

LEOPOLD HORNER, PETER BECK und VICENTE G. TOSCANO<sup>1)</sup>Phosphororganische Verbindungen, XXIX<sup>2)</sup>**Metallverbindungen sekundärer Phosphinoxyde und einige Umsetzungen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 24. November 1960)

Metallverbindungen sekundärer Phosphinoxyde entstehen 1. durch Spaltung von tertiären Phosphinoxyden mit Natriumhydrid, 2. durch Reduktion von Phosphinylchloriden mit Natrium bzw. Magnesium, 3. durch Autoxydation von z. B. Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphin zum entsprechenden Phosphinoxyd. Letzteres steht als Alkaliverbindung mit der Diphenylphosphinoxydalkali-Verbindung und Benzaldehyd im Gleichgewicht. — Die Alkaliverbindungen sekundärer Phosphinoxyde liefern mit Alkylhalogeniden tertiäre Phosphinoxyde.

Nach R. H. WILLIAMS und L. A. HAMILTON<sup>3)</sup> können Vertreter der sekundären Phosphinoxyde (phosphinige Säuren) durch Umsetzung von sekundären Phosphitestern mit Grignard-Verbindungen erhalten werden. Nach diesem Verfahren entstehen nur Verbindungen mit gleichen Liganden.



Sekundäre Phosphinoxyde sind auch zugänglich durch vorsichtige Oxydation sekundärer Phosphine mit Luftsauerstoff<sup>4)</sup> sowie, als Sonderfall, durch Hydrolyse von Phosphinchloriden<sup>5)</sup>, die bei der Umsetzung höher methylierter Aromaten, z. B. Mesitylen, mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid erhalten werden. Die Alkaliverbindungen sekundärer Phosphinoxyde treten auch bei der Spaltung tertiärer Phosphinoxyde mit Alkalimetallen auf<sup>6)</sup>.

Wir haben drei weitere Methoden gefunden, die geeignet sind, auch Derivate von gemischt substituierten sekundären Phosphinoxyden darzustellen.

Das erste Verfahren entspricht der Spaltung tertiärer Phosphinoxyde mit Alkali-hydroxyd (NaY, Y = OH) in Phosphinate und Kohlenwasserstoffe<sup>7)</sup>. Schmilzt man tertiäre Phosphinoxyde mit Natriumhydrid (NaY, Y = H), so entstehen die Natriumverbindungen der sekundären Phosphinoxyde und Kohlenwasserstoffe.



<sup>1)</sup> Enthält einige Versuche aus der geplanten Dissertat. V. G. TOSCANO, Univ. Mainz.

<sup>2)</sup> XXVIII. Mitteil.: L. HORNER, P. BECK und V. G. TOSCANO, Chem. Ber., im Druck.

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 5418 [1952].

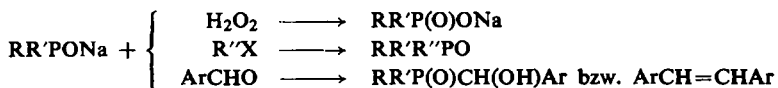
<sup>4)</sup> M. M. RAUHUT, J. HECHENBLEIKNER, H. A. CURRIER und V. P. WYSTRACH, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6690 [1958].

<sup>5)</sup> A. W. FRANK, J. org. Chemistry **24**, 966 [1959].

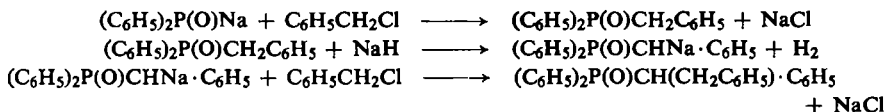
<sup>6)</sup> L. HORNER und P. BECK, Chem. Ber. **93**, 1371 [1960].

<sup>7)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 64 [1958].

Jedesmal wird derjenige Ligand vom Phosphor abgelöst, der als Anion die größte Beständigkeit hat, also Benzyl vor Phenyl und Phenyl vor Alkyl. Natriumhydrid spaltet bereits bei 160°, Lithiumhydrid erst bei etwa 300°. Die Geschwindigkeit und der Umfang der Spaltung können aus der Menge an Kohlenwasserstoff erschlossen werden, der bei dem Schmelzvorgang abdestilliert. Wegen der Labilität der Alkaliverbindungen der sekundären Phosphinoxyde, die zur Autoxydation und Disproportionierung neigen, werden die Natriumhydridschmelzen unmittelbar mit den Reaktionspartnern, wie Wasserstoffperoxyd, Alkylhalogeniden oder aromatischen Aldehyden und Ketonen, umgesetzt. Es entstehen hierbei Phosphinsäuren, tertiäre Phosphinoxyde, bzw. je nach den Bedingungen  $\alpha$ -Hydroxybenzyl-phosphinoxyde<sup>8)</sup> oder Stilbene. Mit dem letztgenannten Reaktionsablauf befaßt sich die Abhandlung XXIV unserer Serie<sup>9)</sup>.



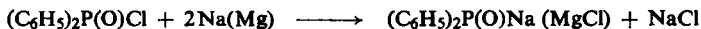
Bei der Umsetzung von Diphenylphosphinoxyd-natrium mit Benzylchlorid tritt insofern eine Besonderheit ein, als neben dem erwarteten Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd noch Diphenyl- $[\alpha$ -benzyl-benzyl]-phosphinoxyd gebildet wird. Diese Verbindung ist das Ergebnis einer sekundären Metallierung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd durch Natriumhydrid und einer anschließenden Alkylierung mit Benzylchlorid.



Diphenyl- $[\alpha$ -benzyl-benzyl]-phosphinoxyd erhält man auch, wenn man Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit Kalium-tert.-butylat metalliert und mit Benzylchlorid umsetzt<sup>6)</sup>. Die Umsetzung von Benzhydrylchlorid mit Diphenylphosphinoxyd-natrium liefert nicht das erwartete Diphenyl-benzhydryl-phosphinoxyd, sondern Tetraphenyläthan und das Natriumsalz der Diphenylphosphinsäure.

Wegen der hohen Autoxydabilität der Alkaliverbindungen sekundärer Phosphinoxyde müssen die Umsetzungen in inerter Atmosphäre durchgeführt werden. In Gegenwart von Sauerstoff entstehen bei Raumtemperatur in kurzer Zeit Phosphinate.

Wie wir glauben, besteht eine präparativ aussichtsreiche Methode zur Darstellung sekundärer Phosphinoxyde in der Umsetzung von Phosphinsäurechloriden mit Natrium oder Magnesium in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol bzw. Tetrahydrofuran.



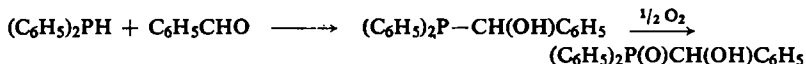
Es soll jedoch einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, an einem größeren Material die Grenzen dieses Verfahrens abzustecken.

Ein dritter und wohl verallgemeinerungsfähiger Weg zu sekundären Phosphinoxyden führt in wenigen Schritten über die tertiären  $[\alpha$ -Hydroxy-benzyl]-phosphin-

<sup>8)</sup> R. C. MILLER, C. D. MILLER, W. ROGERS JR. und L. A. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. 79, 424 [1957].

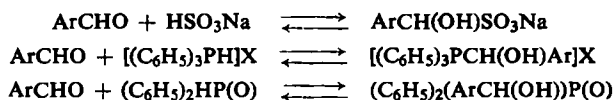
<sup>9)</sup> L. HORNER, P. BECK und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. 94, 1323 [1961], nachstehend.

oxyde, die sich, wie oben erwähnt, aus dem Natriumsalz der sekundären Phosphinoxyde mit aromatischen Aldehyden bilden. Man erhält diese Verbindungen, wenn man ein sekundäres Phosphin, z. B. Diphenylphosphin, mit aromatischen Aldehyden, wie *p*-Chlor-benzaldehyd, umsetzt. Das gebildete [ $\alpha$ -Hydroxy-benzyl]-phosphin nimmt an der Luft spontan Sauerstoff auf und liefert das entsprechende Phosphinoxyd.



Tertiäre  $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphinoxyde zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine recht große Ähnlichkeit zu den Hydrogensulfitverbindungen der Carbonylverbindungen und den nach H. HOFFMANN<sup>10</sup> leicht zugänglichen  $\alpha$ -Hydroxy-triphenylphosphoniumsalzen ( $\text{RCH}(\text{OH})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ ). Die erstgenannten Verbindungen zerfallen in alkalischem Medium rückläufig in die Carbonylverbindungen und sekundäre Phosphinoxyde. Die beiden letzteren liefern Hydrogensulfit bzw. tert. Phosphin.

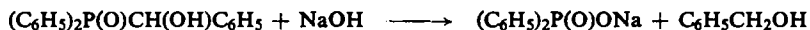
Es besteht also folgende Analogie:



Das Verhalten des Diphenyl- $[\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyds steht mit dieser Auffassung in bester Übereinstimmung. In Gegenwart von  $2n$ -NaOH kann Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen werden. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation befindet sich Diphenylphosphinsäure, die durch Disproportionierung des primär gebildeten Diphenylphosphinoxydes entstanden ist.

Der rückläufige Zerfall der tertiären  $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphinoxyde in sekundäre Phosphinoxyde und Benzaldehyd spielt eine entscheidende Rolle bei der Überführung aromatischer Carbonylverbindungen in Olefine<sup>9</sup>.

Beim Schmelzen mit gepulvertem Natriumhydroxyd konnte neben wenig Toluol und Benzaldehyd viel Benzylalkohol und Benzol nachgewiesen werden. Die isolierte Menge an Diphenylphosphinsäure läßt den Schluß zu, daß zu etwa 50% eine P-C-Spaltung im Sinne folgender Gleichung abläuft:



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die gewährte Unterstützung. V. G. Toscano dankt dem „CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS“, Brasilien, für ein Stipendium.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Spaltung von Triphenylphosphinoxyd mit Lithiumhydrid:* 27,8 g (0,1 Mol) Triphenylphosphinoxyd werden mit 0,8 g (0,1 Mol) Lithiumhydrid vermischt und in einem Destillationskolben unter Luftausschluß erhitzt. Bei ca. 300° destillieren 4 g (0,05 Mol) Benzol ab. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Wasserstoffperoxyd versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Man erhält 6 g Diphenylphosphinsäure<sup>11</sup>) (28% d. Th.); Schmp. 192° (Mischprobe).

<sup>10</sup>) Angew. Chem. 72, 77 [1960].

<sup>11</sup>) A. MICHAELIS und W. LA COSTE, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2109 [1885].

*Spaltung von Triphenylphosphinoxyd mit Natriumhydrid:* 27.8 g (0.1 Mol) Triphenylphosphinoxyd werden mit 4.8 g (0.2 Mol) Natriumhydrid vermischt und langsam aufgeheizt\*). Schon bei 160° beginnt *Benzol* abzudestillieren. Die Reaktionsmischung wird 2 Stdn. auf 200° gehalten und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Es konnten 16.5 g *Diphenylphosphinsäure*<sup>11)</sup> (77% d. Th.) isoliert werden.

Eine Vorschrift zur Darstellung von Diphenylphosphinoxyd-natrium aus Diphenylphosphinylchlorid und Natrium wurde früher gegeben<sup>12)</sup>.

*Spaltung von Methyl-diphenyl-phosphinoxyd mit Natriumhydrid:* 2.2 g (0.01 Mol) Methyl-diphenyl-phosphinoxyd<sup>13)</sup> und 0.5 g (0.02 Mol) Natriumhydrid werden 15 Min. auf 200° erhitzt. Anschließend wird mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und die wasserlösliche *Methylphenyl-phosphinsäure*<sup>14)</sup> aus saurer Lösung mit Chloroform extrahiert. Ausb. 1.0 g (69% d. Th.), Schmp. 132–133° aus Äthanol (Mischprobe).

*Spaltung von Diäthyl-phenyl-phosphinoxyd mit Natriumhydrid:* 7.3 g (0.04 Mol) Diäthyl-phenyl-phosphinoxyd<sup>15)</sup> und 1.9 g (0.08 Mol) Natriumhydrid werden 15 Min. auf 200° erhitzt. Es destillieren 2.5 ccm *Benzol* ab. Nach analoger Aufarbeitung erhält man durch Extraktion mit Chloroform und anschließende Destillation i. Vak. 3 g *Diäthylphosphinsäure*<sup>16)</sup> (61.5% d. Th.); Sdp.<sub>22</sub> 197°.

*Spaltung von Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd mit Natriumhydrid:* 3 g (0.01 Mol) Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd<sup>11)</sup> und 1 g (0.04 Mol) Natriumhydrid werden 1 Stde. auf 300° erhitzt. Es destillieren 0.85 g (92% d. Th.) *Toluol* ab. Aus dem Rückstand läßt sich nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd neben einem in Alkohol unlöslichen, gelben Pulver 0.1 g *Diphenylphosphinsäure*<sup>11)</sup>, Schmp. 192° (Mischprobe), isolieren. 5% d. Th.

*Umsetzung von Diphenylphosphinoxyd-natrium mit Äthyljodid:* 27.8 g (0.1 Mol) Triphenylphosphinoxyd werden mit 4.8 g (0.2 Mol) Natriumhydrid 2 Stdn. auf ca. 180° erhitzt. Der Schmelzkuchen wird dann mit 46.8 g (0.3 Mol) Äthyljodid 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgut wird anschließend mit Wasser behandelt. Aus dem unlöslichen Anteil können 9 g *Äthyl-diphenyl-phosphinoxyd*<sup>13)</sup> vom Schmp. 123° isoliert werden (Mischprobe). Ausb. 39% d. Th.

*Umsetzung von Diphenylphosphinoxyd-natrium mit Cyclohexylbromid:* 27.8 g (0.1 Mol) Triphenylphosphinoxyd werden mit 3.6 g (0.05 Mol) Natriumhydrid in Diphenylphosphinoxyd-natrium übergeführt und anschließend mit 81.5 g (0.5 Mol) Cyclohexylbromid 22 Stdn. auf 180° erhitzt. Bei analoger Aufarbeitung erhält man 18 g *Diphenyl-cyclohexyl-phosphinoxyd*<sup>7)</sup> (84% d. Th.), Schmp. 165°.

*Umsetzung von Diphenylphosphinoxyd-natrium mit Benzylchlorid:* 27.8 g (0.1 Mol) Triphenylphosphinoxyd werden mit 4.8 g (0.2 Mol) Natriumhydrid in Diphenylphosphinoxyd-natrium und *Benzol* aufgespalten. Der Schmelzkuchen wird anschließend mit 25.3 g (0.2 Mol) Benzylchlorid 3 Stdn. auf ca. 250° erhitzt. Dann wird mit Wasser behandelt und abgesaugt. Aus dem Filtrat fallen nach dem Ansäuern 0.5 g *Diphenylphosphinsäure* an. Der in Wasser schwerlösliche Anteil wird aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 11.6 g *Diphenyl- $\alpha$ -benzylbenzyl-phosphinoxyd*<sup>6)</sup> (30% d. Th.), Schmp. 228° (Mischprobe), und aus der Mutterlauge

\*) Die Zugabe von Natriumhydrid zur Schmelze des Phosphinoxyds kann zu Explosionen führen.

<sup>12)</sup> L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. **92**, 2088 [1959].

<sup>13)</sup> A. MICHAELIS und A. LINK, Liebigs Ann. Chem. **207**, 193 [1881].

<sup>14)</sup> A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **293**, 193 [1896].

<sup>15)</sup> A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **181**, 265 [1876].

<sup>16)</sup> G. M. KOSOLAPOFF und R. M. WATSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5466 [1951].

nach dem Verdünnen mit Wasser 13.7 g *Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd*<sup>11)</sup>. Schmp. 192° (Mischprobe). Ausb. 47% d. Th.

*Umsetzung von Diphenylphosphinoxyd-natrium mit Benzhydrylchlorid*: 2.8 g (0.01 Mol) Triphenylphosphinoxyd werden mit 0.3 g (0.013 Mol) Natriumhydrid gespalten und dann mit 3 g (0.015 Mol) Benzhydrylchlorid 1 Stde. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser aufgenommen, die ausgeschiedenen Kristalle werden bei 210° sublimiert. Es werden 1.5 g (60% d. Th.) *Tetraphenyläthan* vom Schmp. 237° (im zugeschmolzenen Röhrchen unter dem Mikroskop) erhalten.

*Diphenylphosphinoxyd-magnesiumchlorid aus Diphenylphosphinylchlorid und Magnesium*: Eine Lösung von 11.8 g (0.05 Mol) Diphenylphosphinylchlorid<sup>17)</sup> in 50 ccm Tetrahydrofuran gibt man tropfenweise zu 1.2 g (0.05 g-Atome) Magnesiumspänen in 50 ccm Tetrahydrofuran. Die Temperatur steigt auf ca. 40° an, und es scheiden sich farblose Kristalle ab. Man erhitzt anschließend noch 2 Stdn.; dann läßt man der orangefarbenen Lösung in der Kälte eine Lösung von 6.4 g (0.06 Mol) *Benzaldehyd* in 20 ccm Tetrahydrofuran zutropfen, erhitzt eine weitere Stde. zum Sieden, versetzt mit 50 ccm 2*n* HCl und 100 ccm Wasser und schüttelt mit Äther aus. Die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibenden Kristalle werden mit kalter 2*n* NaOH gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 6 g *Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd*<sup>8)</sup> vom Schmp. 176° (Mischprobe). Ausb. 39% d. Th.

*Diphenylphosphinoxyd-natrium aus Diphenylphosphinylchlorid und Natrium*: Eine Lösung von 12 g (0.05 Mol) Diphenylphosphinylchlorid<sup>17)</sup> in 50 ccm Toluol läßt man einer Suspension von 2.5 g (0.11 g-Atome) Natrium in 50 ccm Toluol zutropfen und erhitzt 10 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend läßt man in der Kälte 10.6 g (0.1 Mol) *Benzaldehyd* langsam zufließen und erhitzt weitere 10 Stdn. Danach wird mit Wasser versetzt, die beiden Phasen werden getrennt und aus der wäßr. Lösung 7.5 g *Diphenylphosphinsäure*<sup>11)</sup> gefällt. Aus der organischen Phase erhält man nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 4 g *Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd*<sup>8)</sup> vom Schmp. 176° (Mischprobe). Ausb. 26% d. Th.

*Oxydation von Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphin mit Wasserstoffperoxyd*: Zu 1.22 g (0.05 g-Atome) Magnesium in 60 ccm Tetrahydrofuran gibt man tropfenweise 11 g (0.05 Mol) *Diphenylchlorphosphin*<sup>17)</sup> und erhitzt anschließend 30 Min. Der Lösung des Diphenylphosphinmagnesiumchlorids läßt man eine Lösung von 5.84 g (0.05 Mol) *Benzaldehyd* in 20 ccm Tetrahydrofuran zutropfen und kocht eine weitere Stde. Danach wird mit 3-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhält 9.5 g *Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd*<sup>8)</sup> vom Schmp. 176°. Ausb. 62% d. Th.

*Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd aus Diphenylphosphin, Benzaldehyd und Sauerstoff*: In einfacherer Weise erhält man *Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd*<sup>8)</sup>, wenn man einer Lösung von 18.6 g (0.1 Mol) Diphenylphosphin<sup>18)</sup> in etwa dem gleichen Volumen Äther 10.6 g (0.1 Mol) Benzaldehyd zufügt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle ab. Schon beim Absaugen oxydiert sich die Substanz auf der Nutsche unter Wärmeentwicklung. Ausb. 29.6 g (80% d. Th.), Schmp. 178° (aus Methanol).

*Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-p-chlorbenzyl]-phosphinoxyd aus Diphenylphosphin, p-Chlorbenzaldehyd und Sauerstoff*: 18.6 g (0.1 Mol) Diphenylphosphin<sup>18)</sup> vereinigen sich mit 14 g (0.1 Mol) *p*-Chlorbenzaldehyd in 50 ccm Äther unter starker Erwärmung zu einem farblosen Pulver, das sich in trockenem Zustand an der Luft unter Hitzeentwicklung oxydiert. Das Produkt

<sup>17)</sup> A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 816 [1873].

<sup>18)</sup> A. MICHAELIS und L. GLEICHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 801 [1882].

wird in Äthanol aufgenommen, mit etwas Wasserstoffperoxyd vollständig oxydiert und mit Äther ausgefällt. Ausb. 28 g (81.9% d. Th.) vom Schmp. 188° (aus Nitrobenzol/Äthanol).

$C_{16}H_{19}ClO_2P$  (342.8) Ber. Cl 10.36 P 9.09 Gef. Cl 10.39 P 9.11

*Autoxydation von Diphenylphosphinoxyd-kalium*<sup>19)</sup>: Zu einer Lösung von 1.0 g (5 mMol) Diphenylphosphinoxyd<sup>20)</sup> in 50 ccm absol. Benzol werden 0.8 g (6.7 mMol) Kalium-tert.-butylat gegeben; dann schüttelt man das Gemisch in einer Birne unter Sauerstoff. Nach 27 Min. sind bereits 80%, nach 84 Min. 93% d. Th. an Sauerstoff aufgenommen. Die Benzollösung wird mit Wasser ausgeschüttelt und die Phosphinsäure durch Ansäuern ausgefällt. Man erhält 1.03 g *Diphenylphosphinsäure*<sup>11)</sup> vom Schmp. 192° (Mischprobe). Ausb. 94.5% d. Th.

*Autoxydation von Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd-kalium*: In einer Schüttelentele werden 3.2 g (0.01 Mol) Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd<sup>8)</sup> und 2.47 g (0.022 Mol) Kalium-tert.-butylat in 50 ccm Benzol unter Sauerstoff geschüttelt. Nach 4 Stdn. sind 224 ccm Sauerstoff aufgenommen. Die Benzollösung wird mit Wasser versetzt, die Benzolschicht abgetrennt und die wäbr. Phase angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther behandelt. Als Rückstand bleiben 2 g *Diphenylphosphinsäure*<sup>11)</sup> (92% d. Th.). Aus der Benzolschicht und dem äther. Filtrat konnten 1.1 g Benzoesäure (90% d. Th.) isoliert werden.

*Umsetzungen mit Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd*

*Thermische Zersetzung*: 3.1 g (0.01 Mol) Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd<sup>8)</sup> werden unter Stickstoff 3 Stdn. auf 200° erhitzt. In der abdestillierten Flüssigkeit läßt sich mit 2.4 g Dinitrophenylhydrazin *Benzaldehyd* nachweisen. Eine Probe des Rückstandes in alkalischer Lösung gibt mit Phenylazid eine positive Phosphinreaktion. Bei der Aufarbeitung des Rückstandes erhält man 1.6 g an Ausgangssubstanz neben 1.1 g *Diphenylphosphinsäure*<sup>11)</sup>.

*Spaltung mit verd. Natronlauge*: 3.1 g (0.01 Mol) Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd<sup>8)</sup> werden in 100 ccm 2*n* NaOH suspendiert; dann leitet man so lange Wasserdampf ein, bis eine klare Lösung entsteht. Im Destillat befindet sich *Benzaldehyd*, der mit 2.4 Dinitrophenylhydrazin nachgewiesen wird. Aus dem Rückstand werden nach dem Ansäuern 2.1 g *Diphenylphosphinsäure*<sup>11)</sup> (96.4% d. Th.) isoliert.

*Spaltung mit gepulvertem Natriumhydroxyd*: 3.1 g (0.01 Mol) Diphenyl-[ $\alpha$ -hydroxy-benzyl]-phosphinoxyd<sup>8)</sup> werden mit 4 g (0.1 Mol) Natriumhydroxyd innig vermischt und im Destillationskolben unter Stickstoff erhitzt. Bei 180° geht ein Destillat über. Man steigert die Temperatur allmählich bis 300° und bricht den Versuch nach 2 Stdn. ab. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, von wenig braunen Zersetzungsprodukten abfiltriert und mit Salzsäure 1 g *Diphenylphosphinsäure*<sup>11)</sup> (46% d. Th.) ausgefällt.

An der Thermometerkuppe hatte sich etwas *Stilben* (Schmp. und Misch-Schmp.) abgesetzt. Im Destillat konnten neben Wasser gaschromatographisch *Toluol*, *Benzaldehyd*, *Benzylalkohol* und *Benzol* im ungefähren Verhältnis 4 : 5 : 100 : 320 nachgewiesen werden.

<sup>19)</sup> Ausgeführt von G. KLAHRE.

<sup>20)</sup> B. B. HUNT und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] 1957, 2413.