

OXYGENIERUNGSREAKTIONEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN

REAKTIONEN DES TRIPHENYLPHOSPHITONIDS

E. KOCH

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

(Received in Germany 4 March 1970; Received in the UK for publication 23 March 1970)

Zusammenfassung—Das Triphenylphosphitozonid (= PO_3) zerfällt in CH_2Cl_2 oberhalb -35° mit einer maximalen Wärmetönung von ~ 80 kcal/Mol. Wie Differentialthermoanalysen (= DTA) jedoch zeigten, reagiert es mit genügend reaktiven Olefinen und Dienen, aber auch mit Aminen, Phosphinen und Hydrazin bereits bei Temperaturen zwischen -35° und -90° bimolekular. Im Falle der Mono- und Diolefine entstehen dabei primär dieselben Peroxide, die durch sensibilisierte Photooxygenierung oder durch Oxydation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOCl}$ zugänglich sind. Die Aktivierungsparameter dieser bimolekularen Prozesse schliessen zwar eine Beteiligung von intermediär gebildetem Singulett-Sauerstoff an diesen Reaktionen nicht aus; die isolierbaren Endprodukte sind jedoch nicht immer die der Photoreaktionen.

Amine oder das Triphenylphosphit selbst, die sich bei -90° gegen photochemisch erzeugten Singulett-Sauerstoff praktisch inert zeigen, werden durch PO_3 bereits bei dieser Temperatur oxidiert.

Abstract—The decomposition of the triphenylphosphite ozonide (= PO_3) in CH_2Cl_2 occurs above -35° with a maximal reaction enthalpy of ~ 80 kcal/mole. Sufficiently reactive olefins and dienes as well as amines, phosphines and hydrazine react with PO_3 at temperatures between -35° and -90° in a bimolecular manner according to differential thermal analyses (= DTA). The primary reaction products of mono- and diolefines are the same peroxides which also result from sensitized photooxygenation or from oxidation with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOCl}$. The activation parameters of these bimolecular processes do not exclude a participation of singlet oxygen in these reactions. However, the isolated products are not in all cases identical with those of the photochemical reactions.

Amines and triphenylphosphite are practically inert against photochemically produced singlet oxygen at -90° , but are readily oxidized by PO_3 at this temperature.

EINLEITUNG

Zahlreiche Oxygenierungsreaktionen in Lösung wie die von Olefin durch Behandlung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOCl}$ nach Foote^{1,2} und die photosensibilisierte Übertragung nach Schenck³⁻⁶ werden seit einiger Zeit über singulett-angeregten Sauerstoff als wirksames Zwischenprodukt formuliert.⁷⁻⁹ Die Reaktivität des Zwischenproduktes der photochemischen Reaktion erwies sich als so gross, dass selbst bei -150° noch Umsetzungen mit guten Quantenausbeuten (bis zu 1) ablaufen.^{10,11}

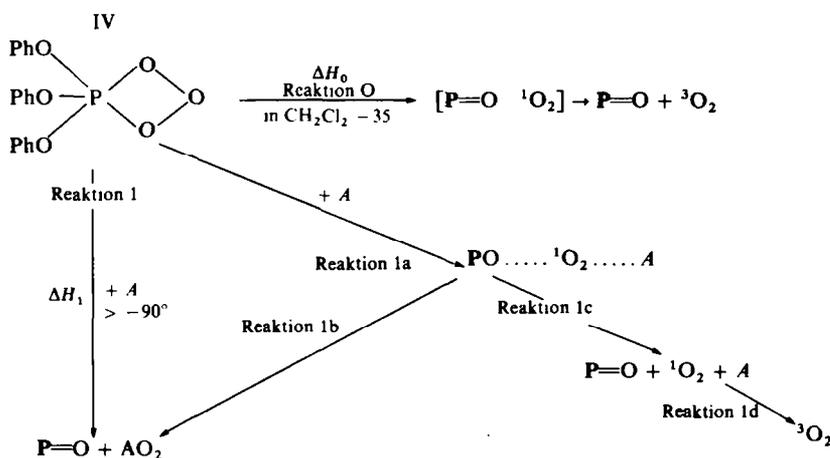
Durch diese Tieftemperatur-Photosynthese sind auch instabile Peroxide präparativ zugänglich geworden.^{12,13} So zeigte sich, dass aus 2- bzw. 2,5-disubstituierten Furanen primär Peroxide gebildet werden,^{13,15} die auch als Monozonide von Cyclobutadienen aufgefasst werden können. Das Verhalten solcher Verbindungen konnten wir u.a. durch Differentialthermoanalyse (= DTA) genauer untersuchen.^{16,17}

Seit einiger Zeit werden auch thermische Oxygenierungsreaktionen beobachtet, die von Ozon-Addukten an Triarylphosphite ausgehen.¹⁸ Für das Triphenylphosphitozonid PO_3 wurden dabei mit Cyclohexadien-(1,3),2,3-Dimethylbuten-(2),9,10-Diphenylanthracen, α -Terpinen und Tetraphenylcyclopentadienon Oxygenierungsprodukte gefunden, die ebenso durch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOCl}$ -Oxydation oder sensibilisierte

Photooxygenierung erhalten wurden.^{19,20} Diese Resultate führten dazu, dass nicht das Ozonid selbst, sondern bei dessen Zerfall entstandener Singulett-Sauerstoff im $^1\Delta_g$ -Zustand als oxygenierendes Agens vermutet wurde. Bartlett wandte jedoch ein, dass methylsubstituierte Monoolefine bereits bei wesentlich tieferer Temperatur als der Zerfallstemperatur von PO_3 reagieren, während Akzeptoren vom Dien-Typ dieses Verhalten nicht zeigen.^{21,22*}

Zerfallsreaktion des Ozonids in Methylchlorid (Reaktion O in Schema 1)

Wir ozonisierten 0,01–0,35 molare Lösungen von Triphenylphosphit in CH_2Cl_2 bei -80 bis -90° und bei dauerndem Ozonüberschuss, der nach Ende der Reaktion mit durchgeblasenem Stickstoff entfernt wurde.¹⁸ Von 5 ccm-Proben der —z.T. kalt mit CH_2Cl_2 verdünnten—Lösungen nahmen wir unmittelbare Thermogramme ab -90 bis $+30^\circ$ auf und ermittelten daraus die Peaktemperaturen β , die bei Prozessen 1. Ordnung konzentrationsunabhängig sind,^{16,17,24} die Reaktionsordnung n und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k in einem grosseren Temperaturbereich (von etwa $\beta - 50^\circ$ bis β). Aus der Temperaturunabhängigkeit der k -Werte erhielten wir die Aktivierungsenergien E_A , die Aktionskonstanten A sowie die Entropieänderungen ΔS^\ddagger für die Zerfallsreaktion (Reaktion O in Schema 1). Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.



SCHEMA 1

Die Aktivierungsenergie entspricht bei kleineren Konzentrationen etwa der von Murray und Kaplan²⁰ gefundenen. Mit steigender Konzentration ist eine Zunahme bis auf ~ 16 kcal/Mol zu beobachten. Da parallel dazu die Peaktemperaturen ansteigen und die Reaktionsordnung Werte wesentlich über 1 annimmt, ist eine steigende Beteiligung bimolekularer Prozesse wahrscheinlich.

Für die gefundenen Aktionskonstanten gibt es wenig Vergleichsmaterial. Beim Zerfall von Hydroperoxiden werden meist viel höhere Werte ($\log A = 14-15$)

* Nach Fertigstellung unseres Manuskripts erschien eine Arbeit von P. D. Bartlett und G. D. Mendenhall (*J. Am. Chem. Soc.* **92**, 210 (1970)), die bei -70° PO_3 mit Tetramethyläthylen und 2,5-Dimethylfuran umgesetzt und durch kinetische Auswertung von NMR-Signalen ähnliche Resultate wie wir erhalten hatten.

gefunden.^{16,23} Endoperoxyde vom Ozonidtyp, die den von Thompson vorgeschlagenen und durch NMR-Messungen bestätigten cyclischen Struktur für das Addukt eher entsprechen, zeigen ähnliche $\log A$ -Werte.^{16,25}

Die Bestimmung der Wärmetönung der Zerfallsreaktion war durch die Instabilität des Addukts stark erschwert. Selbst bei -90° war die "Aktivität" bereits nach einem Tag merklich abgefallen. Grössere Mengen der Lösungen froren wir daher bei -110° ein; sie waren dann—nach kurzzeitigem Auftauen bei -90° —wochenlang für Probeabnahmen zu verwenden.

Trotzdem waren die Werte für die Wärmetönung schlecht reproduzierbar. Einmal liefert die DTA-Methode die Enthalpien nur indirekt (über die Wärmeleitfähigkeit) und nur auf $\sim 10\%$ genau, zum anderen kann der Gehalt der Lösungen an Ozonid auch bei Ozonüberschuss bereits während der Ozonisierung durch Reaktion mit unverändertem Ausgangsmaterial absinken. Wir führten deshalb zahlreiche Versuche durch und nahmen die höchsten Enthalpien für die Mittelbildung als wahrscheinlichste an, da Nebenreaktionen mit höheren Enthalpien auszuschliessen sind.

Die Wärmetönungen zeigen bei sehr hohen (> 0.2 Mol/l) oder zu tiefen (< 0.05 Mol/l) PO_3 -Konzentrationen eine deutliche Abnahme (Tabelle 1), die auf eine zunehmende Bildung dimerer Produkte bzw. auf konkurrierende Reaktionen mit dem Lösungsmittel schliessen lässt.

Bimolekulare Reaktionen des Ozonids (Reaktion 1 in Schema 1)

Zu der bei -90° hergestellten Lösung des Ozonids in CH_2Cl_2 gaben wir bei dieser Temperatur in der DTA-Apparatur zunächst solche Olefine zu, die auch bei der Photooxygenierung bei tiefen Temperaturen noch sehr reaktiv sind.

In den wie oben aufgenommenen DTA-Thermogrammen traten bei den reaktiven Monoolefinen 2-Methyl- und 2,3-Dimethyl-buten-(2), aber auch bei cyclischen Dienen bimolekulare Prozesse auf bei Temperaturen, die wesentlich unter denen der Zerfallsreaktion ($\beta = -3^\circ$ bei 1.5 Grad/Min Erwärmungsgeschwindigkeit) lagen. Bei Zugabe eines starken Überschusses an Olefin laufen diese Reaktionen pseudomonomolekular ab, beim 2,3-Dimethyl-Buten-(2) und Furfurylamin bei höheren PO_3 -Konzentrationen bereits bei -90° , also unmittelbar nach der Zugabe.

Das Auftragen der Geschwindigkeitskonstanten in Arrhenius'schen Diagrammen lieferte Geraden, deren Steigung und Ordinatenabschnitte die thermodynamischen Werte E_A , $\log A$ und ΔS^\ddagger ergaben. Die Flächen unter den DTA-Kurven lieferten die Wärmetönungen ΔH_1 der Produktbildung (Tabelle 2, Reaktion 1 in Schema 1). Der quantitative Ablauf der Oxydationsprozesse lässt sich bei den bis mindestens 0° thermostabilen Reaktionsprodukten an dem Ausbleiben des PO_3 -Zerfallspeaks (etwa bei $\beta = -5^\circ$ bei 1.5 Grad/Min) in den Thermogrammen erkennen (Abb. 1). Für die Olefine, deren Peaktemperaturen unterhalb -20° liegen, ist der Zerfallsprozess nicht mehr zu beobachten. Sie werden daher praktisch quantitativ oxydiert. Hierher gehören 2,3-Dimethyl-buten-(2), 2-Methyl-buten-(2), Cyclohexadien-(1,3), Furfurylamin und 2,5-Dimethylfuran.

Für die Art der Reaktionsprodukte sind die Differenzen der Wärmetönungen von bimolekularer Reaktion und Zerfallsreaktion charakteristisch, da sie mit der Differenz der Bildungswärmen zwischen Ausgangs- und Endprodukt identisch sind. Diese Differenzen nehmen z.B. für viele cyclische Furanperoxide einen Wert um -50 kcal/Mol an, der dem Energiebeitrag der $-\text{O}-\text{O}-$ Gruppe gleichzusetzen ist.¹⁶ Beim

TABELLE I. WÄRMETÖNUNG UND AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DEN ZERFALL DES TRIPHENYLPHOSPHITONIDS
 Aufheizgeschwindigkeit: 1.5 Grad/Min. Lösungsmittel: CH₂Cl₂

PO ₃ Mol/l	β	n	ΔH_0	E _A	log A	ΔS_0^\ddagger
0.01	-3	1.06	-41			
0.025	(-3)	1.00	-50	14.1 ± 1.8*	9.17*	(-10.6)
0.05	-3	0.97	-80	12.9 ± 0.7	8.8	-12.3
0.10	-4	1.15	-82	16.0 ± 0.5	10.4	-5.1
0.20	-5	1.25	-70			
0.30	-6	1.20	-50			
0.35	-8	1.30	-35	15.7 ± 0.4	10.1	-6.4

* Nach Zitat²⁰ aus Gasabgabemessung.

Legende

- β = Temperatur der Vergleichslösung am Temperaturdifferenzmaximum (°C) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1.5 Grad/Min;
 ΔS_0^\ddagger = Reaktionsentropie in cal/Mol Grad bei 20°;
 ΔH = Reaktionsenthalpie in kcal/Mol;
 E_A = Aktivierungsenergie in kcal/Mol (in Klammern für die Reaktion 'O₂ + A → AO₂);
 log A = Logarithmus der Aktionskonstante [log (sec⁻¹) bzw. log (Mol/l. sec)] (in Klammern Wert für die Reaktion 'O₂ + A → AO₂ nach Zitat¹¹);
 n = Reaktionsordnung.

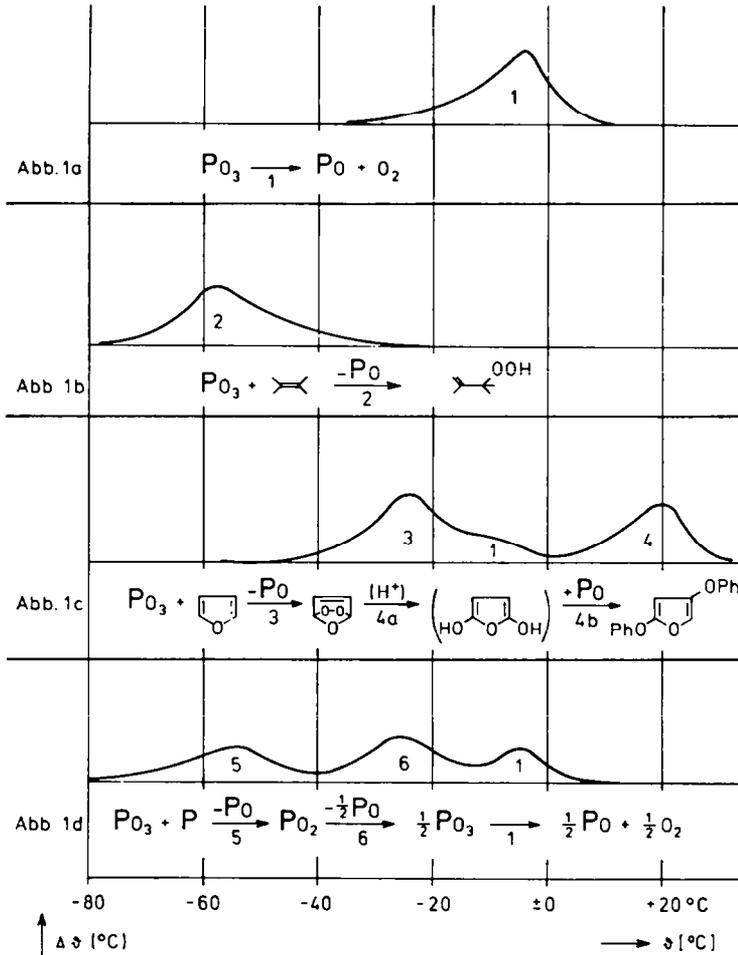
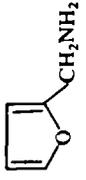


Abb 1a-d. Beispiele von DTA-Kurven einfacher und zusammengesetzter Prozesse und vermutete Reaktionen

	Abb.	PO ₃	Addend
Konzentrationen in Mol/l	1a	0.01-0.2	—
	1b	0.25	1.8
	1c	0.20	2.0
	1d	0.20	0.16

2,5-Dimethylfuran und Cyclohexadien-(1,3) entstehen daher auch bei der PO₃-Oxydation primär die cyclischen Peroxide. Auch beim Furfurylamin verläuft diese Reaktion etwa mit dem zu erwartenden, hier wegen der Polaritätsänderung anormalen Energiebeitrag. Für das Cyclohexadien-(1,3) und 2,3-Dimethyl-buten-(2) ist eine mindestens 67%ige bzw. 55%ige Peroxydbildung durch präparative Aufarbeitung gesichert.²⁰ Da sich auch hier—wie beim 2-Methyl-buten-(2)—Energiebeträge für die —O—O—Gruppe um 50 ergeben, scheint die Ringspannung auf die Stabilität der Peroxide keinen grossen Einfluss zu haben. Die Bildung der Hydroperoxide aus 2-Methyl- und 2,3-Dimethyl-buten-(2) muss praktisch quantitativ verlaufen.

TABELLE 2. BIMOLEKULARE REAKTIONEN DES TRIPHENYLPHOSPHITONIDS MIT OLEFINEN

Addend	δ °C	$-\Delta H_{AO_2}$ kcal/Mol	E_A kcal/Mol	log A	$\Delta H_{AO_2} - \Delta H_0$ kcal/Mol	Inkrement für $-\text{O}-\text{O}-$ exp. [16] kcal/Mol
	-59	133 ± 10	7.2 ± 0.5 (0.5)*	4.8 (10.0)	-53	(-50)
	-40	112 ± 10	8.8 ± 0.2 (1.3)	4.9 (9.7)	-32	(-50)
	~ -70 ^a	70 ± 20	8.8 ± 1.0 (0.7)	6.5 ^b (9.5)	+10	-3
	-23	143 ± 6	9.3 ± 0.2 (1.6)	5.2 (9.5)	-63	(-50)
	-23	129 ± 11	11.1 ± 0.3 (~0)	6.7 (9.9)	-49	-58

	-17	79 ± 17	11·8 ± 0·3 (0·3)	6·9 (9·3)	+1	-50
	-8	105 ± 10	12·4 ± 0·5 ^a (0·2)	6·6 (9·9)	-25	-51
	-5	80 ± 10	16·0 ± 0·5 (>5)	10·3 (>8)	0	(-50)
keiner	-5	80 ± 10	16·0 ± 0·5	10·3	0	0

Ozonisierte Lösungen: 0·25 molar an Phosphit; Menge des Addendens: 6-10 fach molare Menge

^a Reaktion verläuft schon bei -90°; log A geschätzt.

^b Eingeklammerte Werte für E₄ und log A: für die Reaktion ¹O₂ + A → A·O₂ nach Zitat.¹¹

^c Zu erwarten nach Versuchen mit Furanazoniden¹⁶.

Legende

$\bar{\beta}$ = Temperatur der Vergleichslösung um Temperaturdifferenzmaximum (°C) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1·5 Grad/Min;

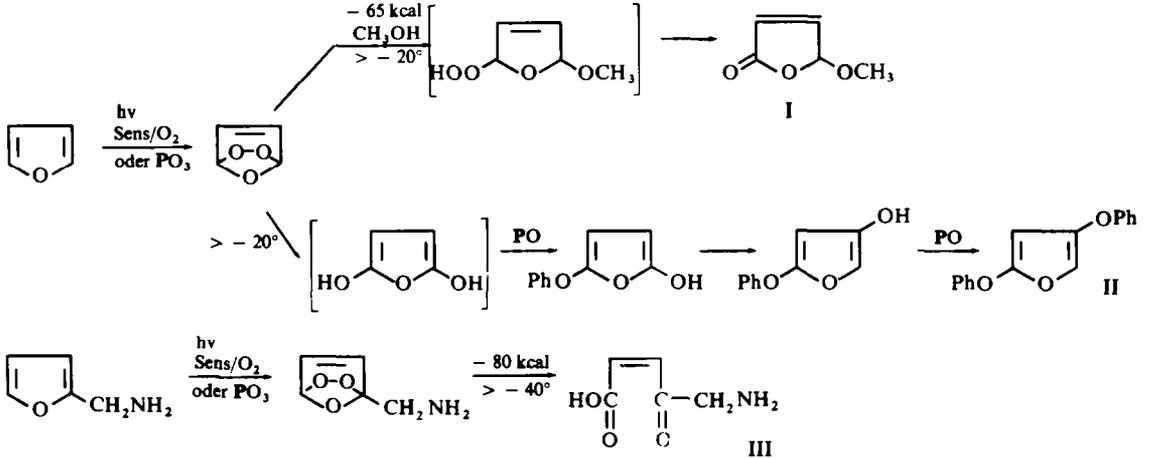
ΔH = Reaktionsenthalpie in kcal/Mol;

E₄ = Aktivierungsenergie in kcal/Mol (in Klammern für die Reaktion ¹O₂ + A → A·O₂);

log A = Logarithmus der Aktionskonstante [log (sec⁻¹) bzw. log (Mol/l. sec)] (in Klammern Wert für die Reaktion ¹O₂ + A → A·O₂ nach Zitat¹¹);

Beim Furan und Cyclopentadien konkurriert bereits der PO_3 -Zerfall, was auch in den relativ hohen Aktivierungsenergien zum Ausdruck kommt. Daher erreichen hier auch die Energiedifferenzen nicht die erwarteten Werte.

Bei instabilen Peroxyden sollten sich bei weiterem Erwärmen die für sie charakteristischen Umwandlungsprozesse zeigen:



In solchen Fällen können daher auch die später auftretenden DTA-Peaks als indirekter Nachweis für die Peroxidbildung auch zur Berechnung der Ausbeute dienen (vgl. Abb. 1).

SCHEMA 2. Oxydationen von Triphenylphosphit und -phosphin durch Triphenylphosphitozonid

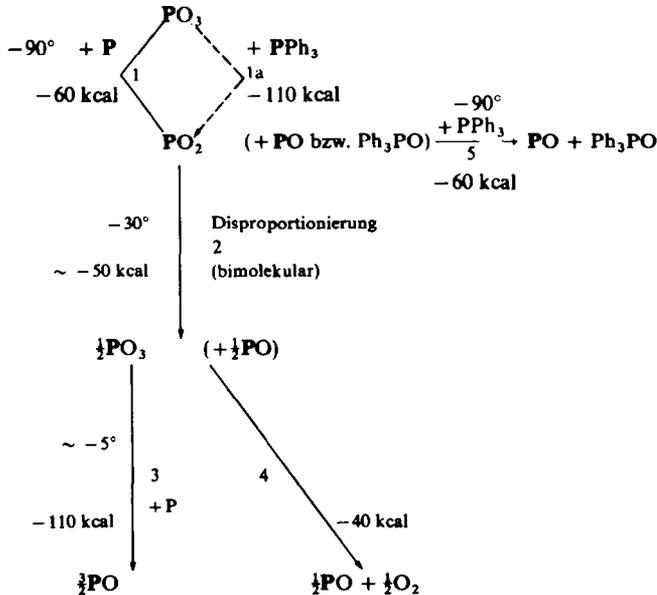


TABELLE 3. BIMOLEKULARE REAKTIONEN MIT AMINEN UND PHOSPHINEN BEI -80 BIS -90°

PO_3 mol/l Addend	$-\Delta H_p$	$-\Delta H_p$	k_p (Mol/l sec ⁻¹)	θ	$\log A$	E_A	Bemerkungen
0.2 P(OPh)_3^d		+ 148 ± 10	0.05	- 81°	3.1	3.5 ± 0.3	
0.05 PPh_3^d		+ 120 ± 20	0.2	- 82°	3.5	4.8 ± 0.4	
0.04 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^e$	(- 3 ^f)	—	> 0.9	- 93°	(3)	4.5	
0.04 DABCO^g	(- 12) ^h	+ 30 ± 10	0.4	- 83°	(4)	4.3	
0.04 	—	+ 170 ± 30	> 0.9	- 75°	(3)	3.7	Gasentwicklung unter - 70°
0.04 $\text{isoC}_3\text{H}_7\text{—NH}_2^i$	—	+ 136 ± 25	> 0.9	- 70°	(3)	4.5	Gasentwicklung unter - 70°
0.04 N_2H_4^j	+ 45 ± 10	—	> 1.0	- 75°	(3)	< 4.5	~ 40% Gasentwicklung (N_2 , O_2), unter - 70°

^a 40-50 facher Überschuss; ^b 5 facher Überschuss; ^c 2 facher Überschuss; ^d äquimolekulare Menge
^e Werte bezogen auf eingesetztes Amin, da offenbar gebildetes Reaktionsprodukt (N-Oxyd?) eine Phasenabscheidung des überschüssigenamins bewirkt. Daher gehen Lösungsenthalpien ein. Auf $[\text{PO}_3]$ bezogene ΔH_p -Werte wären unreal.
^f Max-Temperatur der Lösung z.Z. des ΔT -Maximums bei etwa konstanter Blocktemperatur.

Legende

- θ = Temperatur der Vergleichslösung um Temperaturdifferenzmaximum (°C) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1.5 Grad/Min;
- ΔH = Reaktionsenthalpie in kcal/Mol;
- E_A = Aktivierungsenergie in kcal/Mol (in Klammern für die Reaktion $^1\text{O}_2 + A \rightarrow \text{AO}_2$);
- $\log A$ = Logarithmus der Aktionskonstante [$\log(\text{sec}^{-1})$ bzw. $\log(\text{Mol/l}\cdot\text{sec})$] (in Klammern Wert für die Reaktion $^1\text{O}_2 + A \rightarrow \text{AO}_2$ nach Zitat¹¹);
- k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($[\text{l mol}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ oder $[\text{sec}^{-1}]$);

TABELLE 4. WÄRMETÖNUNGEN FÜR VERSCHIEDENE HINTEREINANDER LIEGENDE PROZESSE BEI DER REAKTION VON TRIPHENYLPHOSPHITOXID MIT TRIPHENYLPHOSPHIT UND -PHOSPHIN [kcal/Mol PO_3] (vgl. Abb. 1)

Addend	1. Reaktion (ab -90°)	2. Reaktion $\tilde{\beta} = -35$ bis -25°	3. Reaktion $\tilde{\beta} = -5$ bis $+5^\circ$
P(OPh)_3	Überschuss	60 ± 20	160 ± 20
	1:1	60 ± 25	100 ± 25
PPb_3	Überschuss	170 ± 30	—
	1:1	110 ± 30	40 ± 15

$\tilde{\beta}$ = Temperatur der Vergleichslösung am Temperaturdifferenzmaximum ($^\circ\text{C}$) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1.5 Grad/Min ;

Bei der präparativen Überprüfung zeigte sich, dass ggf. Produkte isoliert werden, die sich aus Reaktionen der ursprünglichen Umsetzungsprodukte mit Triphenylphosphat ableiten. So erhält man nach der Oxydation von Furan in Methylenechlorid/Methanol durch PO_3 nach Einengen und Hochvakuumdestillation $< 80^\circ$ nicht Maleinaldehydsäurepseudoester I, sondern zu ca. 60% ein Öl, das ausser Nebenprodukten 2,5-Di-phenoxy-furan (II) enthält. Offenbar isomerisiert sich hier das zunächst gebildete Ozonid oberhalb -20° zu 2,5-Dihydroxyfuran, das durch Triphenylphosphit, z.T. unter Wanderung einer Hydroxygruppe, veräthert wird. Eine solche Umwandlung eines Furanozonids unter Rückbildung des Furanrings wurde bisher noch nicht beschrieben, aber z.B. bei der photochemischen Oxydation von N-Methyl-furfurylamin als Nebenreaktion beobachtet.²⁷ Aus Furfurylamin entsteht neben anderen Produkten die auch bei der Photooxygenierung erhältliche β -Aminoacetyl-acrylsäure III.^{16, 27-29}

Olefine, die bei der sensibilisierten Photooxygenierung praktisch nicht reagieren, wie z.B. Cyclohexen, zeigen auch mit PO_3 keine Reaktion. Entsprechende Thermogramme unterscheiden sich nicht von denen reiner PO_3 -Lösungen.

Triphenylphosphit und Triphenylphosphin zeigen bereits bei -90° stark exotherme Reaktionen mit dem Ozonid (Tabellen 3 und 4, Schema 2). Beim Triphenylphosphit werden dabei sowohl bei äquimolekularem Verhältnis der Partner als auch bei Phosphit-Überschuss etwa 60 kcal frei; bei Peaktemperaturen um -30° tritt dann eine zweite Reaktion mit 70 bzw. 160 kcal/Mol auf, der sich bei äquimolekularem

TABELLE 5. KINETISCHE KONSTANTEN FÜR DIE REAKTIONEN IN SCHEMA 2

Reaktion	<i>n</i>	log <i>A</i>	<i>E_A</i>	<i>k</i> für -30° Konz. 1 Mol/l
1	2.2	4	5.4 ± 0.2	0.185
1a	1.6	3.5	4.4 ± 0.3	0.44
2	1.8	14-16	20 ± 5	~ 0.01
3	(2.2) ^a	(4)	(5.4)	(0.185)
4	1.0	10.4	15.0 ± 1.0	0.0016

^a Reaktion 3 vermutlich zusammengesetzt aus Reaktion 1 und dem Folgeschritt $\text{PO}_2 + \text{P} \rightarrow 2\text{PO}$ und der Untersuchung nicht zugänglich, da diese Prozesse wesentlich schneller als Reaktion 2 verlaufen.

$\bar{\vartheta}$ = Temperatur der Vergleichslösung am Temperaturdifferenzmaximum ($^\circ\text{C}$) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1.5 Grad/Min:

E_A = Aktivierungsenergie in kcal/Mol (in Klammern für die Reaktion ${}^1\text{O}_2 + \text{A} \rightarrow \text{AO}_2$);

log *A* = Logarithmus der Aktionskonstante [$\log(\text{sec}^{-1})$ bzw. $\log(\text{Mol/l}\cdot\text{sec})$] (in Klammern Wert für die Reaktion ${}^1\text{O}_2 + \text{A} \rightarrow \text{AO}_2$ nach Zitat¹¹);

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($[1 \text{ mole}^{-1}\text{sec}^{-1}]$ oder $[\text{sec}^{-1}]$);

n = Reaktionsordnung.

Verhältnis der Partner noch ein dritter Prozess mit $\bar{\vartheta} = -5^\circ$ anschliesst, der energetisch und kinetisch mit der normalen Zersetzungsreaktion (Reaktion O in Schema 1) etwa übereinstimmt (Tabellen 3 und 5, Abb. 1a, d).

Die Aktivierungsparameter für den 2. Prozess (Reaktion 2 in Schema 2) liegen ähnlich denen des PO_3 -Zerfalls (Reaktion 4, Tabelle 5); wegen der Ordnung 2 muss es sich jedoch um einen bimolekularen Prozess handeln. Entgegen der ursprünglichen Annahme von Thompson, dass nach der Bildung von PO_2 (Reaktion 1 in Schema 2) dieses zunächst in ein Dimeres übergeht und dann entweder bei ca. -40° mit überschüssigem Phosphit reagiert oder bei ca. $+25^\circ$ zerfällt,¹⁸ ziehen wir wegen der gemessenen Wärmetönungen und kinetischen Abläufe bei den verschiedenen Zwischentemperaturen das Schema 2 vor. Für das Auftreten des Dimeren $(\text{PO}_2)_2$ haben wir unter unseren Bedingungen (PO_3 -Lösungen 0.1 bis 0.2-molar in CH_2Cl_2) zwar keine experimentellen Hinweise, es könnte jedoch in einem nicht geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durchaus auftreten, also etwa direkt bei -90° nach der PO_2 -Bildung.

Das Triphenylphosphin erwies sich als hervorragender Abfänger für das ursprünglich gebildete Zwischenprodukt (vermutlich PO_2). Bei starkem Phosphin-Überschuss tritt nämlich nur eine mit 170 kcal/Mol stark exotherme Reaktion bereits bei -90° auf. Nur bei äquimolekularem Verhältnis $\text{PO}_3:\text{PPh}_3$ werden zwei weitere Reaktionen bei -35° und -50° beobachtet (Tabellen 4 und 5, Abb. 1).

Die von uns bestimmten Wärmetönungen nach Tabelle 4 lassen sich leicht auf die verschiedenen Reaktionen des Schemas 2 umrechnen und sind dort angegeben. Für die Reaktion des PO_3 -Addukts mit Triphenylphosphin ergibt sich ein um 40–50 kcal/Mol stärker exothermer Wert als mit dem Phosphit, was wegen der höheren Elektronendichte am Phosphoratom des Phosphins auch zu erwarten ist.³⁰

Überraschende Ergebnisse zeigten sich bei der Zugabe von Aminen oder Hydrazin im Überschuss zu den Ozonid-Lösungen. Bereits ab -90° traten hier Wärmeeffekte auf, die den primären Aminen Cyclohexylamin und Isoamylamin stark exotherm waren. Bei den tertiären Aminen Träthylamin und 1,4-Diaza-bicyclo-[2,2,2]-octan (=DABCO) beobachteten wir einen schnellen endothermen Vorgang, dem sich beim DABCO noch ein langsamer exothermer Schritt anschloss. Das Ozonid wurde hierbei quantitativ umgesetzt; bei den tertiären Aminen traten bei höheren Temperaturen schwache Folgeprozesse auf, die aber mit der Zersetzungsreaktion von PO_3 nicht identisch sind und daher Zersetzungsreaktionen entstandener Reaktionsprodukte zugeordnet werden müssen. Die präparative Aufarbeitung unterhalb $+30^\circ$ lieferte für Isoamylamin sehr unreine Reaktionsprodukte ($\sim 100\%$ d.Th.), die neben $\sim 10\%$ Isovaleriansäure und wenig Isoamylalkohol nach Analyse und IR-Spektrum Nitrile oder Nitroverbindungen enthalten können.

Bei Zugabe eines Unterschusses von 1,4-Diaza-bicyclo-[2,2,2]-octan wurde dieses sofort quantitativ verbraucht; das überschüssige Ozonid zerfiel erst nach einer weiteren Reaktion bei -40° oberhalb -30° mit normaler Wärmetönung von $+80$ kcal/Mol. In einem weiteren Versuch wurde einer Lösung von 0.05 Mol/l PO_3 und 0.6 Mol/l 2,3-Dimethylbuten-(2) in CH_2Cl_2 , die eine Peak temperatur von $\beta = -28^\circ$ zeigt, vor der Reaktion ein Unterschuss von DABCO (0.03 Mol/l) zugegeben. Auch hier reagierte das DABCO sofort quantitativ, aber trotzdem trat bei -28° der normale Peak der Peroxidbildung auf. Die Wärmetönung war entsprechend dem Verbrauch von PO_3 durch DABCO reduziert. Das DABCO induziert also nicht einen Ozonid-Zerfall bei tiefen Temperaturen über das äquimolare Verhältnis hinaus.

Eigenschaften des Triphenylphosphin-Ozon-Addukts

Betrachtet man den Kreisprozess des Schemas 3 und nimmt als Bildungswärme

des Ozons den Wert 34 kcal/Mol an,²⁵ so ergeben sich unter Berücksichtigung unserer Ergebnisse für die drei Prozesse folgende Wärmetönungen:

$$\Delta H_{O_2} = + 10 \text{ kcal/Mol}, \Delta H_0 = - 80 \text{ kcal/Mol}, \Delta H_{rev} = - 35 \text{ kcal/Mol}$$

Die Bildung des Ozon-Addukts verläuft schwach endotherm mit einer Enthalpie, die in der Grössenordnung der Aktivierungsenergie für seinen Zerfall liegt. Das bedeutet aber, dass auch die Aktivierungsenergie der Bildungsreaktion mindestens 10 kcal/Mol betragen und der Entropiefaktor entsprechend hoch ($\log A \sim 6-7$) liegen muss. In seinem kinetischen Verhalten ähnelt also das Triphenylphosphitozonid dem Ozon selbst.

Für die Trennungsenergie $D(\text{PO}-\text{O}_2)$ der Spaltung des Ozonids in PO und O_2 erhält man

$$D(\text{PO}-\text{O}_2) = H_f^0(\text{O}_2^*) + H_f^0(\text{PO}) - H_f^0(\text{PO}_3) + D(\text{P}\equiv\text{O}) = H_f^0(\text{O}_2^*) - 80 + D(\text{P}\equiv\text{O})$$

worin $H_f^0(\text{O}_2^*)$ die Bildungsenergie des auftretenden Sauerstoffs in einem noch fraglichen Zustand und $D(\text{P}\equiv\text{O})$ die Trennungsenergie für die zweite P—O-Bindung im Triphenylphosphat bedeuten.

Sichere Werte für $D(\text{P}\equiv\text{O})$ sind für das $(\text{PhO})_3\text{P}=\text{O}$ noch nicht bekannt. Diese sollten sich etwa aus der Differenz der Gesamttrennungsenergie $D((\text{PhO})_3\text{P}=\text{O})$ und der Trennungsenergie für die P—O-Einfachbindung ergeben. Nun beträgt $D(\text{P}=\text{O})$ z.B. im $\text{F}_3\text{P}=\text{O}$ 130 kcal/Mol und $D(\text{P}-\text{O})$ im P_4O_6 etwa 80 kcal/Mol,³¹ was für $D(\text{P}\equiv\text{O})$ Werte um 50 kcal/Mol liefern würde. Sind die Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen mit denen im Triphenylphosphat vergleichbar, so würde also die Aktivierungsenergie von 16 kcal/Mol durchaus ausreichen, um Singulett- O_2 im $^1\Delta_g$ -Zustand ($H_f^0(\text{O}_2^*) = 37$) abzuspalten. Selbst wenn $D(\text{P}\equiv\text{O})$ statt 50 etwa 80 betragen würde, was etwa der C≡O-Bindung in Ketonen entspricht, könnte noch Singulett-Sauerstoff auftreten. Da ferner die Aktivierungsenergie der Spaltung einer O—O-Bindung des cyclischen Ozonids (IV) zugeordnet werden kann, zum anderen P—O-Bindungen viel stabiler sind, ist eine simultane Spaltung unter O_2 -Bildung eher denkbar als ein zweistufiger Prozess über einen aufgespaltenen, biradikalischen PO_3 -Zwischenzustand.

Bei der Reaktion des Addukts mit Akzeptoren bei wesentlich tieferen Temperaturen als -35° haben wir jedoch stark veränderte Verhältnisse: In einer phänomenologisch einheitlichen, also nicht erkennbar mehrstufigen bimolekularen Reaktion wird die für eine ausschliessliche Peroxidbildung zu erwartende Energie frei. Wie für eine bimolekulare Verdrängungsreaktion mit grösseren Molekülen zu erwarten ist, sind die Aktionskonstanten gering. Ausserdem sind die Aktivierungsenergien gegenüber der Zerfallsreaktion stark herabgesetzt, und zwar offenbar umso mehr, je grösser die π -Elektronendichte in der reaktiven Zone des Moleküls ist.

Falls es sich um einen mehrstufigen Prozess handelt, müssen die kinetischen Konstanten dem ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zugeordnet werden. Vom Singulett-Sauerstoff im $^1\Delta_g$ -Zustand wird angenommen, dass er in Lösung äusserst kurzlebig ($< 10^{-7}$ sec) ist und mit geeigneten Akzeptoren mit sehr hohen Geschwindigkeitskonstanten (10^8 bis 10^{10} Mol/l sec) reagiert.^{10,11} Eine nachgeschaltete Reaktion dieser Art würde also kinetisch keinesfalls erfasst werden. Andererseits ist für die hier vorliegenden experimentellen Bedingungen sichergestellt, dass etwa gebildeter Singulett-Sauerstoff mit den photochemisch gut reagierenden

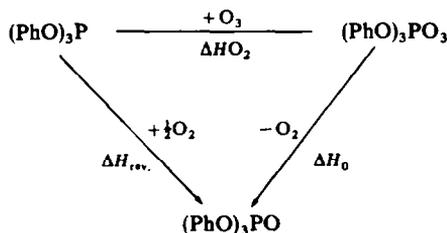
Sauerstoffakzeptoren (Tabelle 2) bei -90° noch sehr reaktiv sein müsste, weil in dem relativ dünnflüssigen Methylchlorid die Zeit zwischen zwei Begegnungen zwischen $^1\text{O}_2$ und A bei -90° noch weit unterhalb der $^1\text{O}_2$ -Lebensdauer liegt,^{10, 11} (vgl. Schema 1).

Ferner wäre denkbar, dass der Peroxidbildung eine Komplexbildung zu einem $\text{PO}_3 \dots A$ -Addukt vorausgeht. Nach der Zugabe der Olefine bei -90° haben wir jedoch bei olefinischen Akzeptoren nur eine immer bimolekulare Oxydationsreaktion beobachtet.

Das PO_3 stellt damit ein äusserst wirksames Oxydationsmittel dar, dessen Eigenschaften sich von denen des durch andere Reaktionen zugänglichen Singulett-Sauerstoffs stark unterscheiden. So werden Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, die verschiedenen Amine und Hydrazin unterhalb -60° schnell und quantitativ oxydiert, während bei der sensibilisierten Photoxygenierung bei -90° Triphenylphosphin,¹¹ Amine und Hydrazin^{10, 27} mit kaum messbarer Geschwindigkeit ($\phi < 0.03$) reagieren, auch das Triphenylphosphit sich als praktisch inert erweist²⁷ und DABCO sogar als $^1\text{O}_2$ -Inhibitor diskutiert wird.³² Die aus PO_3 und Isoamylamin erhaltenen Reaktionsprodukte sind offenbar eher den mit anderen Oxydationsmitteln, z.B. O_3 , gebildeten vergleichbar.³³

Weitere Aufschlüsse zur Frage des Auftretens von Singulett-Sauerstoff bei Oxydationen durch PO_3 sind durch die Bestimmung der Produktverteilung bei Akzeptoren zu erwarten, die verschiedene Reaktionsprodukte liefern.^{8, 34, 35} Entsprechende Versuche sind in Vorbereitung.³⁶

SCHEMA 3



AUSBLICK

Gegen oder für das Auftreten von freiem Singulett-Sauerstoff bei der bimolekularen Reaktion sind durch den hier gewählten Weg keine klaren Beweise zu erbringen. Die mit der differentialthermoanalytischen Methode erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch eindeutig, dass für genügend reaktive olefinische Akzeptoren die Peroxide nicht erst beim Zerfall des Addukts oberhalb -35° gebildet werden. Diese Methode erlaubt ferner Einblicke in den Mechanismus der bimolekularen Reaktionen mit andersartigen Akzeptoren, wie dem Triphenylphosphit selbst. So findet sie bei Tieftemperaturreaktionen der hier behandelten Art eine ideale Anwendung, denn sie liefert sehr schnell einen Überblick über die Reaktionsmöglichkeiten extrem reaktiver Substanzen in einem grossen Temperaturbereich, in diesem Beispiel etwa 120° . Zum anderen erlaubt sie, bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen bereits in einem Versuch, der höchstens etwa zwei Stunden dauert, verlässliche kinetische Werte und

die ungefähren Wärmetönungen von Reaktionen zu erhalten, deren Kenntnis auch zur Klärung mechanistischer Probleme von grosser Bedeutung ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der Ozonid-Lösungen

5–20 g käufliches Triphenylphosphit (Fluka AG, Schweiz) wurde in 100–200 ml Methylenchlorid gelöst und in den Zutropftrichter des Ozonisierungskolbens (500 ml Rundkolben mit zwei Ansätzen) gegeben. Im Kolben befanden sich weitere 50–100 ml Methylenchlorid, die durch ein Methanol/fl. N₂-Bad auf – 85° vorgekühlt wurden (Kontrolle durch eingetauchtes Thermoelement im Glasrohr). Ein getrockneter etwa 5% iger O₃-Strom (in O₂, Labor-Ozonisator OZ 1 Fischer Labortechnik, Bad Godesberg, Leistung bis 10 g O₃/h) wurde $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ h lang in die Lösung geleitet und die Phosphitlösung so langsam zugegeben, dass stets überschüssiges Ozon (Blaufärbung) vorhanden war. Aus der Lösung entfernten wir nach weiterer etwa einstündiger Thermostatisierung auf – 80° den O₃-Überschuss durch Spülen mit N₂ (ca. 30 Min.).

Die Lösungen wurden in einem Kühlschrank bei – 110° aufbewahrt und für Versuche nach vorsichtigem Auftauen bei – 90° direkt oder nach Verdünnung mit ebenso vorgekühltem Methylenchlorid verwendet.

Differentialthermoanalysen. Proben von 5 ml und – 90° gaben wir in ein bei uns entwickeltes Tieftemperatur-Differentialkalorimeter, das wegen seiner Rührvorrichtung (Hubmagnet) exakte Messungen der Lösungstemperatur und -differenz zur Temperatur der Vergleichslösung ohne wesentliche Temperaturgradienten innerhalb des Systems ermöglicht.²⁶ Dabei war der Temperierblock des Geräts auf – 90° temperiert, das zweite Glas enthielt 5 ml Methylenchlorid.

Zur Untersuchung der monomolekularen Zerfallsreaktionen wurde der Block nach Temperatenausgleich zwischen den Gläsern meist mit ca. 1·5 Grad/Min. kontinuierlich erwärmt und sowohl die Temperatur der Probelösung (auf $\pm 0\cdot5^\circ$) als auch die Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Vergleichslösung (auf bis ca. $\pm 2/1000^\circ$) als Funktion der Zeit registriert.

Bei den bimolekularen Prozessen wurde nach Temperatenausgleich bei – 90° der Reaktionspartner entweder in 3–10 fachem überschuss, doppelt äquimolekular oder äquimolekular (bezogen auf den Faktor der PO₃-Stammlösung), mit CH₂Cl₂ auf 1 ml verdünnt und mit einer Temperatur von 20 auf beiden Seiten zugegeben, um die Vortemperierung zu erleichtern und Temperaturfehler auszuschalten. Dabei erhöhte sich die Temperatur der Lösung um maximal 5°.

Erfolgte sofort nach der Zugabe eine Reaktion, so wurde weiter auf – 90° thermostatisiert und erst nach Abklingen der Temperaturdifferenz der Aufheizversuch wie oben angeschlossen.

Auswertung der DTA-Kurven

Die Wärmetönungen ergaben sich aus der Fläche zwischen ΔT -Kurve und Nullinie[17] nach der Formel

$$\Delta H = \frac{C_p \cdot c}{n_0} \int_0^{\infty} \Delta T \cdot dt$$

(C_p = Wärmekapazität von Probeglas mit Probelösung; c = Zellenkonstante; n_0 = Molzahl der quantitativ reagierenden Komponente; ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Vergleichslösung)

Bei den bimolekularen Reaktionen wurden die erhaltenen Enthalpien durch Vergleich mit dem momentanen Wert der PO₃-Lösung ohne Zusatz normiert. Zur Kontrolle wurde die Absoluteichung der Apparatur mit einer kleinen elektrischen Heizung (bis 0·5 W) überprüft.

Kinetische Auswertung

Die Reaktionsordnung n ergibt sich angenähert^{17,24} aus den Wendetangenten (Abzissenabschnitte a und b , bezogen auf die Senkrechte durch das ΔT -Maximum) der DTA-Kurve nach der Formel

$$n = 1\cdot26 \sqrt{\frac{b}{a}}$$

Die bimolekularen Reaktionen wurden für die kinetische Auswertung pseudomonomolekular (starker Überschuss des Addenden) durchgeführt. Nach der Gleichung

$$k = \frac{\frac{d\Delta T}{dt} + c \cdot \Delta T}{c \int_t^{\infty} \Delta T dt - \Delta T}$$

sind dann die zeitabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für verschiedene Temperaturen mit den vorbestimmten Zellenkonstanten c [Min^{-1}] aus der DTA-Kurve zu berechnen.^{16, 24, 26} Aktivierungsenergien, Aktionskonstanten und Entropien wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten wie üblich ermittelt.

Zur Kontrolle der Ordnung wurden die Reaktionen auch mit äquimolekularem Verhältnis der Partner durchgeführt.

Falls die Aktionskonstante oder die Aktivierungsenergie einer Reaktion bekannt ist, ergibt sich die zweite Grösse bei linearer Temperaturerhöhung des Blocks auch unmittelbar aus der Peaktemperatur.¹⁶

Einige Reaktionen liefen bereits bei tiefstmöglicher Arbeitstemperatur (in CH_2Cl_2 etwa -90°) messbar ab und wurden bei gleichbleibender Blocktemperatur gemessen. In diesem Fall ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k etwa aus der Zeit von der Zugabe des Addenden bis zum Erreichen des ΔT -Maximums ($= t_{\text{max}}$):

$$\ln k - k \cdot t_{\text{max}} = \ln c - c \cdot t_{\text{max}}$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie müssen dann im Gegensatz zu der sehr schnellen nichtisothermen Messmethode mehrere Versuche dieser Art bei verschiedenen Temperaturen gemacht werden.

Präparative Umsetzungen

(a) 23.2 g $(\text{PhO})_3\text{P}$ (0.074 Mol) in 200 ml CH_2Cl_2 wurden bei -80° wie oben ozonisiert und bei -90° mit 30 ml Furan (0.422 Mol) und 50 ml Methanol (0.365 Mol) umgesetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei -90° und langsamer Erwärmung auf $+20^\circ$ wurde die Lösung i.V. eingeeignet und bei ~ 1 Torr unterhalb $+80^\circ$ destilliert. Das noch unreine phosphathaltige leicht gelbliche Öl (5.81 g) zeigte nach wiederholter Destillation in einer kleinen Kolonne ($55^\circ/0.6$ Torr) im Gaschromatogramm nur einen Peak und folgende Daten: $n_D^{20} = 1.5270$. ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164.2; Gef: 172) Ber: C, 73.01; H, 7.42; O, 19.47. Gef: C, 69.80; H, 6.94; O, 22.21%; OCH_3 , P: Spuren).

Das IR-Spektrum zeigte Banden für OH, OPh, subst. Benzol und Furanring; Carbonyl war abwesend. Im Massenspektrum traten jedoch als höchste Masse 252 ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$), daneben die Massen 94 (Phenol), 110, 140 und mit geringer Intensität 146, 188, 208 auf. Das NMR-Spektrum zeigte die für die Verbindung II zu erwartenden Signale.

Bei Wiederholung dieser Umsetzung wurde beobachtet, dass u.U. auch andere Produkte entstehen, die Carbonylgruppen und Methoxyl enthalten. Maleinaldehydsäurepseudomethylester war jedoch auch dann abwesend.

(b) 9.3 g $(\text{PhO})_3\text{P}$ (0.03 Mol) in 300 ml CH_2Cl_2 wurden wie oben ozonisiert und bei -90° mit 25 g Isoamylamin (0.29 Mol) versetzt. Nach Stehenlassen, Erwärmen und Einengen wie oben wurde mit 50 ml H_2O extrahiert und das H_2O abgedampft: 4.078 g braunes Öl (8.7% N, nach IR-Spektrum COOH , Isonitril, evtl. NO_2 , ONO_2 , Amid, $-\text{CH}=\text{CH}-$. Abwesend: OH, $\text{C}=\text{O}$). Nach Aufnehmen mit verdünnter NaOH , Ansäuern und erneuter Eluation mit Äther liessen sich 0.507 g einer Säure (Isovaleriansäure) erfassen.

Das ursprüngliche Hochvakuum-Destillat roch nach Isonitril und wurde mit 7%iger HCl schwach sauer gestellt. Nach Phasentrennung zeigte die Methylenchloridphase im Gaschromatogramm 3 schwache Peaks, von denen einer als Isoamylalkohol identifiziert wurde. Nach Einengen verblieben 0.242 g Rückstand (vermutlich Amid oder schwach basisches Amin). Die wässrige Phase enthielt nur im Überschuss eingesetztes Isoamylamin als Hydrochlorid.

Photochemische Vergleichsversuche bei Temperaturen bis -80°

Die zu prüfenden Akzeptoren wurden in verschiedenen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Bengalrosa oder Methylenblau in bereits beschriebenen Tieftemperaturphotoreaktoren unter O_2 belichtet.³⁷ Die dabei registrierten O_2 -Aufnahmen wurden kinetisch ausgewertet.¹¹

Danksagungen—Den Herren Professoren Dr. O. E. Polansky und G. O. Schenck danke ich für ihre Anregungen und die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn R. Siepmann für seine experimentelle Mitarbeit und Herrn Dr. J. Leitich für seine Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ C. S. Foote und S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3073 (1967)
- ² C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando und R. Higgins, *Ibid.* **90**, 975 (1968)
- ³ G. O. Schenck, *Z. Elektrochem.* **56**, 855 (1952)
- ⁴ G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **69**, 579 (1957)
- ⁵ K. Gollnick und G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.* **9**, 507 (1964)
- ⁶ K. Gollnick und G. O. Schenck in J. Hamer *1,4-Cycloaddition Reactions; The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Syntheses* S. 255. Academic Press, New York (1967)
- ⁷ C. S. Foote, *Acc. Chem. Research* **1**, 104 (1968)
- ⁸ K. Gollnick, T. Franken, G. Schade und G. Dörhöfer, *Annals New York Acad. Sci.* in Druck
- ⁹ K. Gollnick, *Type II Photo-Oxygenation Reactions in Solution*, in W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond, and J. N. Pitts, Jr., *Advances in Photochemistry* Vol. VI. Interscience New York (1969)
- ¹⁰ G. O. Schenck und E. Koch, *Z. Elektrochem.* **64**, 170 (1960)
- ¹¹ E. Koch, *Tetrahedron* **24**, 6295 (1968)
- ¹² G. O. Schenck und D. E. Dunlap, *Angew. Chem.* **68**, 248 (1956)
- ¹³ E. Koch und G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **99**, 1984 (1966)
- ¹⁴ G. O. Schenck, *Liebigs Ann.* **584**, 156 (1953)
- ¹⁵ C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck und K.-H. Schulte-Elte, *Tetrahedron* **23**, 2583 (1967)
- ¹⁶ ^a E. Koch, *Angew. Chem.* **82**, 306 (1970)
- ¹⁶ ^b E. Koch, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **9**, 288 (1970).
- ¹⁷ D. Schultze, *Differentialthermoanalyse* 1. Aufl. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1969).
- ¹⁸ Q. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 845 (1961)
- ¹⁹ R. W. Murray and M. L. Kaplan, *Ibid.* **90**, 537, 4161 (1968)
- ²⁰ R. W. Murray and M. L. Kaplan, *Ibid.* **91**, 5358 (1969)
- ²¹ P. D. Bartlett, paper represented at the 155th National Meeting of the American Chemical Society. San Francisco (1968)
- ²² P. D. Bartlett, paper represented at the International Conference on Singlet Oxygen Molecules. New York (1969)
- ²³ S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3922 (1964)
- ²⁴ H. J. Borchardt und F. Daniels, *Ibid.* **79**, 41 (1957)
- ²⁵ S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics* 1. Aufl. S. 174. Wiley, New York (1968)
- ²⁶ E. Koch, *Chem. Ing.-Techn.* **37**, 1004 (1965)
- ²⁷ E. Koch und J. Lindner, unveröffentlicht
- ²⁸ G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **64**, 12 (1952)
- ²⁹ G. O. Schenck und G. Stengel, unveröffentlicht
- ³⁰ S. W. Benson *Thermochemical Kinetics* 1. Aufl., S. 190. Wiley, New York (1968)
- ³¹ T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds* 2. Aufl., S. 279. Butterworths, London (1958)
- ³² C. Ouannies und T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6527 (1968)
- ³³ S. Patai, *The Chemistry of the Amino Group* S. 320–347. Interscience, London (1968)
- ³⁴ G. O. Schenck, K. Gollnick, B. Buchwald, S. Schroeter und G. Ohloff, *Liebigs Ann.* **674**, 93 (1964)
- ³⁵ C. S. Foote, S. Wexler und W. Ando, *Tetrahedron Letters* 4111 (1965)
- ³⁶ E. Koch, K. Gollnick und G. Schade, unveröffentlicht
- ³⁷ E. Koch, *Chemie-Ing.-Techn.* **41**, 916 (1969)