

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN<sup>1</sup>

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN  $\alpha$ -SUBSTITUIERTER

PHOSPHINOXYDE

L. Horner, H. Hoffmann, H. Ertel und G. Klahre

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received 29 November 1960)

IN vorangehenden Arbeiten wurde gezeigt, daß phosphorständige Methyl- und Methylengruppen in Phosphinoxyden und ähnlichen Verbindungen aciden, d.h. durch Basen abspaltbaren Wasserstoff enthalten.<sup>2</sup> In Fortsetzung dieser Arbeiten interessierte die Darstellung und Reaktionsfähigkeit  $\alpha$ -substituierter Phosphinoxyde.

Diphenyl- $\alpha$ -chlorbenzyl-phosphinoxyd  $(C_6H_5)_2P(O)-CHClC_6H_5$  ließ sich darstellen durch Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Diphenylbenzylphosphinoxyd in Eisessig in einer Ausbeute von 36% (Schmelzpunkt 231°).

Die anionide Austauschbarkeit des Halogens in dieser Verbindung erwies sich als sehr gering. Die Verbindung wurde durch 16-stünd. Kochen mit Kaliumacetat-Eisessig ebensowenig verändert, wie durch alkoholische Silbernitrat-lösung.

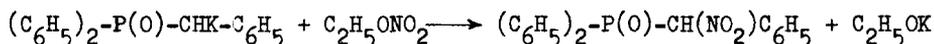
Die analoge Brom-Verbindung  $(C_6H_5)_2P(O)-CHBrC_6H_5$  konnte durch längeres Kochen von Diphenylbenzylphosphinoxyd mit N-Brom-succinimid in Tetrachlorkohlerstoff dargestellt werden. Schmp. 204-206°. Das Halogen in dieser Verbindung ist deutlich positiviert. So trat z.B. beim Erhitzen mit Triphenylphosphin

---

<sup>1</sup> XXIV.Mitteil.: Chem.Ber., z.Zt. im Druck.

<sup>2</sup> L. Horner u. Mitarbeiter, Chem.Ber. 91, 61 (1958) und 92, 2499 (1959).

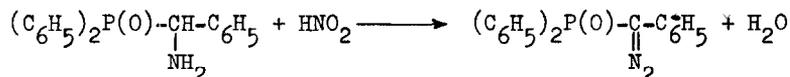
in Ameisensäure eine Substitution des Broms durch ein Proton ein. Hierbei ist die Anwesenheit des Phosphins als Akzeptor für das positive Brom notwendig. Die Darstellung eines  $\alpha$ -nitro-substituierten Phosphinoxyds gelang durch Umsetzung von mittels Kalium-tert.-butylat metalliertem Diphenylbenzylphosphinoxyd mit Äthylnitrat in Toluol unter Stickstoff bei einer Temperatur unter  $0^{\circ}$ .



Das in einer Ausbeute von 62% d.Th. erhaltene Produkt zersetzt sich bei  $183\text{-}184^{\circ}$ .

Die Nitroverbindung konnte in Gegenwart von Raney-Nickel bei Normaldruck und Zimmertemperatur katalytisch zur Aminoverbindung reduziert werden in einer Ausbeute von 50% d.Th. Das Diphenyl- $\alpha$ -aminobenzyl-phosphinoxyd  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)-CH(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_5$  schmilzt bei  $132^{\circ}$  unter Zersetzung. Die gleiche Verbindung kann analog dem für  $\alpha$ -Aminophosphonsäureester angegebenen Verfahren<sup>3</sup> durch Kochen einer Lösung von diphenylphosphiniger Säure in Benzol mit Hydrobenzamid dargestellt werden.

Infolge der acidifizierenden Wirkung der Diphenylphosphinylgruppe kann die beschriebene Aminoverbindung durch Einwirkung von Natriumnitrit in saurer Lösung in eine Diazoverbindung überführt werden:



Infolge der schlechten Abtrennbarkeit von gleichzeitig gebildetem  $\alpha$ -Hydroxyphosphinoxyd konnte die Diazoverbindung bisher nicht in analysenreiner Form dargestellt werden. Das aus Chloroformlösung mit Petroläther

<sup>3</sup> N. Kreutzkamp u. G. Cordes, Liebigs. Ann. 623, 103 (1959)

ausgefällte, gelbrote Produkt zersetzt sich bei 155° und entwickelte mit Eisessig 80 % d.Th. an Stickstoff. Hierbei entstand  $\alpha$ -Acetoxybenzyl-diphenylphosphinoxyd vom Schmelzpunkt 175°C.

Durch Umsetzung der Diazoverbindung mit einer benzolischen Bromwasserstoff-lösung bildete sich das eingangs beschriebene Diphenyl- $\alpha$ -brombenzylphosphinoxyd.

Bei der Behandlung mit wässrigen Säuren wandelt sich die Diazoverbindung quantitativ in das schon bekannte Diphenyl- $\alpha$ -hydroxybenzylphosphinoxyd um (Schmp. 176°).<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> R.C. Miller, C.D. Miller, W. Rogers u. L.A. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. 79, 424 (1957).