

ABFANGREAKTIONEN KURZLEBIGER RADIKALE

XVI*. REAKTIONEN VON RADIKALEN $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ UND $\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ MIT TETRAPHENYLDIPHOSPHIN, PHOSPHORESTERN UND -PERESTERN

GÉZA AVAR ** und WILHELM P. NEUMANN ***

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, D 46 Dortmund 50, Postfach 50 05 00 (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Oktober 1976)

Summary

The reactions of the stannyl and silyl radicals, $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ (I) and $\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ (II), with Ph_2PPPh_2 and several phosphorus esters and peresters have been studied. II splits tetraphenyldiphosphine, forming the silylphosphine, whereas I is too weak to react. Some esters $\text{P}(\text{OR})_3$ and Ph_2POR are attacked by II at an ester O atom, forming Me_3SiOR in up to 98% yield. $\text{P}=\text{O}$ groups do not react with I or II. A number of peresters $\text{RP}(\text{O})(\text{OO}-t\text{-Bu})_2$, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OO}-t\text{-Bu}$, $\text{R}(\text{RO})\text{P}(\text{O})\text{OO}-t\text{-Bu}$, and $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OO}-t\text{-Bu}$ are split rapidly at room temperature by I via an $\text{S}_{\text{H}}2$ reaction forming the corresponding stannyl ester and $t\text{-BuO}\cdot$ quantitatively.

Zusammenfassung

Umsetzungen zwischen Stannyl- und Silylradikalen, $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ (I) und $\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ (II), mit Ph_2PPPh_2 , verschiedenen Estern und Perestern des Phosphors wurden untersucht. II spaltet Tetraphenyl-diphosphin unter Bildung des Silylphosphins, während I hierfür zu schwach ist. Einige Ester $\text{P}(\text{OR})_3$ und Ph_2POR werden durch II am Ester-O-Atom angegriffen unter Bildung von bis zu 98% Me_3SiOR . $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen reagieren nicht mit I oder II. Durch I wird eine Anzahl von Perestern $\text{RP}(\text{O})(\text{OO}-t\text{-Bu})_2$, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OO}-t\text{-Bu}$, $\text{R}(\text{RO})\text{P}(\text{O})\text{OO}-t\text{-Bu}$ und $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OO}-t\text{-Bu}$ auf dem Wege einer $\text{S}_{\text{H}}2$ -Reaktion schon bei Raumtemperatur rasch gespalten; es entsteht quantitativ der entsprechenden Stannylester und $t\text{-BuO}\cdot$.

* Für XV. Mitteilung, siehe Lit. 3.

** Teil der Dissertation, siehe Lit. 2.

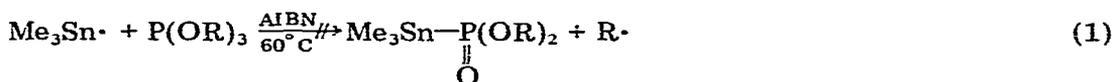
*** Korrespondenzautor.

Einleitung

Metallorganische Radikale $R_3Sn\cdot$ und $R_3Si\cdot$ sind, wie sich in den letzten Jahren zeigte, zu einer beträchtlichen Anzahl von radikalischen Substitutionsreaktionen fähig, sowohl an einigen π -Systemen wie insbesondere an Heteroatomen wie O [1], S [4], N [5]. Unser Ziel war es nun, die analogen Reaktionsmöglichkeiten am Phosphor in einigen typischen seiner organischen Verbindungen sowie Estern seiner verschiedenen Säuren zu klären, zumal über radikalische Reaktionen zahlreicher organischer Phosphorverbindungen wenig bekannt ist. Dabei bot sich die Untersuchung interessanter Konkurrenzreaktionen beim Vorhandensein zweier oder mehrerer Heteroatome, z. B. P/O, P/S, an. Zudem hofften wir, bei dieser Gelegenheit die Kenntnis der Reaktionsfähigkeit organischer Phosphorverbindungen und der zugehörigen Mechanismen erweitern zu können. Mechanismen in diesem Gebiet sind vorwiegend erst in den letzten zwanzig Jahren erforscht worden [6] bzw. sind oft bisher noch nicht endgültig geklärt [7]. Hinderlich war allerdings, dass relativ wenige gesicherte Dissoziationsenergien von Bindungen am Phosphor bekannt sind [8], für die hier wichtigen P—Sn-bzw. P—Si-Bindungen liegen u. W. nicht einmal Schätzungen vor. Wir möchten deshalb, nach Vergleich mit bekannten Dissoziationsenergien, folgende Schätzwerte verwenden: $R_2P-Sn \leq 250$, $R_2P-Si \approx 310$ kJ/Mol.

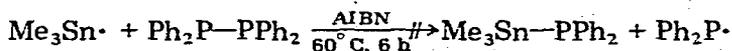
(A) Substitution am Phosphor-Zentrum

Wegen der Schwäche der zu bildenden P—Sn-Bindung war hier für Stannylradikale ein Erfolg nur bei Vorhandensein besonders günstiger Abgangsgruppen zu erwarten [9], z. B. in folgendem System:



R = Et, t-Bu, CH_2Ph

Jedoch konnte selbst nach 24 h keine Umsetzung festgestellt werden (mit Radikalen $Me_3Si\cdot$ trat eine andersartige Reaktion ein, siehe B). Auch die schwache P—P-Bindung (~ 200 kJ/Mol) [10] ist offenbar noch zu stark:



Um auszuschliessen, dass etwa entstandenes Stannylphosphin durch anwesendes Me_3SnH gespalten wird (zu Ph_2PH und Me_6Sn_2) und sich damit der Beobachtung entzieht, wurden die Stannylradikale auch photolytisch aus Me_6Sn_2 erzeugt: Wiederum entstand kein Stannylphosphin.

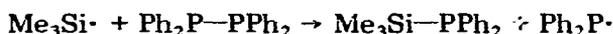
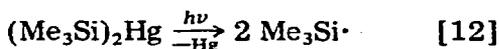
Genauso erfolglos waren Versuche zur Umsetzung von Ph_2P-NEt_2 und Ph_2P-OPh . Dagegen konnten Stannylreste, wie erwartet [11], vom P verdrängt werden, allerdings offenbar nach einem nichtradikalischen Mechanismus (AIBN und Galvinoxyl bleiben ohne Einfluss):



Das Gleichgewicht ist durch Abdestillieren von Me_3SnH nach rechts zu verschieben.

Es folgt, dass die P—Sn-Bindung offenbar noch schwächer ist als angenommen, also höchstens 250, wahrscheinlich nur ≈ 200 kJ/Mol für diese anzusetzen sind. An mangelnder Ausbildung des nötigen Übergangszustandes kann das Nichteintreten der gewünschten Umsetzungen nicht liegen, denn beide Reaktanden reagieren mit anderen Partnern leicht radikalisch.

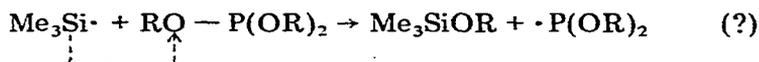
Somit zogen wir die sicher stärkere Bindung P—Si heran, indem wir R_3Sn durch R_3Si ersetzen:



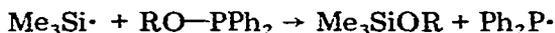
Im Dunkeln reagiert das Gemisch nicht, während relativ kurze Belichtung schon bei Raumtemperatur zur vollständigen Umsetzung führt. Dies spricht für einen Radikalketten-Mechanismus der angegebenen Art mit $S_{\text{H}}2$ -Reaktionen am Diphosphin und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, ebenso wie das in geringer Menge nebenher auftretende Me_6Si_2 [12]. Das Silylradikal ist also zum Angriff am Phosphorzentrum geeignet, entsprechende Abgangsgruppen vorausgesetzt. Das Silylphosphin entsteht in guter Ausbeute.

(B) Reaktion mit Estern $\text{P}(\text{OR})_3$ und Ph_2POR

Mit Estern $\text{P}(\text{OR})_3$ und Silylradikalen $\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ erwarteten wir zunächst eine Umsetzung analog zu Gl. 1, wie sie mit Alkylradikalen als Kettenreaktion bekannt ist [13]. Dagegen trat, mit $\text{R} = \text{Me}$ zu 21%, mit $\text{R} = \text{Ph}$ zu 63%, überraschend Me_3SiOR auf. Wenn auch noch nicht alle weiteren Produkte aufgeklärt werden konnten, so dürfte dies doch auf einen Angriff der Silylradikale am Sauerstoff hinweisen:

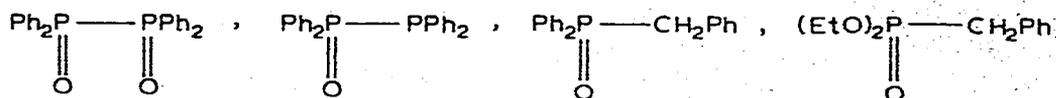


Noch deutlicher trat diese Reaktion bei den Estern Ph_2POR hervor, beim Belichten rasch schon bei Raumtemperatur, im Dunkeln erst bei ca. 150°C :



Me_3SiOR entstand mit $\text{R} = \text{Me}$ zu 21%, mit $\text{R} = \text{Ph}$ zu 98%. Das Radikal $\text{Ph}_2\text{P}\cdot$ dürfte verschiedenen Folgereaktionen unterliegen, mitunter wurde (offenbar bei Mangel an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ gegen Reaktionsende) etwas $\text{Ph}_2\text{PPPPh}_2$ gefunden. Diese Untersuchungen sollen fortgesetzt werden mit dem Ziel der Optimierung der Bedingungen. Ein endgültiges Bild des Geschehens wird nach qualitativer und quantitativer Erfassung aller Produkte erwartet.

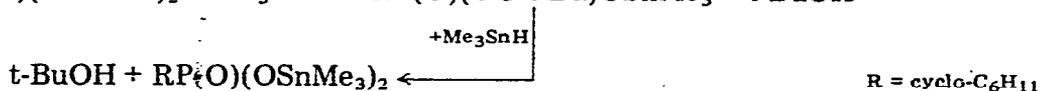
Bei dieser Gelegenheit und in Anbetracht der guten Reaktivität von P—S- und P=S-Gruppen [14] wurde auch untersucht, ob P=O-Gruppen in organischen Phosphorverbindungen im hier betrachteten Sinne zu Umsetzungen fähig sind. Folgende Verbindungen wurden als Beispiele untersucht:



Keine davon reagiert mit Me_3SnH in Anwesenheit von AIBN. Auch das zum Sauerstoff stärker affine Silylradikal, erzeugt durch Bestrahlung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, liess weder präparativ noch PMR- oder ESR-spektroskopisch irgendeine Umsetzung mit den vier P=O-Verbindungen erkennen. P=O-Gruppen dürfen also gegenüber $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ und $\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ als inert gelten*.

(C) Reaktion mit Perestern $\text{RP}(\text{O})(\text{OO-t-Bu})_2$, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OO-t-Bu}$, $\text{R}(\text{RO})\text{P}(\text{O})\text{OO-t-Bu}$ und $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OO-t-Bu}$

Carbonsäure-perester werden durch Stannylnradikale sehr rasch mit dem Mechanismus einer $\text{S}_\text{H}2$ -Reaktion abgebaut [16]. Spezifisch wird das acylseitige O-Atom der Peroxidbrücke angegriffen, wie durch Carbonyl- ^{18}O -Markierung erwiesen [1]. Dies legte die entsprechende Untersuchung einiger Phosphorperester nahe. Beim folgenden Diperester wurde ein schneller stufenweiser (durch Hydrochinon bei 50°C hemmbarer) Abbau festgestellt, der intermediär entstehende Monoperester konnte isoliert werden [17]:



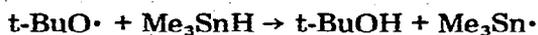
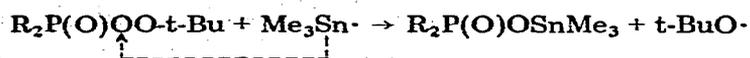
R = cyclo-C₆H₁₁

Er reagiert in einer zweiten, deutlich langsameren Stufe zum Endprodukt, dem Bisstannylester weiter. Ein Entstehen des Zwischenproduktes aus dem Diperester und dem Bisstannylester ist, wie Kontrollversuche zeigten, auszuschliessen. Mehrere denkbare Mechanismen waren zu diskutieren, sowohl radikalische wie polare [17]. Zur Klärung vereinfachten wir nun die Problematik, in dem wir zu den folgenden Perestern übergangen (Analoge Resultate lieferten auch der $(\text{EtO})_2$ - und der $(i\text{-PrO})_2$ -Perester): $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{OO-t-Bu}$, $\text{Me}(\text{MeO})\text{P}(\text{O})\text{OO-t-Bu}$ und $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OO-t-Bu}$.

Der letztere war bisher unseres Wissens noch nicht bekannt (Darstellung siehe unter Beschreibung der Versuche.) Würden polare Effekte die Umsetzung messbar beeinflussen, oder lägen überhaupt polare Mechanismen vor, so sollten die Geschwindigkeiten der Umsetzungen der drei Perester mit R_3SnH unterschiedlich sein. Die pK_s -Werte der drei den obigen Perestern zugrunde liegenden Säuren sind nämlich mit (bei 25°C , H_2O) 1.5, 2.4, 3.1 [18] recht verschieden. Wir fanden jedoch für alle drei Perester die gleiche, selbst bei 0°C in Toluol noch hohe Geschwindigkeit, $\tau_{1/2} = 12$ min (Molverh. Perester/ $\text{Me}_3\text{SnH} = 1 : 3$). Damit war ein radikalischer Mechanismus nahegelegt. Er wurde erwiesen, denn Zugabe von Hydrochinon hemmte die Reaktion selbst bei 60°C völlig. Wir nehmen deshalb folgenden Mechanismus an, in Analogie zu den Befunden mit Carbonsäure-perestern [1] unter Angriff des Stannylnradikals am acylseitigen O

* Im Einklang mit Ergebnissen von Davies et al. [15].

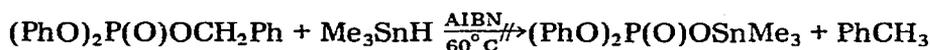
der Peroxidbrücke:



R = Me oder MeO

Die in sehr guter Ausbeute isolierten Produkte und die Stoffbilanzen stimmen hiermit überein. Andere denkbare Mechanismen scheiden aus: Polare wurden bereits mit negativem Ergebnis diskutiert [17], ein Angriff des Stannyradikals an der P=O-Gruppe ist nach den Ergebnissen in Abschnitt B nicht anzunehmen. Auch sollte das dann entstehende intermediäre Radikal vom Phosphoranyltyp langlebig genug zum Nachweis im ESR-Spektrum sein [8]. Wir konnten jedoch kein ESR-Signal entdecken. Somit erscheint uns der voranstehend formulierte Mechanismus gesichert.

Damit war zu fragen, ob durch Angriff am Ester-Sauerstoff nicht auch andere Phosphor-ester zu spalten sind, so wie z. B. Benzoesäure- [19] und andere Carbonsäure-ester, z. T. schon unter recht milden Bedingungen [20]. Als Beispiel prüften wir auf folgende Reaktion:



Selbst nach 60 h wurden, sowohl mit 10 wie mit 100 Mol-% AIBN, nur <1% Toluol gefunden, offenbar Produkt eines geringen Spontanzerfalls.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Argon als Schutzgas ausgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Laborvorschriften entwässert und entgast. Für Photolyse diente die Hg-Hochdrucklampe TQ 150 (Heraeus).

P(OR)₃ + Me₃SnH

0.52 g (3.1 mMol) P(OEt)₃ wurden in 20 ml Benzol mit 1.22 ml (10.0 mMol) Me₃SnH und 94 mg (0.6 mMol) AIBN vereinigt und 24 h zum Rückfluss erhitzt. Eine Umsetzung des P(OEt)₃ liess sich weder durch GLC noch durch PMR feststellen.

Analog wurden die Phosphorigsäureester (R = t-Bu, CH₂Ph) behandelt. In keinem der Fälle konnte eine Reaktion festgestellt werden.

Ph₂P-PPh₂ + Me₃SnH

In 15 ml Benzol wurden 3.4 g (9.2 mMol) Ph₂P-PPh₂, 2.4 ml (20 mMol) Me₃SnH und 54 mg AIBN 6 h zum Sieden erhitzt. Die Phosphorverbindung setzte sich nicht um.

70 mg (0.19 mMol) Ph₂P-PPh₂ wurden in 2 ml Cyclohexan suspendiert. Nach Zugabe von 65 mg (0.20 mMol) Me₃Sn₂ wurde 6 h mit dem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Eine Umsetzung fand nicht statt (PMR, GLC).

Analog wurden die Umsetzungen von Ph₂POPh und Ph₂PNEt₂ versucht.

Me₃SnPPh₂ + Et₃SnH

0.29 g (0.66 mMol) Me₃SnPPh₂ wurden mit 0.13 g (0.63 mMol) Et₃SnH in 7

ml Benzol auf 80° C erhitzt. Das entstehende Me_3SnH wurde kontinuierlich abdestilliert. Im Destillat wurden 0.58 mMol Me_3SnH (87%) nachgewiesen (GLC).

$\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2 + \text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$

0.54 g (1.5 mMol) $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ wurden mit 1.7 mMol $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$ in 7 ml Bu_2O unter Ausschluss von Licht 24 h bei 23° C gerührt. Eine Reaktion fand unter diesen Bedingungen nicht statt.

Nach 2 h Bestrahlung der gleichen Mischung bei Raumtemperatur waren 0.335 g (98%) Hg ausgefallen, und die Lösung hatte sich vollständig entfärbt. Produkte: $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$ (ca. 85%, PMR), Me_6Si_2 (ca. 10%, GLC), $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ in Spuren.

$(\text{RO})_3\text{P} + \text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$

0.38 g (3.0 mMol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ wurden mit 1.2 mMol $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$ in 1 ml Benzol 3 h bis zur Entfärbung bestrahlt. Hg-Ausscheidung 195 mg (74%). Unter den Produkten wurden nachgewiesen (GLC): Me_3SiOMe (21%), Me_6Si_2 (25%), $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ (26%, wahrscheinlich durch nachträgliche Zersetzung von nicht umgesetztem $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$) und Me_3SiPh (27%, Reaktion von Me_3Si - mit Benzol).

Die analoge Umsetzung von $\text{P}(\text{OPh})_3$ führte zu 63% Me_3SiOPh , 12% $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$, 6% Me_6Si_2 , 18% Me_3SiPh und 88% Hg.

$\text{Ph}_2\text{POMe} + \text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$

0.84 g (3.9 mMol) Ph_2POMe wurden in 4 ml Bu_2O mit 2.0 mMol $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$ 25 h bestrahlt. Ausgeschiedenes Hg: 286 mg (72%). Produkte (GLC): Me_3SiOMe (16%), Me_6Si_2 (49%), $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ (34%). Nach dem Abziehen der flüchtigen Produkte konnte aus dem Rückstand $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ (ca. 10%) isoliert werden.

Bei einer thermischen Reaktion ohne Bestrahlung in Dekalin wurden nach 4 h bei 150° C 21% Me_3SiOR gefunden (GLC).

$\text{P}=\text{O}$ -Verbindungen + Me_3SnH

0.275 g (0.95 mMol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ wurden mit 0.49 ml (4.0 mMol) Me_3SnH und 0.35 g (2.14 mMol) AIBN in 7 ml Benzol 5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach PMR war $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ unverändert, ausser Me_6Sn_2 war kein neues Zinnprodukt entstanden. Toluol hatte sich nicht gebildet (GLC). Analog wurden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$ und $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ behandelt. In keinem der Fälle konnte eine Umsetzung beobachtet werden.

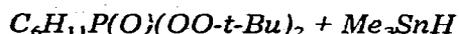
$\text{P}=\text{O}$ -Verbindungen + $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$

0.256 g (0.66 mMol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$ wurden zusammen mit 0.85 mMol $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{Hg}$ in 5 ml Dioxan 2.5 h bestrahlt. Hg-Ausscheidung: 159 mg (93%). Hauptprodukt: Me_6Si_2 ; $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ in Spuren (GLC). $\text{Ph}_2\text{POSiMe}_3$ konnte ausgeschlossen werden (PMR).

Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OO-t-Bu}$

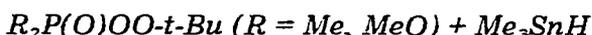
Zu einem Gemisch von 27.0 g (0.3 Mol) t-BuOOH und 24.2 ml (0.3 mMol) Pyridin in 50 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0° C unter gutem Rühren im Laufe von 30 min 22.6 g (0.2 Mol) $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach dem Waschen

mit 50 ml Eiswasser wurde die organische Phase mit der zum überschüssigen *t*-BuOOH äquivalenten Menge (durch IR abgeschätzt) Bleitetraacetat versetzt. Das Hydroperoxid wurde unter Gasentwicklung zerstört. Nach dem Waschen mit je 50 ml Eiswasser, 2 N H₂SO₄, 10%-iger NaHCO₃-Lösung und Eiswasser wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl zurück, das im Kühlschrank zu Kristallen vom Schmp. 21–23° C erstarrte. Rohausbeute 70%, Reinprodukt 48%. Ber.: C, 43.36; H, 9.10. C₆H₁₅-O₃P (166.2) gef.: C, 44.05; H, 9.23%.



0.80 g (5 mMol) Me₃SnH und 1.54 g (5 mMol) Perester wurden in 25 ml Benzol bei Raumtemperatur gelöst. Nach 1 h erhält man 4.35 mMol *t*-BuOH (89%, GLC), 4.5 mMol C₆H₁₁P(O)(OO-*t*-Bu)OSnMe₃ (90%, PMR: δ(Cyclohexyl) 8.38, δ(*t*-Bu) 8.80, δ(SnMe₃) 9.47 ppm, Integration 11 : 9 : 9, Schmp. 196° C. Ber. C, 39.13; H, 7.33; C₁₃H₂₉O₄PSn (399.0) gef.: C, 39.66; H, 7.27%.

Setzt man überschüssiges Me₃SnH ein, erhält man in guter Ausbeute den Distannylester.



Zu 15.0 mMol Me₃SnH in 10 ml Toluol wurden bei 0° C im Laufe von 15 min 5.0 mMol Perester in 5 ml Toluol getropft. Nach 3 stdgm. Rühren bei Raumtemperatur oder 30 min Erhitzen auf 60° C waren folgende Produkte entstanden: *t*-BuOH (92–96%, GLC), Stannylester (89–92%, Auswaage nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile), Me₆Sn₂ (5%, GLC), Me₄Sn und CH₄ (Spuren). H₂ war nicht entstanden. Zur Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden die Reaktionspartner bei –78° C zusammengegeben, und die Abnahme des *t*-Bu-Signals bei 0° C im PMR-Gerät verfolgt. Innerhalb der Fehlergrenze reagierten alle drei Perester gleich schnell und hatten eine Halbwertszeit von ca. 12 min.



1.05 g (3.1 mMol) (PhO)₂P(O)OCH₂Ph wurden mit 1.22 ml (10.0 mMol) und 550 mg (3.3 mMol) AIBN 4 h auf 60° C erhitzt. Eine Reaktion des Esters war nicht festzustellen. Nach 60 h bei 60° C konnten mittels GLC geringe Mengen (1%) Toluol nachgewiesen werden.

Dank

Wir danken den Herren H. Maier und H.-J. Michel für zeitweise experimentelle Mitarbeit, verschiedenen Mitarbeitern des Instituts für Analysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Bad Godesberg für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1 G. Avar und W.P. Neumann, J. Organometal. Chem., 133 (1977) 215.
- 2 G. Avar, Dissertation, Universität Dortmund 1976, siehe auch Lit. 1.
- 3 K. Rotenberg, W.P. Neumann und G. Avar, Chem. Ber., im Druck, dort weitere Literatur.
- 4 M. Lehnig, J. Schwindt und W.P. Neumann, Chem. Ber., 108 (1975) 1355.
- 5 J. Hollaender, W.P. Neumann und Heinrich Lind, Chem. Ber., 106 (1973) 2395.

- 6 F.W. Westheimer, *Acc. Chem. Res.*, 1 (1968) 71; I. Ugi und F. Ramirez, *Chem. Brit.*, 8 (1972) 198.
- 7 F. Ramirez, Y.F. Chaw, J.F. Maracek und I. Ugi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2429; E.P. Kyba, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1975) 2554.
- 8 W.G. Bentrude, in J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Wiley, New York, 1973; B.J. Walker, *Organophosphorous Chemistry*, Penguin, Harmondsworth, 1972.
- 9 Zur Problematik vgl. [8]; R.S. Davidson, *Tetrahedron* 25 (1969) 3383.
- 10 S.B. Hartley, W.S. Holmes, J.K. Jacques, M.F. Mole und J.C. McCoubrey, *Quart. Rev.*, 17 (1963) 204.
- 11 W.P. Neumann, B. Schneider und R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.*, 692 (1966) 1.
- 12 M. Lehnig, F. Werner und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 375.
- 13 R.B. LaCount und C.E. Griffin, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 3071.
- 14 Siehe [1] und [2].
- 15 A.G. Davies, persönl. Mitteilung.
- 16 H.-J. Albert, W.P. Neumann und K. Schneider, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 411; s. auch [3].
- 17 K. Schneider, *Dissertation*, Universität Dortmund 1973.
- 18 H.H. Jaffé, L.D. Freedman und G.O. Dook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2208; L.D. Quin und M.R. Dysart, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1012.
- 19 L.E. Khoo und H.H. Lee, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 4351.
- 20 D. Seepe, aus diesem Laboratorium, unveröffentlicht.