

**1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan (VIII):** 3.3 g VI werden mit 2 g Aluminiumbromid und 5 ccm trockenem *Brom* 2 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt in Eiswasser gegossen und mit 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid versetzt. Das überschüssige Brom wird durch Zugabe von festem Natriumhydrogensulfit entfernt, die Kohlenstofftetrachlorid-Schicht abgetrennt und die wäßrige Schicht nochmals mit Kohlenstofftetrachlorid extrahiert. Nach dem Einengen der vereinigten Extrakte wird der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (75% d. Th.), Schmp. 246–248° (im zugeschm. Röhrchen) (Lit.<sup>6</sup>): 246–247°). Keine Schmelzpunktsdepression mit einer Probe des Synthesematerials. Außerdem sind die Löslichkeiten völlig gleich.

$C_{10}H_{12}Br_4$  (451.9) Ber. C 26.58 H 2.67 Br 70.74 Gef. C 26.32 H 2.68 Br 70.84

LEOPOLD HORNER und PETER BECK

Phosphororganische Verbindungen, XXII<sup>1)</sup>

## Über den Verlauf der Spaltung von Triphenylphosphinoxyd mit Natrium

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 8. März 1960)

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphinoxyd mit 1 Grammatom Natrium in Toluol entstehen diphenylphosphinigsäures Natrium, Benzol und Diphenylbenzyl-phosphinoxyd. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert.

In einer vorangehenden Veröffentlichung<sup>2)</sup> hatten wir uns im Anschluß an eine gleichartige Untersuchung von F. HEIN, H. PLUST und H. POHLEMANN<sup>3)</sup> auch mit der Reduktion von Triphenylphosphinoxyd mit metallischem Natrium beschäftigt. Damals war es weder den genannten Autoren noch uns gelungen, tiefer in das Reaktionsgeschehen einzudringen.

Die von uns beobachtete Spaltung von Phosphinoxyden mit Natriumhydroxyd<sup>4)</sup> bzw. Natriumhydrid<sup>5)</sup> zu Kohlenwasserstoffen und Phosphin- bzw. Phosphinigsäuren ließen es als möglich erscheinen, daß Triphenylphosphinoxyd durch metallisches Natrium in diphenylphosphinigsäures Natrium und Phenylnatrium gespalten wird.



Die hydrolytische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Messung des entwickelten Wasserstoffs ergaben aber, daß nur 1 Grammatom Natrium pro Mol

<sup>1)</sup> XXI. Mitteil.: H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD und L. HORNER, Chem. Ber. 93, 861 [1960].

<sup>2)</sup> L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2086 [1959].

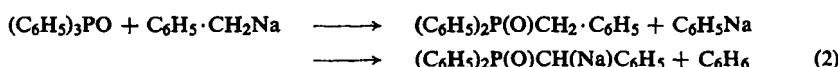
<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 272, 25 [1953].

<sup>4)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 64 [1958].

<sup>5)</sup> P. BECK, Dissertation. Univ. Mainz 1958, unveröffentlicht.

Phosphinoxyd in Reaktion getreten war. Dieser Befund sowie der negative Ausgang aller Bemühungen zum Nachweis von Phenylnatrium bzw. Benzylnatrium — letzteres evtl. entstanden aus Phenylnatrium und Toluol durch Austausch — schien zunächst einem Reaktionsablauf nach (1) zu widersprechen. An Reaktionsprodukten wurden beim Arbeiten in Toluol bei alkalisch hydrolytischer Aufarbeitung Diphenylphosphinsäure, Diphenylphosphin, Biphenyl und Benzol isoliert bzw. nachgewiesen. Der Schlüssel zum Verständnis der Reaktion war die Isolierung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd bei der sauren Aufarbeitung. Dieser überraschende Befund lässt sich durch folgende Annahmen erklären:

- Nach Gleichung (1) entsteht Phenylnatrium, welches sich mit Toluol zu Benzylnatrium und Benzol umsetzt.
- Benzylnatrium reagiert mit Triphenylphosphinoxyd zu Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Phenylnatrium.



In einem Kontrollversuch haben wir uns vergewissert, daß Triphenylphosphinoxyd und Benzylnatrium im Sinne der Gleichung (2) miteinander reagieren. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd in der metallierten Form vorliegt, da bei der Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Benzylchlorid Diphenyl-[ $\alpha$ -benzyl-benzyl]-phosphinoxyd entsteht:



Ob der Phenylrest als Phenylnatrium aus einer formulierbaren Additionsverbindung aus Triphenylphosphinoxyd und Benzylnatrium abgespalten und anschließend das Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd metalliert wird oder ob vorher ein Austausch zwischen Wasserstoff und Natrium stattfindet, ist noch nicht geklärt.

Mit der Klärung der Nebenreaktion, die zur Bildung von Biphenyl<sup>6)</sup> führt, sind wir beschäftigt. Die Richtigkeit des oben formulierten Spaltungsverlaufes wird z. Zt. an anderen Phosphinoxyden überprüft.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Förderung unserer Versuche.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Stickstoff mit Hilfe eines Hochleistungsrührers der Fa. Janke & Kunkel KG durchgeführt. Wenn nicht anders vermerkt, wurden als Lösungsmittel 100 ccm getrocknetes Toluol verwendet. Das metallische Natrium wurde zuerst im Lösungsmittel suspendiert, dann in der Kälte das Triphenylphosphinoxyd zugegeben und anschließend 1 Stde. bei 90–100° gerührt.

*Umsetzung von Triphenylphosphinoxyd mit Natrium im Verhältnis 1:2: 13.9 g (0.05 Mol) Triphenylphosphinoxyd wurden mit 2.5 g (0.11 Grammatom) Natrium in der oben beschrie-*

<sup>6)</sup> Vgl. A. K. HOFFMANN und A. G. TESCH, J. Amer. chem. Soc. 81, 5519 [1959].

benen Weise umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurden Methanol und Wasser zugegeben. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation gingen 0.1 g *Biphenyl* und *Benzol* über. Letzteres konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden. Aus dem Rückstand der Destillation konnten nach Ansäuern 4.3 g *Diphenylphosphinsäure* vom Schmp. 192° (Mischprobe) isoliert werden.

In einem zweiten analogen Ansatz wurden nach Zusatz von Wasser 600 ccm = 0.025 Mol Wasserstoff entwickelt.

In einem dritten Ansatz wurden 2.78 g (0.01 Mol) *Triphenylphosphinoxyd* mit 0.46 g (0.02 Grammatom) *Natrium* in 100 ccm Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 10 stdg. Reaktionsdauer wurden nach Zugabe von Wasser 114 ccm (0.005 Mol) Wasserstoff entwickelt.

Ein gleicher Versuch mit der halben Menge (0.01 Grammatom) Natrium ergab nur 9.8 ccm Wasserstoff.

In einem vierten Ansatz wurden 13.9 g (0.05 Mol) *Triphenylphosphinoxyd* mit 2.5 g (0.11 Grammatom) *Natrium* umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf feste Kohlensäure gegossen, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnten etwa 0.1 g *Benzoësäure* isoliert werden.

*Saure Aufarbeitung eines Ansatzes Triphenylphosphinoxyd/Na 1:1:* 41.7 g (0.15 Mol) *Triphenylphosphinoxyd* und 3.5 g (0.15 Grammatom) *Natrium* wurden in 200 ccm Toluol in der üblichen Weise zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Umsetzung wurde 1/2 Stde. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat konnten 9.1 g, 72% d. Th., *Benzol* gaschromatographisch bestimmt werden. Aus dem übergetriebenen Toluol ließen sich noch 0.5 g *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* isolieren. Schmp. 192° (Mischprobe). Der Destillationsrückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit verd. Natronlauge und Wasserstoffperoxyd gewaschen. Aus der wäßrigen Lösung konnten durch Ansäuern 10.6 g, 64.7% d. Th., *Diphenylphosphinsäure* isoliert werden. Schmp. 192° (Mischprobe).

Der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbleibende zähflüssige Rückstand wurde mit hochsiedendem Petroläther ausgekocht. In der Kälte schieden sich aus dem Petroläther Kristalle ab, die sich als *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd*<sup>7)</sup> erwiesen. Ausb. 16.6 g (76% d. Th.), Schmp. 191° (Mischprobe).

$C_{19}H_{17}OP$  (292.2) Ber. C 78.10 H 5.82 P 10.61 Gef. C 78.02 H 5.95 P 10.41

*Umsetzung von Triphenylphosphinoxyd mit Benzylnatrium:* 5.6 g (0.05 Mol) Chlorbenzol wurden mit 2.5 g (0.11 Grammatom) Natrium in 100 ccm Toluol bei 30° zu *Phenylnatrium* umgesetzt. Dann wurde zur Metallierung des *Toluols*<sup>8)</sup> 1/2 Stde. bei 90–100° gerührt. Zu dieser Lösung wurden 13.9 g (0.05 Mol) *Triphenylphosphinoxyd* gegeben und 2 Stdn. bei etwa 100° gerührt. Danach wurden 100 ccm Wasser zugesetzt und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat fand sich ein Öl, wahrscheinlich Diphenylmethan.

Der harzige Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit hochsiedendem Petroläther erschöpfend ausgekocht. In der Kälte schieden sich aus der Petrolätherlösung 10.3 g, 70.6% d. Th., *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* ab. Schmp. 192° (Mischprobe).

Neben 3.3 g *Diphenylphosphinsäure*, Schmp. 192° (Mischprobe), blieben noch 3.7 g eines Substanzgemisches übrig, das noch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

*Umsetzung von Triphenylphosphinoxyd mit Natrium 1:1 und anschließende Behandlung mit Benzylchlorid:* 13.9 g (0.05 Mol) *Triphenylphosphinoxyd* wurden wie üblich mit 1.15 g (0.05 Grammatom) *Natrium* in 100 ccm Toluol umgesetzt. Nach beendeter Reaktion ließ man bei

<sup>7)</sup> A. MICHAELIS und W. LACOSTE, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2109 [1885].

<sup>8)</sup> J. F. NOBIS und L. F. MOORMEIER, Ind. Engng. Chem. 46, 539 [1954].

Raumtemperatur 6.3 g (0.05 Mol) *Benzylchlorid* zutropfen und rührte 1 Stde. bei 90°. Dann wurde mit 100 ccm Wasser versetzt, mit Wasserdampf destilliert und der Destillationsrückstand aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Schmp. 171–180°.

Bei der Heißextraktion dieses Produktes mit Wasser bestand der erste Extraktionsanteil aus *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* (Mischprobe). Die nächsten Fraktionen waren Gemische der beiden Phosphinoxyde, die in einem Intervall von 171–180° schmolzen. Der Rückstand konnte als *Diphenyl- $\alpha$ -benzyl-benzyl-phosphinoxyd*<sup>5)</sup> identifiziert werden. Schmp. 228° (Mischprobe).

$C_{26}H_{33}OP$  (382.3) Ber. C 81.68 H 6.02 P 8.12 Gef. C 81.60 H 6.14 P 7.90

Bei der Spaltung mit Natriumhydroxyd erhält man Diphenylphosphinsäure und Bibenzyl. Die Gesamtausbeute an Phosphinoxydgemisch betrug 13.1 g. Diphenylphosphinsäure wurde nicht gefunden.

Aufarbeitung unter Luftausschluß: Ansätze aus Triphenylphosphinoxyd und Natrium, die unter Luftausschluß aufgearbeitet wurden, rochen nach Diphenylphosphin, das sich auch mit Phenylazid nachweisen ließ. Bei saurer Aufarbeitung disproportioniert die diphenylphosphinige Säure<sup>9)</sup> nicht in Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure. Sie läßt sich daher unter diesen Bedingungen isolieren. Schmp. 53° (Mischprobe).

*Diphenyl- $\alpha$ -benzyl-benzyl-phosphinoxyd*<sup>10)</sup>: 2.92 g (0.01 Mol) *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd* und 1.96 g (0.017 Mol) Kalium-tert.-butylat wurden in 20 ccm Benzol unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. erhitzt. Danach wurden bei Raumtemperatur 1.3 g (0.01 Mol) *Benzylchlorid*, gelöst in 10 ccm Benzol, zugesetzt und nochmals 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser versetzt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (32.7% d. Th.), Schmp. 228°.

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

10) Durchgeführt von Herrn G. KLAHRE.

WILHELM TREIBS und MANFRED WEISSENFELS<sup>1)</sup>

## Über acylierende Oxydation von Cyclo-olefinen und -ketonen mit Quecksilber(II)-acetat, III<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 15. März 1960)

Quecksilber(II)-acetat wurde mit phenylsubstituierten Fünf-, Sechs- und Siebenring-olefinen und -ketonen umgesetzt. Aus  $\Delta^1\Delta^1$ -Bicyclohexenyl-(1.1') wurde mit Quecksilber(II)-acetat stufenweise das Mono- und Diacetoxyderivat dargestellt.

Letzteres wurde in Dicyclohexenofuran übergeführt.

Wie wir in Mitteil. I und II<sup>2)</sup> zeigten, lassen sich Cyclo-olefine und -ketone mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig an dem der olefinischen Doppelbindung bzw. der

1) Dissertation. M. WEISSENFELS, Univ. Leipzig 1959.

2) Kurzmitteil.: W. TREIBS, Naturwissenschaften 35, 125 [1948]; I. Mitteil.: W. TREIBS und H. BAST, Liebigs Ann. Chem. 561, 165 [1949]; II. Mitteil.: W. TREIBS, G. LUCIUS, H. KÖGLER und H. BRESLAUER, ebenda 581, 59 [1953].