

Ambivalentes Verhalten von Acyl(diphenyl)phosphanen gegenüber molekularem Sauerstoff

Hans Lesiecki, Ekkehard Lindner* und Gottfried Vordermaier

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 18. Mai 1978

Bei der „langsamen Oxidation“ der Acylphosphane RC(O)PPh_2 (**4a, b**) [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**a**), CF_3 (**b**)] mit molekularem Sauerstoff wird der dreibindige Phosphor unter Bildung der Phosphanoxide RC(O)P(O)Ph_2 (**1a, b**) angegriffen, welche mit Wasser zu den Alkoholen $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}]_2\text{OX}$ (**2**) und Phosphinaten $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}][\text{OP(O)Ph}_2]\text{X}$ (**3**) weiterreagieren. Im Gegensatz hierzu erfolgt bei der „schnellen Oxidation“ der Angriff des Sauerstoffs an der Carbonylgruppe von **4a, b** unter Bildung von CO_2 und der Radikale $\cdot\text{PPh}_2$ und $\cdot\text{R}$. Die Kombinationsprodukte dieser Radikale und die Abfangreaktion mit Wasser und Alkoholen werden beschrieben.

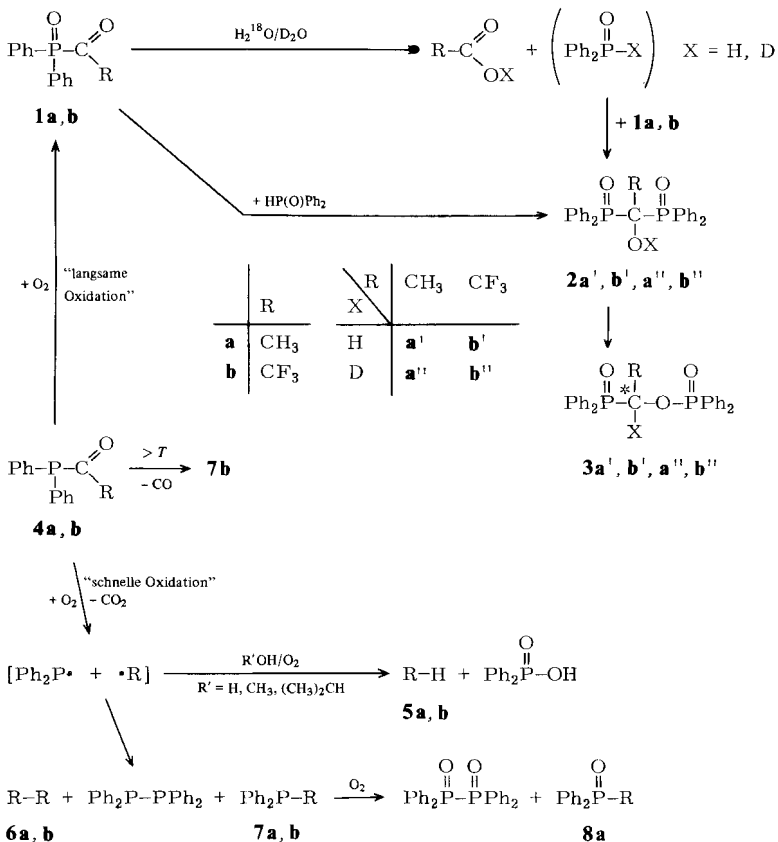
Ambivalent Behavior of Acyl(diphenyl)phosphanes towards Molecular Oxygen

When the acylphosphanes RC(O)PPh_2 (**4a, b**) [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**a**), CF_3 (**b**)] are “oxidized slowly” with molecular oxygen the trivalent phosphorus is attacked with formation of the phosphane oxides RC(O)P(O)Ph_2 (**1a, b**), which react with water to give the alcohols $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}]_2\text{OX}$ (**2**) and phosphinates $\text{RC}[\text{Ph}_2\text{P(O)}][\text{OP(O)Ph}_2]\text{X}$ (**3**). In contrast, “fast oxidation” results in an attack on the carbonyl group of **4a, b** with formation of CO_2 and the radicals $\cdot\text{PPh}_2$ and $\cdot\text{R}$. The combination products of these radicals and the capture reaction with water and alcohols are described.

Bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf Perfluoracyldiarylphosphane in organischen Lösungsmitteln wurden in wechselnden Ausbeuten (1-Diarylphosphoryl-1*H*-perfluoralkyl)diarylphosphinate, die entsprechenden 1*H*-Perfluoralkane und Kohlendioxid nachgewiesen¹⁻⁴). Die Entstehung dieser stabilen, im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen relativ komplizierten Endprodukte ist nur über die Bildung von mehr oder weniger reaktiven Zwischenstufen denkbar. Eine Aufklärung des Reaktionsablaufs schien deshalb nur dann von Erfolg, wenn es gelingen würde, diese Zwischenstufen abzufangen. In diesem Zusammenhang interessierten ältere Arbeiten, nach denen bei der Oxidation von Trialkylphosphanen neben den zu erwartenden Phosphanoxiden auch Verbindungen auftraten, die auf eine oxidative Spaltung der P-Alkylbindung zurückzuführen sind⁵⁻⁸). Letztere konnten erst in neuerer Zeit isoliert und identifiziert werden⁹). Aufgrund von kinetischen Untersuchungen bilden sie sich radikalisch¹⁰). In Triarylphosphanen bleibt dagegen der kinetisch gesteuerte P-C-Bindungsbruch aus; es bilden sich ausschließlich die thermodynamisch bevorzugten Phosphanoxide⁹). Bei der Oxidation von Acyldiarylphosphanen mit molekularem Sauerstoff gelang es nun tatsächlich, eine Reihe von Zwischenprodukten abzufangen und damit den Reaktionsweg bis zu den Endprodukten vollständig aufzuklären.

Resultate und Diskussion

Beim langsamen Einleiten von molekularem Sauerstoff in eine verdünnte etherische Lösung der Acylphosphane **4a, b** unter rigorosem Wasserausschluß greift dieser ausschließlich am P-Atom unter Bildung der von uns erstmals isolierten, gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen Acyldiphenylphosphanoxide **1a, b**^{11,12)} an (vgl. Schema). Verzichtet man auf die extreme Trocknung des Sauerstoffs, so bilden sich sofort die Alkohole **2**¹³⁾ und Phosphinate **3**¹⁴⁾. Daß die Weiterreaktion in entscheidender Weise von Wasser abhängt und das Proton der OH-Gruppe in **2** und am chiralen C-Atom in **3** hiervon stammt, konnte durch gezielte Umsetzung von D₂O mit **1a, b**, die quantitativ zu den deuterierten Alkoholen **2a'', b''** und Phosphinaten **3a'', b''** führt, bewiesen werden. **1a, b** werden durch Wasser zunächst hydrolysiert und in die Carbonsäuren RCO₂X und sekundären Phosphanoxide XP(O)Ph₂ (X = H, D) gespalten. Versuche mit H₂¹⁸O haben gezeigt, daß die ¹⁸OH-Gruppe an den Acyl- und das verbleibende Proton an den Phosphorylrest wandern. Die Carbonsäuren RCO¹⁸OH (R = CH₃, CF₃) konnten massenspektroskopisch eindeutig identifiziert werden. Führt man die Oxidation von **4a, b** bei Anwesenheit von Feuchtigkeit durch, so nimmt die Intensität der ν(C=O)-Bande von **4a, b** zugunsten von ν(C=O) der Acylphosphanoxide **1a, b** ab. Schon nach wenigen Minuten beobachtet man



eine zusätzliche Absorption bei 2330 cm^{-1} , die nur einer P–H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann¹⁵⁾. Sobald die Acylphosphane **4a, b** vollständig zu **1a, b** oxidiert sind, verschwinden $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{P}-\text{H})$, da sich noch nicht hydrolysiertes **1a, b** mit gebildetem Diphenylphosphanoxid zu **2a', b'** umsetzen. Über die Umlagerung **2**→**3** wurde bereits ausführlich berichtet^{12, 13)}.

Die Reaktion von hydrolytisch entstandenem $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ mit **1a, b** zu **2a', b'** ließ sich durch direkte Einwirkung von **1a, b** auf $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (vgl. Schema) beweisen. Die Bildung der Alkohole **2** und Phosphinate **3** hat entgegen früheren Vermutungen^{3, 4, 13)} nichts mit der CO_2 - und Alkan-Eliminierung zu tun. Vielmehr ist diese auf eine Konkurrenzreaktion zurückzuführen, welche ausschließlich beim raschen Einleiten von Sauerstoff in **4a, b** in den Vordergrund tritt.

Werden nämlich **4a, b** in einem geschlossenen Gefäß ohne Lösungsmittel mit einem großen Überschuß von rigoros getrocknetem Sauerstoff („schnelle Oxidation“) umgesetzt, so entsteht in einer exothermen Reaktion spontan Kohlendioxid neben geringen Mengen der Alkane **6a, b**, die gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen wurden. Die Carbonylgruppe in **4a, b** wird quantitativ als CO_2 abgespalten. Aufgrund der ^{31}P -NMR-Spektren erhält man in diesem Falle nicht die Phosphanoxide **1a, b**, sondern die Phosphane **7a, b** sowie wenig Tetraphenyldiphosphan. Während sich **7b** gegenüber O_2 als resistent erweist, werden **7a** und das Diphosphan zu **8a** und $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-]_2$ weiteroxidiert. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich in guter Ausbeute **7b** und **8a** und in geringer Menge Tetraphenyldiphosphandioxid isolieren. Das oxidationsempfindliche Phosphan **7a** gewinnt man allerdings nur bei vorzeitiger Beendigung der Sauerstoffeinwirkung.

Durch rasche Oxidation gelingt es also, die Reaktion so zu steuern, daß der Sauerstoff das Carbonyl-C-Atom der Acylphosphane angreift. Das Auftreten der im Schema genannten Reaktionsprodukte läßt dabei auf einen radikalischen Verlauf der oxidativen P–C-Bindungsspaltung schließen. Insbesondere die Bildung der Alkane **6a, b** und Phosphane **7a, b** sowie von Tetraphenyldiphosphan ist nur dann denkbar, wenn intermediär Diphenylphosphinyl- und Alkyl-Radikale auftreten, welche in entsprechender Weise zu den angegebenen Verbindungen kombinieren. Nach ESR-Untersuchungen liegen **4a, b** bereits bei Raumtemperatur in sehr geringer Konzentration als Radikale vor. Bei der thermischen Decarbonylierung von **4b**¹⁶⁾ weist ein starker Anstieg des Paramagnetismus oberhalb von 175°C während der ESR-Messung auf einen radikalischen Zerfall hin. Man erhält quantitativ das Phosphan **7b**. Eine Untersuchung der Radikal-Oxidation von **4a, b** im ESR-Spektrometer scheidet daran, daß die für die Bildung der Radikale $\text{Ph}_2\text{P}\cdot$ und R· notwendige hohe lokale Sauerstoffkonzentration nur in einem großvolumigen Gefäß unter starkem Rühren erreicht werden kann. Da diese Bedingungen im Meßröhrchen nicht eingehalten werden können, tritt die „langsame Oxidation“, die zur Bildung der Phosphanoxide **1a, b** führt, in den Vordergrund. Außerdem lassen sich keine üblichen Radikalfänger verwenden, da sie entweder mit Sauerstoff oder **4a, b** reagieren. Fügt man aber während der „raschen Oxidation“ von **4a, b** Wasser oder Alkohole hinzu, so wirken diese als Radikalfänger unter Bildung der Alkane **5a, b** und Diphenylphosphinsäure^{17, 18)}.

Tertiäre Phosphane, die sich mit Sauerstoff quantitativ zu Phosphanoxiden umsetzen, durch Änderung der Reaktionsbedingungen aber auch einem vollständigen P–C-Bindungsbruch unterliegen, waren bislang unbekannt. Mit den Phosphanen **4a, b**, welche am P-Atom

zwei gegen P–C-Spaltung indifferente aromatische Reste und einen durch eine funktionelle Gruppe am α -C-Atom aktivierten Alkylrest enthalten, konnten wir erstmals zeigen, daß sich die Oxidation mit molekularem Sauerstoff in die eine oder andere Richtung steuern läßt, da **4a**, **b** mit dem dreibindigen Phosphor und der Carbonylgruppe molekularem Sauerstoff zwei reaktive Zentren anbieten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir der BASF AG für die Überlassung von Triphenylphosphan zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Soweit es sich nicht um die Oxidation mit sorgfältig getrocknetem (mehrere U-Rohre mit P_2O_{10} und Molekularsieb) molekularem Sauerstoff handelt, wurden sämtliche Umsetzungen unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden zur Hydrophobierung der Oberfläche mit Trimethylchlorosilan behandelt. – Massenspektren: MS 9 AEI Scientific Apparatus und Varian MAT 711 A. – ESR-Spektren: Varian E 12. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – IR-Spektren: Beckman IR 12. – 1H -NMR-Spektren: Varian A 60 A, Bruker WP 60 und WP 80 (int. Standard TMS). – ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell HFX-90 (Meßfrequenz 36.43 bzw. 84.67 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure bez. int. Standard $CFCl_3$). – Gaschromatographie: Carlo Erba Fraktovap 2400 T; Detektor WLD.

I. „Langsame Oxidation“

1. *Hydrolyse von 1a, b mit $H_2^{18}O$ und D_2O* : 16 mmol **1a**, **b**, welche man durch langsames Einleiten von Sauerstoff (so daß dieser gerade absorbiert wird) in eine etherische Lösung von **4a**, **b** erhält^{11, 12}), versetzt man unter starkem Rühren mit einer Lösung aus 160 mg (8 mmol) $H_2^{18}O$ bzw. D_2O in 150 ml Diethylether. Während intermediär gebildetes $XP(O)Ph_2$ (für X = H) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, lassen sich die Carbonsäuren RCO_2X (R = CH_3 , CF_3 ; X = H, D) destillativ aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Die isotoopenmarkierten Säuren $CH_3CO^{18}OH$ bzw. $CF_3CO^{18}OH$ wurden massenspektroskopisch identifiziert. – MS (70 eV): m/e = 62 (72%, M^+) bzw. 116 (31%, M^+).

2. *Bildung der Alkohole 2 und Phosphinate 3*: Hydrolytisch gebildetes $XP(O)Ph_2$ (X = H, D) reagiert mit noch nicht umgesetztem **1a**, **b** zu den kristallinen, phosphorylierten Alkoholen **2a'**, **b'**, **a''**, **b''**. Die aus der Umsetzung von **1a**, **b** mit $H_2^{18}O$ ausgefallenen Verbindungen **2a'**, **b'** sind identisch mit den bereits früher aus **1a**, **b** und H_2O erhaltenen phosphorylierten Alkoholen^{12, 13}), welche sich in die Phosphinate **3a'**, **b'** umlagern lassen.

a) *1,1-Bis(diphenylphosphoryl)ethanol (2a')*: Ausb. 3.1 g (78%), Schmp. 159°C (aus Ethanol) (Lit.¹²) 159°C).

b) *1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluorethanol (2b')*: Ausb. 3.4 g (85%), Schmp. 159–160°C (Lit.^{12, 13}) 159–161°C).

c) *1,1-Bis(diphenylphosphoryl)ethan-[D]ol (2a'')*: Ausb. 3.1 g (86%), Schmp. 158–159°C (aus CCl_4). – IR (fest/KBr): 2360 cm^{-1} m–st (OD). – MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 449 (8%, M + D), 448 (14%, M + H), 447 (32%, M^+).

$C_{26}H_{23}D_1O_3P_2$ (447.4) Ber. C 69.80 H + D 5.63 P 13.85 Gef. C 69.66 H + D 5.66 P 14.12

d) *1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluorethan-[D]ol (2b'')*: Ausb. 3.4 g (84%), Schmp. 159–161 °C. – IR (fest/KBr): 2330 cm⁻¹ m–st (OD). – MS (70 eV): *m/e* = 501 (11%, M⁺).

C₂₆H₂₀D₁F₃O₃P₂ (501.4) Ber. C 62.28 H + D 4.42 F 11.37 P 12.35
Gef. C 61.70 H + D 4.40 F 11.10 P 12.10

e) (*1-Diphenylphosphoryl-[1-D]ethyl*)-diphenylphosphinat (**3a''**): Einwaage: 2.0 g (4.5 mmol) **2a''**. Ausb. 1.2 g (60%), Sdp. 290–300 °C/10⁻² Torr. – IR (CHCl₃): 2285 cm⁻¹ s (CD). – MS (70 eV): *m/e* = 447 (18%, M⁺).

C₂₆H₂₃D₁O₃P₂ (447.4) Ber. C 69.80 H + D 5.63 P 13.85 Gef. C 69.49 H + D 5.69 P 13.53

f) (*1-Diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluor-[1-D]ethyl*)-diphenylphosphinat (**3b''**): Einwaage: 1.0 g (2.0 mmol) **2b''**. Ausb. 810 mg (81%), Schmp. 168–169 °C (aus CCl₄). – IR (fest/KBr): 2169 cm⁻¹ m–st (CD). – MS (70 eV): *m/e* = 501 (31%, M⁺).

C₂₆H₂₀D₁F₃O₃P₂ (501.4) Ber. C 62.28 H + D 4.42 F 11.37 P 12.35
Gef. C 62.02 H + D 4.22 F 10.85 P 12.80

3. *Direkte Umsetzung von 1a, b mit HP(O)Ph₂ zu den Alkoholen 2a', b'*: 8 mmol **1a, b** (1.95 bzw. 2.38 g) werden 15 min mit 1.62 g (8 mmol) HP(O)Ph₂ in 250 ml Diethylether gerührt und die ausgefallenen Alkohole abfiltriert (D3). Ausb. 3.3 g (93%) **2a'**, Schmp. 159 °C (aus Ethanol) (Lit.^{1,2} 159 °C), und 3.9 g (97%) **2b'**, Schmp. 159–160 °C (Lit.^{1,2,3} 159–161 °C).

II. „Schnelle Oxidation“

Allgemeine Vorschrift für die oxidative P–C-Bindungsspaltung: In ein Reaktionsgefäß (2000 ml), das mit einer Siliconmembran und einem Druckausgleichventil versehen ist, gibt man 16 mmol (3.65 bzw. 4.51 g) **4a, b**. Nach Entfernen des Schutzgases (N₂) i. Hochvak. füllt man das Gefäß unter starkem Rühren (Magnetrührer) mit rigoros getrocknetem Sauerstoff, wobei sich die Reaktionsmischung auf 80 (**4a**) bzw. 45 °C (**4b**) erwärmt. Der Sauerstoffdruck darf 1 at nicht übersteigen, da sonst eine unkontrollierte Verbrennung von **4a, b** eintritt. Sobald die Temperatur absinkt, wird der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt und das entstandene CO₂ mit Natronasbest (Merck, Ø = 0.75–1.5 mm) gravimetrisch bestimmt: Ausb. 620 mg (88%) (**4a**) bzw. 680 mg (96%) (**4b**).

Reaktionen der Radikale Ph₂P• und •R

1. *Headspace-GC-Nachweis von CO₂ und der Alkane 6a, b*: Während der Oxidation werden mit einer gasdichten Spritze (500 µl) laufend Proben aus dem Gasraum entnommen. CO₂ und **6a, b** werden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Säule: 3 m Edelstahl (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh), Trägergas He (18 ml/min), Temperatur: Säule 60 °C, Einspritzblock 100 °C, Detektor 110 °C. Die Retentionszeiten betragen für CO₂ 2.00 min, C₂H₆ (**6a**) 6.57 min und C₂F₆ (**6b**) 8.25 min.

2. Isolierung und Identifizierung der flüssigen und festen Oxidationsprodukte

a) *Tetraphenyldiphosphan*: Das intermediär auftretende Tetraphenyldiphosphan wurde durch ³¹P-NMR-Untersuchungen identifiziert: ³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –15.3 (s) (Lit.^{1,9} –15.2).

b) *Tetraphenyldiphosphandioxid*: Das Oxidationsgemisch wird in Benzol aufgenommen, wobei [Ph₂P(O)]₂ ungelöst zurückbleibt. Ausb. 40 mg (1.2%), Schmp. 166 °C (aus Toluol) (Lit.^{2,9} 167 °C). – ³¹P-{¹H}-NMR (Cyclohexan): δ = 25.9 (s) (Lit.^{1,2} 25.9).

c) *Methyldiphenylphosphan (7a)*: Das sauerstoffempfindliche **7a** läßt sich nur dann destillativ aus dem Oxidationsgemisch isolieren, wenn man die Sauerstoffeinwirkung vorzeitig beendet. Ausb. 0.51–0.74 g (15–23%), Sdp. 78–80 °C/10⁻² Torr (Lit.^{2,1} 80–83 °C/5·10⁻² Torr). – ³¹P-{¹H}-NMR (Cyclohexan): δ = –27.8 (s) (Lit.^{2,2} –28.1).

d) *Methyldiphenylphosphanoxid (8a)*: Nach Abtrennen von Tetraphenyldiphosphandioxid wird aus der benzolischen Lösung **8a** mit n-Hexan ausgefällt. Ausb. 3.1 g (89%), Schmp. 111 °C (aus Benzol) (Lit.^{2,3} 111.5–112 °C). – ³¹P-{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 29.8 (s) (Lit.^{2,4} 28.7).

e) *Diphenyl(trifluormethyl)phosphan (7b)*: Aus dem Oxidationsgemisch läßt sich das gegenüber O_2 inerte **7b**, welches auch bei der thermischen Decarbonylierung von **4b** anfällt¹⁶⁾, destillativ isolieren. Ausb. 3.4 g (84%), Sdp. $104^\circ C/10^{-3}$ Torr (Lit.^{16, 25)} $105^\circ C/10^{-3}$ Torr). — $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 2.4$ (q, $J = 73.5$ Hz; PCF_3). — ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 54.2$ (d, $J = 73.5$ Hz; PCF_3) [Lit.²⁶⁾ 55.47 (73.3)]. — MS (70 eV): $m/e = 254$ (83%, M^+); 185 (100%, PPh_2^+); 69 (36%, CF_3^+).

3. *Headspace-GC-Nachweis von CO_2 und der Alkane 5a, b*: Man tropft während der Oxidation 16 mmol H_2O (288 mg) oder 16 mmol CH_3OH (510 mg) bzw. $(CH_3)_2CHOH$ (960 mg) zu dem Reaktionsgemisch und untersucht laufend die Gasphase über der Lösung. CO_2 und **5a, b** werden durch Vergleich mit authentischen Gasproben identifiziert. Für $CH_3C(O)PPh_2$ (**4a**) wird die gleiche GC-Säule unter denselben Bedingungen wie bei 1. verwendet. Retentionszeiten: CO_2 2.00 min, CH_4 0.67 min. Bei $CF_3C(O)PPh_2$ (**4b**) war eine kombinierte Säule erforderlich: 4 m Edelstahl (1/8") mit 2.5 m Porapak Q und 1.5 m Porapak S (80/100 mesh), Trägergas He (80 ml/min), Temperatur: Säule $40^\circ C$, Einspritzblock $100^\circ C$, Detektor $170^\circ C$. Retentionszeiten für CO_2 2.44 min, CF_3H 3.90 min.

4. *Diphenylphosphinsäure*: Aus dem Oxidationsgemisch läßt sich in jedem Fall Diphenylphosphinsäure isolieren. Ausb. 87–96%, Schmp. (aus $CHCl_3$) $190^\circ C$ (Lit.²⁷⁾ $190^\circ C$).

Literatur

- ¹⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. **103**, 1364 (1970).
- ²⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und A. Haag, Chem. Ber. **103**, 1872 (1970).
- ³⁾ E. Lindner und H.-D. Ebert, Angew. Chem. **83**, 587 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 565 (1971).
- ⁴⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. **104**, 3121 (1971).
- ⁵⁾ W. P. Jorissen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 1707 (1896).
- ⁶⁾ W. P. Jorissen, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **22**, 34 (1897).
- ⁷⁾ C. Engler und P. Wild, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1669 (1897).
- ⁸⁾ C. Engler und J. Weissberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 3055 (1898).
- ⁹⁾ S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3093 (1962).
- ¹⁰⁾ M. B. Floyd und C. E. Boozer, J. Am. Chem. Soc. **85**, 984 (1963).
- ¹¹⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- ¹²⁾ G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).
- ¹³⁾ E. Lindner, H.-D. Ebert und H. Lesiecki, Angew. Chem. **88**, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 41 (1976).
- ¹⁴⁾ S. Hoehne, H. Lesiecki, H.-D. Ebert, E. Lindner und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 707 (1977).
- ¹⁵⁾ L. C. Thomas, Interpretation of the Infrared-Spectra of Organophosphorus Compounds, S. 58, Heyden and Son Ltd., London, New York, Rheine 1974.
- ¹⁶⁾ E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).
- ¹⁷⁾ R. S. Davidson, R. A. Sheldon und S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1966**, 722; L. Horner und J. Dörge, Tetrahedron Lett. **1965**, 763; M. L. Kaufmann und C. E. Griffin, Tetrahedron Lett. **1965**, 769.
- ¹⁸⁾ S. K. Wong, W. Sytnyk und J. K. S. Wan, Can. J. Chem. **49**, 994 (1971).
- ¹⁹⁾ V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield und J. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. **5**, 247 (1967).
- ²⁰⁾ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).
- ²¹⁾ L. Maier, Helv. Chim. Acta **46**, 2667 (1963).
- ²²⁾ S. O. Grim, R. L. Keiter und W. McFarlane, Inorg. Chem. **6**, 1133 (1967).
- ²³⁾ L. Maier, Chem. Ber. **94**, 3043 (1961).
- ²⁴⁾ T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, J. Org. Chem. **40**, 3437 (1975).
- ²⁵⁾ E. Lindner und A. Thasitis, Chem. Ber. **107**, 2418 (1974).
- ²⁶⁾ A. J. Rest, J. Chem. Soc. A **1968**, 2212.
- ²⁷⁾ K. Moedritzer, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4381 (1961).