

KURT ISSLEIB und GÜNTHER THOMAS¹⁾

Zur Synthese der Carbäthoxyalkyl-phosphine

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 13. Februar 1961)

Sek. aliphatische und cycloaliphatische Phosphine reagieren mit Halogen-carbonsäure-äthylestern unter Bildung quartärer Phosphoniumsalze des Typs $[R_2P(H) - CH_2 \cdot CO_2C_2H_5]Hal$, aus denen mittels NaOH bzw. $NaOC_2H_5$ die entsprechenden Carbäthoxyalkyl-phosphine zugänglich sind. — Aus $(C_6H_5)_2PH$ und $BrCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ kann auch bei gleichzeitiger Abspaltung von HBr das Biscarbäthoxymethyl-diphenyl-phosphoniumbromid, $[(C_6H_5)_2P(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2]Br$, entstehen. — Die Carbäthoxygruppe der dargestellten Verbindungen läßt sich bis auf einige Ausnahmen mit äthanol. Natronlauge verseifen. — Für die Carbäthoxyalkyl-phosphine wird eine Zwitterionenstruktur gemäß $R_2P^{\oplus}(H) - [CH_2]_nCO_2^{\ominus}$ bewiesen.

In einer früheren Mitteilung²⁾ berichteten wir über die Darstellung von Carboxyphosphinen, die aus ω -Halogen-carbonsäure-äthylestern und Alkali-phosphiden und anschließender alkalischer Verseifung entstanden waren. Diese Reaktionen verliefen jedoch nur bei Verwendung von Natrium- bzw. Kalium-diphenylphosphid unter Substitution des Halogens durch den „Diphenylphosphidrest“ $(C_6H_5)_2P$ - einheitlich. Bei den Umsetzungen des Lithium-diäthyl- bzw. -dicyclohexyl-phosphids mit Halogen-carbonsäure-äthylestern wurde einmal ein Metall-Halogen-Austausch, der auch für die Reaktion des $KP(C_6H_5)_2$ mit $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO_2C_2H_5$ zutrifft, zum anderen eine Wechselwirkung mit der Estergruppe beobachtet. Um dennoch zu den aliphatischen und cycloaliphatischen Vertretern der Carboxyalkyl-phosphine zu gelangen, schien angesichts der leichten Bildung verschiedenartiger quartärer Carbalkoxyphosphoniumsalze³⁻⁷⁾ aus tert. Phosphinen und Halogen-carbonsäureestern der Einsatz sek. Phosphine bei analoger Umsetzung und anschließender Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgversprechend.

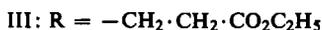
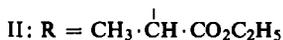
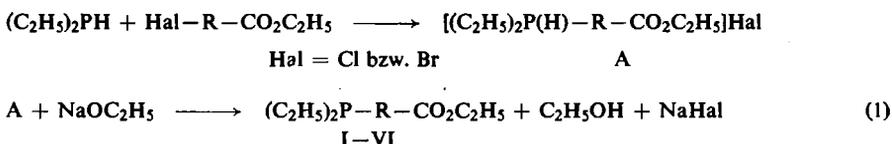
UMSETZUNG VON DIÄTHYLPHOSPHIN MIT HALOGEN-CARBONSÄUREESTERN

Versetzt man eine Lösung von Diäthylphosphin in Äthanol mit Halogen-carbonsäureestern, so entstehen Phosphoniumsalze, aus denen sich leicht durch Abspaltung

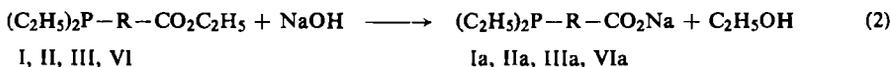
- 1) Teil der Dissertat. G. THOMAS, Univ. Jena 1961.
- 2) K. ISSLEIB und G. THOMAS, Chem. Ber. **93**, 803 [1960].
- 3) A. MICHAELIS und H. v. GIMBORN, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 272 [1894].
- 4) A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **293**, 193 [1896]; und **315**, 43 [1901].
- 5) G. W. FENTON und CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2342.
- 6) R. R. RENSHAW und R. A. BISHOP, J. Amer. chem. Soc. **60**, 946 [1938].
- 7) E. BILLMAN und K. A. JENSEN, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 2306 [1936]; C. **1937** II, 46.

des Halogenwasserstoffs mittels Natriumäthylats die entsprechenden Carbäthoxydiäthyl-phosphine gewinnen lassen. Der Reaktionsverlauf entspricht der Gleichung (1).

Für die Bildung des Intermediärproduktes A ist Voraussetzung, daß die Halogen-Kohlenstoff-Bindung des Esters hinreichend labil ist. Hierbei ist der Lockerungseffekt der Carbäthoxygruppe von Bedeutung und beeinflußt die Reaktionsbereitschaft der verschiedensubstituierten Halogen-carbonsäureester. Die Reaktivität der α -halogenierten Ester ist am größten und nimmt mit wachsender Entfernung der



funktionellen Gruppen, d. h. in der Reihenfolge vom β - zum γ -halogensubstituierten Ester ab. Außerdem ist festzustellen, daß das Entstehen von A bei Verwendung von α -Brom-propionsäure, α -Brom- und β -Chlor-buttersäure-äthylester vermutlich infolge sterischer Hinderung erschwert wird. Um jedoch die Umsetzung dieser sowie die der β - und γ -substituierten Ester zu beschleunigen, wurde den jeweiligen Reaktionsansätzen eine äquivalente Menge Natriumjodid zugefügt. Die hierbei intermediär entstehenden Kohlenstoff-Jod-Bindungen liefern dann bessere Ausbeuten. Die aus A nach Behandeln mit Natriumäthylat entstandenen Carbäthoxyalkyl-phosphine I-VI gehen i. Vak. als farblose und oxydable Flüssigkeiten über, deren typischer Phosphingeruch teilweise durch den der Esterkomponente überdeckt wird. I-VI reagieren mit Schwefelkohlenstoff in Äther unter intensiver Dunkelrotfärbung, ohne daß hierbei die für tert. aliphatische Phosphine charakteristischen Schwefelkohlenstoff-Addukte ausfallen. Mit CH_3J , C_2H_5Br bzw. C_2H_5J bilden I-VI erwartungsgemäß die entsprechenden Phosphoniumsalze. Ebenso reagieren I-VI mit Schwefel, jedoch wurden nur als Beispiele die I und VI entsprechenden Carboxyalkyl-diäthyl-phosphin-sulfide hergestellt. I, III, VI und z. T. auch II lassen sich mit äthanolischer Natronlauge nach Gl. (2)



verseifen. IV und V verhalten sich bei analoger Reaktion indifferent, was durch die erwähnten sterischen Effekte zu erklären ist⁸⁾. Ebenso wenig führt die Hydrolyse von IV und V mit konz. Schwefelsäure zum Ziel.

⁸⁾ M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 201, John Wiley & Sons, Inc., New York 1956.

Die Ia, IIa, IIIa und VIa zugrunde liegenden gut wasserlöslichen Säuren sind nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure leicht zugänglich⁹⁾. Der Ampholytcharakter dieser Verbindungen wird u. a. durch die Unlöslichkeit beispielsweise des $(C_2H_5)_2P-CH_2 \cdot CO_2H$ in Äther, Benzol und Dioxan unterstrichen. Mit Ia wurden daher potentiometrische Titrations durchgeführt und in Wasser die Zwitterionenstruktur $(C_2H_5)_2P^{\ominus}(H)-CH_2 \cdot CO_2^{\ominus}$ ($pK_1 = 8.87$; $pK_2 = 4.07$) bewiesen. In einem Äthanol/Wasser-Gemisch (1:2) wird die Dissoziation zurückgedrängt; es ergeben sich somit pK -Werte von $pK_1 = 7.34$ und $pK_2 = 5.12$.

UMSETZUNG VON DICYCLOHEXYLPHOSPHIN MIT HALOGEN-CARBONSÄUREESTERN

Die Wechselwirkung von $(C_6H_{11})_2PH$ mit Halogen-carbonsäureestern verläuft analog, wie dies zuvor in Einzelheiten beschrieben wurde. Als Beispiele sollen daher nur das Carbäthoxymethyl- (VII) und das Carbäthoxyäthyl-dicyclohexyl-phosphin (VIII) erwähnt werden, da für deren Darstellung die unterschiedliche Quartärisierungsreaktion des Halogen-carbonsäureesters gegenüber $(C_6H_{11})_2PH$ deutlich hervortrat. Während sich Chlor- bzw. Bromessigsäure-äthylester unter starker Erwärmung sofort umsetzte, war bei Verwendung von β -Brom-propionsäure-äthylester die Quartärisierung des $(C_6H_{11})_2PH$ erst nach 15 Stdn. beendet. VII und VIII können wie I–VI aus den Reaktionsansätzen durch Vakuumdestillation als farblose, luftempfindliche Öle rein erhalten werden, die mit CH_3J die entsprechenden Phosphoniumsalze bilden. Aus VII und äthanolischer Natronlauge entsteht leicht $(C_6H_{11})_2P-CH_2 \cdot CO_2Na$ und daraus mit Schwefel $(C_6H_{11})_2P(S)-CH_2 \cdot CO_2Na$ sowie nach Behandeln mit verd. Salzsäure $(C_6H_{11})_2P(S)-CH_2 \cdot CO_2H$. Das analoge Reaktionsverhalten von $(C_2H_5)_2PH$ und $(C_6H_{11})_2PH$ gegenüber Halogen-carbonsäureestern beweist, daß auch unter Einsatz anderer sek. Phosphine (aliphatische) weitere Carbäthoxyalkyl- bzw. Carboxyalkyl-phosphine¹⁰⁾ zugänglich sind.

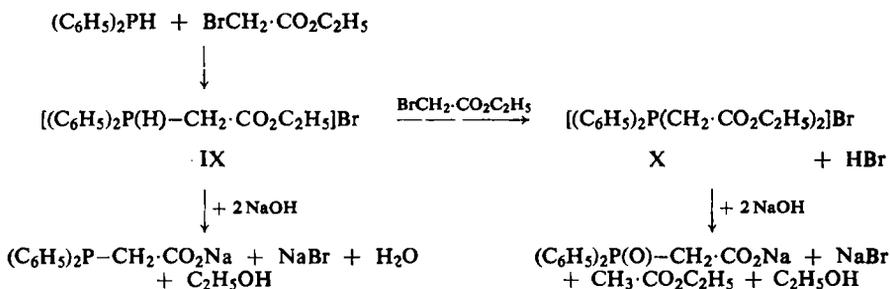
UMSETZUNG VON DIPHENYLPHOSPHIN MIT HALOGEN-CARBONSÄUREESTERN

Nachdem bereits eine Anzahl Carbäthoxyalkyl- bzw. Carboxyalkyl-diphenylphosphine²⁾ bekannt sind, soll nur das Verhalten des $(C_6H_5)_2PH$ gegenüber Bromessigsäure-äthylester näher untersucht werden, um auch eine andere Darstellungsmöglichkeit für Carboxyalkyl-diphenyl-phosphine aufzuzeigen.

Das Reaktionsgemisch aus $(C_6H_5)_2PH$ und $BrCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift und daraus die entsprechende freie, wasserunlösliche Säure zu isolieren versucht. Hierbei zeigte sich, daß trotz äquimolarer Umsetzung der Komponenten neben $(C_6H_5)_2P-CH_2 \cdot CO_2H$ auch $(C_6H_5)_2P(O)-CH_2 \cdot CO_2H$ entstanden war. Gleichzeitig konnten im Gasraum HBr und in der Lösung CH_3CO_2H bzw. $CH_3CO_2C_2H_5$ als Phenylhydrazid sowie $(C_6H_5)_2PH$ als $[(C_6H_5)_2P]_2Ni\{HP(C_6H_5)_2\}_2$ nachgewiesen werden. Die Menge an $(C_6H_5)_2P(O)-CH_2 \cdot CO_2H$ war besonders groß, als die Reaktionskomponenten bei ungenügendem Rühren oder rascher Zugabe von $BrCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ umgesetzt wurden. Das Entstehen von $(C_6H_5)_2P-CH_2 \cdot CO_2H$ und $(C_6H_5)_2P(O)-CH_2 \cdot CO_2H$ läßt sich nach folgendem Reaktionsverlauf erklären:

⁹⁾ Nähere Untersuchungen über Carboxy-phosphine werden im Zusammenhang mit komplexchemischen Studien mitgeteilt.

¹⁰⁾ Entsprechende Untersuchungen mit prim. Phosphinen sind zur Zeit im Gange. Die Resultate werden später publiziert.



Somit erfolgt die Umsetzung des Diphenylphosphins nicht einheitlich unter Bildung von IX, sondern IX spaltet HBr ab und reagiert mit $\text{BrCH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zu X. Bei der Verseifung mit Natronlauge und anschließender Behandlung mit verd. Salzsäure entstehen dann die erwähnten Endprodukte. Während IX nicht isoliert werden konnte, war X in Form farbloser Kristalle zu fassen. Die Verseifung von reinem X lieferte $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)}-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{Na}$, was den oben genannten Reaktionsverlauf bestätigt.

Nach allem sind Carboxyalkyl-phosphine, $\text{R}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{CO}_2\text{H}$ (R = aromat. Rest) nicht ohne weiteres aus sek. aromatischen Phosphinen und Halogen-carbonsäureestern zugänglich. Die Sonderstellung dieser Phosphine, beispielsweise des Diphenylphosphins, gegenüber sek. aliphatischen sowie cycloaliphatischen Phosphinen ist auf eine aufgelockerte P—H-Bindung des „Phosphinhydrobromids“ zurückzuführen. So spaltet intermediär gebildetes IX HBr ab und unterliegt dann erneut der Quartärisierung des Halogen-carbonsäureesters. Diese Anschauung wird durch das Verhalten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ gegenüber CH_3J bzw. NiBr_2 gestützt. Es entstehen nicht das Phosphinhydrojodid und das einfache Komplexsalz, sondern $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PJ}]^{11)}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{Ni}\{\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2^{12)}$.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen der Halogen-carbonsäureester mit sek. Phosphinen werden in einem mit KPG-Rührwerk, Tropftrichter mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr versehenen Dreihalskolben unter Argon durchgeführt. Im einzelnen wird das im sekurierten Dreihalskolben befindliche sek. Phosphin und evtl. NaJ unter gutem Rühren mit einer Lösung des Halogen-carbonsäureesters in Äthanol tropfenweise versetzt. Nach beendeter Reaktion wird die äquivalente Menge Natriumäthylatlösung zugegeben, überschüssiges Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach Filtration vom abgeschiedenen Natriumhalogenid werden die Carbäthoxyalkyl-phosphine durch Destillation i. Vak. isoliert. Für die Darstellung der Na-Derivate werden die Carbäthoxyalkyl-phosphine unter Argon mit der äquivalenten Menge NaOH in Methanol versetzt und 1–5 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Danach wird die Lösung eingengt, das Na-Carboxyalkyl-phosphin mit Äther ausgefällt, abfiltriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Die verwendeten Lösungsmittel sowie die Halogen-carbonsäureester werden nach bekannten Verfahren gereinigt bzw. getrocknet.

¹¹⁾ C. DÖRKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1505 [1888].

¹²⁾ K. ISSLEIB und E. WENSCHUH, Z. anorg. allg. Chem. 305, 15 [1960].

Tab. 1. Einzeldaten über die Darstellung von

Verbindung	Ausgangssubstanzen		Reaktionsbeding.				Ausb. in g (% d. Th.)
	Halogen-carbon-säureester in g	R ₂ PH in g	NaJ in g	C ₂ H ₅ OH in ccm	Reaktionsdauer in Stdn./Temp.		
I (C ₂ H ₅) ₂ P-CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅	BrCH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅ 27	R = C ₂ H ₅ 14.5	—	20	1.5/20°	15 (53)	
II (C ₂ H ₅) ₂ P-CH(CH ₃)·CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ ·CH(Br)·CO ₂ C ₂ H ₅ 26.2	R = C ₂ H ₅ 13	—	30	1.5/20°	8 (29)	
III (C ₂ H ₅) ₂ P-CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅	ClCH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅ 10.6	R = C ₂ H ₅ 7	11.7	20	15/80°	8 (54)	
IV (C ₂ H ₅) ₂ P-CH(C ₂ H ₅)·CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ ·CH ₂ ·CH(Br)·CO ₂ C ₂ H ₅ 10	R = C ₂ H ₅ 4.5	—	20	1/20°	5 (49)	
V (C ₂ H ₅) ₂ P-CH(CH ₃)·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ ·CH(Cl)·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅ 17.5	R = C ₂ H ₅ 10.7	17.5	30	15/80°	10 (41)	
VI (C ₂ H ₅) ₂ P-CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅	BrCH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅ 19.5	R = C ₂ H ₅ 9	15	25	20/80°	13 (64)	

Carbäthoxyalkyl-phosphinen und deren Derivate

Derivate	Eigenschaften	Summenformel	Analysendaten Ber. Gef.
—	Farbl., luftempfindl. leicht bewegl. Flüssigkeit Sdp. ₁₂ 90–91°	C ₈ H ₁₇ O ₂ P (176.2)	P 17.58 17.49
[(C ₂ H ₅) ₃ P–CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus I und C ₂ H ₅ J	Farbl., hygroskop. Blättchen aus Äthanol- Äther Schmp. 65–67°	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ PJ (332.2)	J 38.21 38.57
[(C ₂ H ₅) ₃ P–CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]Br aus I und C ₂ H ₅ Br	Blättchen aus Äther Schmp. 83–83.5° ⁶⁾		
[CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ P–CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus I und CH ₃ J	Kristalle aus Äthanol- Äther, stark hygroskop. Schmp. 41–43°	C ₉ H ₂₀ O ₂ PJ (318.1)	J 39.90 40.00
(C ₂ H ₅) ₂ P–CH ₂ ·CO ₂ Na aus I und NaOH	Hygroskop. Nadeln, lösl. Wasser, Methanol, Äthanol; unlösl. Dioxan, Benzol, Äther Zers.-P. 260–290°	NaC ₆ H ₁₂ O ₂ P (170.1)	P 18.22 18.07 Na 13.51 13.41
(C ₂ H ₅) ₂ P(S)–CH ₂ ·CO ₂ Na aus I und Schwefel und NaOH bzw. aus NaC ₆ H ₁₂ O ₂ P und Schwefel	Nadeln aus Äthanol, Löslichkeit wie zuvor Zers.-P. 277–280°	NaC ₆ H ₁₂ O ₂ PS (202.2)	P 15.32 15.30 S 15.86 16.00 Na 11.37 11.53
—	wie I, raucht an der Luft Sdp. ₁ 53–54.5°	C ₉ H ₁₉ O ₂ P (190.2)	P 16.28 16.54
[(C ₂ H ₅) ₃ P–CH(CH ₃)·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus II und C ₂ H ₅ J	Blättchen aus Äthanol- Äther Schmp. 70–71°	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ PJ (346.2)	J 36.66 36.93
(C ₂ H ₅) ₂ P–CH(CH ₃)·CO ₂ Na aus II und NaOH (Verseifung unvollständig)	Nadeln aus Methanol- Äther Zers.-P. 310–312°	NaC ₇ H ₁₄ O ₂ P (184.2)	P 16.82 17.01 Na 12.48 12.76
—	wie I, Sdp. ₁ 70–71°	C ₉ H ₁₉ O ₂ P (190.2)	P 16.28 16.44
[(C ₂ H ₅) ₃ P–CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus III und C ₂ H ₅ J	Hygroskop. Blättchen aus Äther Schmp. 97–98°	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ PJ (346.2)	J 36.66 36.40
[CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ P–CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus III und CH ₃ J	Blättchen aus Äthanol- Äther Schmp. 98.5–100°	C ₁₀ H ₂₂ O ₂ PJ (332.3)	J 38.20 38.06
(C ₂ H ₅) ₂ P–CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ Na aus III und NaOH	Nadeln aus Methanol- Äther Schmp. 220–221°	NaC ₇ H ₁₄ O ₂ P (184.2)	P 16.82 17.12 Na 12.48 12.58
—	wie I, Sdp. ₁ 54.5–57°	C ₁₀ H ₂₁ O ₂ P (204.3)	P 15.16 15.36
[(C ₂ H ₅) ₃ P–CH(C ₂ H ₅)·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus IV und C ₂ H ₅ J	Nadeln aus Äthanol Schmp. 95–96°	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ PJ (360.2)	P 8.60 8.39 J 35.24 35.41
[CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ P–CH(C ₂ H ₅)·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus IV und CH ₃ J	Blättchen aus Äthanol Schmp. 82–84°	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ PJ (346.2)	P 8.94 8.97 J 36.66 36.97
—	wie I, Sdp. ₁ 59–60°	C ₁₀ H ₂₁ O ₂ P (204.3)	P 15.16 15.09
—	wie I, Sdp. ₁ 76.5–77°	C ₁₀ H ₂₁ O ₂ P (204.3)	P 15.16 15.09
[(C ₂ H ₅) ₃ P–CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus VI und C ₂ H ₅ J	Nadeln aus Äthanol- Äther Schmp. 68–70°	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ PJ (360.2)	P 8.60 8.62 J 35.24 35.31
[CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ P–CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus VI und CH ₃ J	Nadeln aus Äthanol- Äther Schmp. 102°	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ PJ (346.2)	P 8.94 9.00 J 36.66 36.84
(C ₂ H ₅) ₂ P–CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ Na aus VI und NaOH	An der Luft zerfließl. Nadeln; lösl. Äthanol, Methanol, Wasser; unlösl. Äther, Dioxan, Benzol Schmp. 240–243°	NaC ₈ H ₁₆ O ₂ P (198.2)	P 15.62 15.68 Na 11.60 11.78
(C ₂ H ₅) ₂ P(S)–CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ Na aus NaC ₈ H ₁₆ O ₂ P und Schwefel	Amorphes Pulver aus Methanol-Äther Schmp. 160–162°	NaC ₈ H ₁₆ O ₂ PS (230.3)	P 13.45 13.31 S 13.93 13.95 Na 9.99 9.97

(Fortsetzung)

Verbindung	Ausgangssubstanzen		Reaktionsbedingg.				Ausb. in g (% d. Th.)
	Halogen-carbon-säureester in g	R ₂ PH in g	NaJ in g	C ₂ H ₅ OH in ccm	Reaktionsdauer in Stdn./Temp.		
VII (C ₆ H ₁₁) ₂ P-CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅	BrCH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅ 8,6	R = C ₆ H ₁₁ 10,1	—	20	1/20°	10 (69)	
VIII (C ₆ H ₁₁) ₂ P-CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅	BrCH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅ 9,4	R = C ₆ H ₁₁ 10,2	—	—	20/80°	13 (82)	
IX [(C ₆ H ₅) ₂ P(H)-CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]Br	BrCH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅ 4,5	R = C ₆ H ₅ 5	—	5	2/20°	—	
X [(C ₆ H ₅) ₂ P(CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅) ₂]Br	BrCH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅ 4,5	R = C ₆ H ₅ 5	—	10	1,5/80° ohne Rühren	—	

Nachweis der Nebenprodukte aus IX und X nach Verseifung

CH₃CO₂C₂H₅ als
(C₆H₅)₂PH als
HBr als

der Tabelle)

Derivate	Eigenschaften	Summenformel	Analysendaten	
			Ber.	Gef.
—	Farbl., zähes, luftempfindl. Öl, Sdp. ₁ 147—148.5°	C ₁₆ H ₂₉ O ₂ P (284.4)	P	10.89 11.06
[CH ₃ (C ₆ H ₁₁) ₂ P—CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus VII und CH ₃ J	Kristalle aus Äthanol- Äther Schmp. 113—114°	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ PJ (426.3)	P J	7.27 7.12 29.77 29.85
(C ₆ H ₁₁) ₂ P—CH ₂ ·CO ₂ Na aus VII und NaOH	Nadeln aus Methanol-Äther lös. Wasser, Äthanol, Methanol; unlös. Dioxan, Benzol, Äther Zers.-P. 348—352°	NaC ₁₄ H ₂₄ O ₂ P (278.3)	P Na	11.13 11.27 8.26 8.25
(C ₆ H ₁₁) ₂ P(S)—CH ₂ ·CO ₂ Na aus VII und Schwefel und NaOH bzw. aus NaC ₁₄ H ₂₄ O ₂ P und Schwefel	Kristalle aus Äthanol Löslichkeit wie zuvor Zers.-P. 306—312°	NaC ₁₄ H ₂₄ O ₂ PS (310.4)	P S Na	9.98 10.17 10.33 10.43 7.41 7.53
(C ₆ H ₁₁) ₂ P(S)—CH ₂ ·CO ₂ H aus zuvor und verd. HCl	Prismat. Kristalle unlös. Wasser Schmp. 122—124°	C ₁₄ H ₂₅ O ₂ PS (288.4)	P S	10.73 10.96 11.12 11.33
—	wie VII, Sdp. ₁ 158—160°	C ₁₇ H ₃₁ O ₂ P (298.4)	P	10.38 10.44
[CH ₃ (C ₆ H ₁₁) ₂ P—CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅]J aus VIII und CH ₃ J	Nadeln aus Äthanol-Äther Schmp. 106—108° (fällt häufig ölig an)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ PJ (440.4)	P J	7.04 7.17 28.82 29.35
—	nicht isoliert			
(C ₆ H ₅) ₂ P—CH ₂ ·CO ₂ H aus IX und NaOH und verd. HCl	Blättchen aus Wasser Schmp. 120° ²⁾			
(C ₆ H ₅) ₂ P(S)—CH ₂ ·CO ₂ H aus IX und Schwefel + NaOH + HCl	Kristalle aus Benzol Schmp. 188—189° ²⁾			
—	Kristalle aus Äthanol Zers.-P. 142—143°	C ₂₀ H ₂₄ O ₄ PJBr (439.3)	Br	18.19 18.53
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)—CH ₂ ·CO ₂ Na aus X und NaOH	Nadeln aus Methanol lös. Wasser, Äthanol; unlös. Benzol, Äther	NaC ₁₄ H ₁₂ O ₃ P (282.2)	P Na	10.97 11.15 8.14 8.31
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)—CH ₂ ·CO ₂ H aus Na-Salz und verd. HCl	Kristalle aus Wasser Schmp. 142—144°	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ P (260.2)	P	11.91 11.91
CH ₃ ·CO·NH·NH·C ₆ H ₅ [{(C ₆ H ₅) ₂ P } ₂ Ni{ HP(C ₆ H ₅) ₂ } ₂] AgBr	Schmp. 128—129° Schmp. 171—173°			