

OXIDATION METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN

VI *. OXIDATION VON BORALKYLEN UND GRIGNARDVERBINDUNGEN MIT PEROXOMOLYBDÄNKOMPLEXEN **

GÜNTER SCHMITT * und BERNHARD OLBERTZ

Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Alte Maastrichterstr. 2, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. Dezember 1977)

Summary

Boron trialkyls are oxidized with $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPA}$ to give upon hydrolysis alcohols in yields of 73–78%. The reaction proceeds without any selection in primary and secondary boron trialkyls. The oxidation of n-hexylmagnesium bromide with $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPA}$ is selective only in HMPA as solvent to give upon hydrolysis 65% alcohol. An ionic mechanism is proposed for this system. In diethyl ether, THF or pentane the yields of alcohol are much lower (25–36%) due to a number of side-reactions leading to the formation of alkyl dimerisation product (4–16% dodecane), aldehyde (0.1–7% hexanal) and even to the “re-formation” of bromohexane (3–27%). The formation of these products is explained by a radical reaction mechanism.

Zusammenfassung

Bortrialkyle können mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ oxidiert werden. Nach Hydrolyse werden Alkoholausbeuten von 73–78% erhalten. Die Oxidation erfolgt ohne Selektion für primäre and sekundäre Bortrialkyle. Die Oxidation von n-Hexylmagnesiumbromid mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ führt nur in HMPT als Lösungsmittel nach Hydrolyse eindeutig zum Alkohol (65% Ausbeute). Für dieses System wird ein ionischer Mechanismus formuliert. In Diäthyläther, THF oder Pentan werden neben geringeren Alkoholausbeuten (25–36%) auch Alkyldimerisierungsprodukt (4–16% Dodecan), Aldehyd (0.1–7% Hexanal) und sogar rückgebildetes Bromhexan (3–27%) erhalten. Die Bildung der Nebenprodukte wird über radikalische Reaktionsschritte erklärt.

* V. Teil s. Lit. [30].

** Auszugsweise vorgetragen auf der 1st European Conference on Organometallic Chemistry, 20–25 Sept. 1976 in Warschau, Polen.

Einleitung

In früheren Untersuchungen wurde gefunden, dass sich Oxodiperoxomolybdän(VI)-komplexe gut zur Oxidation von Aluminiumalkylen eignen [1]. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere mit Oxodiperoxo-(hexamethylphosphortriamid)-molybdän(VI) ($\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$) ein dem Sauerstoff gleichwertiges Oxidationsmittel zur Verfügung steht, welches z.B. für analytische Zwecke mit Vorteil angewendet werden kann, da auch bei stellungsisomeren primären und sekundären Aluminiumalkylen kein selektives Reaktionsverhalten beobachtet wurde.

Zur Feststellung, ob Molybdänperoxo-komplexe auch die Oxidation anderer metallorganischer Verbindungen gestatten, wurde das Verhalten von Bortrialkylen und Grignardverbindungen gegenüber $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ studiert.

Ergebnisse und Diskussion

Verschiedene Bortrialkyle wurden bei 20°C mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ im Molverhältnis 1 : 2 in Chlorbenzol umgesetzt. Nach zweistündiger Reaktionszeit wurde alkalisch hydrolysiert, die entstandenen Alkohole wurden mit Äther extrahiert. Die durch quantitative gaschromatographische Analyse ermittelten Alkoholausbeuten betragen stets zwischen 73 und 78% d. Th. (Tabelle 1).

Zur Feststellung, ob das Oxidationsverfahren auch bei sekundären Bortrialkylen ohne Gefahr eines selektiven Reaktionsverlaufes anwendbar ist, wurde ein Octen-Isomerengemisch primär und sekundär gebundener Bortrioctyle hergestellt [2]. Die eine Hälfte des Gemisches wurde nun mit überschüssigem $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ behandelt, während der andere Teil auf herkömmliche Weise mit alkalischem Wasserstoffperoxid [3] oxidiert wurde. Die Zusammensetzungen der jeweils nach Hydrolyse erhaltenen Octanol-Isomerengemische sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Man erkennt, dass bei beiden Oxidationsverfahren bei gleichen Alkoholausbeuten ebenfalls eine gleiche Isomerenverteilung im Octanolgemisch gefunden wird. Wie bei Aluminiumalkylen [1] verläuft somit auch die Oxidation stellungsisomerer Bortrialkyle ohne Selektion in Bezug auf primär oder sekundär gebundenes Bor.

Im Gegensatz zu Oxidationen mit Bortrialkylen zeigten Umsetzungen von $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ mit Grignardverbindungen einen wesentlich komplizierteren

TABELLE 1
OXIDATION VON BORTRIALKYLEN MIT $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ ^a

BR_3	Alkoholausbeute (% d. Th.)
$\text{B}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	78
$\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	76
$\text{B}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$	73
$\text{B}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	75

^a Molverhältnis Bortrialkyl zu $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ 0.5; Reaktionstemperatur: 20°C ; Reaktionszeit; 2 Stdn; anschl. Hydrolyse.

TABELLE 2

OXIDATION EINES BORTRIOCTYL-ISOMERENGEMISCHES MIT $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ BZW. H_2O_2 ^a

	Oxidationsmittel	
	$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$	H_2O_2
Gesamtoctanolausbeute (% d. Th.)	75	77
Zusammensetzung der Octanole (%)		
1-Octanol	5.1	6.1
2-Octanol	36.2	37.5
3-Octanol	40.4	38.7
4-Octanol	18.3	17.7

^a Molverhältnis Bortrialkyl-Isomergemisch zu $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ 0.5; Reaktionstemperatur: 20°C. Reaktionszeit: 2 Stdn.; anschl. Hydrolyse.

Reaktionsverlauf. Die Ausbeute der nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte erhaltenen Alkohole war stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig und in keinem Experiment grösser als 65% (Tabelle 3). Ein eingehenderes Studium des Lösungsmiteleinflusses wurde durch die Tatsache eingeschränkt, dass Peroxomolybdänkomplexe von den in Frage kommenden Lösungsmitteln nur in HMPT und THF eine brauchbare Löslichkeit besitzen. Daher wurde $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ vorzugsweise in HMPT- und THF-Lösungen eingesetzt.

Wurde sowohl für den Peroxomolybdänkomplex als auch für die Herstellung der Grignardlösung aus 1-Bromhexan und Magnesium als Lösungsmittel HMPT verwendet, so konnte aus dem Oxidationsprodukt nach Hydrolyse eine n-Hexanol-ausbeute von 65% d. Th. ermittelt werden. In allen anderen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen wurden stets nur geringe Alkoholausbeuten erhalten. Dies konnte schliesslich auf eine Reihe von Nebenreaktionen zurückgeführt werden, die zur Bildung von Dimerisierungsprodukt (Dodecan), Aldehyd (Hexanal) und sogar zur Rückbildung von Alkylbromid (1-Bromhexan) führen.

Durch direkte gaschromatographische Analyse der Grignardlösungen und der noch nicht hydrolysierten Reaktionsmischungen aus HMPT und Grignardreagens konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass diese Nebenreaktionen während

TABELLE 3

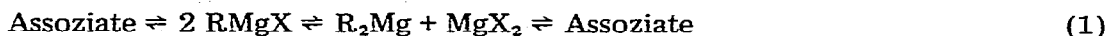
OXIDATION VON n-HEXYLMAGNESIUMBROMID MIT $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ ^a

Lösungsmittel für Grignardreagenz	THF	THF	Äther	Pentan	HMPT
Lösungsmittel für $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$	THF	HMPT	HMPT	HMPT	HMPT
Ausbeute (% d. Th.) an					
1-Hexanol	36	27	25	28	65
n-Dodecan ^b	14(3)	14(2)	16(3)	8(3)	4(3)
1-Bromhexan	27	10	16	3	0.5
Hexanal	7	0.5	0.5	0.5	0.5

^a Molverhältnis n-Hexylmagnesiumbromid zu $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ 1.82; Reaktionstemperatur: 20°C; Reaktionszeit 2 Stdn.; anschl. Hydrolyse. ^b Die Zahlen in Klammern geben den Gehalt der Grignardlösung an Dodecan vor der Oxidation an.

der Oxidationsreaktion ablaufen und in THF offenbar besonders begünstigt werden. In Experimenten, in denen als Lösungsmittel ausschliesslich THF verwendet wurde, wurden nämlich neben nur 36% n-Hexanol noch 14% Dodecan, 27% 1-Bromhexan und 7% Hexanal erhalten. Durch direkte gaschromatographische Analyse der Grignardlösung war stets zuvor festgestellt worden, dass eingesetztes Bromhexan vollständig umgesetzt worden war und nur 3% Dodecan als Wurtz-Produkt entstanden waren. Wurde für die Herstellung der Grignardlösung THF und für den Molybdänkomplex HMPT als Lösungsmittel benutzt, sank die Ausbeute an Nebenprodukten, insbesondere wurde weniger Hexanal gebildet. Auch in Diäthyläther statt THF als Lösungsmittel für das Grignardreagens wurde die Bildung des Dimerisierungsproduktes Dodecan und die Rückbildung von 1-Bromhexan begünstigt. Wurde der Äther durch Pentan ausgetauscht, so sank zwar der Anteil an Nebenprodukten. Die Ausbeute an Alkohol war dagegen nur gering.

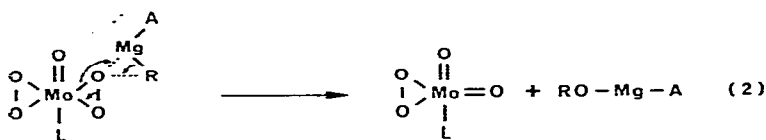
Zum Verständnis dieses Reaktionsverhaltens muss das sogenannte Schlenk-Gleichgewicht betrachtet werden [4] (Gl. 1).



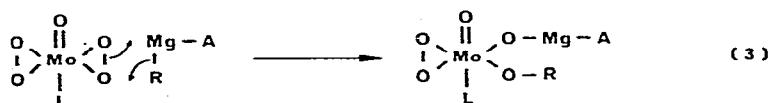
Es wird allgemein akzeptiert, dass in einer sog. Grignardlösung die eigentliche Grignardverbindung RMgX mit assoziierten Spezies und mit dem äquimolaren Gemisch aus Dialkylmagnesium und Magnesiumhalogenid im Gleichgewicht steht. Letzteres Gemisch steht seinerseits mit anderen assoziierten Spezies im Gleichgewicht. Die Lage der Gleichgewichte hängt stark von der Natur des organischen Restes, der Art des Halogenids, vom Lösungsmittel und von der Konzentration der Grignardlösung ab [4]. Zur Interpretation der Versuchsergebnisse der Oxidation von Grignardverbindungen mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ ist somit nicht nur das Verhalten von RMgX , sondern auch das von R_2Mg zu berücksichtigen.

Für den Reaktionsablauf können verschiedene Mechanismen diskutiert werden. Analog dem für die Oxidation von Aluminiumtrialkylen formulierten, für die Oxidation von Bortrialkylen sinngemäss anzuwendenden Mechanismus [1] könnte die Oxidation von RMgBr und R_2Mg in der Anfangsphase über elektrocyclische Reaktionsschritte nach Gl. 2 und 3 verlaufen.

SCHEMA 1



(L = HMPT ; R = C_6H_{13} ; A = R, Br)

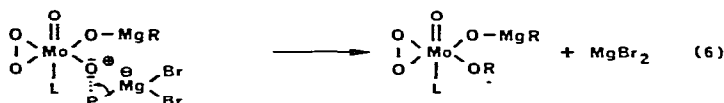
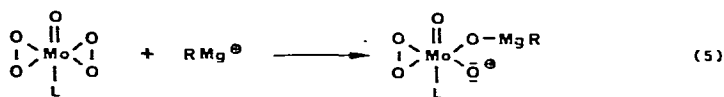
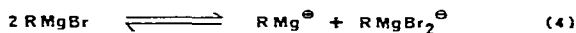


Da jedoch aus einer Vielzahl von Untersuchungen gesichert ist, dass Alkyl-

magnesiumhalogenide [5–12] und Magnesiumdialkyle [12,13] abhängig vom Lösungsmittel u.U. zu einem erheblichen Masse in Ionen zerfallen, muss auch ein ionischer Mechanismus in Betracht gezogen werden.

Da das Schlenk-Gleichgewicht in den zur Diskussion stehenden Lösungsmitteln (ausser Pentan) stark zugunsten von RMgBr verschoben ist [14–20] und bei den angewendeten Molaritäten (0.1 bis 0.2 Mol l^{-1} das Hexylmagnesiumbromid weitgehend monomer vorliegt [12,21,22], ist das Ionenpaar nach Gl. 4 als reaktive Spezies zu betrachten [10]. (Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Solvate nicht mit eingezeichnet.)

SCHEMA 2



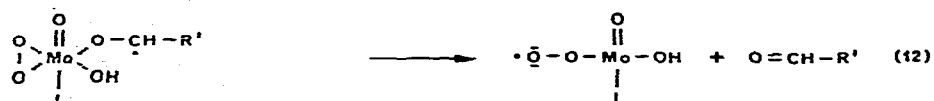
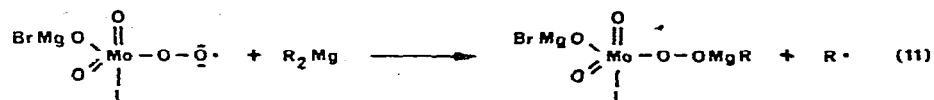
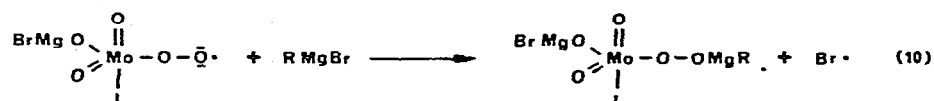
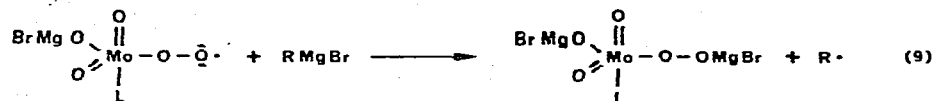
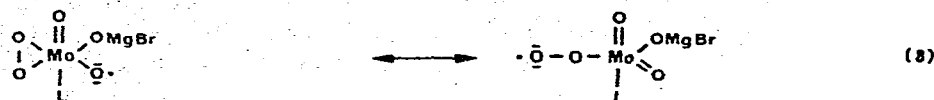
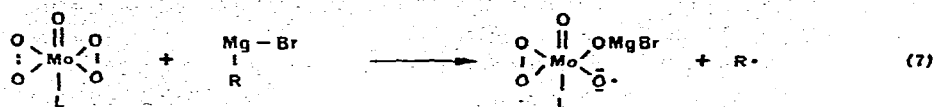
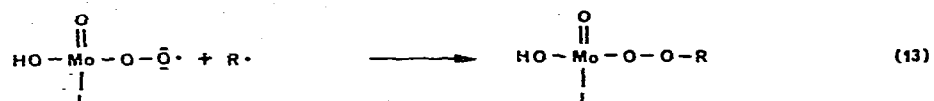
Während die Bildung von Alkoholen bei der Oxidation von Grignardlösungen mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ aus der Hydrolyse der Reaktionsprodukte nach den Gl. 2, 3 und 6 gut zu verstehen ist, muss zur Erklärung der Bildungsweise des Dimerisierungsproduktes (Dodecan), des Aldehyds (Hexanal) und des Alkylbromids (1-Bromhexan) ein radikalischer Mechanismus angenommen werden.

Die Reaktionsfolgen in Schema 3 zeigen, dass Alkylradikale in einer Vielzahl komplexer Reaktionsschritte entstehen können (z.B. Gl. 7, 9 und 11), deren Dimerisierung bei n-Hexylbromid als Ausgangsverbindung für das Grignardreagens zu Dodecan führt. Das gebildete Dodecan nur zum geringen Teil als Wurtz-Produkt bei der Herstellung der Grignardlösung entstanden war, konnte durch direkte gaschromatographische Analyse der Grignardlösung gesichert werden. Bei dieser Analyse, die sich auch ausgezeichnet eignete, den zeitlichen Verlauf der Alkylbromidumsetzung bei der Grignardreaktion zu verfolgen, war auch festgestellt worden, dass in der zur Oxidation mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ verwendeten Grignardlösung kein Bromhexan mehr vorlag.

Umso mehr überraschte das Vorhandensein von Bromhexan in Oxidatlösungen. Die Rückbildung von Alkylbromid kann nur über intermediär entstandene Bromradikale (z.B. nach Gl. 10) verstanden werden, die mit Alkylradikalen (Gl. 15) oder mit R_2Mg (Gl. 16) zu Alkylbromid abreagieren können.

Für die Bildung von Alkyl- oder Arylhalogenid bei der Oxidation von Grignardlösungen liegen in der Literatur bisher nur vier Beispiele vor. Zum ersten Mal wurde dieses Phänomen bei der Autoxidation von Methyl-, Äthyl- und Phenylmagnesiumjodid in Äther beobachtet [23]. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wurde später bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit äquimolaren Mengen Benzoylperoxid festgestellt [24]. Die Ausbeute an Brombenzol betrug

SCHEMA 3

(R' = C₅H₁₁)

hier immerhin 21% d.Th. neben 28–35% Phenylbenzoat und Magnesiumbenzoat. Als Ursache für die Rückbildung von Brombenzol wurde das intermediäre Auftreten von elementarem Brom angenommen [24].

Eine Deutung der Bildungsweise von Aldehyd gibt die Reaktionsfolge 12. Eine Aldehydbildung bei Oxidationsreaktionen von Grignardverbindungen wurde bisher noch nicht beschrieben.

Nach den Untersuchungsergebnissen muss davon ausgegangen werden, dass in Gegenwart der Lösungsmittel THF und Diäthyläther radikalische Reaktionen begünstigt ablaufen können, da hier die grössten Anteile an nach radikalischen

Mechanismen entstandenen Nebenprodukten gefunden wurden. In Pentan scheint dieses Verhalten weniger ausgeprägt zu sein. Jedoch ist hier auch das geringe Lösungsvermögen für Grignardverbindungen mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ zu berücksichtigen.

Die Tatsache, dass die Oxidation von Grignardverbindungen mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ in HMPT als Lösungsmittel nach Hydrolyse recht selektiv zu Alkoholen führt, kann durch die Annahme eines ionischen Reaktionsverlaufes am besten erklärt werden. Diese Deutung wird durch Befunde aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitmessungen gestützt, nach denen Alkylmagnesiumbromide in HMPT weitgehend in Ionen zerfallen [12]. Durch UV-Messungen wurde weiterhin gefunden, dass sich auf Zusatz von HMPT zu ätherischen Lösungen von Benzylmagnesiumhalogenid Carbanionen bilden [11,25]. Die Stabilisierung anionischer Spezies durch HMPT ist darüberhinaus bei einer Vielzahl von Reaktionen bekannt [26].

Für die Oxidation von Grignardverbindungen mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ erscheint somit HMPT als das geeignetste Lösungsmittel. Anders als bei Aluminiumalkylen [1] oder Boralkylen stellt das Oxidationsverfahren mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ bei Grignardverbindungen aufgrund zu geringer Alkoholausbeuten nur bedingt eine Alternative zu herkömmlichen Oxidationsmethoden, z.B. Oxidation mit Sauerstoff, dar (vergl. [27]).

Experimentelles

Ausgangsverbindungen

$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ wurde aus $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [28] durch Dehydratisierung über P_2O_5 im Vakuum hergestellt [29]. Das IR-Spektrum stimmte mit den in [28] und [29] angegebenen Daten überein.

Die verwendeten Trialkylborane wurden nach Lit. [2] hergestellt und nach vorheriger Destillation eingesetzt. Alle benutzten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und unter Argon destilliert. Alle Oxidationsversuche erfolgten unter Argon als Schutzgas.

Versuchsbeschreibungen

Umsetzungen von Bortrialkylen mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$. Zu einer Lösung von 30 mmol $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ in 50 ml Chlorbenzol wurden 15 mmol Bortrialkyl unter heftigem Rühren und Eiskühlung durch einen am Reaktionsgefäß befindlichen Septumverschluss mit einer Spritze so zugegeben, dass die Reaktionstemperatur 20°C nicht überstieg, Während der Bortrialkylzugabe nahm die anfangs gelbe Lösung zunächst eine bräunliche Farbe an, die später in grün umschlug. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgut 2 Std. bei 20°C gerührt, anschließend vorsichtig mit 100 ml 25 proz. Natronlauge versetzt und zwei Tage in einem Rotationsperforator mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde durch Destillation über eine 50 cm lange Vigreuxkolonne von der Hauptmenge des Äthers befreit und der Rückstand nach Einwaage eines geeigneten inneren Standards quantitativ gaschromatographisch analysiert.

Oxidation eines Bortrioctyl-Isomerengemisches mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ bzw. Wasserstoffperoxid. In eine Lösung von 0.4 mol n-Octen-Isomerengemisch (Zusammensetzung: 1-Octen 3.9%, *trans*-2-Octen 33.1%, *cis*-2-Octen 17.1%, *trans*-3-Octen 23.6%, *cis*-3-Octen 6.4%, *trans*-4-Octen 11.2%, *cis*-4-Octen 4.7%)

in 70 ml Diglym wurden 0.11 mmol Diboran innerhalb von 6 Std. mit einem schwachen Argonstrom (ca. 65 ml/min) bei Raumtemperatur eingeleitet. Das Diboran wurde durch Zutropfen von 270 ml 0.8 M NaBH₄-Lösung zu 26.7 ml BF₃-Ätherat in 30 ml Diglym erzeugt. Bei derart langsamer Diboranzugabe erfolgte die Hydroborierung zu 100%. Das Lösungsmittel Diglym wurde anschliessend durch Vakuumdestillation entfernt. Durch Analyse einer Probe des Reaktionsgemisches wurde der vollständige Umsatz der Octene gesichert.

Das Trioctyl-Isomerengemisch wurde nun halbiert und ein Teil mit 0.4 mol MoO₅ · HMPT nach der im vorhergehenden beschriebenen Methode umgesetzt und aufgearbeitet. Die andere Hälfte wurde mit Äther verdünnt, mit 20 ml 6 M NaOH versetzt und unter kräftigem Rühren vorsichtig mit 25 ml 30 proz. H₂O₂ oxidiert. Die Aufarbeitung beider Reaktionsprodukte erfolgte wie bereits oben beschrieben.

Herstellung der Grignardlösungen. Die Grignardlösungen wurden aus 10 mmol 1-Bromhexan und 11 mmol Magnesiumspänen in 70 ml des gewünschten Lösungsmittels unter einer Argonatmosphäre nach üblichem Verfahren hergestellt. Sollte Pentan als Lösungsmittel verwendet werden, so wurde die Grignardlösung in Diäthyläther hergestellt und der Äther anschliessend durch Pentan ausgetauscht. Hierzu wurde der Äther zunächst bis auf ein Volumen von 20–30 ml abdestilliert. Dann wurde nach Zugabe von 100 ml Pentan erneut bis auf ein Volumen von 20–30 ml abdestilliert. Der Vorgang der Zugabe von Pentan mit anschliessender Destillation wurde zweimal wiederholt. Zum Schluss wurde nur noch so weit Lösungsmittel abdestilliert, dass eine Reaktionslösung von etwa 70 ml verblieb. Der Umsatz des Bromhexans wurde stets durch direkte gaschromatographische Analyse der Grignardlösung verfolgt. Die Reaktion wurde stets bis zum vollständigen Umsatz des Bromhexans geführt. Die Grignardlösungen wurden durch Glaswolle in ein mit Argon beschicktes Reaktionsgefäss filtriert und in diesem weiter umgesetzt.

Oxidation der Grignardlösungen mit MoO₅ · HMPT. Zur Grignardlösung wurde eine Lösung bzw. Suspension von 11 mmol MoO₅ · HMPT in 50 ml Lösungsmittel über einen Tropftrichter so eingegeben, dass bei guter Kühlung des Reaktionsgutes die Temperatur auf 20°C gehalten werden konnte. Während des Zutropfens färbte sich die Reaktionsmischung an der Eintropfstelle sofort dunkelbraun. Im weiteren Verlauf der Reaktion nahm das Gemisch eine orange bis gelbe Färbung an. Später fiel ein grünlich-gelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgeschehen wurde durch direkte gaschromatographische Analyse des Oxidats verfolgt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Std. wurde analog dem bei der Umsetzung von Bortrialkylen beschriebenen Verfahren hydrolysiert und aufgearbeitet. Die Reaktionsprodukte wurden in Gegenwart von Heptanol als innerem Standard quantitativ gaschromatographisch analysiert.

Analytik

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte nach den in Lit. [1] beschriebenen gaschromatographischen Methoden.

Literatur

- 1 G. Schmitt, B. Hessner, P. Kramp und B. Olbertz, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 295.
- 2 H.C. Brown und B.C. Subba Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 6428.

- 3 H.C. Brown und B.C. Subba Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 6423.
- 4 E.C. Ashby, J. Laemmle und H.M. Neumann, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 272.
- 5 P. Jolibois, *C.R. Acad. Sci.*, 155 (1912) 353.
- 6 W.V. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 654.
- 7 W.V. Evans und E. Field, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 720.
- 8 W.V. Evans, D. Braithwaite und E. Field, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 534.
- 9 W.V. Evans und R. Fearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1942) 2865.
- 10 R.E. Dessy und G.S. Handler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5824.
- 11 H. Ebel und B. Wagner, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 307, 320.
- 12 J. Ducom und B. Denise, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 305.
- 13 W. Strohmeyer, F. Seifert und H. Hansfeld, *Z. Elektrochem.*, 66 (1962) 312.
- 14 T. Holm, *Acta Chim. Scand.*, 20 (1966) 2821; 21 (1967) 2753.
- 15 R.M. Salinger und H.S. Moser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1782.
- 16 F. Walker und E.C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3845.
- 17 G.E. Parris und C.E. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1971) 1206.
- 18i M.B. Smith und W.E. Becker, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1965) 3843.
- 19 M.B. Smith und W.E. Becker, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1966) 3027; 23 (1967) 4215.
- 20 D.F. Evans und G.V. Fazakerley, *Chem. Commun.*, (1968) 974; *J. Chem. Soc. A*, (1971) 184.
- 21 E.C. Ashby und W.E. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 118, 1002.
- 22 E.C. Ashby und M.B. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4363.
- 23 J. Meisenheimer und W. Schlichenmaier, *Ber. dt. Chem. Ges.*, 61 (1928) 708, 2029.
- 24 S.O. Lawesson und N.C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4230.
- 25 H. Ebel, V. Dörr und B.O. Wagner, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 136.
- 26 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 791.
- 27 M.S. Kharasch und O. Reimuth, "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", Prentice Hall, New York, 1954, S. 1268.
- 28 H. Mimoun, J. Serre de Roch, L. Sajus und P. Menguy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1481.
- 29 K.B. Sharpless, J.M. Townsend und D.R. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 295.
- 30 G. Schmitt und S. Özman, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 3331.