

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>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 106¹ DIE SYNTHESE OPTISCH AKTIVER TERTIÄRER PHOSPHINE UND PHOSPHINOXIDE MIT ORTHO-SUBSTITUIERTEN ARYLLIGANDEN

L. Horner^a; G. Simons^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, L. and Simons, G.(1984) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 106¹ DIE SYNTHESE OPTISCH AKTIVER TERTIÄRER PHOSPHINE UND PHOSPHINOXIDE MIT ORTHO-SUBSTITUIERTEN ARYLLIGANDEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 19: 1, 77 – 89

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077566

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077566>

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.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 106¹ DIE SYNTHESE OPTISCH AKTIVER TERTIÄRER PHOSPHINE UND PHOSPHINOXIDE MIT ORTHO-SUBSTITUIERTEN ARYLLIGANDEN

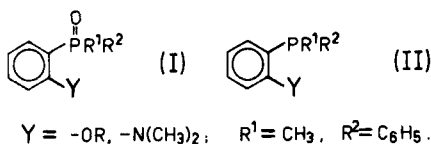
L. HORNER* und G. SIMONS²

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz*

(Received July 18, 1983)

Nach (1) wurde C_6H_5Y ($Y = OR, -NMe_2$), mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) in ortho-Stellung lithiiert und durch geeignete Reaktionsschritte in Verbindungen vom Typ I und II übergeführt.

Mit OR-Gruppen in den ortho-Positionen wurden die in Tabelle I zusammengestellten Verbindungen 7-22 synthetisiert.

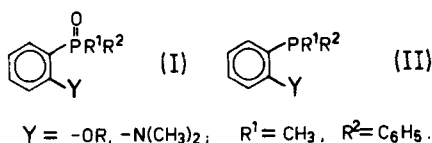


Abwandlungsfähige Zwischenprodukte zur Synthese von Verbindungen vom Typ I und II sind die Phosphonigsäurediethylamidchloride 23 und 24 und die Phosphinigsäureamide 25-29.

Aus Methyl-phenylphosphinsäuremethylester erhält man mit 2-substituierten Arylgrignard-Verbindungen die chiralen Phosphinoxide 34 bis 37. (-)(S)-Methyl-phenylphosphinsäurementhylester 33 reagiert mit 2-Dimethylaminophenylmagnesiumbromid nach (10) zum (+)(S)-2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenylphosphinoxid (+)(S) 4, das mit PhSiH_3 zu (+)(R)-2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenylphosphin 3 desoxygeniert wird.

Zur Unterscheidung elektronischer und sterischer Effekte bei der Homogenhydrierung mit Rh(1)-Phosphin-Komplexen wurden die optisch aktiven tertiären Phosphine 39 und 41 aufgebaut (II; $Y = \text{SMe}$, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$: 39 (II; $Y = \text{Et}$, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$: 41).

Compounds of the type C_6H_5Y ($Y = OR, -NMe_2$), are lithiated with *n*-butyllithium (*n*-BuLi) in the ortho-position according (1) and transformed by special reactions to compounds of the type I and II.



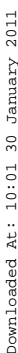
The representatives 7-22 of the type I with $Y = OR$ are listed in Table I.

The phosphonic acid amides 25-29 are important intermediates.

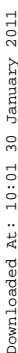
Starting with methyl-phenyl-phosphinic acid methylester and 2-substituted aryl-grignard compounds the chiral phosphinoxides 34-37 are obtained. (-)(S)-Methyl-phenylphosphinic acid menthylester 33 and 2-dimethylaminophenylmagnesium bromide react according (10) to (+)(S)-2-dimethylaminophenylphosphine oxide (+)(S) 4. With PhSiH_3 (+)(R)-2-dimethylaminophenyl-methyl-phenylphosphine 3 is formed.

*Gerhard Hesse in alter freundschaftlicher Verbundenheit zum 75. Geburtstag gewidmet.

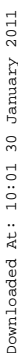
Downloaded At: 10:01 30 January 2011



Downloaded At: 10:01 30 January 2011

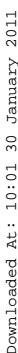


Downloaded At: 10:01 30 January 2011

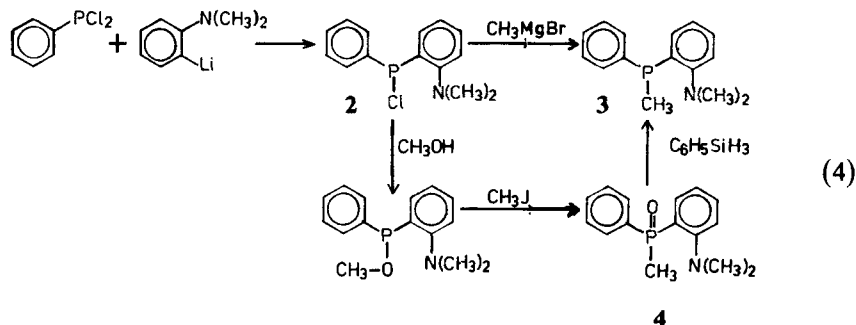


Downloaded At: 10:01 30 January 2011

Downloaded At: 10:01 30 January 2011

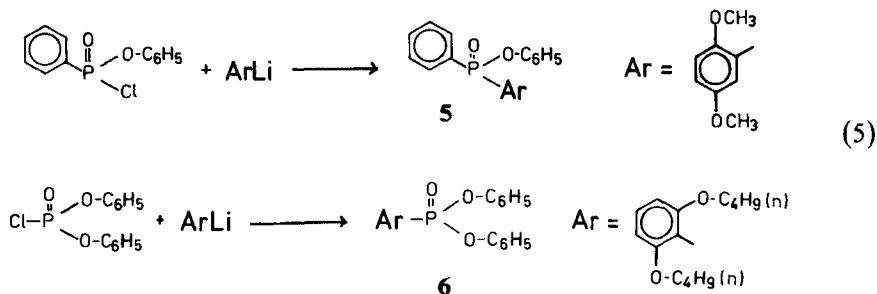


Die Verbindungen 2, 3 und 4 entstehen in übersichtlicher Reaktionsfolge nach (4).



Mit lithiiertem Brenzcatechindimethylether und Resorcindiethylether gelingt Reaktion (4) nicht. Negativ verliefen auch alle Umsetzungen mit Verbindungen, die in α -Stellung zur P(O)-Gruppe acide CH-Bindungen tragen, die metalliert werden können.

Mit Phenylphosphonsäure-*O*-phenylesterchlorid und Phosphorsäurediphenylesterchlorid gelangen dagegen die Umsetzungen nach (5).



Die weitere Abwandlung der Verbindungen 5 und 6, z.B. die Reaktion mit PCl_5 oder die Verseifung des Esters zur Säure, verliefen dagegen unbefriedigend.

Als erfolgreich und abwandlungsfähig erwiesen sich die Umsetzungen nach (6).

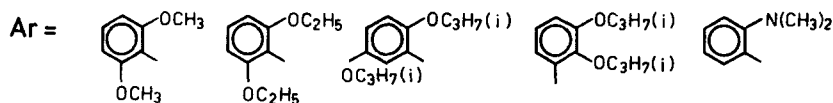
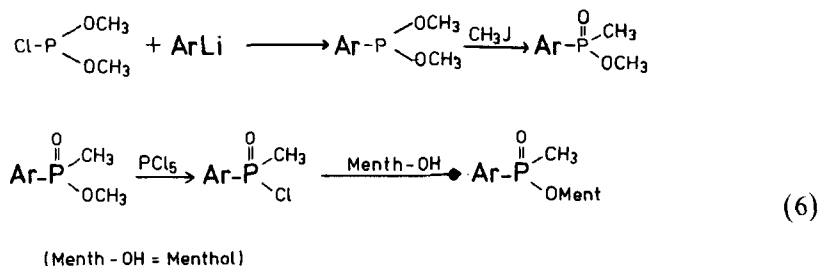







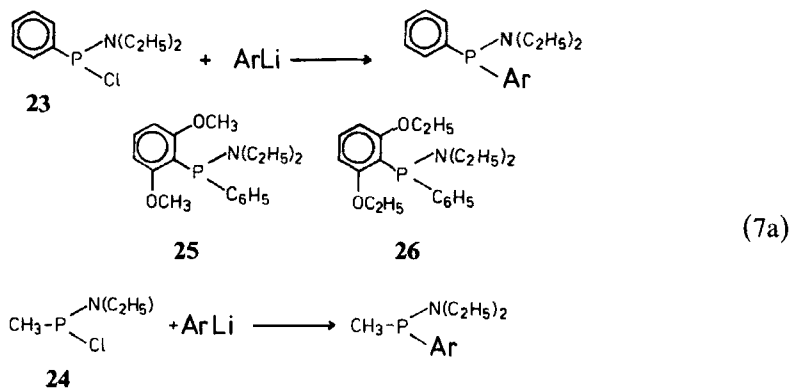
TABELLE 1

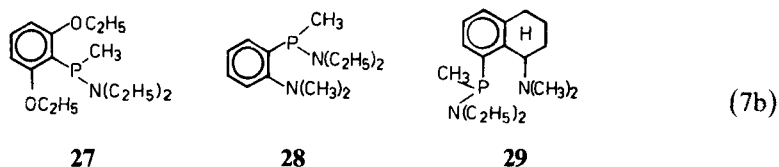
Nach (6) hergestellte Phosphonigsäuredimethylester (7–11)
Phosphinsäuremethylester (12–16), Phosphinsäurechloride
(17–19) und Phosphinsäurementhylester (20–22)

ArLi	--P--OCH_3 OCH_3	--P--CH_3 OCH_3	--P--CH_3 Cl	--P--CH_3 OMent
	7	12	17	20
	8	13		
	9	14	18	21
	10	15	19	22
	11	16		

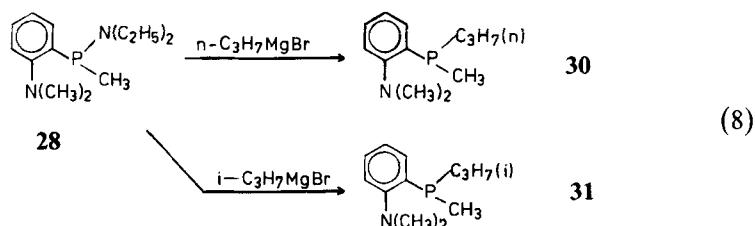
Nach (6) wurden die in Tabelle I aufgeführten Phosphonigsäuredimethylester, Phosphinsäuremethylester, Phosphinsäurechloride und Phosphinsäurementhylester 7–22 hergestellt.

Die Umsetzung von *o*-lithiiertem Dimethylanilin mit ClP(OMe)_2 nach (6) sowie die sich anschließende Arbusov-Reaktion zu **16** verlief mit unbefriedigenden Ausbeuten. Als recht ausbaufähig erwies sich schließlich die Umsetzung von Phenylphosphonigsäurediethylamidchlorid **23** nach (7a) und Methylphosphonigsäurediethylamidchlorid **24** nach (7b) mit *ortho*-lithiierten Arylverbindungen, die in guten Ausbeuten zu den erwarteten Phosphinigsäureamiden **25–29** führten.



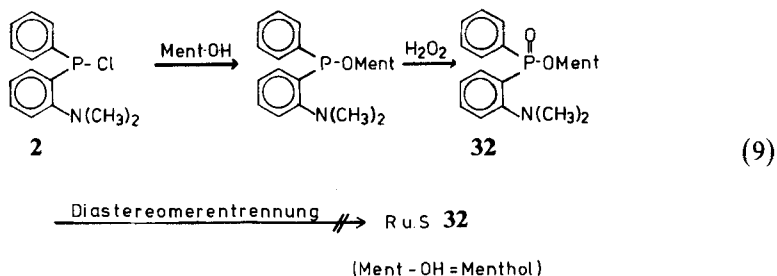


Die Verbindung **28** liefert mit Grignardverbindungen nach (8) die tertiären Phosphine **30** und **31**.



Synthese von optisch aktivem 2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenylphosphin 3 und der chiralen Phosphinoxide 34–37 mit einem ortho-substituierten Arylrest

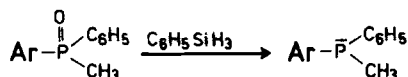
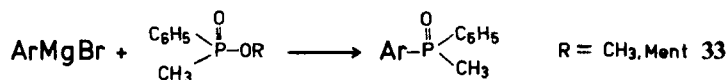
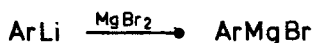
Als Zielverbindung sollte optisch aktives 2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenylphosphin **3** aufgebaut werden. Der folgende Weg (9) scheiterte daran, daß der Mentylester **32** nicht in die Diastereomeren aufgetrennt werden konnte.



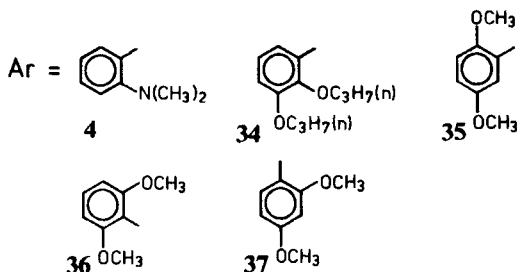
Mit diastereomerenreinem (–)(S)-Methyl-phenyl-phosphinsäurementhylester **33** erhält man jedoch nach (10) in einem THF/Toluol-Gemisch unter Inversion das optisch aktive Phosphinoxid (+)(S) **4**. In Ether/Toluol tritt beim Kochen über Nacht Racemisierung ein.

(+)(S) **4** konnte in bekannter Weise mit Phenylsilan unter Konfigurationserhaltung zu (+)(R)-2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenyl-phosphin **3** reduziert werden. Racemisches **3** erhält man am einfachsten aus 2-Dimethylaminophenyl-phenyl-chlorphosphin **2** mit Methylmagnesiumbromid in 73% Ausbeute.

Die chiralen Phosphinoxide **34–37** erhält man analog wie **4** nach (10) aus rac. Methyl-phenylphosphinsäuremethylester und Arylgrignardverbindungen. Auf die Desoxygenierung mit PhSiH_3 wurde vorläufig verzichtet.



(10)

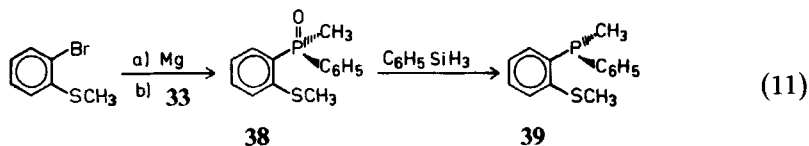


Tertiäre Phosphine (bzw. Phosphinoxide) mit stark chelatisierenden und nicht chelatisierenden funktionellen Gruppen in ortho-Stellung

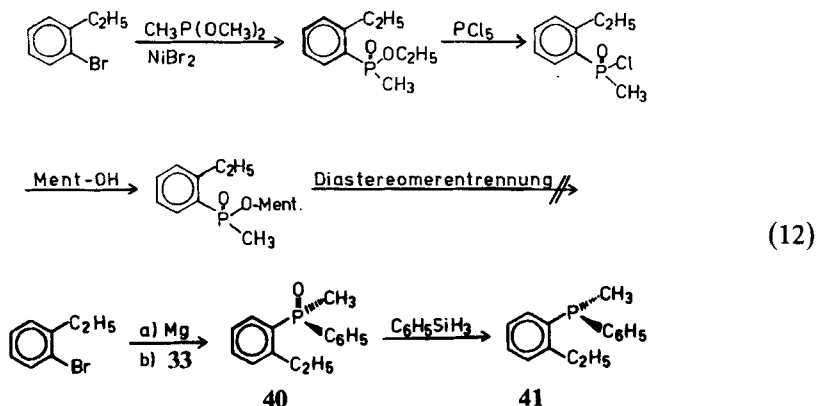
OR- und NR₂-Gruppen in ortho-Position von optisch aktiven tertiären Alkylarylphosphinen können bei der Homogenhydrierung mit Rh(I)-Phosphinkomplexen den optischen Induktionsgrad im Vergleich zu den nicht substituierten Analogmodellen dramatisch erhöhen.⁷ Um festzustellen, in welcher Weise elektronische und sterische Faktoren für diesen Effekt verantwortlich sind, haben wir versucht, einerseits die Methylmercaptogruppe und andererseits die Ethylgruppe in die ortho-Position eines optisch aktiven tertiären Phosphins einzuführen (Verbindung B): Y = SCH₃ bzw. C₂H₅; Z = P; R¹ = CH₃ R² = C₆H₅.

2-Mercaptomethylphenyl-methyl-phenyl-phosphin 39

Die Verbindung **39** wurde nach (11), die Verbindung **41** nach (12) aufgebaut

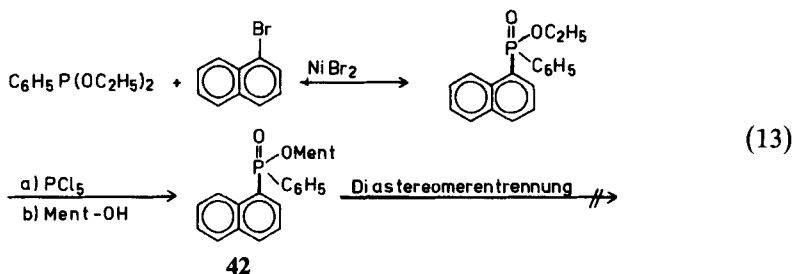


Die Synthese von optisch aktivem (2-Ethylphenyl)-methyl-phenyl-phosphin **41** gelang schließlich auf dem Reaktionsweg (12).



Mit rac. Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester erhält man racemisches **40** und **41**.

Eine Verbindung mit ebenfalls formal besetzter ortho-Position ist das Methyl-1-naphthyl-phenylphosphin, dessen Synthese nach (13) angestrebt, aber nur bis zur Stufe des 1-Naphthyl-phenylphosphinsäurementhylesters **42** durchgeführt werden konnte. Die Synthese scheiterte daran, daß **42** nicht in die Diastereomeren aufgetrennt werden konnte.



EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-60-MHz-Kernresonanzspektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Zur Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren diente ein Bruker WH-90-Gerät (36.43 MHz) äußerer Standard: 85% H_3PO_4 . Resonanzsignale bei höherem (tieferem) Feld als H_3PO_4 erhalten negative (positive) δ -Werte.

Zur Herstellung der Aryl-alkylether und tert. Amine und zur Durchführung der ortho-Lithiierung siehe.³⁻⁵ Hinweise zur Herstellung der Ausgangsverbindungen: Methylphosphonsäuredimethylester,⁸ Methylphosphonsäure,⁹ Cyclohexylphosphonsäuredichlorid,¹⁰ Phosphorsäurediphenylesterchlorid,¹¹ Phenylphosphonsäuredichlorid,¹² Methylphosphonigsäurediethylester,¹³ Phenylphosphonigsäurediethylester,¹⁴ Methylphosphonsäuredichlorid,¹⁵ Methylphosphonsäureethylesterchlorid,¹⁶ Phenylphosphonigsäurediethylamidchlorid **23**,¹⁷ Methylphosphonigsäurediethylamidchlorid **24**,¹⁸ Phenylphosphonigsäuredimethylester,¹³ Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester,¹⁹ Methyl-phenyl-phosphinsäurechlorid,²⁰ *o*-Brom-nitrobenzol,²¹ *o*-Bromanilin,²² *o*-Bromdimethylanilin,²³ 2-Brom-thiophenol,²⁴ 2-Brom-thioanisol,²⁵ 2-Ethyl-brombenzol,²⁶ 1-Brom-2,4-dimethoxy-benzol,²⁷ Methyl-phenyl-phosphinsäurementhylester **33**.^{28, 29}

Cyclohexylphosphonigsäurediethylamidchlorid aus Cyclohexylphosphonigsäuredichlorid und Diethylamin (Sdp._{0.08}: 135°C, Ausb. 78%). Phosphorigsäuredimethylesterchlorid² durch Disproportionierung von P(OCH₃)₃ und PCl₃. Ausb.: 34%, Sdp.₄₀: 30°C. Lit.³⁰ Sdp.₄₀ 39°C.

1-Naphthyl-phenyl-phosphinsäureethylester. Eine 170°C heiße Suspension von 21.8 g wasserfreiem NiBr₂ in 138 ml 1-Brom-naphthalin (1 mol) wird unter Rühren tropfenweise mit 247.6 g (1.2 mol) Phenylphosphonigsäurediethylester versetzt. Ethylbromid destilliert über einen auf 50°C thermostatisierten Kühler ab. Die Reaktionsmischung wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Ausb.: 189 g, 64%, Sdp._{0.02}: 190–200°C, Schmp.: 95°C, C₁₈H₁₇O₂P (296.3) Ber.: C, 72.96; H, 5.78. Gef.: C, 72.76; H, 5.87.

Analog wird hergestellt:

(2-Ethylphenyl)-methyl-phosphinsäureethylester aus *o*-Brom-ethylbenzol und Methylphosphonigsäurediethylester. Ausb.: 50%, Sdp._{0.01}: 105°C. C₁₁H₁₇O₂P (212.2) Ber.: C, 62.25; H, 8.07. Gef.: C, 61.83; H, 8.25.

1-Naphthyl-phenyl-phosphinsäurechlorid. Zu einer Lösung von 50.6 g (0.17 mol) 1-Naphthyl-phenyl-phosphinsäureethylester in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff werden langsam 35.3 g PCl₅ gegeben. Nach 3 h zieht man das Lösungsmittel ab und destilliert anschließend den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Ausb.: 45.8 g, 94%, Sdp._{0.01}: 198°C.

Analog erhält man:

(2-Ethylphenyl)-methyl-phosphinsäurechlorid. Ausb.: 87%, Sdp._{0.01}: 99–102°C.

1-Naphthyl-phenyl-phosphinsäurementhylester 42. Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 45.8 g (0.16 mol) 1-Naphthyl-phenyl-phosphinsäurechlorid, 28 g (0.18 mol) Menthol und 14 ml Pyridin in 200 ml Benzol (absol.) 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fällt Pyridin · HCl aus. Aus dem Filtrat kristallisiert nach Zugabe von *n*-Hexan der Menthylester **42** aus. Ausb.: 16.2 g, 25%. C₂₆H₃₁O₂P (406.5) Ber.: C, 76.82; H, 7.96. Gef.: C, 76.64; H, 7.70. Schmp.: 97°C (Benzol/*n*-Hexan 2x). [α]_D = −41.4° (c = 0.63; Benzol).

Analog wird hergestellt:

(2-Ethylphenyl)-methyl-phosphinsäurementhylester. Ausb.: 73%, Sdp._{0.1}: 155–160°C. C₁₉H₃₀O₂P (321.4) Ber.: C, 70.99; H, 9.41. Gef.: C, 70.39; H, 9.82. [α]_D = −43.9° (c = 20.0, Benzol). Das Diastereomerengemisch konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden.

Bis-(2-dimethylaminophenyl)-methyl-phosphinoxid 1. Bei −70°C wird eine Lösung von 0.1 mol 2-Lithium-*N,N*-dimethylanilin zu 124 g (1 mol) Trimethylphosphit getropft. Nach dem Entfernen des überschüssigen Trimethylphosphits und des entstandenen Niederschlags wird der verbliebene Rückstand mit 1 g KI in 200 ml Benzol über Nacht erhitzt. Das Phosphinoxid **1** wird fraktioniert destilliert und aus *n*-Pentan umkristallisiert. Schmp.: 138°C, Ausb.: 5.14 g, 17%. C₁₇H₂₃N₂OP (302.4) Ber.: C, 67.53; H, 7.67; N, 9.26. Gef.: C, 67.54; H, 7.81; N, 9.44. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (d, J_P = 14 Hz, 3 H, P—CH₃), (s, 12 H; N—CH₃), 7.2–8.1 (m, 8 H, Aromaten-H).

2-Dimethylaminophenyl-phenyl-chlorphosphin 2. Zu 239 g (1.34 mol) Phenylchlorphosphin in 100 ml Ether werden unter Kühlung 0.134 mol 2-Dimethylaminophenyllithium in 300 ml Ether eingetropft. Das entstandene Lithiumchlorid wird abfiltriert und der nach dem Eindampfen verbliebene Rückstand fraktioniert destilliert. Das hellgelbe Öl kristallisiert beim Stehen durch. Sdp._{0.01}: 136°C; Ausb.: 30.1 g, 85%. C₁₄H₁₅ClNP (263.7) Ber.: C, 63.76; H, 5.73; N, 5.31. Gef.: C, 59.40; H, 6.45; N, 4.74. Folgeprodukte ergaben korrekte Analysenwerte. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.2 (s, 6 H, N—CH₃), 7.1–8.3 (m, 9 H, Aromaten-H).

(a) *2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenyl-phosphin 3.* 13.2 g (0.05 mol) 2-Dimethylaminophenyl-phenyl-chlorphosphin in 50 ml Ether werden mit 0.05 mol Methylmagnesiumbromid umgesetzt. Anschließend wird mit einer ges. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und fraktioniert destilliert. Sdp._{0.025}: 135°C; Ausb.: 8.8 g, 73%. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.2 (d, J_{P-H} = 10 Hz, 3 H; P—CH₃), 2.5 (s, 6 H; N—CH₃), 6.8–7.9 (m, 9 H; Aromaten-H).

(b) (+)(*R*)-2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenyl-phosphin (+)(*R*) **3**. 1.52 g (5.86 mmol) (+)(*S*)-2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenyl-phosphinoxid werden mit 1.4 g (12.8 mmol) Phenylsilan bei 70°C 24 h erhitzt und anschließend im Kugelrohr destilliert. Ausb.: 1.15 g, 81%. [α]_D = 8.8° (c = 2.3; Benzol).

2-Dimethylaminophenyl-phenyl-phosphinigsäuremethylester aus 2-Dimethylaminophenyl-phenyl-chlorphosphin **2** mit Natriumalkoholat. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.4$ (s, 6 H, N-CH_3), 3.8 (d, $J_P = 12$ Hz, 3 H, P-O-CH_3), 7.3–8.1 (m, 9 H, Aromaten-H).

2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenyl-phosphinoxid **4**

(a) Der rohe 2-Dimethylaminophenyl-phenyl-phosphinigsäureethylester wird in Toluol mit KI 2 Tage unter Rückfluß erhitzt und das Phosphinoxid fraktioniert destilliert. Schmp.: 130°C (Benzol), Ausb.: 24.5 g, 82%, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NOP}$ (259.3) Ber.: C, 69.48; H, 6.99; N, 5.40. Gef.: C, 69.59; H, 7.03; N, 5.30. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.1$ (d, $J_P = 14$ Hz, 3 H, P-CH_3), 2.3 (s, 6 H, N-CH_3), 7.1–8.9 (m, 9 H, Aromaten-H).

(b) (+)(S)-2-Dimethylaminophenyl-methyl-phenyl-phosphinoxid (+)(S) **4**. Zu einer Lösung von 2-Dimethylaminophenyl-magnesiumbromid in 300 ml THF, ausgehend von 130 g (0.65 mol) 2-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 16.2 g (0.67 mol) Magnesiumspäne, läßt man 56 g (0.22 mol) (–)(S)-Methyl-phenyl-phosphinsäurementhylester **33** (op. ca. 90%) in 500 ml Toluol tropfen. Nach Entfernen des THF wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit konz. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und destilliert. Sdp._{0.1}: 160°C , Ausb.: 10.2 g (0.039 mol) 18%. $[\alpha]_D = +19.4^\circ$ ($c = 1.1$; Benzol).

(2,5-Dimethoxyphenyl)-phenyl-phosphinsäurephenylester **5**. Nach bekannter Vorschrift³ aus Phenylphosphonsäurephenylesterchlorid und 2,5-Dimethoxyphenyllithium in Toluol. Ausb.: 13.2 g, 31%, Schmp.: 67°C . $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (354.3) Ber.: C, 67.79; H, 5.40. Gef.: C, 67.49; H, 5.67.

(2,6-Di-*n*-butoxyphenyl)-phosphonsäure-diphenylester **6**. Analog aus Phosphorsäurediphenylesterchlorid und 2,6-Di-*n*-butoxyphenyllithium. Ausb.: 39.3 g, 72%, Schmp. 73°C . $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{P}$ (454.5) Ber.: C, 68.71; H, 6.88. Gef.: C, 68.73; H, 6.92.

(2,6-Dimethoxyphenyl)-phosphonigsäuredimethylester **7**. In einem Dreihalskolben (A) wird eine Lösung von 60 ml (0.4 mol) Phosphonigsäuredimethylesterchlorid in 300 ml Ether vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. In einem zweiten Dreihalskolben (B) werden nach dem Standardverfahren 0.38 mol 2,6-Dimethoxy-phenyl-lithium aus 55 g (0.4 mol) Resorcindimethylether und 300 ml (0.38 mol) *n*-Butyllithium in 100 ml *n*-Hexan bei 42°C über Nacht hergestellt. Die Reaktionsgefäße A und B werden mittels einer 1 mm Stahlschraube miteinander verbunden und die frisch hergestellte lithiumorganische Lösung in den Kolben A gedrückt.

Danach wird 1 h unter Rückfluß gekocht und anschließend das ausgefallene Lithiumchlorid unter Ausschluß von Luft entfernt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der rohe Ester **7** wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Analog werden hergestellt:

(2,6-Diethoxyphenyl)-phosphonigsäuredimethylester **8**. Ausb.: 64%, Sdp._{0.1}: 90°C .

(2,5-Di-isopropoxyphenyl)-phosphonigsäuredimethylester **9**. Ausb.: 37%, Sdp._{0.1}: 145°C .

(2,3-Di-isopropoxyphenyl)-phosphonigsäuredimethylester **10**. Ausb.: 64%, Sdp._{0.08}: 110°C .

(2-Dimethylaminophenyl)-phosphonigsäuredimethylester **11**. Ausb.: 24%, Sdp.₁₈: 136°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.6$ (s, 6 H, N-CH_3), 3.45 (d, $J_{P-H} = 11$ Hz, 6 H, P-O-CH_3), 6.9–8.0 (m, 4 H, Aromaten-H).

(2,6-Dimethoxyphenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **12**. Der rohe (2,6-Dimethoxyphenyl)-phosphonigsäure-dimethylester **7** wird in 900 ml Toluol (absol.) nach Zugabe einer katalytischen Menge Methyljodid unter Schutzgas über Nacht unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Ausb.: 61.7 g, 71% (bez. auf Aryl-lithium). Sdp._{0.5}: 143°C , Schmp.: 45°C . $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ (230.2) Ber.: C, 52.18; H, 6.57. Gef.: C, 52.70; H, 6.73. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.7$ (d, $J_P = 15$ Hz, 3 H, P-CH_3), 3.6 (d, $J_P = 11$ Hz, 3 H, P-O-CH_3), 4.75 (s, 6 H, O-CH_3), 6.3–7.3 (m, 3 H, Aromaten-H).

Analogreaktionen:

(2,6-Diethoxyphenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **13** aus 41 g (0.16 mol) Phosphonigsäureester **8**. Ausb.: 35 g, 86%, Sdp._{0.1}: 109°C , Schmp.: 54°C . $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (258.3) Ber.: C, 55.81; H, 7.41. Gef.: C, 55.18; H, 7.32.

(2,5-Di-isopropoxyphenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **14** aus 33 g (0.115 mol) Phosphonigsäuredimethylester **9**. Ausb.: 27 g, 82%, Sdp._{0.05}: 147°C, Schmp.: 54°C. C₁₄H₂₃O₄P (286.3) Ber.: C, 58.73; H, 8.10. Gef.: C, 58.50; H, 8.31. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 [d, J = 6 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.65 (d, J_P = 15 Hz, 3 H, P—CH₃), 3.35 (d, J_P = 11 Hz, 3 H, P—O—CH₃), 4.15–4.55 (m, 2 H, O—CH), 6.5–8.1 (m, 3 H, Aromaten-H).

(2,3-Di-isopropoxyphenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **15**. Analog erhält man aus 65 g (0.23 mol) (2,3-Di-isopropoxyphenyl)-phosphonigsäuredimethylester **10** die Titelverbindung. Ausb.: 52.4 g, 80%, Sdp._{0.03}: 122°C. C₁₄H₂₃O₄P (286.3) Ber.: C, 58.73; H, 8.10. Gef.: C, 58.66; H, 8.29.

(2-Dimethylaminophenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **16**. 17 g (0.08 mol) (2-Dimethylaminophenyl)-phosphonigsäuredimethylester in 80 ml Benzol werden mit 11.3 g (0.08 mol) Methyljodid versetzt und unter Luftausschluß 3 h unter Rückfluß gekocht. Man gibt das Reaktionsgemisch zu Natriumalkoholat, zersetzt mit Wasser und trennt die organische Phase ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausb.: 8 g, 47%, Sdp._{0.1}: 120°C. C₁₀H₁₆NO₂P (213.2) Ber.: C, 56.33; H, 7.56; N, 6.57. Gef.: C, 58.29; H, 7.92; N, 6.16. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.7 (d, J_{P—H} = 14 Hz, 3 H, P—CH₃), 2.6 (s, 6 H, N—CH₃), 3.6 (d, J_{P—H} = 10 Hz, 3 H, P—O—CH₃), 6.9–7.9 (m, 4 H, Aromaten-H).

(2,6-Dimethoxyphenyl)-methyl-phosphinsäurechlorid **17** aus 50 g (0.22 mol) (2,6-Dimethoxyphenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **11** in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff (absol.) und 45 g (0.22 mol) PCl₅. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Entfernen der niedrigsiedenden Anteile bei einer Badtemperatur von 140°C im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand wegen der leichten Zersetzlichkeit des Chlorids ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Analog werden hergestellt:

(2,5-Di-isopropoxyphenyl)-methyl-phosphinsäurechlorid **18** aus **14** und PCl₅. Zersetzt sich bei der Destillation.

(2,3-Di-isopropoxyphenyl)-methyl-phosphinsäurechlorid **19** aus **15** und PCl₅. Ausb.: 88%, Sdp._{0.05}: 142°C.

(2,6-Dimethoxyphenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **20**. Die Lösung des Phosphinsäurechlorids **17** in 150 ml Benzol (absol.), 25 ml Pyridin und 31.2 g (0.2 mol) Menthol wird über Nacht unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Pyridin/HCl wird abgesaugt, das Filtrat zuerst mit verd. HCl, dann mit gesättigter NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt und anschließend über K₂CO₃ getrocknet. Es wird destillativ aufgearbeitet. Ausb.: 25.8 g, 37%, Sdp._{0.03}: 168°C. C₁₉H₃₁O₄P (354.4) Ber.: C, 64.39; H, 8.81. Gef.: C, 64.12; H, 9.16. ¹H-NMR: (CDCl₃): δ = 0.4–1.5 (m, 19 H, Aliphaten-H), 1.8 (d, J_P = 15 Hz, J_{R,S} = 2 Hz, 3 H, P—CH₃), 7.8 (s, 6 H, —O—CH₃), 6.3–7.4 (m, 3 H, Aromaten-H).

(2,5-Di-isopropoxyphenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **21**. Analog aus **18** und Menthol. Ausb.: 25% (bez. auf Phosphinsäuremethylester). Sdp._{0.1}: 190°C.

(2,3-Di-isopropoxyphenyl)-methyl-phosphinsäuremethylester **22** analog aus **19** und Menthol. Ausb.: 63%, Sdp._{0.2}: 168°C (teilweise Zersetzung).

(2,6-Dimethoxyphenyl)-phenyl-phosphinigsäurediethylamid aus Resorcindimethylether **25**. In einem Kolben (A) werden 53.8 g (0.39 mol) Resorcindimethylether mit 300 ml (0.39 mol) *n*-Butyllithium zu 2,6-Dimethoxyphenyllithium umgesetzt. In einem 2 l Dreihalskolben (B) der mit Rührer, Kühler und einem mit einer Siliconmembrane verschlossenen Quickfit ausgerüstet ist, wird unter Argon 84 g (0.39 mol) Phenylphosphonigsäurediethylamidchlorid in 400 ml absol. Ether vorgelegt. Die lithiumorganische Lösung wird durch eine 1 mm Stahlschleife aus dem Kolben A mit Argon langsam in den mit Eis gekühlten Kolben B übergedrückt. Reaktionstemp. max. 45°C. Nach der Zugabe von weiteren 300 ml absol. Ether läßt man das entstandene Lithiumchlorid absitzen, dekantiert unter Schutzgas die org. Lösung ab. Der Rückstand der Lösung wird fraktioniert destilliert. Ausb.: 69%, Sdp._{0.06}: 147–150°C. C₁₈H₂₄NO₂P (317.4) Ber.: C, 68.12; H, 7.62; N, 4.41. Gef.: C, 67.85; H, 7.47; N, 4.49. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (t, J = 7 Hz, 6 H, —CH₃), 2.9–3.3 (m, 4 H, —CH₂—), 3.55 (s, 6 H, —O—CH₃), 6.4–7.3 (m, 8 H, Aromaten-H).

Analog werden hergestellt:

(2,6-Diethoxyphenyl)-phenyl-phosphinigsäurediethylamid **26** aus Resorcindiethylether. Ausb.: 48%, Sdp._{0.2}:

156°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (t, $J = 7$ Hz, 6 H, CH_3), 1.05 (t, $J = 7$ Hz, 6 H, CH_3), 3.0–3.4 (m, 4 H, CH_2), 3.6–4.0 (m, 4 H, CH_2), 6.4–7.3 (m, 8 H, Aromaten-H).

(2,6-Diethoxyphenyl)-methyl-phosphinigsäurediethylamid **27** aus Resorcindiethylether und Methyl-phosphinigsäurediethylamidchlorid **24**. Ausb.: 77%, Sdp._{0.04}: 123°C. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{NP}$ (283.4) Ber.: C, 63.58; H, 9.25; N, 4.94. Gef.: C, 63.69; H, 9.53; N, 4.98. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ –1.4 (m, 12 H, $-\text{CH}_3$), 1.8 (d, $J_P = 8$ Hz, 3 H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 2.9–3.9 (m, 8 H, $-\text{CH}_2$), 6.2–7.2 (m, 3 H, Aromaten-H).

2-Dimethylaminophenyl-methyl-phosphinigsäurediethylamid **28** aus *N,N*-Dimethylanilin und Methylphosphinigsäurediethylamidchlorid **24**. Ausb.: 62%, Sdp._{0.075}: 90°C. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}$ (238.3) Ber.: C, 65.52; H, 9.73; N, 11.76. Gef.: C, 65.79; H, 9.93; N, 12.07. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.0$ (t, $J = 7$ Hz, 6 H, NCH_2CH_3), 1.5 (d, $J_{P-H} = 14$ Hz, 3 H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 2.6 (s, 6 H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 2.8–3.1 (m, 4 H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 6.8–7.4 (m, 4 H, Aromaten-H).

8-[(1-Dimethylamino)-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl]-methyl-phosphinigsäurediethylamid **29** aus (RS)-1-Dimethylamino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalinithiierung⁵ und Methylphosphinigsäurediethylamidchlorid. Ausb. 51%, Sdp._{0.05}: 130°C (geringe Zersetzung). $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$ (292.4) Ber.: C, 69.83; H, 9.99; N, 9.58. Gef.: C, 71.14; H, 9.78; N, 6.50. bestätigt durch Massenspektrum.

(2-Dimethylaminophenyl)-methyl-*n*-propyl-phosphin **30**. Zu einer Grignard-Lösung, hergestellt aus 8.5 g (0.35 mol) Magnesiumspänen und 37 g (0.3 mol) Propylbromid in 130 ml Ether, gibt man innerhalb 15 min eine Lösung von 19 g (0.08 mol) 2-Dimethylaminophenyl-methyl-phosphinigsäurediethylamid **28** in 250 ml absol. Toluol. Der Ether wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und jeweils durch die gleiche Menge Toluol ersetzt. Bei einer Siedetemperatur von 108°C wird über Nacht unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 400 ml NH_4Cl -Lösung zersetzt und aufgearbeitet. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NP}$ (209.3) Ber.: C, 68.87; H, 9.63; N, 6.69. Gef.: C, 68.86; H, 9.88; N, 6.57. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ –1.75 (m, 7 H, C_3H_7), 1.25 (d, $J_{P-H} = 10$ Hz, 3 H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 2.7 (s, 6 H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 6.9–8.0 (m, 4 H, Aromaten-H).

(2-Dimethylaminophenyl)-methyl-isopropyl-phosphin **31** analog **30** mit Isopropylmagnesiumbromid. Ausb.: 11.1 g, 66%, Sdp._{0.2}: 75°C. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NP}$ (209.3) Ber.: C, 68.87; H, 9.63; N, 6.69. Gef.: C, 68.39; H, 10.06; N, 6.66. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.8$ –1.1 (m, 7 H, $i\text{-C}_3\text{H}_7$), 1.15 (d, $J_{P-H} = 10$ Hz, 3 H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 2.7 (s, 6 H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 6.9–8.0 (m, 4 H, Aromaten-H).

2-Dimethylaminophenyl-phenyl-phosphinsäurementylester **32**. Der aus 7.8 g (50 mmol) (–)-Menthol und 10.8 g (40 mmol) 2-Dimethylaminophenyl-phenyl-chlorphosphin hergestellte Phosphinigsäurementylester wird mit H_2O_2 oxidiert. Ausb.: 11.5 g, 70%, Sdp._{0.01}: 208°C. $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{P}$ (399.5) Ber.: C, 74.52; H, 8.11; N, 3.87. Gef.: C, 74.21; H, 8.26; N, 3.40. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.5$ –1.9 (m, 19 H, Aliphaten-H), 2.4 (s, 6 H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 7.0–8.3 (m, 9 H, Aromaten-H).

Racemische und optisch aktive tertiäre Phosphinoxide und Phosphine mit einem ortho-substituierten Arylrest

(2,3-Dipropoxyphenyl)-phenyl-methyl-phosphinoxid **34**. Nach der Standardvorschrift werden 50 g (0.26 mol) Brenzcatechin-di-*n*-propylether mit 200 ml (0.26 mol) *n*-Butyl-lithium in 2,3-Di-*n*-propoxyphenyl-lithium übergeführt. In einem getrennten Reaktionsgefäß stellt man durch Umsetzung von 8.5 g (0.35 mol) Magnesium mit 58 g (0.31 mol) Ethylbromid in 250 ml THF wasserfreies MgBr_2 her. Nach dem Abkühlen in einem Methanol-Trockeneis-Bad wird die MgBr_2/THF -Lösung unter Rühren tropfenweise mit der oben hergestellten lithiumorganischen Verbindung (in Hexan) vereinigt. Bei Raumtemp. gibt man zum Kolbeninhalt tropfenweise eine Lösung von 30 g (0.18 mol) Methyl-phenyl-phosphinsäurementylester in 200 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird anschließend, wie für (+)(S) **4** beschrieben, aufgearbeitet. Ausb.: 34 g, 57%, Sdp._{0.07}: 203°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$ (332.4) Ber.: C, 68.66; H, 7.58. Gef.: C, 68.57; H, 7.89. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.7$ –1.6 (m, 10 H, C_2H_5), 1.9 (d, $J_P = 14$ Hz, 3 H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 3.4–3.8 (m, 4 H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5$), 6.5–8.0 (m, 8 H, Aromaten-H).

(2,5-Dimethoxyphenyl)-methyl-phenyl-phosphinoxid **35** aus Hydrochinondimethylether analog **34**. Ausb.: 78%, Sdp._{0.02}: 191°C, Schmp.: 88°C (Aceton). $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ (276.3) Ber.: C, 65.22; H, 6.20. Gef.: C, 65.00; H, 6.12. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.0$ (d, $J_P = 14$ Hz, 3 H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 3.6, 3.75 (s, 6 H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 6.7–7.9 (8 H, Aromaten-H).

(2,6-Dimethoxyphenyl)-methyl-phenyl-phosphinoxid **36** aus Resorcindimethylether analog **34**. Ausb.: 16%, Sdp._{0.08}: 203°C, Schmp.: 170°C (Aceton). $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ (276.3) Ber.: C, 65.22; H, 6.20. Gef.: C, 65.42; H, 6.31. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.9$ (d, $J_P = 14$ Hz, 3 H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 3.5 (s, 6 H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 6.7–7.9 (8 H, Aromaten-H).

(2,4-Dimethoxyphenyl)-phenyl-methyl-phosphinoxid **37**. Eine Grignard-Lösung aus 92 g (0.5 mol) 1-Brom-2,4-dimethoxybenzol und 12.2 g (0.5 mol) Magnesiumspänen in 300 ml THF wird mit 51 g (0.3 mol) Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester umgesetzt und analog **34** aufgearbeitet. Ausb.: 87%, Sdp._{0.1}: 190°C. C₁₅H₁₇O₃P (267.3) Ber.: C, 65.22; H, 6.20. Gef.: C, 65.32; H, 6.30. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.9 (d, J_P = 15 Hz, 3 H, P—CH₃), 3.55; 3.65 (s, 6 H, O—CH₃), 6.5–8.0 (m, 8 H, Aromaten-H).

(R,S)-(2-Methylmercaptophenyl)-methyl-phenyl-phosphinoxid **38** analog (+)(S) **4** aus 61 g (0.3 mol) 1-Brom-2-mercaptomethylbenzol, 7.3 g (0.3 mol) Magnesiumspänen in 200 ml THF und 34 g (0.2 mol) Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester in 200 ml Toluol (absol.). Ausb.: 22.4 g, 42%, Sdp._{0.1}: 200–210°C, Schmp.: 128°C. C₁₄H₁₅OPS (262.3) Ber.: C, 64.10; H, 5.76. Gef.: C, 63.89; H, 5.80. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (d, J_P = 13 Hz, 3 H, P—CH₃), 2.20 (s, 3 H, S—CH₃), 7.0–8.0 (m, 9 H, Aromaten-H).

(+)(S)-(2-Methylmercaptophenyl)-methyl-phenyl-phosphinoxid (+)(S) **38** analog (rac. **38**), jedoch mit (S)(–)-Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester **33**. [α]_D = +18.3° (c = 0.6; Benzol).

(+)(R)-(2-Methylmercaptophenyl)-methyl-phenyl-phosphin (+)(R) **39** durch Umsetzung von (+)(S) **38** mit Phenylsilan analog (+)(R) **3** Ausb.: 80%, [α]_D = +17.3° (c = 1.3; Benzol).

(R,S)-(2-Ethylphenyl)-methyl-phenyl-phosphinoxid **40**. Analog (+)(S) **4** aus 86 g (0.5 mol) 1-Brom-2-ethylbenzol, 12.2 g (0.5 mol) Magnesiumspänen in 300 ml THF und 51 g (0.3 mol) Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester. Ausb.: 29 g, 40%, Sdp._{0.1}: 165°C, Schmp.: 91°C. C₁₅H₁₇OP (244.3) Ber.: C, 73.75; H, 7.02. Gef.: C, 73.65; H, 7.08. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.1 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₂—CH₃), 2.2 (d, J_P = 14 Hz, 3 H, P—CH₃), 2.9 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH₂—CH₃), 7.1–7.9 (m, 9 H, Aromaten-H).

(–)(S)-(2-Ethylphenyl)-methyl-phenyl-phosphinoxid (–)(S) **40** analog (rac. **40**) mit (–)(S)-Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester **33**. [α]_D = –8.16° (c = 0.73; Benzol).

(–)(R)-(2-Ethylphenyl)-methyl-phenyl-phosphin (–)(R) **41** durch Reduktion von **40** mit Phenylsilan analog (+)(R) **3**. Ausb.: 78%, [α]_D = –3.4° (C = 1.2; Benzol).

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen zur homogenkatalytischen Hydrierung.

LITERATUR

105. Mitteil. L. Horner und K. H. Dickerhof, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 331 (1983).
2. Auszug aus der Dissertat. Univ. Mainz 1982.
3. L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 189 (1983).
4. L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 253 (1983).
5. L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 165 (1983).
6. L. Horner, A. J. Lawson und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 353 (1982).
7. W. S. Knowles, M. J. Sabacki und B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 10. W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 106 (1983).
8. S. Sasse, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 388 Thieme, Stuttgart 1963.
9. S. Sasse, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 355 Thieme, Stuttgart 1963.
10. S. Sasse, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 400 Thieme, Stuttgart 1963.
11. P. Brigl und H. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **72**, 2121 (1939).
12. A. D. F. Toy, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 186 (1948).
13. F. W. Hoffmann und T. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1150 (1958).
14. S. Sasse, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 326 Thieme, Stuttgart 1963.
15. S. Sasse, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 388 Thieme, Stuttgart 1963.

16. V. A. Shokol, G. A. Gdik, B. Y. Libmann und G. I. Derbach, *Zh. Obshch. Khim.*, **36**, 1636 (1966).
17. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson und W. B. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5206 (1970).
18. J. R. van Wazer und L. Maier, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 812 (1964).
19. S. Sasse, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 252.
20. S. Sasse, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 243.
21. R. W. West, *J. Chem. Soc.*, **127**, 494 (1925).
22. Weygand Hilgetag, Organisch-chemische Experimentierkunst, 4. Aufl., S. 266, J. A. Barth, Leipzig 1970.
23. Weygand Hilgetag, Organisch-chemische Experimentierkunst, 4. Aufl., m S. 510, J. A. Barth, Leipzig 1970.
24. G. Schwarzenbach und H. Egli, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1176 (1934).
25. G. A. Holmberg, *Acta Chim. Scand.*, **9**, 555 (1955).
26. C. Hansch und C. F. Geiger, *J. Org. Chem.*, **24**, 1025 (1959).
27. G. Wittig und U. Pockels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **72**, 89 (1939).
28. O. Korpium, R. A. Lewis, J. Chickos und K. Mislow, *J. Am. Soc.*, **90**, 4842 (1968).
29. W. S. Knowles und M. J. Sabacky, *Advan. Chem. Ser.*, **132**, 274 (1974).
30. M. Baudler, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **59**, 173 (1955).