

KURT ISSLEIB und GÜNTER THOMAS

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, V¹⁾**Darstellung von Carboxyphosphinen $R_2P-[CH_2]_n-CO_2H$**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 3. Dezember 1959)

ω -Halogen-carbonsäure-äthylester reagieren mit $KP(C_6H_5)_2$ bzw. $NaP(C_6H_5)_2$ unter Bildung entsprechender Carbäthoxyphosphine, aus denen die den Aminosäuren analogen Phosphorderivate $(C_6H_5)_2P-[CH_2]_n-CO_2H$ ($n = 1, 2, 3$) erhältlich sind. Während sie mit Schwefel Carboxyphosphinsulfide liefern, gelingt es nicht, die entsprechenden Carboxyphosphinoxyde und Phosphoniumsalze darzustellen. — Aus α -Brom-buttersäure-äthylester und $KP(C_6H_5)_2$ sowie aus Jodessigsäure-äthylester und $LiP(C_6H_{11})_2$ entstehen durch Metall-Halogen-Austausch Tetraphenyl- bzw. Tetracyclohexyl-diphosphin. — Bei der Umsetzung des $LiP(C_6H_{11})_2$ mit Chloressigsäure- bzw. γ -Brom-buttersäure-äthylester entstehen nicht die Carbäthoxy-phosphine, sondern Äthyl-dicyclohexyl-phosphin und die Lithiumsalze der eingesetzten Halogen-carbonsäuren. Das spricht für eine Wechselwirkung der Estergruppe mit $LiP(C_6H_{11})_2$.

Als Phosphobetaine bezeichnet man Verbindungen, die nach Behandeln der aus Halogenfettsäureestern und tert. Phosphinen sich bildenden Phosphoniumsalze mit Natronlauge entstehen. So wurden das Triäthyl-²⁾, das Trimethyl-³⁾, das Triphenyl-phosphobetain⁴⁾ oder auch die Salze, wie das Carboxymethyl-tri-n-propyl-phosphoniumpikrat⁵⁾ beschrieben. Es gelang jedoch nicht, aus diesen Verbindungen die den Aminosäuren analogen *P,P*-disubstituierten Säuren des Typs $R_2P-[CH_2]_n-CO_2H$ darzustellen, da bei der Einwirkung von Alkali bzw. feuchtem Silberoxyd auf quartäre Phosphoniumsalze die entsprechenden Phosphinoxyde und Kohlenwasserstoffe entstanden⁶⁾.

Außerdem konnten durch Addition von Phosphorwasserstoff, prim. oder sek. Phosphinen an ungesätt. Verbindungen wie Acrylsäure-methylester u. a. das $PH_2-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ und das $PH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3)_2$ dargestellt werden⁷⁾.

Infolge der großen Reaktionsfähigkeit der Alkali-Phosphorverbindungen scheint die Synthese von „Carboxyphosphinen“, d. h. Substanzen, die zugleich Carbonsäure und Phosphin sind, leichter möglich zu sein.

¹⁾ IV. Mittel.: K. ISSLEIB und E. PRIEBE, Chem. Ber. **92**, 3183 [1959].

²⁾ A. W. HOFMANN, Jber. Chem. **1862**, 333.

³⁾ A. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 734 [1871]; A. MICHAELIS und L. CZIMATIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 2018 [1882].

⁴⁾ A. MICHAELIS und H. v. GIMBORN, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 272 [1894].

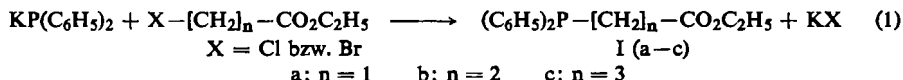
⁵⁾ EU. ROTHSTEIN, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3994.

⁶⁾ A. MICHAELIS und H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. **229**, 315 [1885].

⁷⁾ A. R. STILES, F. F. RUST und Wm. E. VAUGHAN, Amer. Pat. 2, 803, 597 [1957]; C. A. **52**, 2049 b [1958].

A. ZUR UMSETZUNG DES $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ MIT HALOGENCARBONSÄUREESTERN

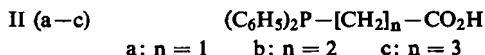
Versetzt man eine Lösung von ω -Halogen-carbonsäureestern in Dioxan bzw. Tetrahydrofuran mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, so ist an der sofortigen Entfärbung der eingetropften Alkaliphosphid-Lösung eine Reaktion zu erkennen. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:



Anstelle von $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ kann auch $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁸⁾ eingesetzt werden.

Aus Chloressigsäure-äthylester erhält man so Carbäthoxymethyl-diphenyl-phosphin (Ia) als farbloses Öl. Ia läßt sich mit alkohol. Natronlauge zum Natriumsalz des Carboxymethyl-diphenyl-phosphins verseifen, aus dem mittels Salzsäure die freie Säure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (IIa) erhältlich ist.

In gleicher Weise entstehen aus $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und β -Brom-propionsäure- bzw. γ -Brom-buttersäure-äthylester die entsprechenden [β -Carbäthoxy-äthyl]- bzw. [γ -Carbäthoxy-n-propyl]-diphenyl-phosphine. Infolge der hohen Siedepunkte und der Gefahr einer thermischen Zersetzung haben wir auf die Isolierung verzichtet und die Ester in die freien Säuren IIb und c



übergeführt. Die Säuren II kristallisieren in farblosen Nadeln oder Blättchen, die schwach nach Triphenylphosphin riechen. Sie zeichnen sich durch gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. In Wasser sind sie unlöslich, lösen sich aber in Alkalilauge bzw. Säuren. Hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften unterscheiden sich die Carboxyphosphine insofern von den tert. Phosphinen, als IIa-c mit Sauerstoff und Methyljodid nicht reagieren, was auf eine innere Salzbindung zurückzuführen ist. Diese Annahme wird dadurch unterstrichen, daß beispielsweise Ia mit Methyljodid ein Phosphoniumsalz bildet. Eine analoge Umsetzung wurde auch mit Ib festgestellt, jedoch war das Phosphoniumsalz nur als Öl erhältlich. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß es nicht gelang, das Carbäthoxymethyl-diphenyl-phosphinoxid⁹⁾ durch Oxydation von Ia mit Sauerstoff herzustellen.

Angeichts der Reaktionsträgheit des dreibindigen Phosphors in Ia sowie IIa-c ist es erstaunlich, daß mit Schwefel die entsprechenden Sulfide entstehen. Da die Carboxyphosphinsulfide in Wasser und Säure unlöslich sind, können sie aus den wäßr. Lösungen ihrer Natriumsalze mittels HCl ausgefällt und so gereinigt werden.

Die Schmp. der Carboxyphosphine zeigen ähnliche Unterschiede wie die der analogen Brom-carbonsäuren. Sie sind mit denen der Carboxyphosphinsulfide in der Tab. zusammengestellt.

Als disubstituierte Homologe der Aminosäuren lassen die Carboxyphosphine eine komplexchemische Betätigung gegenüber Metallsalzen wie CoBr_2 bzw. NiBr_2 er-

⁸⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. 69, 307 [1957].

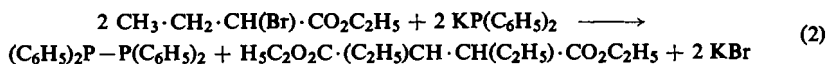
⁹⁾ A. E. ARBUSOW und K. V. NIKONOROV, J. allg. Chem. (russ.) 18, 2008 [1948]; C. A. 43, 3801 i [1949].

Schmelzpunkte substituierter Carbonsäuren in °C

$R-[CH_2]_n-CO_2H$	$R = Br-$	$R = (C_6H_5)_2P-$	$R = (C_6H_5)_2P(S)-$
$R-CH_2-CO_2H$	49–50	120–121	190
$R-[CH_2]_2-CO_2H$	62.5	127–128	128
$R-[CH_2]_3-CO_2H$	22–23	97–98	193–194

warten. Aus IIa und $NiBr_2$ konnte eine braune Komplexverbindung der Zusammensetzung $NiBr_2 \cdot 2(C_6H_5)_2P-CH_2 \cdot CO_2H$, Zers.-P. 183–185°, isoliert werden; aus IIc entstand mit $CoBr_2$ ein grüner Komplex der Formel $CoBr_2 \cdot 2(C_6H_5)_2P-[CH_2]_3-CO_2H$, Zers.-P. 158–159°¹⁰⁾.

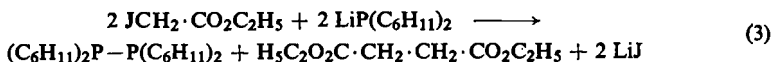
Versuche, aus α -Brom-buttersäure-äthylester und $KP(C_6H_5)_2$ das entsprechende Carboxyphosphin darzustellen, scheiterten. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich Tetraphenyldiphosphin isolieren. Das Entstehen des Tetraphenyldiphosphins ist möglicherweise gemäß



zu beschreiben. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, den sich nach der Gleichung bildenden α,α' -Diäthyl-bernsteinsäure-diäthylester eindeutig zu identifizieren.

B. ZUR UMSETZUNG DES $LiP(C_6H_{11})_2$ MIT HALOGENCARBONSÄUREESTERN

Werden Jodessigsäure-äthylester und $LiP(C_6H_{11})_2$ zur Reaktion gebracht, so bildet sich nicht Carbäthoxymethyl-dicyclohexyl-phosphin, sondern Tetracyclohexyldiphosphin gemäß der Gleichung



Während $(C_6H_{11})_2P-P(C_6H_{11})_2$ leicht aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren war und durch Umsetzung mit Schwefel bzw. Methyljodid über die entsprechenden Derivate charakterisiert werden konnte, traten beim Versuch, den Bernsteinsäure-diäthylester nachzuweisen, ähnliche Schwierigkeiten auf, wie zuvor erwähnt. Möglicherweise entstehen unter Metall-Halogen-Austausch zunächst $(C_6H_{11})_2PJ$ und $LiCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Beide Komponenten reagieren für sich zu den erwähnten Endprodukten weiter. Ähnliche Metallierungsreaktionen sind unter Verwendung von Phenyl-lithium zuerst von G. WITTIG und H. WITT¹¹⁾ beschrieben und auch aus dem Gebiet der Alkali-Silicium-¹²⁾ sowie der Alkali-Phosphorverbindungen¹³⁾ bekannt geworden.

Setzt man an Stelle von Jodessigsäure-äthylester γ -Brom-buttersäure- und Chlor-essigsäure-äthylester mit $LiP(C_6H_{11})_2$ um, so erhält man in beiden Fällen nach der Verseifung der Reaktionsprodukte mit NaOH und Aufarbeiten der organischen Phase eine farblose Flüssigkeit, die bei 155–157°/10 Torr siedet und sich als Äthyl-dicyclohexyl-phosphin erweist. Gleichzeitig bildet sich aus dem Halogenfettsäureester das Lithiumsalz.

¹⁰⁾ Nähere Einzelheiten über das komplexchemische Verhalten der Carboxyphosphine werden später mitgeteilt.

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1476 [1941]; G. WITTIG, Angew. Chem. **66**, 10 [1954].

¹²⁾ H. GILMAN und D. J. PETERSON, J. org. Chemistry **23**, 1895 [1958].

¹³⁾ K. ISSEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. **92**, 3175 [1959].

Die experimentellen Befunde lassen erkennen, daß die Umsetzungen von $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ mit Halogencarbonsäureestern nicht unter Substitution des Halogens verlaufen. Zuerst erfolgt Reaktion an der Estergruppe, wobei die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner, entweder $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ oder Halogencarbonsäureester im Überschuß eingesetzt, keinen Einfluß auf die Umsetzung ausüben. In Analogie zur Umsetzung von Estern mit Grignard-Verbindungen wird vermutlich auch hier ein instabiles Zwischenprodukt entstehen, das sich jedoch nicht unter Alkoholatabspaltung stabilisiert, sondern in tert. Phosphin und das Lithiumsalz der Halogencarbonsäure zerfällt.

Der Reaktionsverlauf des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit Halogencarbonsäureestern ist analog dem des $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$; daher wurde auf eine eingehende Untersuchung verzichtet. Die Ursache für den andersartigen Verlauf der Umsetzung des $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ und des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Vergleich zum $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Halogencarbonsäureestern ist in der Natur der Alkali-Phosphorverbindung zu suchen.

Orientierende Untersuchungen ließen erkennen, daß aliphatische und cycloaliphatische Carboxyphosphine durch Umsetzung der Halogencarbonsäureester mit sek. aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Phosphinen über die intermediär gebildeten Phosphoniumsalze nach Zersetzen mit Alkalilauge zugänglich sind¹⁴⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen der Halogencarbonsäureester mit den Alkali-Phosphorverbindungen werden in einem Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitungs- bzw. -ableitungsrohr versehen ist, unter Stickstoff durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel und Halogencarbonsäureester werden nach bekannten Verfahren getrocknet.

1. *Carbäthoxymethyl-diphenyl-phosphin (Ia)*: 6.1 g *Chloressigsäure-äthylester* löst man in 100 ccm Tetrahydrofuran (THF) und läßt unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 20 g $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 70 ccm THF im Verlauf einer Stde. zutropfen. — Anstelle des $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan kann auch eine Lösung von $1/20$ Mol $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, hergestellt aus 11 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$, 10 g Na und 150 ccm Dioxan, verwendet werden. — Nach beendeter Umsetzung rührt man noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur, filtriert das Reaktionsgemisch über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Der braune ölige Rückstand wird i. Vak. destilliert, wobei Ia bei $183-185^\circ/5\text{Torr}$ übergeht. Um Zers. zu vermeiden, wird als Heizquelle ein Silicon-Ölbad verwendet.

Ia stellt ein farbloses, zähflüssiges Öl dar, das sich in allen organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Äthanol bzw. Petroläther, nicht aber in Wasser löst und luftbeständig ist. Ausb. 8 g (60% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (272.3) Ber. P 11.38 Gef. P 11.50

a) $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^\oplus - \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}^\ominus$: 2 g Ia werden in 50 ccm Äther gelöst und mit überschüss. CH_3J versetzt. Nach anfänglicher Trübung fällt das Phosphoniumsalz zunächst als Öl aus, verfestigt sich aber beim Aufbewahren im Kühlschrank und wird aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Es schmilzt bei 114° und löst sich gut in Äthanol, Aceton und Wasser, hingegen schwer in Dioxan und Äther.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{PJ}$ (414.2) Ber. C 49.29 H 4.87 P 7.48 J 30.64
Gef. C 49.71 H 4.56 P 7.50 J 30.72

¹⁴⁾ Die Untersuchungen hierüber werden in einer späteren Mitteil. publiziert.

b) $(C_6H_5)_2P(S)-CH_2\cdot CO_2C_2H_5$: 5.4 g *Ia* werden in 60 ccm Benzol gelöst und mit 0.65 g Schwefel versetzt, wobei starke Erwärmung auftritt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels geht das Reaktionsprodukt zwischen 225 und $235^\circ/5-6$ Torr als hellgelbes, zähes Öl über, das nicht kristallin zu erhalten war. Das widerlich riechende Sulfid löst sich in allen organischen Lösungsmitteln. Nach Behandeln mit NaOH wird die freie Säure erhalten.

2. *Carboxymethyl-diphenyl-phosphin (IIa)*: 7.1 g *Ia* löst man in 20–30 ccm Petroläther ($80-90^\circ$) und gibt 1.2 g Äthanol. Natronlauge¹⁵⁾ zu. Nach wenigen Min. scheidet sich das Natriumsalz von *IIa* in farblosen Nadeln vom Schmp. $264-267^\circ$ ab. Es löst sich gut in Alkohol und Wasser. Aus seiner wäßr. Lösung wird durch vorsichtige Zugabe von 2 *n* HCl *IIa* ausgefällt. Durch nochmaliges Lösen in NaOH und Füllen mit HCl wird es völlig rein erhalten.

IIa löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, in Alkalilauge, selbst auch in Säuren, nicht aber in Wasser. *IIa* ist luftbeständig und riecht schwach nach $(C_6H_5)_3P$. Schmp. 120 bis 121° . Ausb. 50–60% d. Th.

$C_{14}H_{13}O_2P$ (244.2) Ber. C 68.85 H 5.37 P 12.68 Gef. C 69.19 H 5.57 P 12.85

a) $(C_6H_5)_2P(S)-CH_2\cdot CO_2H$: Wie unter 1b) entsteht aus 5 g *IIa* und 0.65 g Schwefel in quantitat. Ausb. $(C_6H_5)_2P(S)-CH_2\cdot CO_2H$ vom Schmp. 190° . Es kann aus Benzol umkristallisiert werden und löst sich gut in Äthanol und Aceton, schwer in Benzol und nicht in Wasser.

$C_{14}H_{13}O_2PS$ (276.3) Ber. C 60.86 H 4.73 P 11.21 S 11.61

Gef. C 60.90 H 5.13 P 11.27 S 12.04

3. [β -Carboxy-äthyl]-diphenyl-phosphin (*IIb*): Analog 1. werden 10 g β -Brom-propionsäure-äthylester und 17 g $KP(C_6H_5)_2\cdot 2$ Dioxan in 150 ccm THF umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird der ölige Rückstand mit 2 *n* NaOH¹⁵⁾ verseift, der Alkohol abdestilliert, das entstandene Salz in Wasser gelöst und mit Äther durchgeschüttelt. Aus der wäßr. Phase wird mit 2 *n* HCl *IIb* gefällt. Durch Umfällen aus NaOH und HCl erhält man farblose Nadeln, die bei $127-128^\circ$ schmelzen. Ausb. 5.7 g (40% d. Th.). *IIb* gleicht in seinen chemischen Eigenschaften *IIa*.

$C_{15}H_{15}O_2P$ (258.3) Ber. C 70.03 H 5.87 P 12.00 Gef. C 70.22 H 5.91 P 12.25

a) $(C_6H_5)_2P(S)-CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Wie unter 1b) erhält man aus 5.2 g *IIb*, 0.65 g Schwefel und 60 ccm Benzol in nahezu quantitat. Ausb. $(C_6H_5)_2P(S)-CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Es wird in NaOH gelöst und mit HCl wieder ausgefällt. Schmp. 128° .

$C_{15}H_{15}O_2PS$ (290.3) Ber. C 62.05 H 5.21 P 10.67 S 11.04

Gef. C 62.72 H 5.50 P 10.93 S 11.41

4. [γ -Carboxy-*n*-propyl]-diphenyl-phosphin (*IIc*): Zu 9 g γ -Brom-buttersäure-äthylester, gelöst in 70 ccm THF, gibt man tropfenweise eine Lösung von 18 g $KP(C_6H_5)_2\cdot 2$ Dioxan in 70 ccm THF. Entstandenes KBr filtriert man über eine G 4-Fritte ab und destilliert THF i. Vak. ab. Der gelbe Rückstand wird mit Äthanol. NaOH¹⁵⁾ verseift, die Lösung eingeengt, das Salz in Wasser gelöst, und *IIc* mit 2 *n* HCl ausgefällt. Reinigung erfolgt durch Umfällen wie bei *IIa*. Schmp. $97-98^\circ$; Ausb. 6 g (49% d. Th.).

$C_{16}H_{17}O_2P$ (272.3) Ber. P 11.38 Gef. P 11.48

a) $(C_6H_5)_2P(S)-[CH_2]_3-CO_2H$: 5.4 g *IIc* werden in 50 ccm Benzol gelöst und mit 0.65 g Schwefel umgesetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert $(C_6H_5)_2P(S)-[CH_2]_3-CO_2H$ quantitat. aus. Das Sulfid löst sich leicht in Äthanol, Dioxan, Äther und Alkalilauge, schwer in Benzol und ist in Wasser unlöslich. Schmp. $193-194^\circ$.

$C_{16}H_{17}O_2PS$ (304.4) Ber. C 63.14 H 5.63 P 10.18 S 10.54

Gef. C 63.86 H 5.85 P 10.35 S 10.68

¹⁵⁾ Die für die Verseifung der Ester erforderliche Natronlauge bereitet man aus 2 g Na und 50 ccm 96-proz. Äthanol.

5. *Umsetzung von α -Brom-buttersäure-äthylester mit $KP(C_6H_5)_2$* : In gleicher Weise wie bisher werden 9 g α -Brom-buttersäure-äthylester mit 18 g $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in THF umgesetzt. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel abdestilliert und der braune Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 122–123°, die auf Grund der Analysenergebnisse sowie entsprechender Derivate mit *Tetraphenyldiphosphin* identisch sind.

Derivate des $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$: Mit CH_3J erhält man $(CH_3)_2(C_6H_5)_2P^+J^-$, Schmp. 239–241°¹⁶⁾; mit Schwefel entsteht das $(C_6H_5)_2P(S)-P(S)(C_6H_5)_2$, Schmp. 168–169°¹⁷⁾.

6. *Umsetzung von $JCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ mit $LiP(C_6H_{11})_2$* : 12 g $JCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ löst man in 125 ccm Toluol und setzt im Verlauf 1 Stde. 10 g $LiP(C_6H_{11})_2$ in kleinen Portionen zu, wobei eine Trübung und Gelbfärbung der Lösung auftritt. Das Toluol wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Äthanol. Natronlauge versetzt. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der nach Filtrieren und Waschen mit Äther aus Äthanol umkristallisiert wird. Die farblosen Kristalle vom Schmp. 170° sind auf Grund der Analysenergebnisse und entsprechender Derivate mit *Tetracyclohexyldiphosphin* identisch.

Derivate: Mit CH_3J bzw. Schwefel erhält man $(CH_3)_2(C_6H_{11})_2P^+J^-$ ¹⁸⁾, Schmp. 217–219°, bzw. $(C_6H_{11})_2P(S)-P(S)(C_6H_{11})_2$ ¹⁹⁾, Schmp. 203° (Zers.).

7. *Umsetzung von $ClCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ mit $LiP(C_6H_{11})_2$* : Wie zuvor beschrieben, erhält man aus 7 g $ClCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, 11 g $LiP(C_6H_{11})_2$ und 100 ccm Toluol einen Rückstand, der mit NaOH verseift wird. Man gibt 50–60 ccm Äther zu, schüttelt durch und trennt ab. Nach Abdestillieren des Äthers gehen bei 155–157°/10 Torr 2.2 g $C_2H_5(C_6H_{11})_2P$ über. Zurück bleibt ein teeriges Produkt, das sich nicht destillieren läßt.

$C_2H_5(C_6H_{11})_2P$ riecht stark nach Zwiebellauch, es löst sich in organischen Lösungsmitteln und oxydiert sich allmählich an der Luft.

a) $CH_3(C_2H_5)(C_6H_{11})_2P^+J^-$: 2 g $C_2H_5(C_6H_{11})_2P$ werden in 20–30 ccm Äther gelöst und mit überschüss. CH_3J versetzt. Nach einigen Min. entstehen farblose Kristalle, die aus Äthanol/Äther umgefällt werden. Das $CH_3(C_2H_5)(C_6H_{11})_2P^+J^-$ schmilzt bei 128°, es löst sich in Wasser und Äthanol und ist in Äther und Dioxan unlöslich.

$C_{15}H_{30}PJ$ (368.3) Ber. J 34.46 P 8.41 Gef. J 34.66 P 8.42

b) $(C_2H_5)_2(C_6H_{11})_2P^+J^-$: Aus 2 g $C_2H_5(C_6H_{11})_2P$ und C_2H_5J entstehen in Äther nach längerer Zeit farblose Blättchen vom Schmp. 134–135°.

$C_{16}H_{32}PJ$ (382.3) Ber. J 33.20 P 8.10 Gef. J 33.93 P 8.25

8. *Umsetzung von $Br-[CH_2]_3-CO_2C_2H_5$ mit $LiP(C_6H_{11})_2$* : 6 g γ -Brom-buttersäure-äthylester in 125 ccm Toluol werden allmählich mit 5 g $LiP(C_6H_{11})_2$ versetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit 100 ccm 5-proz. Natronlauge geschüttelt, das Toluol abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. abdestilliert. Aus dem Rückstand erhält man 3.9 g (70% d. Th.) $C_2H_5(C_6H_{11})_2P$, Sdp.₃ 130–135°. Mit CH_3J entsteht $CH_3(C_2H_5)(C_6H_{11})_2P^+J^-$, Schmp. 127–128°.

¹⁶⁾ A. MICHAELIS und A. LINK, Liebigs Ann. Chem. 207, 193 [1881].

¹⁷⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. 68, 791 [1956].

¹⁸⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 [1959].

¹⁹⁾ K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. 92, 2681 [1959].