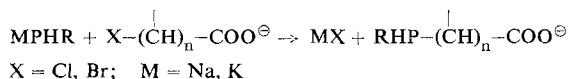


statt der Ester die wasserfreien Natriumsalze der Halogen-carbonsäuren, so entstehen in glatter Reaktion und guten Ausbeuten die Salze der prim. und sek. Carboxyalkylphosphine, aus denen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die freien Phosphino-carbonsäuren (1)–(8) leicht zugänglich sind, die man als Phosphoranaloge der Aminosäuren auffassen kann.



	Kp [°C/Torr] oder Fp [°C]	Ausb. [%]	Derivate	Kp [°C/Torr]
(1), $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	70–72/6	82	$\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	27–28/10
(2), $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	73–74/5	85	$\text{H}_2\text{P}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	33–34/13
(3), $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOH}$	87–89/6	76	$\text{H}_2\text{P}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOCH}_3$	39–41/10
(4), $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	86–87/6	69	$\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ [5]	37–38/10
(5), $\text{C}_6\text{H}_5\text{HP}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	35–37	70	$[\text{H}_3\text{P}^\oplus-\text{CH}_2-\text{COOH}]^\ominus$	Fp = 112 °C aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
(6), $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{HP}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Öl	70	—	—
(7), $\text{C}_2\text{H}_5\text{HP}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Öl	75	—	—
(8), $\text{C}_6\text{H}_5\text{HP}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	29–31	57	—	—

Die Reaktionen werden in flüssigem Ammoniak durchgeführt, in dem die Mehrzahl der Alkaliphosphide  $\text{MPH}_2$  und  $\text{MPHR}$  wegen der  $\text{pK}_a$ -Differenz Phosphin-Ammoniak unzerlegt löslich ist [3]. Die Alkaliphosphide werden aus Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak und Phosphorwasserstoff [4] oder prim. Phosphin bereitet (Farbumschlag nach Gelb) und unmittelbar mit den Natriumsalzen der Halogen-carbonsäuren umgesetzt.

Die Säuren (1)–(4) sind farblose, luftempfindliche, im Vakuum unzerlegt destillierbare Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch, die kurz unterhalb Raumtemperatur zu farblosen Kristallen erstarren. Für (5)–(8) ist eine Destillation im Vakuum nicht vorteilhaft. Im Vergleich zu den in Äther und in Wasser mit saurer Reaktion löslichen Säuren (1)–(4) lösen sich (5)–(8) nur in organischen Lösungsmitteln. Polarographische Untersuchungen erwiesen für (1)–(8) teilweise Zwitterionenstruktur. Aus (1)–(4) und ätherischer Diazomethanolung erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute die Methylester (siehe Tabelle) als farblose, niedrig siedende Flüssigkeiten, die sich, fein verteilt, an der Luft entzünden. Die Säuren (5)–(8) liefern analoge Derivate. Mit Jodwasserstoff reagieren (1)–(8) unter Quartärsalzbildung.

Eingegangen am 4. Januar 1965 [Z 889]

[1] 34. Mitteilung über Alkalimetall-Phosphor-Verbindungen und ihr reaktives Verhalten. — 33. Mitteilung: K. Issleib u. L. Bräsehaber, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] K. Issleib u. G. Thomas, Chem. Ber. 93, 803 (1960).

[3] K. Issleib u. R. Kümmel, J. organomet. Chemistry, im Druck.

[4] R. J. Wagner u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 75, 3869 (1953).

[5] A. R. Stiles, F. F. Rust u. M. E. Vaughan, US.-Pat. 2803 597 (1957); Chem. Abstr. 52, 2049 b (1958).

## Ein optisch aktives Methylen-tribenzocycloheptatrien-Derivat

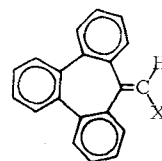
Von Dr. W. Tochtermann und Dr. H. Küppers

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Inversion des in der nicht ebenen Wannen-Konformation vorliegenden Siebenringes ist bei Di- und Tribenzocycloheptatrienon-acetalen im Vergleich zum Cycloheptatrien erschwert [1]. Geeignet substituierte Tribenzocycloheptatrien-

Derivate sollten daher in optische Antipoden zerlegbar sein. Zur Prüfung dieser Voraussage haben wir die aus Tribenzocycloheptatrienon durch Brommethylenierung [2] leicht erhältliche Bromverbindung (1a) (Fp=127–129 °C; 75 % Ausb.) mit Lithium in Dimethoxymethan [3] bei –20 bis –25 °C zur Lithiumverbindung (1b) umgesetzt. Carboxylierung und anschließende Hydrolyse ergaben mit 60-proz. Ausbeute 1-Carboxymethylen-tribenzocycloheptatrien (1c), Fp=249–251 °C.

Die Konstitution von (1c) wurde durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, NMR-, UV- und IR-Spektren sowie durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zum Tribenzocycloheptatrienon gesichert.



(1a),  $\text{X} = \text{Br}$

(1b),  $\text{X} = \text{Li}$

(1c),  $\text{X} = \text{COOH}$

Die Carbonsäure (1c) konnte über das Brucin-Salz in die recht beständigen optischen Antipoden getrennt werden, deren spezifische Drehungen ( $[\alpha]_D^{25} = +31,7^\circ$  und  $[\alpha]_D^{25} = -30,9^\circ$ ;  $c = 0,026 \text{ g/cm}^3$  in Aceton) stark vom Lösungsmittel abhängen. Ließ man Lösungen der Antipoden bei Raumtemperatur stehen, so war auch nach längerer Zeit kein Verlust an optischer Aktivität nachzuweisen [\*].

Racemisierungsversuche in Diäthylenglykoldimethyläther bei 139 °C zeigten, daß die Drehwerte nach erster Ordnung abnehmen;  $k_{\text{exp.}}$  betrug im Mittel  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ . Daraus ergibt sich mit  $k_{\text{Inversion}} = 0,5 k_{\text{exp.}}$  [4] für den Umklappvorgang bei 139 °C eine Freie Energie der Aktivierung  $\Delta F^\ddagger$  von 31 kcal/Mol. Die durch Inversion des Siebenringes bewirkte Racemisierung scheint also noch etwas langsamer zu verlaufen als die Racemisierung der 2-Brom-dibenzo[a,e]-cyclooctatetraen-6,11-dicarbonsäure [5].

Eingegangen am 4. Januar 1965 [Z 888]

[1] W. Tochtermann, U. Walter u. A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1964, 2981.

[2] G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 33 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 51 (1962); wir danken Dr. Köbrich für die Überlassung von Triphenyl-brommethyl-phosphoniumbromid.

[3] U. Schöllkopf u. H. Küppers, Tetrahedron Letters 1964, 1503.

[\*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurden zwei optisch aktive Methylen-dibenzocycloheptatrien-Derivate von A. Ebnöther, E. Jucker u. A. Stoll, Chimia 18, 404 (1964), beschrieben.

[4] R. Huisgen in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1955, Bd. III/1, S. 99; A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetics and Mechanism. Wiley, New York 1961, S. 99, 186 und 373.

[5] K. Mislow u. H. D. Perlmutter, J. Amer. chem. Soc. 84, 3591 (1962).