

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

EINE EINFACHE SYNTHESE FÜR ISOMERENREINE 1-CHLOR-1-OXO-PHOSPHOL-3-ENE

Utz-Hellmuth Felcht^a; Gerhard Crass^a

^a Hoechst AG, Germany

To cite this Article Felcht, Utz-Hellmuth and Crass, Gerhard(1982) 'EINE EINFACHE SYNTHESE FÜR ISOMERENREINE 1-CHLOR-1-OXO-PHOSPHOL-3-ENE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 13: 3, 291 — 300

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208081187

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081187>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

EINE EINFACHE SYNTHESE FÜR ISOMERENREINE 1-CHLOR-1-OXO-PHOSPHOL-3-ENE

UTZ-HELLMUTH FELCHT and GERHARD CRASS

Hoechst AG, D-6000 Frankfurt/M.80, Germany

(Received March 17, 1982)

Although the synthesis of 1-Chloro-1-oxo-phospholenes by (1 + 4)-cycloaddition of various trivalent Phosphorus compounds with at least one Phosphorus-Chlorine bond to 1,3-dienes has been investigated by different authors before, the influence of the reaction parameters, especially the molar ratios of the educts, has not been recognized in its importance toward the ratio of 2- and 3-Isomeres and the yield of the resulting 1-Chloro-1-oxo-phospholenes. From all described varieties, the reaction between Phosphorus-(III)chloride, Ethylenoxide and Buta-1,3-dien has proved to be the method of choice for a technical scale synthesis of 1-Chloro-1-oxo-phosphol-3-en.

This paper reports the surprising effect of using nonstoichiometric amounts of Ethylenoxide, which leads to isomeric pure 1-Chloro-1-oxo-phosphol-3-en or to mainly 1-Chloro-1-oxo-phosphol-2-en when used in slight excess or deficit, respectively, thus offering a simple and convenient method for preparing definitive mixtures of both isomers in excellent yields. The same effect is shown for some Alkyl-substituted 1-Chloro-1-oxo-phospholenes.

Obwohl die Synthese von 1-Chloro-1-oxo-phospholenen durch (1 + 4)-Cycloaddition verschiedener trivalenter Phosphorverbindungen mit mindestens einer Phosphor-Chlor-Bindung mit 1,3-Dienen durch mehrere Autoren untersucht worden ist, war die Bedeutung der Reaktionsparameter, besonders der molen Verhältnisse der Edukte auf die Isomerenzusammensetzung an 2- und 3-Isomer sowie auf die Ausbeute bislang nicht bekannt.

Von allen beschriebenen Varianten hat sich die Reaktion mit Phosphor (III)chlorid, Ethylenoxid und Buta-1,3-dien für technische Größenordnungen als Methode der Wahl erwiesen.

In dem vorliegenden Beitrag wird der überraschende Einfluß von nicht-stöchiometrischen Mengen an Ethylenoxid beschrieben, wodurch bei Verwendung eines geringen Überschusses isomerenreines 1-Chloro-1-oxo-phosphol-2-en erhalten wird. Damit ist eine einfache und bequeme Methode gegeben um definierte Mischungen beider Isomeren oder reines 1-Chloro-1-oxo-phosphol-3-en in sehr guten Ausbeuten herzustellen. Der Einfluß des Ethylenoxideinsatzes auf Isomerenzuteilung und Ausbeute wird auch an einigen alkylsubstituierten 1-Chloro-1-oxo-phospholenen aufgezeigt.

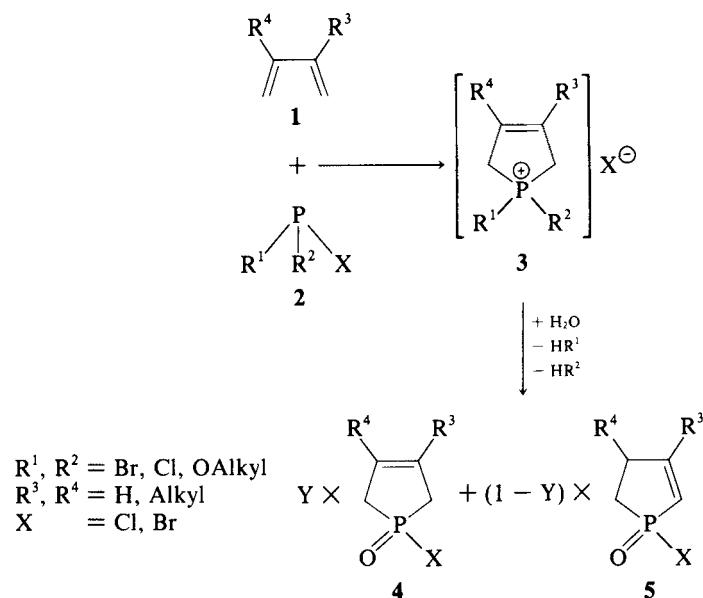
EINFÜHRUNG

1-Halogen-1-oxo-phospholene **4**, **5** sind Ausgangssubstanzen für eine Reihe von Verbindungen mit technischer Bedeutung.¹⁻⁵ Die Synthese dieser pentacyclischen, partiell ungesättigten Phosphinsäure-halogenide erfolgt durch Umsetzung von Phosphorigsäurederivaten mit 1,3-Dienen, wobei Erstere mindestens eine Phosphor-Halogen-Bindung besitzen müssen. Als Phosphorigsäurederivate sind z.B. Phosphor (III)chlorid,^{1,6-12} Phosphorigsäure-ester-dihalogenide¹³⁻¹⁷ **2** ($R^1 = O\text{Alkyl}$, $R^2 = X$) und Phosphorigsäure-diester-halogenide¹⁸⁻²⁰ **2** ($R^1 = R^2 = O\text{Alkyl}$) eingesetzt worden.

Grundlage der Synthese ist dabei stets eine (1 + 4)-Cycloaddition mit nachfolgender Spaltung des primär anfallenden—jedoch meist nicht isolierbaren—Phosphoniumsalzes **3** in ein Gemisch der beiden möglichen Doppelbindungs isomeren **4**

Herrn Prof. Dr. Klaus Weissermel zu seinem 60. Geburtstag.

und **5**. Die Spaltung kann ausser durch molare Mengen Wasser auch durch Schwefeldioxid,^{6,10} Acetanhydrid,^{6,9} Orthoameisensäure-ester,¹¹ Aceton^{7,12} oder Phosphorsäure-triethylester¹³ erfolgen:



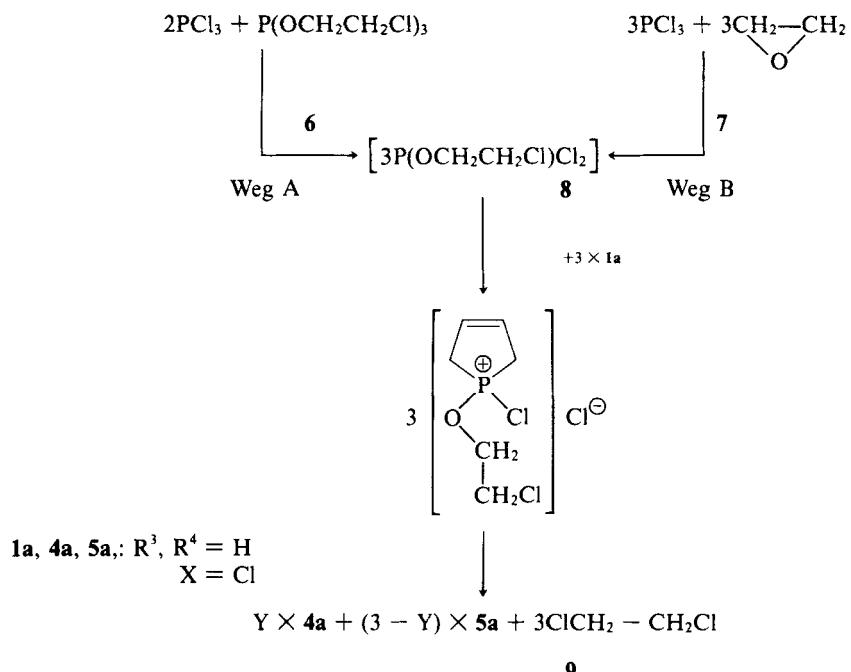
SCHEMA 1.

Auf Grund der leichten Verfügbarkeit bietet sich für technische Grössenordnungen die Synthese mit Phosphor (III)-chlorid als Ausgangssubstanz an. Hierbei erweisen sich jedoch die mässigen Ausbeuten und die übermässig langen Reaktionszeiten als gravierende Nachteile. So beträgt z.B. die Ausbeute an 1-Chlor-1-oxo-phospholen **4**, **5**, ($\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}$) bei der Umsetzung von Phosphor (III)chlorid mit Buta-1,3-dien nach einer Reaktionszeit von 60 Tagen bei 25°C nur 73% d.Th.⁶

Als weiterer erheblicher Nachteil muß die Bildung eines Gemisches der Isomeren **4** ($\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}$) und **5** ($\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}$) angesehen werden, dessen präparative Trennung nur mit relativ aufwendigen Methoden, wie z.B. durch Destillation mit einer Drehbandkolonne, möglich ist.²¹

Eine wesentliche Verbesserung der Synthese war die vorgelagerte Überführung von Phosphor (III)chlorid in Phosphorigsäure-alkylester-dichlorid **2** ($\text{R}^1 = \text{OAlkyl}$, $\text{R}^2 = \text{X} = \text{Cl}$), wobei die Verwendung von Ethylenoxid als Veresterungsreagenz eine Trennung überflüssig macht. Das Phosphorigsäure-(2-chlorethylester)-dichlorid **8** entsteht entweder direkt aus Phosphor (III)chlorid und Ethylenoxid²² oder durch Disproportionierung von Gemischen aus Phosphor (III)chlorid mit Phosphorigsäure-tri-(2-chlorethylester) **6**.²¹ Das Reaktionsprodukt kann direkt mit 1,3-Diolen umgesetzt werden.

Bei Reaktionstemperaturen oberhalb 60°C ist das primär anfallende Phosphoniumsalz nicht isolierbar, sondern setzt sich innerhalb weniger Stunden spontan unter 1,2-Dichloethanabspaltung zum 1-Chlor-1-oxo-phospholen um:



SCHEMA 2.

Die Ausbeuten betragen ca. 80% d. Th., jedoch fällt auch bei dieser Verfahrensweise vor und nach der destillativen Aufarbeitung ein Gemisch der beiden Doppelbindungsisomeren **4a** und **5a** an. Ziel der hier beschriebenen Versuche war es, den Einfluß der wichtigsten Versuchsparameter auf die Ausbeute und das Isomerenverhältnis des Produkts zu ermitteln.

RESULTATE UND DISKUSSION

Für die systematische Untersuchung wurde der Syntheseweg B (Schema 2) gewählt. (Weg A (Schema 2) könnte durch die primär erforderliche Disproportionierung die Ausbeute und die Isomerenverteilung beeinflussen.) Folgende Parameter wurden variiert:

1. die Reaktionstemperatur
 2. die Reaktionszeit
 3. die eingesetzte Menge an Buta-1,3-dien
 4. die eingesetzte Menge an Phosphor (III)chlorid
 5. die eingesetzte Menge an Ethylenoxid

Die Versuche wurden in einem 1-ltr. Glasautoklav unter Zusatz von je 1 g Kupferstearat und tert. Butylbrenzkatechin durchgeführt.²³

Als einfache, schnelle und reproduzierbare Bestimmungsmethode bot sich die ^1H -NMR-Spektroskopie^{21,24} an, obwohl auch die IR- und UV-Spektroskopie^{25,26} sowie

der Brechungsindex²⁷ als analytische Methode für die Isomerenverteilung in Verbindungen des Typ **4** und **5** herangezogen worden sind.

1. Variation der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur wurde unter Konstanthalten der übrigen Versuchsbedingungen im Bereich zwischen 80 und 160°C in Intervallen von 10°C variiert. Ergebnis:

- Unterhalb von +90°C ist bei einer Reaktionszeit von 6 h die Umsetzung noch nicht quantitativ. Als Konsequenz wird bei der destillativen Ausarbeitung neben 1,2-Dichlorethan **9** und einem Gemisch der Isomeren **4a** und **5a** unumgesetztes Phosphorigsäure-(2-chlorethylester)-dichlorid **8** isoliert.
- Das Isomerenverhältnis **4a:5a** bleibt mit 73:27 in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant.
- Die Ausbeute an 1-Chlor-1-oxo-phospholen **4a + 5a** sinkt von 83% d.Th. bei 100°C auf 52% d.Th. bei 160°C infolge Verharzung eines Teils des Reaktionsgemisches.

2. Variation der Reaktionszeit

Die Reaktionszeit wurde bei 100°C Reaktionstemperatur in den Grenzen zwischen 4 und 10h variiert. Ergebnis:

- Die Mindestreaktionszeit beträgt bei 100°C für einen quantitativen Umsatz 5h. Bei kürzerer Reaktionszeit bleibt Phosphorigsäure-(2-chlor-ethylester)-dichlorid übrig.
- Ausbeute (83% d.Th.) und Zusammensetzung (73:27) des Isomerengemisches **4a** und **5a** bleiben für Reaktionszeiten zwischen 6 und 10h konstant.

3. Variation der eingesetzten Menge an Buta-1,3-dien

Bei gleichbleibender Reaktionstemperatur (100°C) und -zeit (6h) wurden Umsetzungen mit je 1, 1.5 und 2 Mol Buta-1,3-dien bezogen auf jeweils 1 Mol Phosphor (III)chlorid und Ethylenoxid durchgeführt.

Ergebnis:

- Auf das Isomerenverhältnis **4a:5a** hat ein Überschuß an Dien keinen Einfluß.
- Die Produktausbeute an 1-Chlor-1-oxo-phospholen **4a + 5a** sinkt jedoch von 83% bei equimolaren Mengen Dien auf 40% d.Th. bei doppelt molarem Einsatz von Dien; trotz der Zugabe von Polymerisationsinhibitoren verharzt ein beträchtlicher Teil des Reaktionsgemisches.

4. Variation der eingesetzten Menge an Phosphor (III)chlorid

Die Ergebnisse der Variation an eingesetztem Phosphor (III)chlorid zeigt Tabelle I:

TABELLE I

Variation der eingesetzten Phosphor (III)chloridmenge

PCl ₃ ^a (Mol)	Verhältnis 4a:5a ^b	Ausb. (%) 4a + 5a
1	73:27	83
1.1	21:79	81
2	10:90	70

^a pro Mol Buta-1,3-dien und Ethylenoxid.^b bestimmt durch ¹H-NMR.

Die starke Verschiebung des Isomerenverhältnisses **4a:5a** zugunsten von **5a** mit steigendem Überschuß der eingesetzten Phosphor (III)chlorid-Menge geht mit Untersuchungen über die katalytische Wirkung von Phosphor (III)halogen-Verbindungen auf die Isomerisierung von 1-Halogen-1-oxo-phosphol-3-enen **4** konform.^{28,29} Für die Ausbeuteverminderung mit steigendem Phosphor(III)chlorid-Einsatz bleibt eine plausible Begründung offen, sie wurde jedoch auch unabhängig von den hier beschriebenen Versuchen belegt.¹³

5. Variation der eingesetzten Menge an Ethylenoxid

Als Konsequenz der Ergebnisse von Absatz 4 sollte sich ein Unterschuß an Phosphor (III)chlorid—welcher gleichbedeutend mit einem Überschuß an Ethylenoxid ist—günstig auf die Isomerenreinheit des entstehenden 1-Chlor-1-oxo-phosphol-3-ens **4a** auswirken. Diese Aussage sollte auch deshalb zutreffen, da die verwendete Buta-1,3-dien-Menge sich als bedeutungslos bezüglich des Isomerenverhältnisses im Produkt erwiesen hatte (s. Abs. 3) und somit von den drei eingesetzten Komponenten nur Ethylenoxid und Phosphor (III)chlorid Einfluß auf die Isomerenverteilung haben kann. Diese Folgerung wird durch das Experiment eindrucksvoll bestätigt, wobei der erzielte Effekt als überraschend bezeichnet werden muß (Tabelle II, sowie Abbildungen 1–4).

TABELLE II

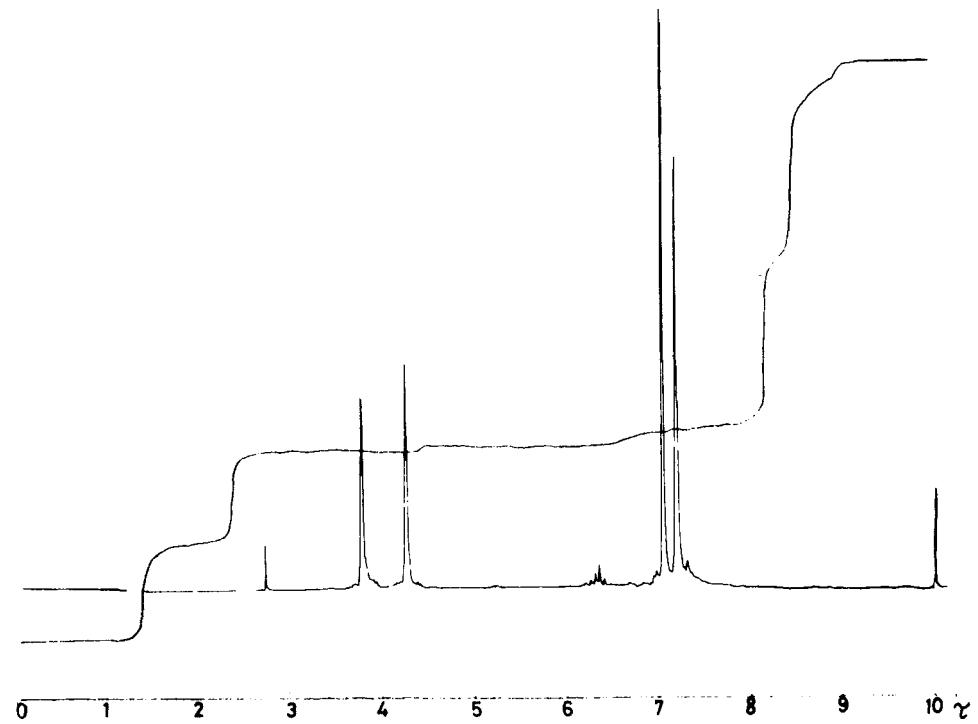
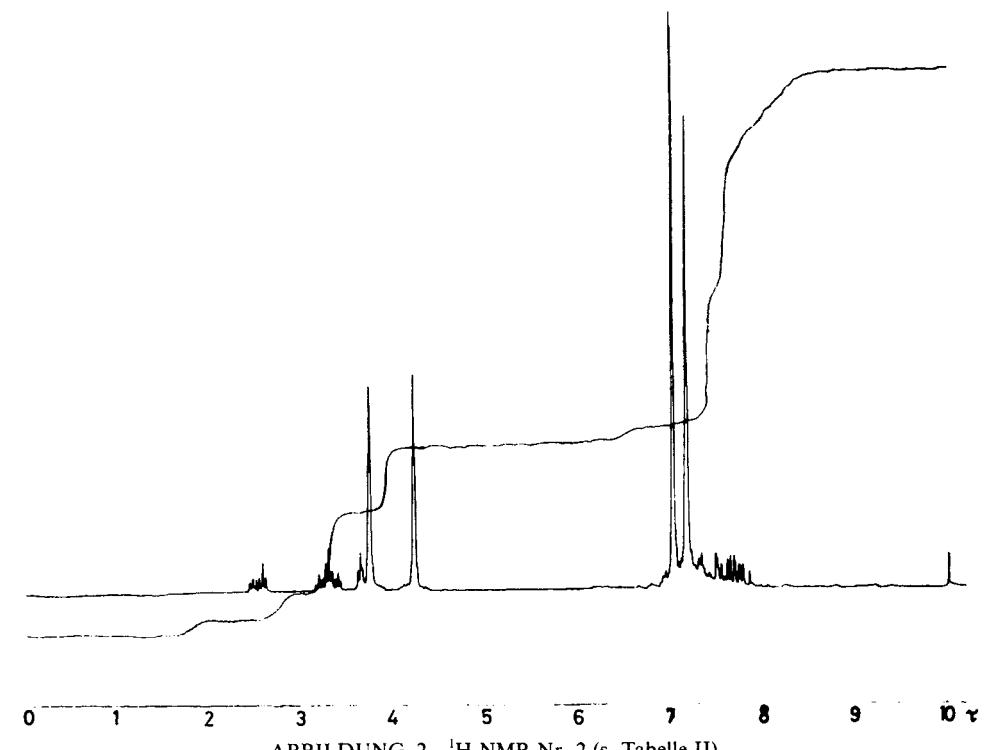
Variation der eingesetzten Ethylenoxid-Menge

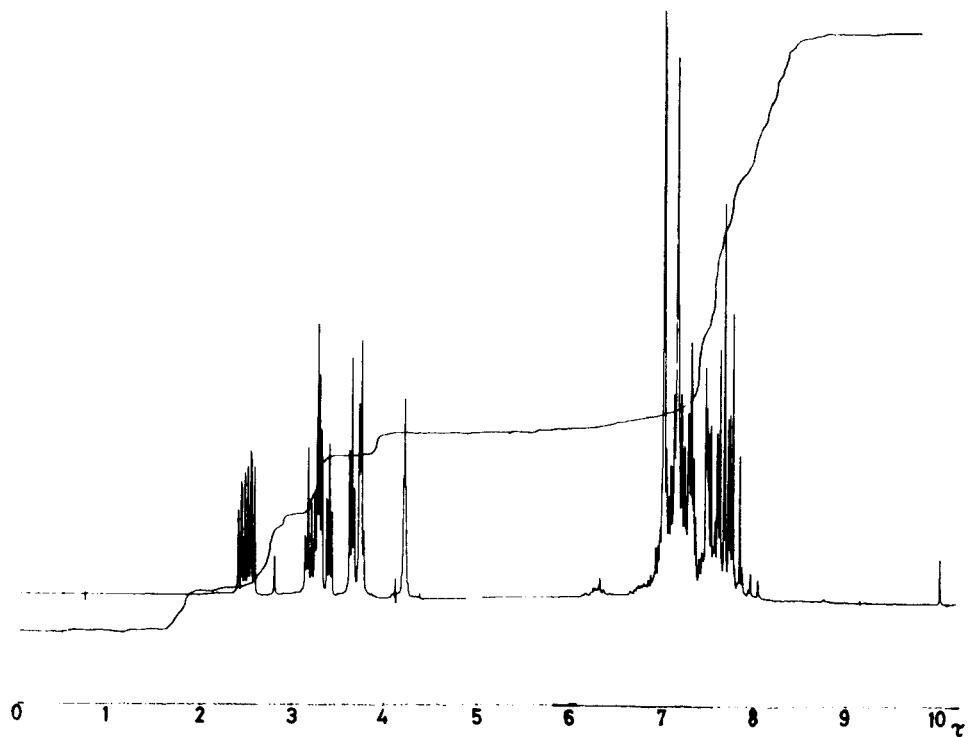
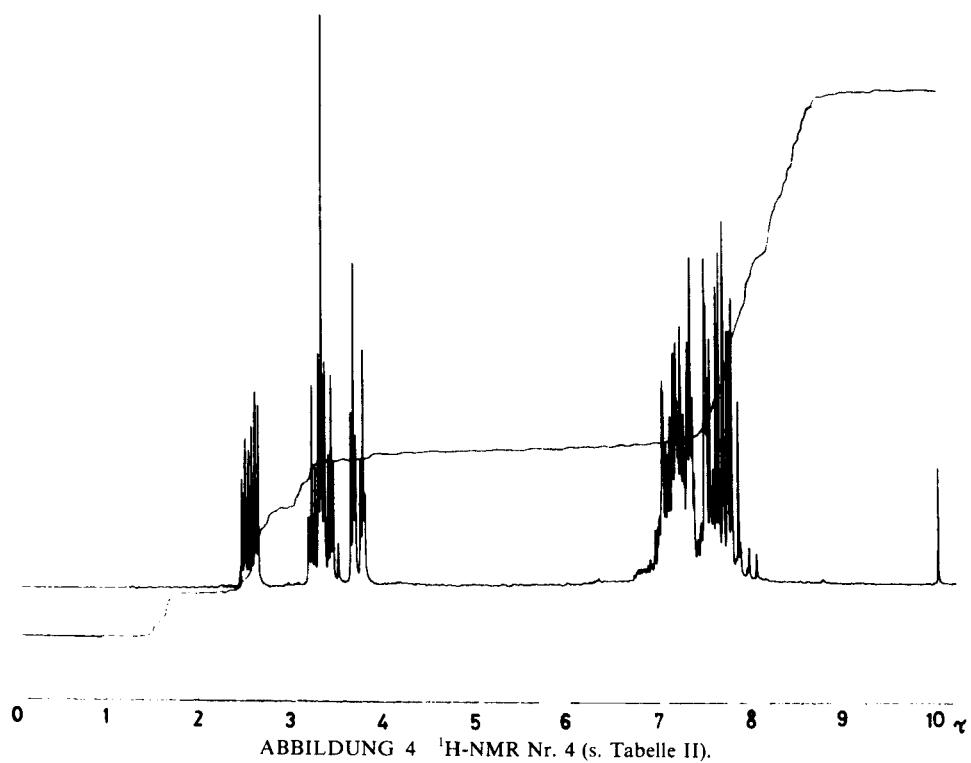
Ethylenoxid ^a (Mol)	Verhältnis 4a:5a ^b	Ausb. (%) 4a + 5a	¹ H-NMR ^c Nr.
1.1	100:0	92	—
1.01	100:0	93	1
1.0	73:27	83	2
0.9	20:80	81	3

^a pro Mol Phosphor (III)chlorid und Buta-1,3-dien.^b bestimmt durch ¹H-NMR.^c ¹H-NMR-Nr. 4: reines Isomer **5a** z. Vergleich.

Ergebnis:

Bereits ein kleiner Überschuß an Ethylenoxid unterdrückt die Isomerisierung vom 1-Chlor-1-oxo-phosphol-3-en **4a** zum 1-Chlor-1-oxo-phosphol-2-en **5a** völlig und steigert die Ausbeute erheblich.

ABBILDUNG 1 ¹H-NMR Nr. 1 (s. Tabelle II).ABBILDUNG 2 ¹H-NMR Nr. 2 (s. Tabelle II).

ABBILDUNG 3 ^1H -NMR Nr. 3 (s. Tabelle II).ABBILDUNG 4 ^1H -NMR Nr. 4 (s. Tabelle II).

6. Versuche mit anderen 1-Chlor-1-oxo-phospholenen

Um die Grenzen des vorstehend beschriebenen Einflusses der Ethylenoxideinsatzmenge abzustecken, wurden die Versuche auch auf Isopren und 2,3-Dimethyl-buta-1,3-dien als Dienkomponenten, sowie auf Propylenoxid als Epoxidkomponente ausgedehnt. Auch hier zeigt sich deutlich die günstige Wirkung eines geringen Überschusses an Epoxid auf die Ausbeute und das Isomerenverhältnis (s. Tabelle III). Es gelingt selbst bei Verwendung von Isopren mit einem kleinen Überschuss an Ethylenoxid die Bildung von 1-Chlor-3-methyl-1-oxo-phosphol-2-en **5b** völlig zu unterdrücken, obwohl die Isomerisierungstendenz bei 3-Methyl-substituierten Phospholenen viel stärker ausgeprägt ist.^{6,30}

Damit zeigt die hier beschriebene Methode einen einfachen Weg auf um isomerenreine 1-Chlor-1-oxo-phosphol-3-ene **4**, aufzubauen.

TABELLE III

Variation der eingesetzten Epoxidmenge bei der Herstellung von Alkyl-1-chlor-1-oxo-phospholenen **4, 5**:

4, 5^a	Dien	Epoxid	Epoxidmenge ^b	Verhältnis ^c 4:5	Ausb. (%) 4 + 5
			(Mol)		
b	Isopren	Ethylenoxid	1.07	100:0	86
b	Isopren	Ethylenoxid	1.00	86:14	76
b	Isopren	Ethylenoxid	0.93	0:100	73
c	2,3 Dimethylbuta-1,3-dien	Propylenoxid	1.07	100:0	88
c	2,3 Dimethylbuta-1,3-dien	Propylenoxid	1.00	98:2	86
c	2,3 Dimethylbuta-1,3-dien	Propylenoxid	0.97	78:22	61

^a **4.5b** : R³ = CH₃, R⁴ = H; H, **5c** : R³ = R⁴ = CH₃.

^b pro Mol Phosphor(III)chlorid und Dien.

^c bestimmt durch ¹H-NMR.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Reaktionen wurden mit frisch destilliertem Phosphor (III)chlorid durchgeführt. Die ¹H-NMR Spektren zur Isomerengehaltsbestimmung wurden in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen, die ³¹P-NMR Spektren ebenfalls in CDCl₃, jedoch mit 0.1% H₃PO₄ in DMSO-D₆ als externer Standard. Die IR-Spektren wurden als Film **5a** (KBr) bzw. als KBr-Pressling **4a** vermessen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1-Chlor-1-oxo-phospholenen **4 + 5**:

In einem 1-Glasautoklaven mit Ankerrührer werden 137.5 g (1.0 Mol) Phosphor (III)chlorid, 1.0 g tert.-Butylbrenzkatechin und 1.0 g Kupferstearat³¹ gefüllt. Unter Rühren und Wasserkühlung werden bei 30–35°C nacheinander 44.0 g (1.0 Mol) Ethylenoxid und 1.0 Mol 1,3-Dien eingegestellt. Sodann wird 6 h auf 100°C erhitzt, abgekühlt, entspannt und 1,2-Dichlorethan bis 80°C Badtemperatur bei abnehmenden Druck (bis 1.0 torr) abgezogen. Der Rückstand wird destilliert.

Auf diese Weise wurden erhalten:

1-Chlor-3-methyl-1-oxo-phosphol-3-en, **4b**, Sdp._{3.5} = 101–103°C (Lit.²⁷: Sdp._{0.01} = 61–62°C), Ausb. 86% d. Th.

1-Chlor-3,4-dimethyl-1-oxo-phosphol-3-en, **4c**, Sdp._{1.0} = 112°C (Lit.¹⁴: Sdp.₁₀ = 132°C), Ausb. 88% d. Th.

1-Chlor-1-oxo-phosphol-3-en, **4a**, (isomerenrein): In einem 5 l Emailedruckreaktor werden 1856 g (13.5 Mol) Phosphor (III)chlorid und 3.0 g Kupferstearat gefüllt. Unter Rühren und Umlaufkühlung werden nacheinander 598 g (13.6 Mol) Ethylenoxid und 729 g (13.5 Mol) Buta-1,3-dien eingeleitet. Sodann wird 6 h auf 100°C und weitere 2 h auf 110°C geheizt. Nach Abkühlen, Entspannen und Entnahme des Reaktionsgemisches werden in einer Destillationsapparatur zunächst 1282 g (96% d. Th.) 1,2-Dichlorethan bis

† Mengen je nach gewünschtem Isomerisierungsgrad wechselnd.

80°C Badtemperatur bei bis auf 1.0 torr abnehmenden Druck abgezogen. Destillation des Rückstandes liefert reines Isomer **4a** vom Sdp._{1.0} = 82–84°C (Lit.²¹: Sdp._{0.1} = 63–65°C) als farblose Flüssigkeit, die in der Vorlage durchkristallisiert.

Schmp. 56–58°C (Lit.²⁴: 52–53°C) Ausb. 1714 g (93% d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.0 (d, ³J_{P,H} = 37 Hz, 2H)
7.1 (d, ²J_{P,H} = 11 Hz, 4H)

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 83.3 ppm,
IR (KBr): ν = 1240 (P=O), 1610 (C=C) cm⁻¹
C₄H₆ClOP (136.5) Ber. P 22.69 Gef. P 22.4

Analytische Daten von *1-Chlor-1-oxo-phosphol-2-en* **5a**

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.4–3.8 (m, 2H), 6.9–8.0 (m, 4H)

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 80.3 ppm;
IR (Film, KBr): ν = 1240 (P=O), 1580 (C=O) cm⁻¹
C₄H₆ClOP (136.5) Ber. P. 22.69 Gef. P 22.1

LITERATUR

1. DE-OS 1956187 (07.11.69), Inst. f. Phytopathologie (UDSSR), Erf. N. K. Blisnjuk, J. N. Fadejew *et al.*
2. DE-AS 1768662 (14.06.68), Bayer AG, Erf. R. Schliebs, H. H. Schlör und B. Homeyer.
3. K. Hunger, *Tetrahedron Lett.*, **1966**(47), 5929.
4. BE-PS 631416, Shell N.V.
5. DE-OS 2541355 (17.09.75) Bayer AG, Erf. R. Schliebs.
6. U. Hasserodt, K. Hunger und F. Korte, *Tetrahedron*, **1963**, 1563.
7. B. A. Arbuzov, A. O. Vizel, R. S. Giniyatullin, J. Shchukina und N. P. Anoshina, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 512 (1975), engl. 507.
8. SU-PS 250140 (20.05.68), Erf. B. A. Arbuzov, Y. F. Tarenko und A. O. Vizel.
9. B. A. Arbuzov und A. O. Vizel, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **158**, 1107 (1964) engl. 1047.
10. K. Hunger, U. Hasserodt und F. Korte, *Tetrahedron*, **1964**, 1593.
11. K. Hunger und F. Korte, *Tetrahedron Lett.*, **1964**(39), 2855.
12. B. A. Arbuzov, A. O. Vizel, R. S. Giniyatullin und Y. F. Tarenko *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1972**, 1847, engl. 1786.
13. N. K. Blisnjuk, Z. N. Kvasha und A. F. Kolomiets, *Zh. Obshch. Khim.*, **37**, 1811 (1967), engl. 1726.
14. B. A. Arbuzov, A. O. Vizel, Y. Y. Samitov und K. M. Jvanovskaya, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **159**, 582 (1964) engl. 1205.
15. SU-PS 173768 (16.05.64), Erf. A. F. Kolomiets, Z. N. Kvasha und N. K. Blisnjuk.
16. N. A. Razumova, L. J. Zubtsova und A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, **40**, 2563 (1970), engl. 2554.
17. B. A. Arbuzov, A. O. Vizel, Y. Y. Samitov und Y. F. Tarenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1967**, 672, engl. 648.
18. A. A. Petrov, N. A. Razumova und Zh. L. Evtikhov, *Zh. Obshch. Khim.*, **37**, 1410 (1967), engl. 1340.
19. Zh. L. Evtikhov, N. A. Razumova und A. A. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **117**, 108 (1967) engl. 972.
20. B. A. Arbuzov, V. K. Krupnov und A. O. Vizel, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1971**, 1327, engl. 1233.
21. K. Moedritzer, *Syn. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **5**(1), 45 (1975).
22. DE-OS 2919754 (16.05.79), Hoechst AG, Erf. U. H. Felcht.
23. Zur Notwendigkeit der Verwendung von Polymerisations-inhibitoren bei Reaktionen zwischen Phosphor (III)-Verbindungen und 1,3-Dienen s. Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie, Band 14/1, G. Thieme Verlag Stuttgart.
24. B. A. Arbuzov, Y. Y. Samitov, A. O. Vizel und T. V. Zykova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **159**, 1062 (1964), engl. 1302.
25. H. Weitkamp und F. Korte, *Z. analyt. Chem.*, **204**, 245 (1964).
26. B. A. Arbuzov, A. O. Vizel, O. A. Raevskii, Y. F. Tarenko und L. E. Petrova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1969**, 460, engl. 408.
27. B. A. Arbuzov, A. O. Vizel, O. A. Raevskii, Y. F. Tarenko und D. F. Fazliev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1968**, 1882, engl. 1788.
28. B. A. Arbuzov, A. O. Vizel, R. S. Giniyatullin und L. J. Shchukina, *Khim. Geterot. Soed.*, **1971**, 1616, engl. 1502.

29. B. A. Arbuzov, A. O. Vizel, R. S. Giniyatullin, L. J. Shchukina und. T. A. Zyablikova, *Phosphorus*, **1974(4)**, 39.
30. Für 3-Methyl-substituierte Phospholene wird ein abweichender Mechanismus der Isomerisierung angenommen: s. L. D. Quin, J. P. Gratz u. T. P. Barket, *J. Org. Chem.*, **23**, 1634 (1968).
31. W. F. Whitmore und M. Lauro, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, (6), 647 (1930).