved electrochemically to propene and benzenesulfonic acid.



Es ist lange bekannt, daß sich Allyl-aryl-Verbindungen unter dem Einfluß von Basen in 1-Propenyl-aryl-Verbindungen umlagern. Diese Isomerisierung verläuft besonders leicht, wenn das nach Deprotonierung entstehende Allyl-Anion durch elektrophile Gruppen stabili-

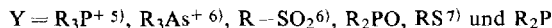
<sup>1)</sup> Auszug aus der Diplomarbeit *I. Ertel*, Univ. Mainz 1968.

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diplomarbeit *H.-D. Ruprecht*, Univ. Mainz 1968.

<sup>3)</sup> 63. *Mitteil.: W.-D. Balzer*, Chem. Ber. **102**, 3546 (1969).

<sup>4)</sup> *Gleichzeitig 22. Mittel.* unserer Reihe: Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung. 21. *Mitteil.: L. Horner und H. Neumann*, Chem. Ber. **102**, 3953 (1969).

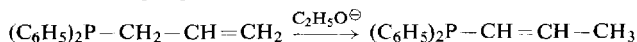
siert wird. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß auch Schlüsselatome Y mit unbesetzten d-Orbitalen (Y = P, As, S) die Umlagerung begünstigen.



Wir haben gefunden<sup>6)</sup>, daß die Oniumverbindungen (nicht aber Ammoniumverbindungen) am leichtesten isomerisieren; dann folgen Allylsulfone, Allyl-PO-Systeme sowie Allylthioäther<sup>7)</sup> und tert. Allylphosphine. Die den Allylthioäthern entsprechenden Sauerstoffäther lagern sich unter den Bedingungen, unter denen Allylthioäther isomerisieren, nicht um. Dies gelingt erst mit stärkeren Basen und bei höheren Temperaturen.

Auch Allylphosphonate werden mit Natriumäthylat in der Hitze umgelagert<sup>8)</sup>. Die Isomerisierung von Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid in Acetonitril mit Trimethyl-benzyl-ammoniumhydroxid wird von Grayson und Mitarbb.<sup>5)</sup> beschrieben.

Nachdem Allylthioäther mit Natriumäthylat umgelagert werden können<sup>7)</sup>, ist es nicht überraschend, daß auch Allyl-diphenyl-phosphin und Diallyl-phenyl-phosphin unter den gleichen Bedingungen isomerisiert werden.



Der Verlauf der Umlagerung von Allyl-diphenyl-phosphin kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Das Oxydationsprodukt der isomerisierten Verbindung ist mit *trans*-1-Propenyl-diphenyl-phosphinoxid<sup>9)</sup> identisch. Nach Ausweis des NMR-Spektrums verläuft die Umlagerung von Diallyl-phenyl-phosphin analog.

Die Isomerisierung verläuft um so rascher, je acider das zu Y  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatom und je stärker die eingesetzte Base ist. Die Propenyl-Verbindungen sind wegen der zusätzlichen Konjugation thermodynamisch stabiler als die isomeren Allyl-Verbindungen.

### Isomerisierungen mit basischem Aluminiumoxid

Ein recht wirksamer Katalysator für die Allyl-Propenyl-Umlagerung ist basisches Aluminiumoxid. Man schickt eine Lösung der Allylverbindung in Äther oder Chloroform durch eine Säule mit basischem Aluminiumoxid und erhält zu 50–90% die entsprechenden *trans*-1-Propenyl-Verbindungen. Folgende Verbindungen wurden umgelagert und IR- und NMR-spektroskopisch (Tab. 1) charakterisiert: Allyl-phenyl-sulfon, Allyl-[*p*-methoxy-phenyl]-sulfon, Allyl-[*p*-nitro-phenyl]-sulfon, Allyl-diphenyl-phosphinoxid, Allylphosphonsäure-diäthylester und Allyl-triphenyl-phos-

<sup>5)</sup> P. T. Keough und M. Grayson, J. org. Chemistry **29**, 631 (1964); M. Grayson, P. T. Keough und G. A. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4803 (1959).

<sup>6)</sup> L. Horner, W. Hofer, J. Ertel und H. Kunz, Chem. Ber. **103**, (1970), in Vorbereitung.

<sup>7)</sup> D. S. Tarbell und M. A. McCall, J. Amer. chem. Soc. **74**, 48 (1952). Vgl. auch E. N. Karaulova, D. S. Meilanova und G. D. Galpern, Zhur. Obshchei Khim. **27**, 3034 (1957), C. A. **52**, 8074 (1958); Khim. Sera.-Org. Akad. Nauk SSSR Bashkir Ufa **1957**, 164, C. A. **55**, 1497 b (1961); D. S. Tarbell und W. E. Lovett, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2259 (1956); C. C. Price und W. H. Snyder, J. org. Chemistry **27**, 4639 (1962); H. J. Baker und G. J. de Jong, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 884 (1948).

<sup>8)</sup> B. J. Ionin und A. A. Petrov, Zhur. Obshchei Khim. **33**, 432 (1963), C. A. **59**, 656 d (1968).

<sup>9)</sup> F. J. Welch und H. J. Paxton, J. Polymer Sci. A **3**, 3439 (1965).

phoniumbromid. Das entsprechende Arsoniumbromid besteht auch nach mehrfacher Behandlung mit basischem Aluminiumoxid aus einer Mischung der beiden Isomeren, in welcher die Allylverbindung überwiegt.

Bei den Allylverbindungen treten zwei Banden in den Bereichen 995–985 und 940–900/cm auf, während die für die 1-Propenyl-Gruppe charakteristischen Absorptionsbereiche bei 990–960 und 1390–1370/cm liegen. Die IR-Spektren beweisen ferner die *trans*-Konfiguration der gebildeten 1-Propenyl-Verbindungen, denn *trans*-Olefine absorbieren bei 965–990/cm.

Tab. 1. NMR-Daten einiger Allyl- und Propenylverbindungen (Verschiebung  $\delta$  in ppm)

Substanz	Vinylprotonen der Propenylgruppe	Vinylprotonen der Allylgruppe	aromatische Protonen	Methylenprotonen der Allylgruppe	Methylprotonen der Propenylgruppe
Allyl-phenyl-sulfon		5.0–6.3 Multipllett	7.4–8.1 Multipllett	3.7–4.0 Dublett	
1-Propenyl-phenyl-sulfon	6.3–7.4 Multipllett		7.4–8.2 Multipllett		1.9–2.1 Dublett
Allyl-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]-sulfon		5.0–6.3 Multipllett	7.0–8.1 Multipllett	3.8–3.9 Dublett	
1-Propenyl-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]-sulfon	6.3–7.3 Multipllett		7.1–8.1 Quadruplett		1.9–2.1 Dublett
Allyl-[ <i>p</i> -nitro-phenyl]-sulfon		5.2–6.2 Multipllett	8.2–8.9 Quadruplett	4.2–4.5 Dublett	
1-Propenyl-[ <i>p</i> -nitro-phenyl]-sulfon	6.7–7.5 Multipllett		8.0–8.6 Quadruplett		1.95 Dublett
Allyl-triphenyl-arsoniumbromid		5.3–5.8 Multipllett	7.8–8.1 Multipllett	4.85 Dublett	
1-Propenyl-triphenyl-arsoniumbromid (Gemisch mit der Allylverb.)	6.3–7.0 Multipllett		7.7–7.9 Multipllett		2.35 Quadruplett
Allyl-diphenyl-phosphinoxid		4.9–5.8 Multipllett	7.3–8.0 Multipllett	2.9–3.4 2 Dubletts	
1-Propenyl-diphenyl-phosphinoxid	5.9–6.9 Multipllett		7.3–8.0 Multipllett		1.9–2.1 Dublett

## Polarographie von Allyl- und Propenyl-phosphonium- bzw. -arsoniumsalzen

Tab. 2 enthält die Halbstufenpotentiale einiger Allyl- und 1-Propenyl-phosphonium- bzw. -arsoniumsalze.

Tab. 2. Halbstufenpotentiale einiger Allyl- und 1-Propenyl-phosphonium- bzw. -arsoniumsalze  $[(C_6H_5)_3YR]Br$  in Wasser (Bezugselektrode:  $Ag/AgCl/KCl$  gesätt.; 0.1 Mol/l Tetrabutylammoniumbromid; Depolarisator-Konz.  $10^{-3}$  Mol/l; Maximumdämpfer Triton X 100; Temp.  $25 \pm 0.1^\circ$ )

R	Y	$-E_{1/2}$ (V)
$-CH_2-CH=CH_2$	P	1.628 <sup>*)</sup> 10)
$-CH=CH-CH_3$	P	1.79
$-CH_2-CH=CH_2$	As	1.20
$-CH=CH-CH_3$	As	1.59 <sup>**)</sup>

<sup>\*)</sup> 0.1 Mol/l KCl in Wasser.

<sup>\*\*)</sup> Gemisch aus Allyl- und Propenyl-Verb. 60:40 (abgeschätzt aus dem NMR-Spektrum).

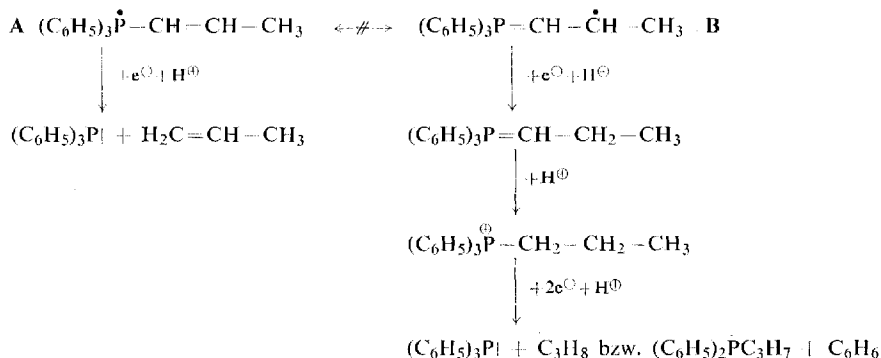
Erwartungsgemäß haben die energieärmeren 1-Propenyl-Verbindungen, verglichen mit den entsprechenden Allylverbindungen, ein negatives Potential. In der Haft-

festigkeitsreihe<sup>10)</sup> kommt die Propenylgruppe bei den Phosphoniumsalzen hinter die n-Butylgruppe, in der Arsoniumreihe hinter die Äthylgruppe zu stehen.

### Kathodische Spaltung von 1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid

Nach unserer heutigen Auffassung wird das Phosphonium-Ion an der Quecksilberkathode entladen und in ein Phosphoranyl-Radikal umgewandelt, das einen Liganden R als Radikal abstößt. Dieses im allgemeinen an die Quecksilberoberfläche sorbierte Radikal R• nimmt ein weiteres Elektron auf und bildet das Anion R<sup>-</sup>, das die Kathode verläßt und sich mit einem Proton zu RH vereinigt.

Bei der kathodischen Spaltung des 1-Propenyl-triphenyl-phosphonium-Ions entsteht in 89proz. Ausbeute Triphenylphosphin und Propen. Dies bedeutet, daß das als Zwischenprodukt auftretende Propenyl-triphenyl-phosphoranyl-Radikal A offenbar nicht zu einer Art „Allyl-Mesomerie“ in Richtung auf B befähigt ist, die unter Aufnahme von drei weiteren Elektronen unter Abspaltung von Benzol und Propan zu einem Phosphingemisch führen sollte.



Bei der kathodischen Spaltung von 1-Propenyl-phenyl-sulfon ( $E_{1/2} = -1.98$  V in Methanol und  $-2.08$  in DMF) an der Hg-Elektrode entstehen ebenfalls lediglich Benzolsulfinsäure und Propen, aber kein Propan. Auch das 1-Propenyl-phenyl-sulfonyl-Radikal ist offenbar nicht zu einer „allylanalogen“ Mesomerie unter Ein-schluß des Schwefels befähigt.

### Weitere Umsetzungen mit 1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid

1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid läßt sich bei Raumtemperatur mit Raney-Nickel in Methanol in 92proz. Ausbeute zu Propyl-triphenyl-phosphoniumbromid hydrieren. Dies zeigt, daß die Polarisierung der Doppelbindung im Propenyl-phosphoniumsalz die katalytische Hydrierung nicht stört.

Gibt man zu 1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid ein Mol Butyllithium, so färbt sich die Lösung rot. Der Zusatz von Benzaldehyd bzw. Benzophenon führt aber nicht zum erwarteten Allenderivat. Wir nehmen daher an, daß die 1-Propenylgruppe an der Methylgruppe metalliert wird.

<sup>10)</sup> L. Horner und J. Haufe, Chem. Ber. **101**, 2903 (1968), und J. electroanalyt. Chem. **20**, 245 (1969).

Dem *Bundeswirtschaftsministerium* (Forschungsprogramm „Korrosion“) sowie dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, danken wir für die Bereitstellung finanzieller Mittel. Den *Farbwerken Hoechst AG*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, den *Farbenfabriken Bayer AG* und der *Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt (Degussa)* sei für Chemikalienspenden gedankt.

## Beschreibung der Versuche

### *Isomerisierung von Allylverbindungen zu Propenylverbindungen an basischem $Al_2O_3$*

*1-Propenyl-phenyl-sulfon*: Eine Lösung von 15.0 g *Allyl-phenyl-sulfon*<sup>11,12)</sup> in 50 ccm Äther wird auf eine Säule mit 60–80 g basischem  $Al_2O_3$  (Giulini, Aktivitätsstufe I oder Woelm, Aktivitätsstufe I) gegeben und anschließend mit Äther ausgewaschen. Das Umlagerungsprodukt ist nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol rein. Ausb. 7.3 g (49%), Schmp. 68–69°<sup>13)</sup>. In den Mutterlaugen befinden sich noch 6.5 g einer öligen Verbindung (Sdp.<sub>0.2</sub> 124–127°), die sich auf Grund des IR-Spektrums als Ausgangsmaterial erweist.

*1-Propenyl-[p-methoxy-phenyl]-sulfon*: Analog aus 2.0 g *Allyl-[p-methoxy-phenyl]-sulfon*; Ausb. 1.8 g, Schmp. 86–87° (Äther).

$C_{10}H_{12}O_3S$  (212.3) Ber. C 56.55 H 5.70 S 15.13 Gef. C 56.92 H 5.81 S 14.48

*Allyl-[p-methoxy-phenyl]-sulfon* wird in Analogie zur Vorschrift von *Otto*<sup>11)</sup> dargestellt. Rohausb. 75%, Reinausb. 28%. Bei der Destillation tritt z.T. Zersetzung ein. Sdp.<sub>0.04</sub> 146–147°,  $n_D^{20}$  1.5547.

$C_{10}H_{12}O_3S$  (212.3) Ber. C 56.55 H 5.70 S 15.13 Gef. C 56.21 H 5.98 S 14.67

*1-Propenyl-[p-nitro-phenyl]-sulfon*: Eine Lösung von 2.0 g *Allyl-[p-nitro-phenyl]-sulfon*<sup>14)</sup> (Schmp. 140–141°) in 50 ccm Methylenchlorid wird auf eine Säule aus 50 g basischem  $Al_2O_3$  (Woelm, Akt.-Stufe I) gegeben und mit Methylenchlorid eluiert. Die nach Eindampfen des Eluats verbleibende Substanz schmilzt zwischen 126 und 134° und besteht nach Ausweis des NMR-Spektrums zu 80% aus der 1-Propenyl-Verbindung und zu 20% aus Ausgangsmaterial. Die Zusammensetzung des Gemisches ändert sich nicht, wenn man das Isomeren-gemisch ein zweites Mal durch eine  $Al_2O_3$ -Säule schickt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man laut NMR-Spektrum die isomerenfreie 1-Propenyl-Verbindung vom Schmp. 139–142° (Misch-Schmp. mit Allylverbindung 114–118°).

*1-Propenyl-diphenyl-phosphinoxid*: 2.0 g *Allyl-diphenyl-phosphinoxid*<sup>15)</sup>, in 50 ccm Äthanol gelöst, werden an einer Säule mit basischem  $Al_2O_3$  umgelagert. Ausb. 1.85 g (93%), Schmp. 127°<sup>9)</sup> aus Benzol/Petroläther.

$C_{15}H_{15}OP$  (242.1) Ber. C 74.37 H 6.24 P 12.79 Gef. C 73.23 H 6.36 P 12.52

Die gleiche Verbindung erhält man auch unter Cyanolyse-Bedingungen<sup>6)</sup>.

*1-Propen-phosphonsäure-diäthylester*: 2.0 g *Allylphosphonsäure-diäthylester*<sup>16)</sup>, in 20 ccm Äthanol gelöst, werden an basischem  $Al_2O_3$  umgelagert. Man erhält 1.7 g eines gelblichen Öls, das durch Vergleich der IR-Spektren<sup>8)</sup> identifiziert wird.

<sup>11)</sup> R. Otto, Liebigs Ann. Chem. **283**, 183 (1894).

<sup>12)</sup> H. J. Backer und N. Dost, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 1143 (1949).

<sup>13)</sup> E. W. Karaulova, D. S. Meilanova und G. D. Galpern, Khim. Sera-Org. Akad. Nauk SSSR Bashkir Ufa **1957**, 164, C. A. **55**, 1497b (1961).

<sup>14)</sup> V. N. Mikhailova, A. D. Bulat, Zhur. Obschei Khim. **35**, (8), 1361 (1965), C. A. **63**, 14740a (1965).

<sup>15)</sup> I. M. Downie und G. Morris, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5771.

<sup>16)</sup> R. G. Gillis, J. F. Horwood und G. L. White, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2999 (1958).

*1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid*<sup>17)</sup>: Aus 6.0 g *Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid*<sup>17)</sup> in 50 ccm Chloroform erhält man 5.4 g (90%) des Produkts (aus Chloroform/Benzol), Schmp. 212–216° (Lit.<sup>5)</sup>: 213–214°).

*Allyl-triphenyl-arsoniumbromid*: Die Ausb. beträgt nach 72stdg. Kochen von *Tripheylarsin* mit *Allylbromid* in Chloroform 80%. Nach 48 Std.n. Kochen der gleichen Komponenten in Benzol haben sich erst 0.5% des *Arsoniumsalzes*<sup>18)</sup> gebildet. Schmp. 172°, aus Chloroform/Essigester.

*Propenyl-triphenyl-arsoniumbromid*: Eine Lösung von 5.0 g *Allyl-triphenyl-arsoniumbromid* (Schmp. 172°) in 50 ccm Chloroform wird auf eine Säule mit ca. 50 g basischem  $Al_2O_3$  (Woelm, Aktivitätsstufe I) gegeben. Man eluiert mit Äthanol und erhält 4.95 g eines Öls, das nach Behandlung mit Äthanol/Äther fest wird und bei 142–144° schmilzt. Nach Ausweis des NMR-Spektrums und der Polarographie (zwei Stufen) handelt es sich um ein Gemisch aus Allyl- und Propenylverbindung. Die Umlagerung war auch mit *Triton B* nicht vollständig<sup>5)</sup>.

*1-Propenyl-diphenyl-phosphin*: Eine Lösung aus 2.3 g (10 mMol) *Allyl-diphenyl-phosphin*<sup>19)</sup> und *Natriumäthylat*, hergestellt aus 1.4 g *Natrium* und 20 ccm absol. Äthanol, wird 15 Std.n. unter Rückfluß erhitzt. Man versetzt mit 80 ccm Wasser und äthert aus. Ausb. 2 g, Sdp.<sub>0.1</sub> 110–112°.

NMR ( $CDCl_3$ , TMS als Standard):  $\delta = 1.92$  ppm Dublett, Multipletts zwischen 6 und 6.5 sowie bei 7.32 ppm. Intensitätsverhältnis 3 : 2 : 10. Schwaches Dublett bei 2.05 (*cis*-Isomeres).

*1-Propenyl-diphenyl-phosphinoxid* wird mit *Peressigsäure* dargestellt. Schmp. 124–125°<sup>9)</sup>, aus Toluol.

$C_{15}H_{15}PO$  (242.3) Ber. C 74.37 H 6.23 Gef. C 74.49 H 6.25

*Methyl-1-propenyl-diphenyl-phosphoniumjodid*: Aus *1-Propenyl-diphenyl-phosphin* und *Methyljodid* in Benzol. Schmp. 162°, aus Äthanol.

$C_{16}H_{18}PJ$  (368.2) Ber. C 52.22 H 4.93 J 34.47 Gef. C 52.38 H 5.02 J 34.32

*Isomerisierung von Diallyl-phenyl-phosphin*: Aus 1.9 g (10 mMol) *Diallyl-phenyl-phosphin* werden, wie für *Allyl-diphenyl-phosphin* beschrieben, 1.7 g einer Verbindung vom Sdp.<sub>0.2</sub> 84–86° gewonnen.

NMR ( $DCCl_3$ ):  $\delta = 1.9$  ppm Dublett, Multipletts zwischen 5.8 und 6.4 sowie bei 7.35, schwaches Dublett bei 2.05 ppm.

Bei der Oxydation und Quartärisierung entstanden nur honigartige, offenbar polymere Verbindungen (Polykondensation von Propenylverbindungen<sup>20)</sup>).

*Hydrierung von 1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid*: Eine Lösung von 2.4 g (6.3 mMol) *1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid* in 50 ccm Methanol wird mit 1 g *Raney-Nickel* hydriert. Ausb. 2.2 g *Propyl-triphenyl-phosphoniumbromid*<sup>21)</sup> (Chloroform/Essigester), Schmp. 222–224°.

*Kathodische Spaltung von 1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid*: Durch eine Lösung von 5.75 g (15 mMol) *1-Propenyl-triphenyl-phosphoniumbromid* und 1.65 g (15 mMol) Tetramethyl-

<sup>17)</sup> G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).

<sup>18)</sup> F. F. Blicke, H. H. Willard und J. T. Taras, J. Amer. chem. Soc. **61**, 88 (1939).

<sup>19)</sup> K. Issleib und K. Rockstroh, Chem. Ber. **96**, 407 (1963). Es empfiehlt sich, in Tetrahydrofuran zu arbeiten.

<sup>20)</sup> J. R. Shutt und S. Trippett, J. chem. Soc. [London] **1969**, 2038.

<sup>21)</sup> L. Vergel'son, V. Vaver, L. Barsukov und M. Shemyakin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1963** (6) 1053, C. A. **59**, 8783d (1963).

ammoniumchlorid in 150 ccm Wasser, die mit 50 ccm Benzol überschichtet ist, wird mit 20V Klemmenspannung und unter Eiskühlung die berechnete Strommenge geschickt. Aus der benzolischen Lösung können 3.5 g *Triphenylphosphin* isoliert werden. Vorher wurde die Benzol-Lösung auf 80° erhitzt und das entwichene *Propen* in Cyclohexan eingeleitet. Gaschromatographisch wurde nur Propen, aber kein Propan gefunden.

*Kathodische Spaltung von 1-Propenyl-phenyl-sulfon:* Eine Lösung von 3.6 g (20 mMol) *1-Propenyl-phenyl-sulfon* und 2.2 g (20 mMol) Tetramethylammoniumchlorid in 200 ccm Methanol wird 6 Stdn. bei 24 V unter Eiskühlung elektrolysiert. Die Elektrolyse wird dann abgebrochen, wenn sich die berechnete Menge *Wasserstoff* im Coulombmeter entwickelt hat. Jodometrisch<sup>22)</sup> werden 71 % *Benzolsulfinsäure* bestimmt.

Da der Katholyt nach beendeter Elektrolyse schwach sauer reagiert und die Benzolsulfinsäure im sauren Medium instabil ist, wurde die Elektrolyse in alkalischer Lösung wiederholt. Hierzu wurde die Leitsalzlösung solange vorelektrolysiert, bis die Hälfte als *Tetramethylammoniumhydroxid* vorlag. Bei der Elektrolyse im alkalischen Bereich wurden 85 % *Benzolsulfinsäure* gefunden.

Das bei der Elektrolyse gebildete *Propen* wird durch Kochen des Katholyten ausgetrieben, in Cyclohexan eingeleitet und gaschromatographisch bestimmt. Die *gaschromatographische Trennung* von Propen und Propan gelingt an einer 10-m-Säule Jo-001 (Kieselgel) bei 100°, 1.2 Atü H<sub>2</sub>-Druck und 8V Detektorspannung. Die Retentionszeiten am Fraktometer 116 (Perkin-Elmer) betragen für Propan 14.2 Min., für Propen 24.7 Min.

<sup>22)</sup> L. Horner und H. O. Basedow, Liebigs Ann. Chem. **612**, 122 (1958).