

KURT ISSLEIB und BERNHARD WALTHER

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXVIII¹⁾**Zur Reaktion der Alkaliphosphide MePR_2 mit Triphenylchlormethan**

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

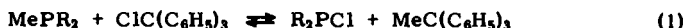
(Eingegangen am 5. Juni 1964)

Die Metall-Halogen-Austauschreaktion zwischen Alkaliphosphiden MePR_2 und Triphenylchlormethan in verschiedenen Lösungsmitteln sowie Darstellung und Eigenschaften tertiärer Phosphine des Typs $\text{R}_2\text{P}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ und C_2H_5) werden beschrieben.

In Fortführung der Untersuchungen über den quantitativen Verlauf des Metall-Halogen-Austausches zwischen Alkaliphosphiden MePR_2 und reaktionsfähigen Halogen-Organoverbindungen²⁾ interessierten entsprechende Versuche bei Verwendung von Triphenylchlormethan.

A. Umsetzung von MePR_2 mit $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Für die Reaktionen der Alkaliphosphide MePR_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ und C_2H_5) mit der äquimolaren Menge Triphenylchlormethan in Tetrahydrofuran (THF), Dioxan sowie Äther bei Raumtemperatur sind a priori folgende Teilreaktionen zu erwarten:

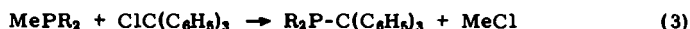


Me = Li, Na und K



I: $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$

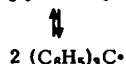
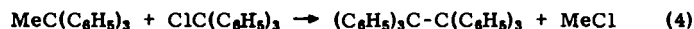
II: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$



III: $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$

IV: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

V: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$



Der nach Gl. (1) auftretende Metall-Halogen-Austausch ist schon nach Zugabe weniger Tropfen $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ an der intensiv roten Farbe der Reaktionslösungen entsprechend der Bildung von $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Umsetzung tritt ein plötzlicher Farbumschlag auf, da sich nach Gl. (4) Hexaphenyläthan³⁾

¹⁾ XXVII. Mittell.: K. ISSLEIB und H.-O. FRÖHLICH, Chem. Ber. 97, 1659 [1964].

²⁾ K. ISSLEIB und G. HARZFELD, Chem. Ber. 95, 268 [1962]; K. ISSLEIB, Z. Chem. 2, 163 [1962].

³⁾ M. GOMBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3150 [1900] und 34, 2731 [1901].

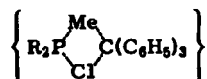
bildet⁴⁾. An Hand dieses Farbeffektes war zu erwarten, daß die Extinktionskurven der Umsetzungen in Abhängigkeit von der zugesetzten Molmenge $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ein ausgeprägtes Maximum aufweisen. Aus der Höhe der Maxima sollte (bei Vorlage einer Eichkurve von $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) die intermediär auftretende Molmenge $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, die den Umfang der Austauschreaktion charakterisiert, zu ermitteln sein. Die aus solchen photometrischen Messungen berechnete Molmenge $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ist aber infolge anderer absorbierender Reaktionsprodukte wesentlich größer als die bis zum Maximum eingetropfte Tritylchloridmenge.

Da auch zur quantitativen Bestimmung des Metall-Halogen-Austausches auf Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität des nach Gl. (4) gebildeten Trityl-Radikals verzichtet werden mußte und dessen Autoxydation zu Bis-triphenylmethylperoxid³⁾ nicht quantitativ verläuft, muß der Umfang der Austauschreaktion aus der Menge Tetracyclohexyl- (I) sowie Tetraäthyl-biphosphin (II) berechnet werden. Die nach Gl. (3) entstandenen tertiären Phosphine III–V lassen sich aus den Reaktionsgemischen nicht rein isolieren. Ihre Bildung läßt sich aber nach Umsetzung mit CH_3J zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen beweisen.

Für die Alkaliphosphide findet mit Triphenylchlormethan in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ein Metall-Halogen-Austausch im Ausmaß von 11–22% statt.

Im Falle des $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Dioxan}$ sind quantitative Aussagen nicht möglich, da die Isolierung von Tetraphenyl-biphosphin Schwierigkeiten bereitet. Daß aber auch hier eine Austauschreaktion stattfindet, ist an dem oben beschriebenen Farbumschlag der Reaktionslösung zu erkennen und wird durch den Nachweis von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ als $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ vom Schmp. 186° bewiesen.

In Analogie zu lithiumorganischen Verbindungen^{5,6)} entspricht auch der Metall-Halogen-Austausch zwischen MePR_2 und $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ einem Vierzentrenmechanismus^{7–9)} gemäß:



Das Ausmaß der Austauschreaktion wird durch verschiedene Faktoren wie Positionierung des Chlors in $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Art des Lösungsmittels⁶⁾, Assoziationsgrad von MePR_2 ¹⁰⁾ und Nucleophilie der in Lösung miteinander konkurrierenden Organo- und Phosphidreste entsprechend Gl. (1) bestimmt. Während gegenüber Chlor-phenylacetylen der nucleophile Charakter der Phosphidreste $\text{R}_2\text{P}-$ in der Reihe $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5$ abnimmt²⁾, was mit den relativen pK_A -Werten von R_2PH

4) Wird zur Lösung von $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ festes MePR_2 gegeben, so tritt ein Farbumschlag nicht auf, da intermediär gebildetes $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sofort mit überschüss. $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nach Gl. (4) reagiert.

5) G. WITTIG, *Angew. Chem.* **66**, 10 [1954].

6) R. G. JONES und H. GILMAN, *Org. Reactions* **6**, 339 [1951]; S. V. SUNTHANKAR und H. GILMAN, *J. org. Chemistry* **16**, 8 [1951].

7) E. A. BRAUDE, *Progr. org. Chem.* **3**, 172 [1955].

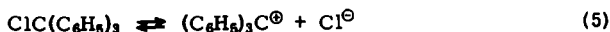
8) G. WITTIG, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1352.

9) A. M. AGUIAR, H. J. GREENBERG und K. E. RUBENSTEIN, *J. org. Chemistry* **28**, 2091 [1963].

10) Während auf Grund der Mol.-Gew.-Bestimmung in Dioxan der Assoziationsgrad für $\text{LiP}(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ 1.24 beträgt, ist er für $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2.30. In Analogie zu Metallorganyleen ist auch für LiPR_2 die weniger assoziierte Verbindung am reaktivsten.

übereinstimmt¹¹⁾, ist er im Falle der Umsetzung mit $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ abweichend. Hier wäre $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\bar{\text{P}}^-$ nucleophiler als $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\bar{\text{P}}^-$, ein Befund, der im Widerspruch zu dem bisherigen Reaktionsverhalten von MePR_2 ¹⁰⁾ steht. Es ist anzunehmen, daß $\text{LiP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ und $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ infolge sterischer Hinderung den reaktionsbestimmenden Übergangszustand des Vierzentrenprozesses langsamer ausbilden als $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; ein Umstand, der die parallel verlaufende Substitution zu III begünstigt.

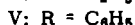
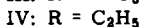
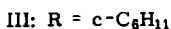
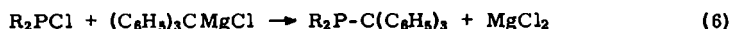
Für eine Substitution am Triphenylchlormethan unter Bildung von III–V nach Gl. (3) erscheint die Postulierung eines $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus und damit die Dissoziation des $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ selbst in Benzol gemäß



als geschwindigkeitsbestimmender Faktor¹²⁾ berechtigt.

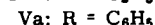
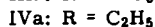
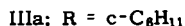
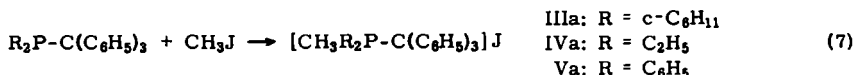
B. Darstellung und Eigenschaften von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{PR}_2$

Infolge der Schwierigkeiten, III–V aus den Reaktionsgemischen der Umsetzungen von MePR_2 mit $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nach Gl. (3) rein zu isolieren, haben wir diese Tritylphosphine aus *P,P*-disubstituierten Chlorphosphinen und Triphenylmethylmagnesiumchlorid^{13,14)} entsprechend der Gleichung



hergestellt, was in relativ guten Ausbeuten gelang. Die so gewonnenen reinen Verbindungen besitzen gleiche IR-Spektren wie die nach Gl. (3) gebildeten Substitutionsprodukte, was als Beweis dieser Teilreaktion anzusehen ist.

Zur Charakterisierung von III–V dient die Quartärsalzbildung mit CH_3J , wobei nach Gl. (7)



die Phosphoniumsalze IIIa–Va entstehen. Sie sind mit den aus den Endprodukten der Umsetzungen von MePR_2 mit $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erhaltenen identisch.

Die leichte Abspaltung des Tritylrestes durch Alkalimetall aus Verbindungen des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹⁵⁾ bzw. $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹⁶⁾ trifft auch für III–V zu. III bzw. V reagieren in Dioxan mit Kalium schon bei Raumtemperatur zu den Spaltprodukten $\text{KC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{KP}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ und $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, die nach Hydrolyse Triphenylmethan, Dicyclohexyl- sowie Diphenylphosphin liefern – IV verhält sich analog.

¹¹⁾ Die PH-Acidität nimmt von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PH}$ ab.

¹²⁾ C. G. SWAIN und M. L. KREEVOY, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1122 [1955]; C. K. INGOLD und Mitarbb., *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 1256; C. G. SWAIN und E. E. PEGUES, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 812 [1958].

¹³⁾ J. SCHMIDLIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 628 [1906].

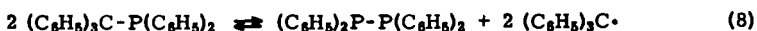
¹⁴⁾ J. L. GREENE, D. ABRAHAM und H. D. ZOOK, *J. org. Chemistry* **24**, 132 [1959].

¹⁵⁾ A. G. BROCK, H. GILMAN und L. S. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4759 [1953].

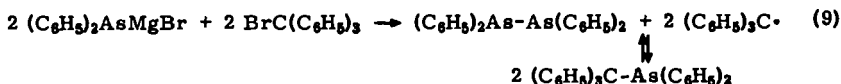
¹⁶⁾ E. STOELZEL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **74**, 982 [1941].

In III–V verhindert das zentrale C-Atom eine Mesomerie sowohl zwischen dem P-Elektronenpaar und den Phenylgruppen als auch innerhalb des Tritylrestes. Dagegen ist gerade die besondere Stabilität von $(C_6H_5)_3C^{\oplus}$ durch die Aufhebung der Mesomeriebehinderung durch das zentrale C-Atom bedingt. Daher wird in III und IV der Tritylrest abgespalten, obwohl sich beide als aliph. bzw. cycloaliph. Vertreter tertiärer Phosphine gegenüber Alkalimetall indifferent verhalten sollten²⁾. Während III–V mit elementarem Halogen unter Addition ohne Abspaltung eines Tritylrestes reagieren (z. B. III mit Jod zu $(C_6H_5)_3C-P(c-C_6H_{11})_2J_2$), verhalten sich III und IV gegenüber Schwefelkohlenstoff indifferent.

Unter dem Gesichtspunkt einer homolytischen Spaltung in stabile Radikale, wie für $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$ ³⁾ und $(C_6H_5)_3C-N(C_6H_5)_2$ ¹⁷⁾ bekannt, wird V in Xylol gekocht. Da hier die charakteristische Farbe von $(C_6H_5)_3C\cdot$ nicht auftritt und V unverändert zurückerhalten wird, ist für V eine Radikalspaltung entsprechend dem Gleich-



gewicht (8) auszuschließen. Diese Tatsache macht die Formulierung der Umsetzung von $(C_6H_5)_2AsMgBr$ mit $BrC(C_6H_5)_3$ gemäß



nach F. F. BLICKE und J. F. ONETO¹⁸⁾ unwahrscheinlich. Vielmehr scheinen hier Austausch- und Substitutionsreaktionen parallel abzulaufen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁹⁾

1. *Umsetzung der Alkaliphosphide MePR₂ mit ClC(C₆H₅)₃*: Zu einer Lösung bzw. Suspension des jeweiligen Alkaliphosphids läßt man unter Rühren die entsprechende Menge ClC(C₆H₅)₃ tropfen. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und entweder i. Vak. auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingengt, wobei im Kühlschrank Tetracyclohexylbiphosphin (I) auskristallisiert, oder durch Destillation i. Vak. Tetraäthylbiphosphin (II) isoliert. Der Rückstand enthält jeweils verunreinigtes III–V. Der Metall-Halogen-Austausch errechnet sich aus der Menge von I und II.

a) *LiP(c-C₆H₁₁)₂ in THF*: Ausgangsmengen 4.3 g LiP(c-C₆H₁₁)₂ in 25 ccm THF und 6 g ClC(C₆H₅)₃ in 25 ccm THF. I wird abfiltriert, mit 15 ccm Äther sowie 30 ccm sauerstofffreiem Wasser gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Aus 0.9 g I (21% d. Th.) errechnet sich die Austausch-Ausb. zu 11%.

b) *LiP(c-C₆H₁₁)₂ in Dioxan*: Ausgangsmengen 6.5 g LiP(c-C₆H₁₁)₂ in 50 ccm Dioxan und 9 g ClC(C₆H₅)₃ in 50 ccm Dioxan. I wird mit 20 ccm Äther und zur Entfernung von LiCl·Dioxan (3.9 g = 94% d. Th.) mit heißem sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Aus 2.1 g I (33% d. Th.) errechnet sich die Austausch-Ausb. zu 17%.

c) *LiP(c-C₆H₁₁)₂ in Äther*: Ausgangsmengen 4.3 g LiP(c-C₆H₁₁)₂, 6 g ClC(C₆H₅)₃ und 60 ccm Äther. Die Austausch-Ausb. (aus 1.1 g I (27% d. Th.)) beträgt 13%.

¹⁷⁾ H. WIELAND, Liebigs Ann. Chem. **381**, 214 [1911].

¹⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 750 [1935].

¹⁹⁾ Vgl. frühere Mitteil.

d) $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in THF: Ausgangsmengen 14.6 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 60 ccm THF und 22 g $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 50 ccm THF. Nach destillativer Aufarbeitung i. Vak. erhält man bei $64^\circ/3$ Torr II sowie bei $160^\circ/3$ Torr nahezu reines *Triphenylmethan*²⁰⁾. Die Austausch-Ausb. (aus 2.9 g II (41% d. Th.)) beträgt 20%.

e) $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Äther: Ausgangsmengen 18.7 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 100 ccm Äther und 28.5 g $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 150 ccm Äther. Die Austausch-Ausb. (aus 3.9 g II (43% d. Th.)) beträgt 22%.

f) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in Äther: Ausgangsmengen 14 g $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 50 ccm Äther und 9.7 g $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 50 ccm Äther. Nach Abfiltrieren von KCl (2.4 g = 93% d. Th.) wird die Lösung eingengt. Der gelbe Rückstand, der V enthält, widersetzt sich Kristallisationsversuchen hartnäckig, auch nach Reinigung an einer Aluminiumoxidsäule. Tetraphenylbiphosphin ist nicht nachweisbar.

2. *Dicyclohexyl-trityl-phosphin (III)*: Zu einer aus 4 g Mg, 18 g $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 200 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren eine Lösung von 13.6 g (*c*- C_6H_{11})₂PCl in 50 ccm Äther tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen über eine G 4-Fritte filtriert und der Rückstand mit 50 ccm Äther gewaschen. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. wird das rote Öl mit Aceton versetzt, wobei die Farbe nach Gelb umschlägt. Falls ein geringer Rückstand verbleibt, wird nochmals filtriert. Das im Kühlschrank allmählich auskristallisierende III wird abfiltriert, mit absol. Äthanol gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 12.5 g (49% d. Th.); Schmp. $165-167^\circ$. Aus der Mutterlauge läßt sich weiteres III gewinnen. Es bildet hellgelbe Kristalle, die sich mit Ausnahme von Äthanol und Petroläther in organischen Lösungsmitteln gut lösen. Im trockenen Zustand ist III an der Luft kurze Zeit beständig, lösungsmittelfeucht hingegen erfolgt rasch Oxydation.

$\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{P}$ (440.3) Ber. C 84.70 H 8.49 P 7.04 Gef. C 84.40 H 8.57 P 6.90

3. *Diäthyl-trityl-phosphin (IV)*: Analog III erhält man aus 3 g Mg, 14 g $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 150 ccm Äther und 5.9 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}$ in 50 ccm Äther nach Filtrieren eine gelbe Lösung, aus der IV durch Destillation i. Vak. gewonnen wird. Ausb. 10.1 g (63% d. Th.); Sdp.₃ $194-198^\circ$. IV ist ein viskoses gelbes Öl, das unangenehm riecht, sich an der Luft rasch oxydiert und die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie III besitzt.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{P}$ (332.2) Ber. C 83.69 H 7.59 P 9.33 Gef. C 85.17 H 7.75 P 6.50²¹⁾

4. *Diphenyl-trityl-phosphin (V)*: Wie zuvor beschrieben, werden 4 g Mg und 18 g $\text{ClC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 200 ccm Äther mit 12.8 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ in 50 ccm Äther umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung des Reaktionsgemisches analog III kristallisiert V aus Aceton. Ausb. 9 g (36% d. Th.); Schmp. $156-158^\circ$ (mehrmals aus Aceton). Auch hier läßt sich aus der Mutterlauge weiteres V isolieren. V ist luftbeständig und besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie III.

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{P}$ (428.5) Ber. C 86.86 H 5.89 P 7.24 Gef. C 86.60 H 6.07 P 7.30

5. *Umsetzung von III—V mit CH_3J* : Die Phosphine III—V werden in Äther gelöst und jeweils mit einem geringen Überschuß CH_3J versetzt. Die in nahezu quantitativer Ausb. als farblose Kristalle anfallenden Phosphoniumjodide werden abfiltriert und aus Äthanol bzw. Äthanol/Äther umkristallisiert.

Methyl-dicyclohexyl-trityl-phosphoniumjodid (IIIa): Nach mehrtägigem Stehenlassen Zers.-P. $203-205^\circ$ (aus Äthanol/Äther).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{PJ}$ (582.3) Ber. J 21.70 P 5.34 Gef. J 21.90 P 5.00

²⁰⁾ M. GOMBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 2037 [1904].

²¹⁾ IV liefert nach wiederholter fraktionierter Destillation von der Theorie abweichende Analysenergebnisse; aus IV und CH_3J erhält man aber analysenreines IVa.

Methyl-diäthyl-trityl-phosphoniumjodid (IVa): Nach 2tägigem Stehenlassen Zers.-P. 205 bis 207° (aus Äthanol).

$C_{24}H_{28}PJJ$ (474.2) Ber. C 60.74 H 5.96 J 25.92 P 6.54
Gef. C 60.23 H 5.98 J 26.50 P 6.20

Methyl-diphenyl-trityl-phosphoniumjodid (Va): Nach 10tägigem Stehenlassen Zers.-P. 242 bis 244° (aus Äthanol/Äther).

$C_{32}H_{28}PJJ$ (570.2) Ber. C 67.33 H 4.96 J 22.25 P 5.44
Gef. C 66.94 H 5.22 J 22.00 P 5.20

6. *Spaltung von III und V mit Kalium*: 3–4 g *III* bzw. *V* werden mit 1 g *Kalium* in 40 ccm Dioxan bei Raumtemperatur geschüttelt. Unter Abspaltung des Tritylrestes und Bildung von Tritylkalium färbt sich das Reaktionsgemisch intensiv rot. Auf Zugabe von sauerstofffreiem Wasser entstehen aus den Spaltprodukten $KC(C_6H_5)_3$, $KP(c-C_6H_{11})_2$ und $KP(C_6H_5)_2$ *Triphenylmethan* (identifiziert durch Schmp. und Misch-Schmp.), *Dicyclohexyl-* sowie *Diphenylphosphin* – aus der jeweiligen Lösung charakterisiert als $[CH_3(c-C_6H_{11})_2PH]J$ bzw. $\{(C_6H_5)_2P\}_2Ni[HP(C_6H_5)_2]_2$.

7. $(c-C_6H_{11})_2P-C(C_6H_5)_3J_2$: Zur Lösung von 4 g *III* in 50 ccm Benzol gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.3 g *Jod* in 30 ccm Benzol. Der entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Petroläther (30–50°) gewaschen. Ausb. 5.2 g (82.5% d. Th.); Zers.-P. 223–226°.

$C_{31}H_{37}J_2P$ (694.1) Ber. J 36.75 Gef. J 38.90²²⁾

²²⁾ Die von der Theorie abweichenden Jodwerte sind auf Polyjodidbildung zurückzuführen.