

Darstellung, Struktur und Reaktionsfähigkeit einiger Metallderivate des Äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylesters

Von

M. Kirilov und G. Petrov

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für organische Chemie, Sofia, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. März 1972)

Synthesis, Structure and Reactivity of Some Metal-Derivatives of Diethyl Ethoxycarbonylmethane Phosphonate

Treating of the diethyl ester of ethoxycarbonylmethane-phosphonic acid (*CMPD*) with metallic Li in benzene, metallic Ca in liquid ammonia and isopropylmagnesium bromide or propylmagnesium chloride in ether the corresponding metal-derivatives of the ester have been obtained. Their structure has been established by means of IR- and $^1\text{H-NMR}$ -spectra. With benzyl chloride and acyl chlorides they give the corresponding C-derivatives of *CMPD*. With carbonyl compounds PO-activated formation of olefines takes place giving ethyl esters of the corresponding β -substituted unsaturated acids, and diethyl phosphate.

Durch Behandlung von Äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester (*CMPD*) mit metallischem Li in Benzol, metall. Ca in flüssigem NH_3 , Isopropylmagnesiumbromid und Propylmagnesiumchlorid in Äther wurden die jeweiligen Metallderivate des *CMPD* isoliert. Ihre Struktur wurde IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektralanalytisch nachgewiesen. Mit Benzylchlorid und Acylchloriden liefern sie die entsprechenden C-Derivate von *CMPD*. Mit Carbonylverbindungen läuft die PO-aktivierte Olefinierung zum Äthylester der jeweiligen β -substituierten Propensäuren und Diäthylphosphat ab.

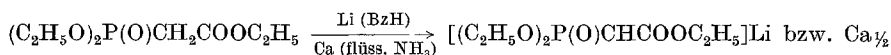
Einleitung

Die Metallierung von Äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester (*CMPD*) mit Alkalimetallen (Na, K) führten *Arbuzov* und Mitarb.^{1, 2} sowie andere Forscher^{3, 4, 5} mit der Absicht durch, seine C-Alkylderivate zu erhalten. Festgestellt wurde⁶, daß die Acetylierung

von *CMPD* über dessen Äthoxymagnesiumderivat glatt abläuft. In Gegenwart von Metallbasen lagert sich *CMPD* an Ester und Nitrile von α - β -ungesättigten Säuren^{7, 8} sowie an N-Benzylidenanilin⁹ an und beteiligt sich an der PO-aktivierten Olefinierung mit Carbonylverbindungen^{10, 11}. In allen diesen Fällen wurden die Umsetzungen ohne Isolierung der intermediären Metallderivate von *CMPD* durchgeführt.

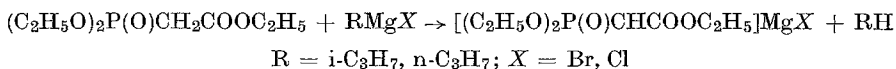
Ergebnisse und Diskussion

Im Zuge unserer Untersuchungen über die Darstellung, Struktur und Reaktionsfähigkeit metallischer Derivate von PO-aktivierten CH-aciden Verbindungen^{12, 13} führten wir die Metallierung von *CMPD* sowohl mit metallischem Li und Ca als auch mit Isopropylmagnesiumbromid und Propylmagnesiumchlorid durch und erhielten hierbei die jeweiligen Metallderivate. Mit Lithium wurde die Metallierung in Benzol, mit Calcium in flüssigem Ammoniak vorgenommen. Im letzteren Fall scheint metallisches Calcium das metallierende Agens zu sein.



Mit Magnesium reagiert *CMPD* in flüssigem Ammoniak sehr langsam, und die Ausbeute an Mg-*CMPD* ist niedrig.

Die Metallierung mit Alkylmagnesiumhalogeniden verläuft in Äther dagegen leicht:



Lithium-, Calcium- und Halogenmagnesium-*CMPD* sind farblose Kristalle, beschränkt löslich in Äther, zersetzlich an der Luft. Ihre Isolierung wird in Stickstoffatmosphäre durch Kristallisation aus Benzol oder Äther/Hexan (Heptan), Zentrifugieren, Auswaschen und Trocknen im Vak. durchgeführt. Nähere Untersuchungen über Zusammensetzung und Molekulargewicht bestätigen die Formel $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CHCOOC}_2\text{H}_5]\text{M}$ (für $M = \text{Li}, \text{Ca}_{1/2}$; für MgBr-*CMPD* erhielten wir einen erhöhten Wert des Molekulargewichtes).

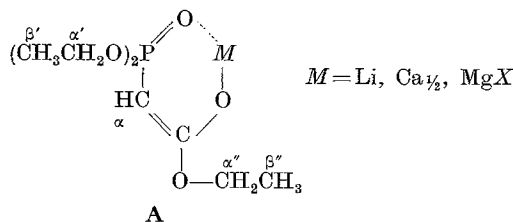
Die Struktur der Metallderivate von *CMPD* in festem Zustand wurde IR-spektroskopisch untersucht (Tab. 1). Während im Bereich 1030—1070 und 1160—1170 cm⁻¹ die Banden für alle in der Tabelle angeführten Verbindungen gleichartig sind und die Valenzschwingungen der Bindungen in der C—O—P-Gruppe kennzeichnen, sind im übrigen Spektralbereich Unterschiede zu beobachten. Die Banden bei 1205 bis 1215 cm⁻¹, 1410—1420 und 1578—1590 cm⁻¹ liegen den entsprechenden Banden der Magnesiumchelate des Diäthylphosphonoacetons¹² und des α -Cyan-diäthylphosphonoacetons¹³ sehr nahe; sie sind offensichtlich für

Tabelle 1. Charakteristische Frequenzen in den IR-Spektren des Äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylesters und seiner Metallderivate (cm^{-1})

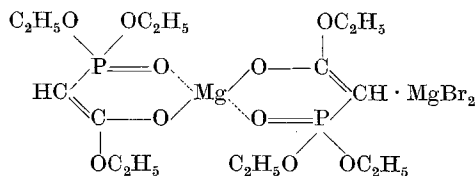
RH* (Capillarschicht)	RLi (Nujol)	R ₂ Ca (Nujol)	RMgBr (Nujol)
1035—1060 s	1038—1065 s	1028—1060 s	1030—1070 s
—	1091 s	1090 s	1092 s
1170 m	1170 m	1162 m	1165 m
—	—	1215 s	1205 s
—	1235 s	1240 s	1235 s
1275 s	—	—	1266 m
—	1420 s	1420 s	1410 s
—	1590 Infl.	1578 s	1580 s
—	1610 w	1620 w	1620 w
—	—	—	1705 m
—	—	—	1730 m
1740 s	—	—	—

* R = $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, s = stark ausgeprägt, m = mittelstark ausgeprägt, w = schwach ausgeprägt.

P—O-, C—O- und C—C-Bindungen in den Metallchelaten (A) von *CMPD* charakteristisch. Die Frequenzen $1235\text{—}1240\text{ cm}^{-1}$ dürften auf die Valenzschwingungen der ätherischen C—O-Bindung außerhalb des Chelatinges zurückzuführen sein.

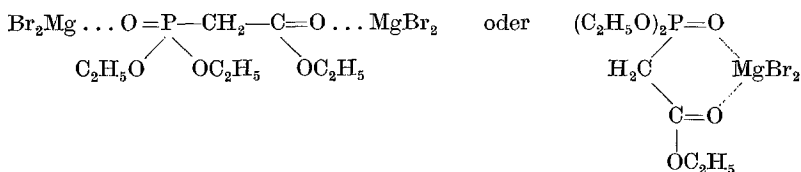


Im IR-Spektrum von $\text{MgBr}\cdot\text{CMPD}$ sind außerdem mittelstark ausgeprägte Banden bei 1266, 1705 und 1730 cm^{-1} sichtbar. Da für diese Verbindung auch die Struktur



möglich ist, so könnte das Auftreten dieser Banden in der Annahme eine Erklärung finden, daß neben dem Chelat A auch noch Koordinations-

komplexe desselben Chelats oder wahrscheinlicher des Magnesiumbromids mit Molekülen des Ausgangsesters vorliegen:



Im IR-Spektrum des gesondert hergestellten Koordinationskomplexes $\text{CMPD} \cdot \text{MgBr}_2$ sind in der Tat analoge Banden bei 1262 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$),

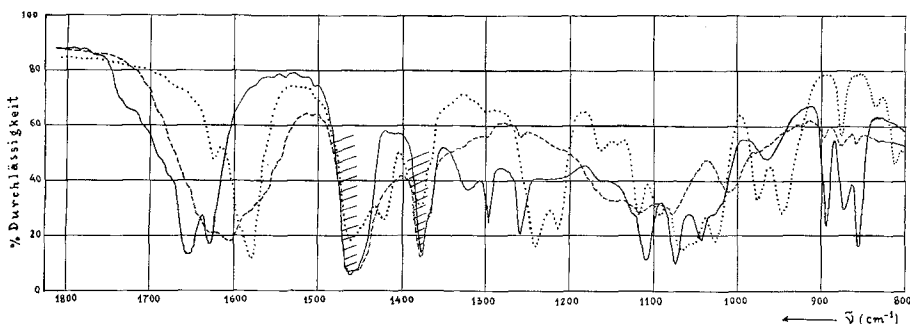


Abb. 1. IR-Spektren von Ca-CMPD (Nujol): Chelat (A), ——— Dioxanate (B, C), - - - - nach Entfernung des Dioxans

1732 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) und bei 1216 ($\nu_{\text{P}=\text{O}}$) cm^{-1} zu beobachten. Diese vermutliche kompliziertere Zusammensetzung und Struktur von MgBr-CMPD steht im Einklang mit dem gefundenen Wert seines Molekulargewichtes, der höher ist als dem Chelat A zuzukäme, aber auch mit dem Ergebnis der Zersetzung durch Säuren (vgl. Exper. Teil).

Die schon früher ausgesprochene Vermutung², daß bei den Metallderivaten von *CMPD* Isomere auftreten könnten, überprüften wir unter Verwertung der Fähigkeit des Dioxans, aus ätherischen Lösungen Ionenverbindungen zu fällen. Beim Ca- und MgBr-CMPD erhielten wir kristalline Produkte (vermutlich Gemische aus isomeren Formen der betreffenden Metallderivate), das nichtchelatisierte *trans*-Ester-Enolat (B) und das an der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe chelatisierte Phosphylido-Enolat (C) als Dioxanate.

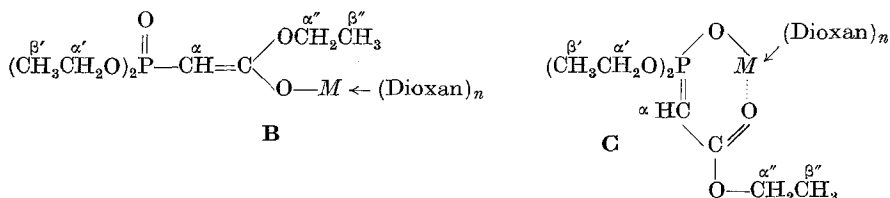


Tabelle 2. ¹H-NMR-Spektren von Ca-CMPD (in Pyridin) und CMPD (in CCl₄) bei 60 MHz (TMS = τ 10)

Proton	Form	Ca-CMPD				CMPD					
		Multipli- zität	τ	Integral. Intens.	J _{HH} (Hz)	J _{PH} (Hz)	Multipli- zität	τ	Integral. Intens.	J _{HH} (Hz)	J _{PH} (Hz)
α							d	7,07	2,0	—	21,9
α	B	*	*								
α	C	d	6,83	1,8	—	~ 24					
α	A	d	6,75	1,7	—	~ 18					
α', α''		Multipl.	5,93	12,0	~ 7	~ 7	Multipl.	5,85	6,0	~ 7	~ 7
β', β''		Multipl.	8,80	20	7,0	—	Multipl.	8,73	9,3	~ 4	—

* Wegen der Pyridinabsorption sind die Signale des Olefinprotons der Form **B** im Bereich τ 5--7 nicht feststellbar. In CHCl₃-Lösung sind diese Signale als Dublett bei τ 5,6 mit J_{PH} ≈ 13 (Hz) zu finden.

Tabelle 3. Reaktionsfähigkeit der Metallderivate des Äthoxy-

<i>M</i> - <i>CMPD</i>	Reaktant	Reaktions- dauer (Stdn.); Lösungs- mittel	Reaktionsprodukt	Sdp., °C/mm
Li- <i>CMPD</i>	<i>PhCH₂Cl</i>	6; Benzol	$(EtO)_2P(O)CHCOOEt$ CH_2Ph	135—137° (0,5)
Ca- <i>CMPD</i>		7; flüss. NH ₃		136—138° (0,5)
Ca- <i>CMPD</i>	<i>PhCOCl</i>	3; Äther	$(EtO)_2P(O)CHCOOEt$ $COPh$	100—102° (0,1)
MgBr- <i>CMPD</i>				99—101° (0,1)
MgBr- <i>CMPD</i>	<i>MeCOCl</i>	4; Äther	$(EtO)_2P(O)CHCOOEt$ $COMe$	116—117° (0,5)
Ca- <i>CMPD</i>		0,5; flüss. NH ₃		98—99° (0,7)
MgBr- <i>CMPD</i>	<i>PhCHO</i>	6; Äther	<i>PhCH=CHCOOEt</i>	89—91° (0,5)
Ca- <i>CMPD</i>		4; Dioxan	<i>EtC=CHCOOEt</i> <i>Me</i>	66—68° (24)
MgBr- <i>CMPD</i>	<i>MeCOEt</i>	4; Äther		70—71° (25)
MgBr- <i>CMPD</i>	<i>PhCOMe</i>	8; Äther	<i>PhC=CHCOOEt</i> <i>Me</i>	140—141° (10)
MgBr- <i>CMPD</i>	<i>PhCOPh</i>	16; Äther/THF	<i>PhC=CHCOOEt</i> <i>Ph</i>	186—189° (15)

Als wahrscheinliche IR-Spektralcharakteristik dieser Formen sind die Frequenzen ~ 1630 ($\nu_{C=C}$) in **B** bzw. ~ 1660 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1} in **C** anzusehen. Das geht aus Abb. 1 hervor, in der zum Vergleich auch das IR-Spektrum des Chelats **A** wiedergegeben ist. Die Charakteristik von **B** und **C** nach den Frequenzen der P=O- bzw. P—O-Gruppe ist infolge der Eigenabsorption der darin koordinativ verknüpften Dioxanmoleküle im Bereich $800—1400$ cm^{-1} erschwert. Nach Entfernung eines bedeutenden Teils des Dioxans durch Erhitzen der Dioxanate im Vak. bleibt im Bereich $1550—1700$ cm^{-1} lediglich eine breite Bande mit einem Maximum bei 1610 cm^{-1} bestehen (vgl. Abb. 1). Die Entfernung des **B** und **C** stabilisierenden Dioxans führt vermutlich zur allmählichen rückläufigen Strukturisomerisation zum stabileren Chelat **A**. Nach Zersetzung des einigermaßen dioxanfreien MgBr-*CMPD* mit HCl isolierten wir außer dem Ausgangs-*CMPD* auch noch Diäthylphosphat. Während die Bildung

carbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester (*M-CMPD*)

Lit. Sdp.	$n_D^{t^\circ}$	Lit. $n_D^{t^\circ}$	$d_4^{t^\circ}$	Lit. $d_4^{t^\circ}$	Ausb., %
133—135° (0,2) ⁴	1,4900 (20)	1,4830 (30) ⁴	—	—	24
	1,4845 (30)		1,111 (20)		17
	1,4720 (20)				34
*		—		—	
	1,4726 (20)		1,133 (20)		39
128—129° (1) ⁶	1,4340 (20)	—	1,092 (20)	—	29
	1,5520 (20)				89
—	1,5496 (20)	1,5451 (20) ¹⁹ (allo)	1,042 (20)	1,048 (20) ¹⁹	72
	1,4390 (25)				75
67° (24) ²⁰		1,4411 (18) ²⁰		0,914 (18) ²⁰	
	1,4405 (20)		0,916 (20)		62
138° (9) ¹⁹	1,5490 (20)	1,5456 (16,6) ¹⁹	—	—	41
207° (17) ²¹	1,6672 (20)	—		—	36

* Neue Verbindung. Gef. C 54,61, H 7,19, P 9,13; C₁₅H₂₁O₆P. Ber. C 54,85, H 6,46, P 9,44%.

des Ausgangsesters eine Folge der Zersetzung von **A** und **B** ist, dürfte der für die Phosphorane¹⁵ charakteristische Abbau von **C** auf das Vorliegen des Phosphats zurückgehen.

Nach den ¹H-NMR-Spektren sind diese metallotropen Formen von *Ca-CMPD* im Gemisch vertreten (vgl. Tab. 2).

Die Reaktionsfähigkeit von Li-, Ca- und MgX-*CMPD* untersuchten wir in bezug auf einige acylierende Agentien, Benzylchlorid sowie auf Carbonylverbindungen, wie die Tab. 3 zeigt. Sowohl das Alkylieren als auch das Acylieren der Metallderivate von *CMPD* führt zu den jeweiligen C-substituierten Produkten. Aus schon früher bekannten² und von uns neu erhaltenen Angaben über die Alkylierung ist zu ersehen, daß diese um so besser abläuft, je elektropositiver das Metall im metallischen Derivat von *CMPD* ist. Von wesentlicher Bedeutung dürfte hierbei die

Polarisierbarkeit der Reaktionsform (potentielles Carbanion) sein. Das ist am deutlichsten beim *K-CMPD* ausgeprägt, bei dessen Benzylierung die höchste Ausbeute (70%) erzielt wird². Mit Carbonylverbindungen setzen sich die Metallderivate von *CMPD* nach dem Schema der PO-aktivierten Olefinierung¹⁶ zu Äthylestern der jeweiligen β -substituierten Propensäuren vermutlich als *cis-trans*-Isomerengemische um, wie aus den Konstanten der Produkte folgt.

Experimenteller Teil

Lithium-äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester (Li-CMPD)

Zu 0,35 g (0,05 g-Atom) Li in 50 ml wasserfr. Benzol wird langsam unter ständigem Rühren eine Lösung von 11,2 g (0,05 Mol) *CMPD* in Benzol bei Raumtemp. in N_2 -Atmosphäre bis zur völligen Umsetzung des Li zugetropft. Nach Abfiltrieren und Einengen im Vak. unter N_2 wird der Lösung wasserfr. Heptan zugesetzt, das entstandene kristalline *Li-CMPD* zentrifugiert, mehrmals mit Heptan gewaschen und im Vak. getrocknet; Ausb. 10,0 g (87%). (Durch acidimetrische Titration gef.: Li 2,75. $C_8H_{16}O_5PLi$; ber.: Li 3,00. Gef. Molgew. 214, ber. Molgew. 230,1.)

Calcium-äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester (Ca-CMPD)

Zu 0,8 g (0,02 g-Atom) Calcium in 100 ml flüss. NH_3 werden langsam unter Rühren 9,0 g (0,04 Mol) *CMPD* zugetropft. Nach 2 Stdn. wird das Ammoniak durch Äther ersetzt, das Reaktionsgemisch unter N_2 filtriert und dem Filtrat nach Konzentrieren im Vak. wasserfr. Hexan zugesetzt. Es scheiden sich nach Abkühlung Kristalle von *Ca-CMPD* ab; nach mehrmaligem Waschen mit Äther/Hexan, Zentrifugieren und Trocknen im Vak. 8,1 g (83%). ($C_{16}H_{32}P_{10}Ca$. Gef. Ca 8,02. Ber. Ca 8,24; Gef. Molgew. 507,8, ber. Molgew. 486,5.)

Der Niederschlag von $Ca(NH_2)_2$ wiegt nach Abfiltrieren 0,23 g [IR (Nujol): 1640 s, 3140 m und 3395 cm^{-1}].

Brommagnesium-äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester (MgBr-CMPD)

Zur Lösung von 9,0 g (0,04 Mol) *CMPD* in wasserfr. Äther wird langsam unter Rühren die durch Grignardieren von 1,0 g (0,04 g-Atom) Mg mit 4,9 g (0,04 Mol) Isopropylbromid entstandene äther. Lösung zugetropft. Nach 1—2stdg. Rühren wird im Vak. unter N_2 abgedampft, der feste Rückstand durch mehrmaliges Suspendieren in wasserfr. Äther/Hexan mit anschließendem Zentrifugieren gereinigt und im Vak. getrocknet; Ausb. 9,0 g (69%). ($C_8H_{16}O_5PMgBr$. Gef. Molgew. 401,2. Ber. Molgew. 327,4.)

9,0 g *MgBr-CMPD* werden mit Eis/HCl in Äther zersetzt. Aus dem äther. Auszug wurden 6,40 g *CMPD* (ber. auf $C_8H_{16}O_5PMgBr$: 6,16 g) mit $Sdp_{.10}$ 143—144° und n_D^{20} 1,4291 (Lit.¹⁷ $Sdp_{.9-10}$ 141—142°, n_D^{20} 1,4295) isoliert.

Chlormagnesium-äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester
(MgCl-CMPD)

Aus 9,0 g (0,04 Mol) *CMPD*, 1,0 g (0,04 g-Atom) Mg und 3,2 g (0,04 Mol) C_3H_7Cl werden in analoger Weise 8,5 g (75%) MgCl-*CMPD* gewonnen.

Dioxonate der Metallderivate von CMPD

Äther. Lösungen von Ca-*CMPD* und MgBr-*CMPD* werden mit wasserfr. 1,4-Dioxan versetzt. Der kristalline Niederschlag wird mehrmals in N_2 -Atmosphäre mit wasserfr. Äther gewaschen, zentrifugiert und im Vak. getrocknet.

3,0 g MgBr-*CMPD*-Dioxanat werden im Vak. 0,1 mm 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Der feste Rückstand (2,3 g) wird mit Eis/HCl zersetzt. Aus der wäbr. Lösung erhält man nach Destillation 1,1 g Diäthylphosphat vom Sdp._{0,5-1} 195—200°, n_D^{20} 1,4185 (Lit.¹⁸: Sdp._{0,01} 116—118°, n_D^{25} 1,4146 bis 1,4152); IR (Capillarschicht): 1020—1100 s, 1235 s und 2600—3600 $m\text{ cm}^{-1}$; Pb-Salz: Schmp. 172—174°. Lit.¹⁸: Schmp. 180°; von uns aus Diäthylchlorphosphat durch Hydrolyse und Umsetzung mit $Pb(OCOCH_3)_2$ dargestelltes Pb-Salz: Schmp. 174—176°.

Aus dem äther. Extrakt fallen nach Destillation 0,6 g *CMPD* mit Sdp.₉₋₁₀ 139—141° und n_D^{20} 1,4288 an.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Spektrophotometer UR-10, die ¹H-NMR-Spektren mit Varian-Chart S 60-C aufgenommen. Die Herstellung und Aufbewahrung sämtlicher Lösungen und Proben und die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemp. unter Luftabschluß.

Umsetzung von Metallderivaten des CMPD mit Acylchloriden und Benzylchlorid

Zum entsprechenden *M*-*CMPD* (0,03 Mol) in 80 ml Äther (bzw. Benzol) tropft man die äquival. Menge (bezogen auf *CMPD*) mit Äther verdünntes Acylchlorid bzw. Benzylchlorid und erhitzt 3—6 Stdn. zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wird mit HCl (1 : 1) kalt behandelt, die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherlösungen mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert.

Bei der Umsetzung von Ca-*CMPD* mit Benzylchlorid in flüss. Ammoniak nach 7stdg. Rühren ersetzt man das Ammoniak durch Äther; weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie oben.

Umsetzung von Metallderivaten des CMPD mit Carbonylverbindungen

0,04 Mol *M*-*CMPD* und die ber. Menge Carbonylverbindung werden in entsprechendem Lösungsmittel (Äther, Äther/*THF*, Dioxan) 4—16 Stdn. gekocht. Das Reaktionsgemisch wird wie bei der Acylierung aufgearbeitet (beim Fall in Dioxan mit HCl behandelt man nur den abfiltrierten Niederschlag).

Bei der Umsetzung von Ca-*CMPD* mit Benzaldehyd in flüss. Ammoniak nach 0,5stdg. Umrühren ersetzt man das Ammoniak durch Äther; weitere Aufarbeitung analog (Tab. 3).

Der Chemikerin Fr. *St. Bimbaschieva*, die an dieser Arbeit als Diplomanthin in 1969 teilgenommen hat, danken wir herzlich.

Literatur

- ¹ A. Arbuzov und A. Razumov, J. russ. fisiko-khim. Obsheh. **61**, 623 (1929); Chem. Abstr. **23**, 4444 (1929).
- ² A. Arbuzov und A. Razumov, J. obsheh. Khim. **4**, 834 (1934); Chem. Abstr. **29**, 2145 (1935).
- ³ V. Chavane, Ann. Chim. [12] **4**, 352 (1949).
- ⁴ G. Kosolapoff und J. Powell, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4198 (1950).
- ⁵ A. Pudovik, L. Scelkina und L. Basirova, J. obsheh. Khim. **27**, 2367 (1957); Chem. Abstr. **52**, 7134 (1958).
- ⁶ N. Kreutzkamp, Chem. Ber. **88**, 195 (1955).
- ⁷ A. Pudovik und N. Lebedeva, J. obsheh. Khim. **22**, 2128 (1952); Chem. Abstr. **48**, 564 (1954).
- ⁸ B. Fiszer und J. Michalski, Roczn. chem. **28**, 185 (1954).
- ⁹ M. Kirilov und J. Petrova, Mh. Chem. **99**, 148 (1968).
- ¹⁰ W. Wadsworth, jr., und W. Emmons, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1733 (1961).
- ¹¹ Takahashi Hidetaka, Fujiwara Kazuyoshi und Ohta Masaki, Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 1498 (1962).
- ¹² M. Kirilov und G. Petrov, Chem. Ber. **100**, 3139 (1967).
- ¹³ G. Petrov und M. Kirilov, Mh. Chem. **99**, 1923 (1968).
- ¹⁴ M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. (France) **10**, 3113 (1966).
- ¹⁵ G. Wittig und H. Laib, Ann. Chem. **580**, 57 (1953).
- ¹⁶ L. Horner, H. Hoffmann und H. Wippel, Chem. Ber. **91**, 61 (1958).
- ¹⁷ A. Arbuzov und G. Kamaj, J. russ. fisiko-khim. Obsheh. **61**, 619 (1929); Chem. Abstr. **23**, 4443 (1929).
- ¹⁸ A. D. F. Toy, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3882 (1948); G. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, S. 253. London-New York: Chapman. 1958.
- ¹⁹ K. Auwers und F. Eisenlohr, J. prakt. Chem. **84**, 84 (1911).
- ²⁰ G. Kon und R. Linstead, J. Chem. Soc. [London] **127**, 624 (1925).
- ²¹ W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. Chem. **463**, 237 (1928).