

Untersuchungen über die Tautomerie von Dialkylestern der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren durch die Methode der $\sigma\varphi$ -Analyse und die LCAO—MO-Methode

Von

Marko Kirilov, Galin Petrov, Nikolaj Tyutyulkov und Yoto Yotov

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für Organische Chemie, und dem Institut für Organische Chemie bei der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

Mit 2 Abbildungen

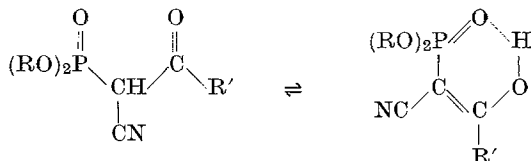
(Eingegangen am 30. April 1975)

Study of the Tautomerism of Esters of 1-Cyano-2-oxo-alkane-phosphonic Acids by $\sigma\varphi$ -Analysis and LCAO—MO-method

The applicability of the principle of linear free energies to the tautomerism of dialkyl esters of 1-cyano-2-oxo-alkane-phosphonic acids is studied. Correlations between the tautomeric equilibrium constants and *Taft's* inductive constants, as well as *Kabachnik's* $\sigma\varphi$ constants of the substituents in RO-groups at the phosphorus atom and those at the carbonyl group in some series of compounds of this type are found. The dominating inductive influence of the R-substituents on the position of tautomeric equilibrium in these compounds is proved also by model quantum chemical investigation of the effects of conjugation in the corresponding tautomeric forms by *Hückel's* LCAO—MO-method.

In früheren Arbeiten^{1,2} haben wir festgestellt, daß die von uns hergestellten Dialkylester der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren (α -Acyl-dialkylphosphonacetonitrile) Keto—Enoltautomerie zeigen und daß die niederen Glieder dieser Gruppe, z. B. Dialkylester der 1-Cyano-2-oxo-äthanphosphonsäure (α -Formyl-dialkylphosphonacetonitrile), fast vollständig enolisiert sind. Später untersuchten *Ioffe*, *Kabachnik* und Mitarbeiter³ durch ¹H-NMR-Spektren eingehend das tautomere Gleichgewicht des α -Formyl-diäthylphosphonacetonitrils in verschiedenen polaren Lösungsmitteln und stellten auch einige quantitative Gesetzmäßigkeiten bei dem Gleichgewicht *cis*-Enol \rightleftharpoons *trans*-Enol fest.

Wie unsere Untersuchungen zeigten², wird das tautomere Gleichgewicht Keton \rightleftharpoons Enol bei höheren Dialkylestern der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren von den Substituenten R und R' stark beeinflusst:



Festgestellt wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Enolmenge dieser Verbindungen in Methanol und der Länge der Alkylsubstituenten mit normaler Kohlenstoffkette, was als Beweis für den additiven Charakter des Einflusses dieser Alkylsubstituenten auf den Enolisationsgrad gelten kann. Auf Grund dessen wird ein polarer (induktiver) Einfluß dieser Substituenten bei der Tautomerie vermutet. Diese Vermutung könnte durch Untersuchung der Anwendbarkeit der linearen freien Energie-Beziehung im behandelten Fall geklärt werden, unter Berücksichtigung der bestehenden Angaben über die Anwendung von Korrelationsgleichungen an tautomeren Gleichgewichten sowohl bei phosphorfreien Keto—Enolsystemen^{4, 5} als auch bei phosphororganischen tautomeren Systemen^{6, 7, 8}.

Wir untersuchten die Gültigkeit der von *Taft*⁹ modifizierten *Hammett*-Beziehung über den Einfluß von Struktur Faktoren auf die Werte der gesamten freien Energie bei der von uns untersuchten Tautomerie:

$$\log K_T = \log K_{T_0} + \rho^* \sum \sigma^*,$$

wobei: K_T = Konstante des Keto—Enolgleichgewichtes, σ^* = Induktionskonstanten von *Taft*.

Um die Rolle beider Substituenten R und R' zu unterscheiden, untersuchten wir zwei Serien von Verbindungen:

a) für einen gegebenen Substituenten R' und unterschiedliche Substituenten R (zwei Gruppen von Verbindungen entsprechend mit R' = CH₃ und R' = C₂H₅),

b) für einen gegebenen Substituenten (R = C₂H₅) und unterschiedlichen Substituenten R'.

Zwecks Feststellung des Einflusses auch der sterischen Faktoren auf die gesamte Gesetzmäßigkeit wurden nach der schon beschriebenen Methode^{1, 2} analoge Verbindungen mit einigen iso-Substituenten, und zwar Diisopropylester der 1-Cyano-2-oxo-propan- und -butan-phosphonsäuren (R = *i*-C₃H₇ bei R' = CH₃ bzw. C₂H₅) synthetisiert, die in beide Gruppen der ersten Serie von Verbindungen eingeschlossen wurden. Die Isolierung dieser Verbindungen in reinem Zustand erfolgte über die

Kupferkomplexe, wie sie alle Dialkylester der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren geben^{1,10}.

Die berechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten K_T der entsprechenden Verbindungen der oben erwähnten zwei Serien sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die statistische Bearbeitung der Ergebnisse der Abhängigkeit $\log K_T = f(\Sigma \sigma_{(R)}^*)$ nach der Methode der kleinsten Quadrate für beide Gruppen von Verbindungen der ersten Serie, ohne die Beteiligung

Tabelle 1. Konstanten des tautomeren Gleichgewichts in Methanol der Dialkylester von 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren $(RO)_2P(O)CH(CN)COR'$ und Summen der Konstanten von deren Substituenten

Nr.	R'	R	K_T	$\log K_T$	$\Sigma \sigma_R^*$	$\Sigma \sigma_{OR}^*$	$\Sigma \sigma_{OR}^{\oplus}$	$\Sigma \sigma_{I(OR)}^{\oplus}$	$\Sigma \sigma_{R(OR)}^{\oplus}$
1	CH ₃	C ₂ H ₅	1,703	0,2311	-0,200	3,28	-0,420	4,60	-5,04
2	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0,667	-0,1759	-0,230	3,14	-0,640	4,32	-4,96
3	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	0,081	-1,0915	-0,380	3,02	-0,580	4,08	-4,68
4	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	0,205	-0,6882	-0,260	3,10	-0,820	4,26	-5,08
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0,961	-0,0173	-0,200	3,28	-0,420	4,60	-5,04
6	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0,340	-0,4685	-0,230	3,14	-0,640	4,32	-4,96
7	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	0,021	-1,6778	-0,380	3,02	-0,580	4,08	-4,68
8	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	0,074	-1,1308	-0,260	3,10	-0,820	4,26	-5,08
9	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	0,798	-0,0988	-0,115	—	—	—	—

von Verbindungen mit *iso*-Substituenten (R) zeigte das Vorhandensein einer Korrelation (Abb. 1a) mit folgenden Gleichungen:

$$\log K_T = 3,295 + 15,32 \Sigma \sigma_{(R)}^* \quad (r = 0,998; \text{ bei } R' = \text{CH}_3) \quad (1)$$

$$\log K_T = 3,734 + 18,58 \Sigma \sigma_{(R)}^* \quad (r = 0,995; \text{ bei } R' = \text{C}_2\text{H}_5). \quad (2)$$

Die entsprechende Korrelation mit der Beteiligung von *iso*-Substituenten enthaltenden Verbindungen zeigte niedrigere Werte für r ($r = 0,923$ bei $R' = \text{CH}_3$ und $r = 0,934$ bei $R' = \text{C}_2\text{H}_5$).

Für Verbindungen aus der zweiten Serie ($R = \text{C}_2\text{H}_5 = \text{konst.}$, Abb. 1b) ohne *iso*-Substituenten R' ergab sich folgende Korrelation:

$$\log K_T = 0,234 + 2,745 \sigma_{(R)} \quad (r = 0,996) \quad (3)$$

Die Korrelation $\log K_T = f(\Sigma \sigma_{(OR)}^*)$ führte durch die Werte der Alkoxysubstituenten OR bei dem Phosphoratom mit Beteiligung des *iso*-Substituenten R zu:

$$\log K_T = -15,84 + 4,92 \Sigma \sigma_{(OR)}^* \quad (r = 0,944, \text{ bei } R' = \text{CH}_3) \quad (4)$$

$$\log K_T = -20,08 + 6,14 \Sigma \sigma_{(OR)}^* \quad (r = 0,935, \text{ bei } R' = \text{C}_2\text{H}_5), \quad (5)$$

doch ohne *iso*-Substituenten R (in OR) zu:

$$r = 0,880 \text{ bei } R' = \text{CH}_3 \text{ und } r = 0,864 \text{ bei } R' = \text{C}_2\text{H}_5.$$

Wie aus den Korrelationsgleichungen [(1), (2) und (3)] ersichtlich ist, hat die $\rho_{(R)}^*$ -Konstante der Substituenten R in den Estergruppen am Phosphoratom $\bar{\rho}_{(R)}^* \approx 17$ einen wesentlich höheren Wert als jene der Substituenten R' am Carbonylkohlenstoffatom $\bar{\rho}_{(R')}^* = 2,7$ der untersuchten Verbindungen. Es ist bekannt, daß bei der $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Konjugation beim Phosphoratom der Wert des Überlappungsintegrals der d-Orbitale mit den p-Orbitalen sehr empfindlich gegen die effektive Ladung des Phosphoratoms ist; darüber zeigen die induktiv wirkenden

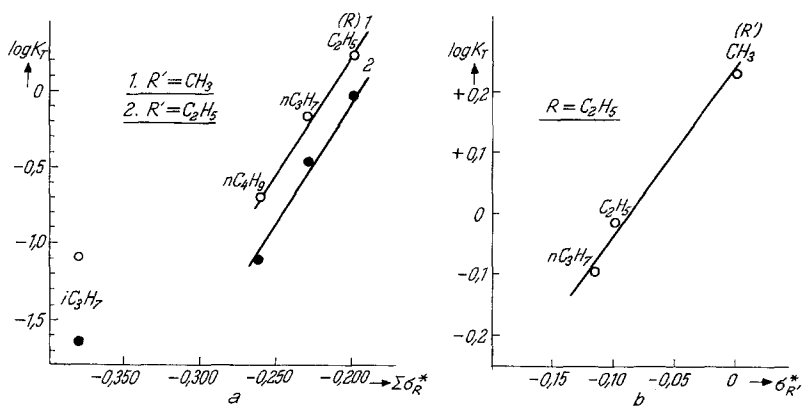


Abb. 1. Abhängigkeit von $\log K_T$ der $(RO)_2P(O)CH(CN)COR'$ von a) $\Sigma \sigma_R^*$; b) σ_R^*

Substituenten bei diesem Atom einen wesentlichen indirekten Effekt bei der Konjugation in dieser Gruppe¹¹. Von diesem Standpunkt aus ist der höhere Wert der $\rho_{(R)}^*$ -Konstanten leicht zu erklären.

Eine andere Information über den Einfluß der Alkoxy substituenten RO beim P-Atom auf die Tautomerie der untersuchten Verbindungen gewannen wir bei Anwendung von Korrelation der von *Kabachnik*⁶ und in letzter Zeit von *Kabachnik* und *Mastrjukova*⁸ eingeführten empirischen Konstanten σ^φ für die Substituenten RO beim P-Atom in den phosphororganischen Verbindungen, die in einfacher Abhängigkeit von den induktiven σ^* -Konstanten von *Taft* stehen¹².

Wir haben in unserem Fall die Brauchbarkeit der σ^φ -Konstanten und deren Inkremente σ_I^φ (induktiv) und σ_R^φ (Resonanz), als auch die vorgeschlagene Abhängigkeit⁸: $\sigma^\varphi = \sigma_I^\varphi + \sigma_R^\varphi$ geprüft und stellten folgendes fest:

- a) Die Korrelation zwischen den $\sigma_{(OR)}^\varphi$ -Konstanten und $\log K_T$ der

Verbindungen mit RO-Substituenten mit normaler Kohlenstoffkette ist besser:

$$\log K_T = 1,22 + 2,28 \Sigma \sigma_{(OR)}^\ominus \quad (r = 0,992 \text{ bei } R' = \text{CH}_3) \quad (6)$$

$$\log K_T = 1,19 + 2,76 \Sigma \sigma_{(OR)}^\ominus \quad (r = 0,986 \text{ bei } R' = \text{C}_2\text{H}_5) \quad (7)$$

als bei Beteiligung von *iso*-Substituenten:

$$r = 0,531 \text{ bei } R' = \text{CH}_3 \text{ und } r = 0,501 \text{ bei } R' = \text{C}_2\text{H}_5 \quad (\text{s. Abb. 2b}).$$

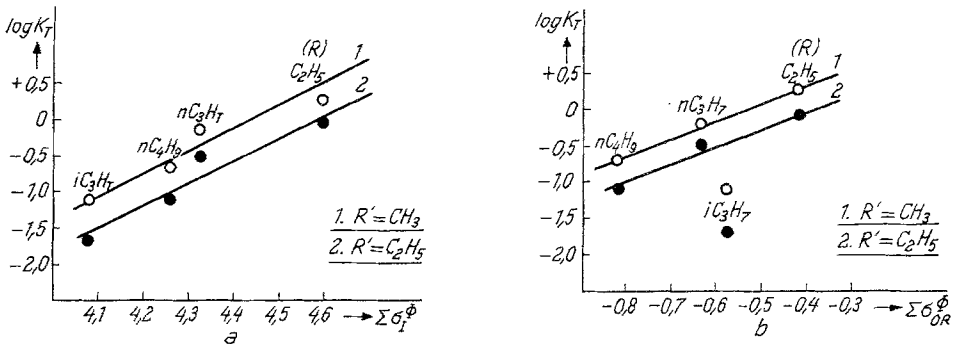


Abb. 2. Abhängigkeit von $\log K_T$ der $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CN})\text{COR}'$ von a) $\Sigma \sigma_I^\phi$; b) $\Sigma \sigma_{OR}^\phi$

b) Die $\sigma_{I(OR)}^\ominus$ -Konstanten korrelieren mit dem Logarithmus K_T der Verbindungen aus beiden Gruppen der ersten Serie mit und ohne Beteiligung von *iso*-Substituenten wie folgt:

mit *iso*-Substituenten:

$$\log K_T = -11,55 + 2,58 \Sigma \sigma_{I(OR)}^\ominus \quad (r = 0,960 \text{ bei } R' = \text{CH}_3) \quad (8)$$

$$\log K_T = -14,72 + 3,22 \Sigma \sigma_{I(OR)}^\ominus \quad (r = 0,951 \text{ bei } R' = \text{C}_2\text{H}_5) \quad (9)$$

(s. Abb. 2a),

ohne *iso*-Substituenten:

$$r = 0,906 \text{ bei } R' = \text{CH}_3 \text{ und } r = 0,890 \text{ bei } R' = \text{C}_2\text{H}_5.$$

c) Wir finden keine Korrelation mit den $\sigma_{R(OR)}^\ominus$ -Konstanten:

$$r = 0,424 - 0,661.$$

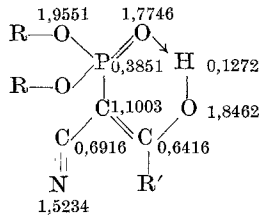
Das erste Ergebnis (a) zeigt die Zuverlässigkeit der $\sigma_{(OR)}^\ominus$ -Konstanten bei deren Anwendung im behandelten Fall. Das Fehlen von Korrelation mit den Resonanzingredienten dieser Konstanten ist ein Hinweis dafür, daß der polare Einfluß der RO-Substituenten bei der Tautomerie vorwiegend induktiv ist. Die große Abweichung der Korrelations-

koeffizienten bei Beteiligung von *iso*-Substituenten R (in RO) ist ein Hinweis auf den sterischen Einfluß dieser Substituenten auf die Tautomerie. Ein ähnlicher sterischer Einfluß wurde auch bei der Tautomerie von β -Ketoestern mit *iso*-Substituenten in β -Stellung beobachtet⁵. Leider erlaubten die wenigen von uns untersuchten Verbindungen nicht, den oben besprochenen Korrelationen und Schlußfolgerungen einen strengeren und eindeutigeren Charakter zu verleihen.

Obige Schlußfolgerungen wurden von uns auch durch modellartige quantenchemische Behandlung des Konjugierungseffektes bei den tautomeren Formen der Dialkylester der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren nach der Methode der Molekülorbitale in der Annäherung von *Hückel* bestätigt.

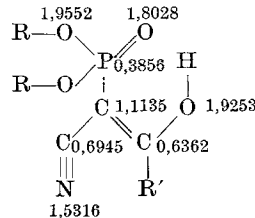
In bezug auf die Geometrie der *cis*-enolischen Chelate wird — unter Voraussetzung ihres coplanaren Charakters — nach den vorhandenen Angaben¹³ angenommen, daß das an cyclischen Systemen beteiligte tetraedrische Phosphoratom eine gut ausgeprägte Neigung zu ähnlichen Erscheinungen aufweist.

Für die quantenchemische Berechnung wendeten wir die von *Fukui* und Mitarbeitern¹⁴ sowie in^{15, 16} angegebenen Parameter für phosphororganische Verbindungen an. Auf Grund dessen wurden die π -Elektronenenergien (E_π) der Enolform (E) mit (I) Berechnung der intermolekularen Wasserstoffbindung und ohne (II) sowie der Ketoform (K) (III) — im letzten Fall als Summe aus den π -Elektronenenergien der einzelnen und der sich beeinflussenden Teile berechnet. Ausgewertet wurden ebenso die Diagramme folgender tautomerer Formen:



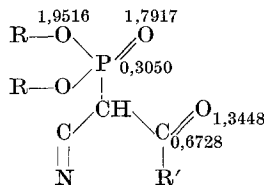
I

$$E_\pi^{\text{I}} = 22,2856 \beta$$



II

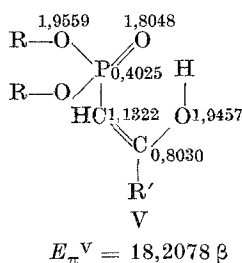
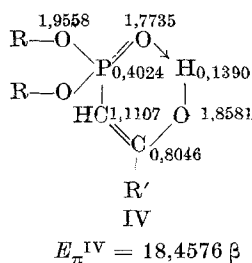
$$E_\pi^{\text{II}} = 22,0458 \beta$$



III

$$E_\pi^{\text{III}} = 19,5678 \beta$$

Durch den Vergleich der Delokalisationsenergien (ΔE_{π}) beider Enolformen (I) und (II) entsprechend $\Delta E_{\pi}^I = E_{\pi}^I - E_{\pi}^{III} = 2,7178 \beta$ und $\Delta E_{\pi}^{II} = E_{\pi}^{II} - E_{\pi}^{III} = 2,4780 \beta$ kann der Bildungseffekt der intermolekularen Wasserstoffbindung berechnet werden: $\Delta E_{\pi}^H = E_{\pi}^I - E_{\pi}^{II} = 0,2398 \beta$. Die hohen Werte der Delokalisationsenergien der Enolformen zeigen, daß der Konjugationseffekt bei ihnen eine wesentliche Rolle spielt. Unter Berücksichtigung der seit langem bekannten Tatsache¹⁷ des niedrigen Enolisationsgrades der Dialkylester der 2-Oxo-propan-phosphonsäure (Dialkylphosphonaceton), mit denen die besprochenen 1-cyansubstituierten Verbindungen Analogien aufweisen, war es auf Grund der anerkannten quantenchemischen Behandlung von Interesse, die energetischen Zustände beider enolischen Phosphonatsysteme zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurden die π -Elektronenenergien der Enolformen IV und V des Dialkylphosphonacetons berechnet und dessen Moleküldiagramme ausgewertet:



Die berechnete π -Elektronenenergie der Ketoform beträgt $E_{\pi}^{\text{keto}} = 16,2746 \beta$. Wie aus den angeführten Angaben zu ersehen ist, liegen die π -Elektronenenergien der tautomeren Formen des Dialkylphosphonacetons niedriger als jene der entsprechenden analogen Formen der Dialkylester der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren. Dasselbe Verhältnis wird beim Vergleich der Delokalisationsenergien der entsprechenden Enolformen, deren Werte für die Enolate IV und V $\Delta E_{\pi}^{IV} = 2,1830 \beta$ bzw. $\Delta E_{\pi}^V = 1,9332 \beta$ sind, beobachtet. Der Bildungseffekt der intermolekularen Wasserstoffbindung bei den letzteren $\Delta E_{\pi}^H = E_{\pi}^{IV} - E_{\pi}^V = 0,2498 \beta$ ist von demselben Grad wie jene bei den Enolformen der Dialkylester der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren, wobei ihr absoluter Wert etwas erhöht ist.

Obwohl die angewendete quantenchemische Methode ziemlich vereinfacht ist und mit idealer Geometrie der Moleküle gearbeitet wurde, können die auf diese Weise erhaltenen Angaben qualitativ als zuverlässig angenommen werden und stehen mit den experimentellen Ergebnissen über den Einfluß des Induktionsfaktors auf das Keto—Enolgleichgewicht der Dialkylester der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäure im Einklang.

Experimenteller Teil

Diisopropylester der 1-Cyano-2-oxo-propan- und -butan-phosphonsäure (Rohprodukte 3 bzw. 7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Verbindungen werden ähnlich wie nach der in ¹ und ² beschriebenen Methode hergestellt. Zu einer Suspension von 100 mg-Atom Kalium in 60 cm³ absol. Äther/Dioxan (1:1) werden tropfenweise 99 mMol Diisopropylphosphonacetonitril zugesetzt; die Lösung wird unter Kühlung tropfenweise mit 100 mMol frisch destill. Acylchlorid versetzt; nach Rühren bei 2—3stdg. Sieden wird das Reaktionsgemisch zentrifugiert. Der Niederschlag wird in verd. HCl (1:1) gelöst und die Lösung mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther—Dioxanlösungen werden getrocknet, eingedampft und der Rückstand fraktioniert. Die auf diese Weise isolierten Diisopropylester der 1-Cyan-2-oxo-alkanphosphonsäuren stellen Rohprodukte dar: **3** (R' = CH₃) Sdp.₄ 103—108 °C, $n_D^{20} = 1,4425$ (29%); **7** (R' = C₂H₅), Sdp.₄ 106—110 °C, $n_D^{20} = 1,4435$ (30%).

Herstellung von Kupfer(II)-salze der Diisopropylester von 1-Cyano-2-oxo-propan- (3) und -butan-phosphonsäure (7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der in ² beschriebenen Methode analog wird eine Ätherlösung von 30 mMol Rohprodukt **3** bzw. **7** 2 Stdn. energisch mit einer gesätt. wäbr. Lösung von 20 mMol Cupriacetat bei 25—30 °C gerührt. Aus der abgetrennten Ätherlösung kristallisiert nach Konzentrieren und Abkühlen der entsprechende Kupfer(II)-komplex. Umkristallisieren erfolgt aus Äther/Petroläther.

Kupfer(II)-salz des Diisopropylesters der 1-Cyano-2-oxo-propanphosphonsäure

Aus 7,2 g (30 mMol) **3** und 5,3 g (20 mMol) Cupriacetat werden 7,3 g (88%) des Kupfersalzes von **3**, Schmp. 146—147 °C, hergestellt.

CuC₂₀H₃₄O₈N₂P₂. Ber. C 43,20, H 6,18. Gef. C 43,29, H 6,46.

Kupfer(II)-salz des Diisopropylesters der 1-Cyano-2-oxo-butanphosphonsäure

Schmp. 116—117°.

CuC₂₂H₃₈O₈N₂P₂. Ber. C 45,21, H 6,51. Gef. C 45,30, H 6,86.

Herstellung des reinen Diisopropylesters der 1-Cyan-2-oxo-alkanphosphonsäuren (3 und 7) aus den Kupfersalzen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das in Äther gelöste Kupfersalz wird mit der ber. Menge kalter HCl (1:1) zersetzt; die saure wäbr. Lösung wird mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen werden getrocknet und im Vak. destilliert.

3: Sdp.₃ 102—103 °C, $n_D^{20} = 1,4440$:

C₁₀H₁₈O₄NP. Ber. P 12,53. Gef. P 12,19.

7: Sdp.₃ 106—107 °C, $n_D^{20} = 1,4456$:

C₁₁H₂₀O₄NP. Ber. P 11,85. Gef. P 11,78.

Der Prozentgehalt der Enolformen der Diisopropylester von 1-Cyano-2-oxo-propan- und -butan-phosphonsäure in Methanol wurde nach der bromometrischen Methode von *Mauer*¹⁸ bestimmt, den früher² beschriebenen Dialkylestern von 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren analog. Die ber. Konstanten des tautomeren Gleichgewichts (K_T) aller Dialkylester der 1-Cyano-2-oxo-alkanphosphonsäuren sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die statistische Berechnung der Angaben zur Untersuchung der Abhängigkeiten $\log K_T = f \Sigma$ (Substituentenkonstanten) erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate (Tab. 1).

Für die quantenchemischen Berechnungen nach der LCAO—MO-Methode wurden die in ^{14–16} zitierten Parameter herangezogen. Angewendet wurden folgende Werte der *Coulomb*-(α) und *Resonanz*-(β) Integrale:

α_D	$= \alpha_C + 1,3 \beta_{CC}$	$\beta_{H...O}$	$= 0,2 \beta_{CC}$
$\alpha_{\dot{O}}$	$= \alpha_C + 2 \beta_{CC}$	β_{P-O}	$= 0,6 \beta_{CC}$
$\alpha_{\dot{P}}$	$= \alpha_C - \beta_{CC}$	$\beta_{P=O}$	$= 1 \beta_{CC}$
$\alpha_{\dot{O}R}$	$= \alpha_C + 2 \beta_{CC}$	β_{P-C}	$= 0,96 (1,68 \text{ \AA})$
α_N	$= \alpha_C + \beta_{CC}$	β_{O-H}	$= 0,45 \beta_{CC}$
$\alpha_{C \equiv N}$	$= \alpha_C + 0,1 \beta_{CC}$	$\beta_{C \equiv N}$	$= 1 \beta_{CC}$

Literatur

- ¹ *M. Kirilov* und *G. Petrov*, C. r. Acad. bulg. Sci. **18**, 331 (1964).
- ² *M. Kirilov* und *G. Petrov*, Mh. Chem. **99**, 166 (1968).
- ³ *S. Ioffe*, *K. Vatsuro*, *P. Petrovski*, *E. Fedin* und *M. Kabachnik*, Isv. Akad. SSSR, Ser. Khim. **1970**, 1504.
- ⁴ *M. Kabachnik* und *S. Ioffe*, Dokl. Akad. SSSR **165**, 1085 (1965).
- ⁵ *S. Ioffe* und *M. Kabachnik*, Isv. Akad. SSSR, Ser. Khim. **1966**, 762.
- ⁶ *M. Kabachnik*, Dokl. Akad. SSSR, **110**, 393 (1956).
- ⁷ *M. Kabachnik*, *T. Mastjukova*, *S. Shipov* und *T. Melentieva*, Dokl. Akad. SSSR **124**, 1061 (1959).
- ⁸ *T. Mastjukova* und *M. Kabachnik*, Uspekhy Khim. **38**, 1751 (1969).
- ⁹ *R. Taft*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3120 (1952); **75**, 4231, 4538 (1953).
- ¹⁰ *G. Petrov* und *M. Kirilov*, Mh. Chem. **99**, 1923 (1968).
- ¹¹ *D. Cruickshank*, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 5486.
- ¹² *V. Palm*, Uspekhy Khim. **30**, 1069 (1961).
- ¹³ *M. Kabachnik*, Khimia i primenenie fosfororganicheskych soedinenii (III Konf.), S. 30. Moskau: Nauka. 1972.
- ¹⁴ *K. Fukui*, *K. Morokuma*, *C. Nagata* und *A. Imarura*, Bull. chem. Soc. Jap. **34**, 1224 (1961).
- ¹⁵ J. Chem. and Engng. Data **12**, Nr. 2, 235 (1967).
- ¹⁶ *R. Rasch*, Z. Chem. **2**, 247 (1962).
- ¹⁷ *B. Arbusov* und *B. Vinogradova*, Dokl. Akad. SSSR **99**, 85 (1954); **106**, 263 (1956).
- ¹⁸ *K. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2718 (1911); **45**, 2865 (1912).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. N. Tyutyulkov
Bulv. Anton Ivanov 1
Sofia 26
Bulgarien