

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 104¹ TERTIÄRE PHOSPHINE BZW. ARSINE DURCH REDUKTIVE SPALTUNG QUARTÄRER PHOSPHONIUM-UND ARSONIUMSALZE MIT ALKALIAMALGAMEN

Leopold Horner^a; Karlheinz Dickerhof^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, Leopold and Dickerhof, Karlheinz(1983) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 104¹ TERTIÄRE PHOSPHINE BZW. ARSINE DURCH REDUKTIVE SPALTUNG QUARTÄRER PHOSPHONIUM-UND ARSONIUMSALZE MIT ALKALIAMALGAMEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 15: 2, 213 – 218

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073296

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073296>

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 104¹ TERTIÄRE PHOSPHINE BZW. ARSINE DURCH REDUKTIVE SPALTUNG QUARTÄRER PHOSPHONIUM- UND ARSONIUMSALZE MIT ALKALIAMALGAMEN

LEOPOLD HORNER* und KARLHEINZ DICKERHOF

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

(Received December 21, 1982)

The reductive cleavage of achiral and optical active quaternary phosphonium and arsonium salts with alkali metal amalgams forming tertiary phosphines and tertiary arsines succeeds in high yields at room-temperature with retention of configuration.

In the reductive cleavage of onium salts containing both the benzyl and the tert.butyl group the reductive elimination of the tert.butyl groups predominates. In the reductive cleavage of quaternary phosphonium and arsonium salts alkali metal amalgams are superior to the conventional cathodic cleavage.

Die reduktive Abspaltung eines Liganden aus achiralen und optisch aktiven quartären Phosphonium- und Arsoniumsalzen unter Bildung tertiärer Phosphine und Arsine gelingt mit Alkali amalgamen unter Erhaltung der Konfiguration in hohen Ausbeuten bei Raumtemperatur.

Bei der konkurrierenden reduktiven Abspaltung der Benzyl- und tert. Butylgruppe aus Oniumsalzen, die beide Gruppen als Liganden enthalten, ist die Eliminierung der tert. Butylgruppe bevorzugt.

Die reduktive Spaltung quartärer Phosphonium- und Arsoniumsalze mit Alkali amalgamen ist der bisher üblichen kathodischen Spaltung präparativ überlegen.

Die unter Konfigurationserhaltung verlaufende reduktive Spaltung optisch aktiver quartärer Phosphonium- und Arsoniumsalze an der Quecksilberkathode war bisher die Methode der Wahl zur präparativen Herstellung optisch aktiver tertiärer Phosphine und Arsine.^{2,3} Unsere experimentell abgestützten Vorstellungen zum Mechanismus dieser Reaktion haben wir 1980 in drei Veröffentlichungen niedergelegt.⁴ Wir haben jetzt gefunden, daß die reduktive Spaltung quartärer Phosphonium- und Arsoniumsalze (sowie tertiärer Sulfoniumsalze) ebenfalls unter Retention leichter und mit präparativem Vorteil mit Alkali amalgamen gelingt. Hinzu kommt, daß die Amalgame des Lithiums, Natriums und Kaliums (auch des Bariums) jetzt elektrochemisch leicht zugänglich geworden sind.⁵

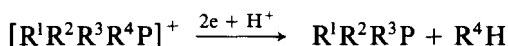
Die Reaktionsbedingungen

Alkali amalgame haben gegenüber der klassischen Elektroreduktion mit Quecksilber als Kathode den Vorteil, daß sie auch in Lösungsmitteln mit einer für präparative Zwecke ungenügenden elektrischen Leitfähigkeit noch voll ihre reduktive Wirkung

*Dedicated to my friend, Robert F. Hudson, on the occasion of his 60th birthday.

entfalten können.⁶ Aus Löslichkeitsgründen muß jedoch die reduktive Spaltung der oben genannten Oniumverbindungen mit Alkali amalgamen in Alkoholen durchgeführt werden. Hierbei hat Methanol den Nachteil, daß es mit Lithium amalgam (Li/Hg) bei Raumtemperatur unter Wasserstoffentwicklung reagiert; der weniger acide Isopropylalkohol ist für Li/Hg das geeignetere Lösungsmittel. Natrium- und Kalium amalgam (Na/Hg und K/Hg) können dagegen ohne wesentlichen Verlust auch in Methanol als Reaktionsmedium umgesetzt werden. Für die Spaltungsrichtung gilt auch für Alkali amalgame die früher von uns angegebene Haftfestigkeitsreihe.⁷

Die Elektroreduktion nimmt folgenden Verlauf:



Am Beispiel des Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromids als Modellverbindung haben wir den Einfluß des Lösungsmittels und der Art des Alkali amalgams auf die Ausbeute an tertiärem Phosphin und die Reaktionszeit ermittelt (Tabelle I).

Tabelle I zeigt, daß Na/Hg und K/Hg dem Li/Hg eindeutig überlegen sind. Aber auch die klassische kathodische Spaltung, die apparativ aufwendiger ist und langsamer verläuft, hat gegenüber der billigeren reduktiven Spaltung mit Na/Hg und K/Hg an Bedeutung verloren.

Zur weiteren Absicherung des Reaktionsverlaufes haben wir Benzyl-n-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid **3** und Benzyl-tert.butyl-methyl-phenylphosphoniumbromid **4** in absol. Methanol mit Na/Hg und K/Hg umgesetzt.

Aus **3** entstand mit Na/Hg in 85%, mit K/Hg in 78% Ausbeute n-Butyl-methyl-phenylphosphin **5**.

Wie bei der kathodischen Spaltung von **4** bereits früher beobachtet, erhält man auch mit Na/Hg (81%) und K/Hg (79%) in den in Klammern angegebenen Ausbeuten ein Gemisch aus tert. Butyl-methyl-phenyl-phosphin **6** und Benzyl-methyl-phenylphosphin **7**. Dabei zeigt die tert. Butylgruppe elektrochemisch eine größere Abspaltungstendenz als die Benzylgruppe.

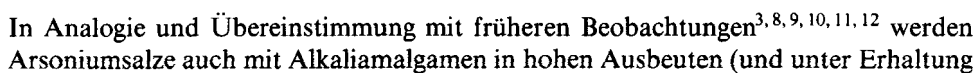
TABELLE I

Reduktive Spaltung von Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid **1** zu Methyl-phenyl-n-propylphosphin **2** (a) elektrochemisch und (b–e) mit Amalgamen in ca. 150 ml des jeweilig angegebenen Lösungsmittels (LM) bei Raumtemperatur

	LM	Rk. Zeit (min)	2 Ausb.	1 (rückisoliert)
(a) elektrochem.	MeOH	90	66	28
(b) Li/Hg	i-PrOH ^a	40	40	50
(c) Na/Hg	MeOH	20	83	—
(d) K/Hg	MeOH	30–40	81	—
(e) Ba/Hg	MeOH	16 h	—	95

^aDas Phosphoniumsalz löst sich nur in der Wärme und kristallisiert während der Reaktion aus. Es wird nach 40 min abgebrochen. Das Amalgam ist noch teilweise fest.

Aus dem unter vollständiger Konfigurationserhaltung gebildeten tertiären Phosphin **7** erhält man mit Benzylbromid erwartungsgemäß das optisch inaktive Dibenzyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid **8**.



der Konfiguration) in die entsprechenden tertiären Arsine übergeführt. Bei der Rückquartärisierung von R(–)-Methyl-phenyl-n-propylarsin mit Benzylbromid kommt es, wie früher bereits berichtet,¹² zu einer partiellen Racemisierung. Über die erhaltenen Ergebnisse unterrichtet Tabelle II.

TABELLE II

Reduktive Spaltung von quartären Arsoniumsalzen mit Na/Hg bzw. K/Hg in 100 ml absol. Methanol bei Raumtemp.

Arsoniumsalz	$[\alpha]_D$	op (%)	Amalgam	Tert. Arsin	Chem. Ausb. (%)	$[\alpha]_D$	op (%)
[Et, Me, Pr AsBz]Br 9	—	—	K/Hg	Et, Me, Pr As 10	87	—	—
[Me, Ph, Pr AsBz]I R(–) 11	–16	61	Na/Hg K/Hg	Me, Ph, Pr As R(–) 12	83 80	— –8.6	— 63
[n-Bu, Me, Ph, AsBz]ClO ₄ R(–) 13	1.3	5	K/Hg	n-Bu, Me, PhAs R(–) 14	80	–0.6	5

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der quartären Phosphonium- und Arsoniumsalze.

Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid 1. Schmp. 185°C; Lit.^{2,13} Schmp. 185°C.

Benzyl-n-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid 3. Schmp. 183°C; Lit.^{13,14} Schmp. 184°C.

Benzyl-tert.-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid 4. Schmp. 249°C; Lit.¹⁴ Schmp. 246°C.

S(+)-Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid S(+) **1.** $[\alpha]_D = +29.8^\circ$ (c = 1.81, Methanol) op 79.9%, Schmp. 196–200°C; Lit.^{2,13,15} $[\alpha]_D = +36.8^\circ$ (c = 1.507, Methanol) op 100%, Schmp. 201°C.

R(–)-Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid R(–) **1.** $[\alpha]_D = -26.8^\circ$ (c = 1.621, Methanol) op 72.6%, Lit.^{2,16} $[\alpha]_D = -36.8^\circ$, op 100%.

R(–)-Benzyl-n-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid R(–) **3.** $[\alpha]_D = -7.65^\circ$ (c = 0.954, Methanol) op 28% bezogen auf Lit.¹⁷ $[\alpha]_{578}^{20} = -27.7^\circ$ (c = 2.022, Methanol).

S(+)-Benzyl-tert.-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid S(+) **4.** $[\alpha]_D = +50.0^\circ$ (c = 0.68, Methanol) op 60%, Lit.¹⁷ $[\alpha]_D = -84.5^\circ$ (c = 0.824, Methanol), op 100%; Schmp. 245°C. Dibenzyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid **8** aus R(+)-Benzyl-methyl-phenyl-phosphin **7** durch Umsetzung mit Benzylbromid. Schmp. 240–242°C, Lit.¹³ Schmp. 246–248°C.

R(–)-Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-arsoniumiodid R(–) **11.** $[\alpha]_D = -16.0^\circ$, (c = 0.732, MeOH); op 61%, Lit.⁸ $[\alpha]_D = -26^\circ$ (MeOH).

R(–)-Benzyl-n-butyl-methyl-phenyl-arsoniumperchlorat R(–) **13.** $[\alpha]_D = -1.35^\circ$, (c = 0.52, MeOH); op 4.6%; Schmp. 79°C Lit.¹²³ $[\alpha]_D = -29^\circ$ (MeOH); op 100%, Schmp. 88°C. Zur Durchführung der kathodischen Spaltung siehe Lit.¹³

Die reduktive Spaltung mit Alkaliamalgamen. Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem mit Einleitungsrohr, Stopfen und Magnetrührer ausgerüsteten 250 ml Zweihalskolben wird unter Argon die Menge an Alkaliamalgam (M = Li, Na, K) vorgelegt, die der 2,1-fachen Menge an Alkalimetall bezogen auf die eingesetzte molare Menge an Phosphonium- bzw. Arsoniumsalz entspricht. Die Lösung

des Oniumsalzes in 100 bis 150 ml absol. Methanol wird auf einmal zugegeben und bei Raumtemp. gerührt. Hierbei wird weder eine Wasserstoffentwicklung noch eine Erwärmung beobachtet. Nach 5–10 min hat sich das Amalgam verflüssigt, nach 30–60 min wird aufgearbeitet. Hierzu wird der Stopfen durch einen Quickfit ersetzt, durch den ein Glasrohr führt, das bis zum Kolbenboden reicht. Das Glasrohr wird mit einem PVC-Schlauch verbunden, der am anderen Ende ebenfalls ein Glasrohr mit Hahn trägt, das über einen Quickfit mit einer Destillationsapparatur verbunden wird. Ein Wattepfropfen in einem Teil des Glasrohres verhindert, daß Quecksilber oder ausgeschiedenes Alkalihalogenid mit übergesaugt werden. Unter vermindertem Druck wird das Methanol abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird fraktioniert destilliert.

Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin 2 aus Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid 1. Li/Hg: Zu 47.6 g vorgelegtem Li/Hg (350 mg (50 mmol) Li) gibt man 7 g (21 mmol) **1** gelöst in 150 ml warmem Isopropanol. Nach 20 min wird abgebrochen, da **1** auskristallisiert ist. Ausb. an **2**: 1.40 g (40% d.Th.); 3.50 g (50% d.Th.) an **1** werden zurückgewonnen.

Zu 64.5 g vorgelegtem Na/Hg (1.04 g (45 mmol) Na) gibt man 7 g (21 mmol) **1** gelöst in 100 ml absol. Methanol. Nach 20 min wird aufgearbeitet. Ausb. an **2**: 2.90 g, 83%. Zu 90 g vorgelegtem K/Hg (1.76 g (45 mmol) K) gibt man 7 g (21 mmol) **1** gelöst in 100 ml absol. MeOH. Nach 40 min wird aufgearbeitet. Kaliumbromid fällt zum größten Teil aus Methanol aus. Ausb. an **2**: 2.83 g, 81%, Sdp.₁₈ 100–105°C.

n-Butyl-methyl-phenyl-phosphin 5 aus Benzyl-n-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid 3. Zu 60 g Na/Hg (97 g (42 mmol) Na) werden 7 g (19.9 mmol) **3** gelöst in 100 ml absol. Methanol gegeben. Nach 45 min wird aufgearbeitet. Ausb. an **5**: 3.05 g, 85%, Sdp._{0.1} 65–70°C. Zu 84 g K/Hg (1.64 g (42 mmol) K) werden 7 g (19.9 mmol) **3** gelöst in 100 ml absol. Methanol gegeben. Nach 60 min wird aufgearbeitet. Ausb. an **5**: 2.80 g, 78%, Sdp._{0.1} 67–75°C.

Tert.-butyl-methyl-phenyl-phosphin 6 und Benzyl-methyl-phenyl-phosphin 7 aus Benzyl-tert.-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid 4. Zu 60 g Na/Hg (0.97 g (42 mmol) Na) werden 7 g (19.9 mmol) **4** gelöst in 150 ml absol. Methanol gegeben. Nach 40 min wird aufgearbeitet. Ausb. an **6** + **7**: 2.90 g, 81%, Sdp._{0.1} 100–120°C.

Zu 84 g K/Hg (1.64 g (42 mmol) K) werden 7 g (19.9 mmol) **4** gelöst in 120 ml absol. Methanol gegeben. Nach 45 min wird aufgearbeitet. Ausb. an **6** + **7**: 2.82 g, 79%.

S(+)-Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin S(+) 2 aus S(+)-Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoniumbromid S(+) 1. Zu 76 g K/Hg (1.49 g (38 mmol) K) werden 6 g (17.8 mmol) S(+) **1** gelöst in 150 ml Methanol gegeben. Aufarbeitung nach 60 min. Ausb. an S(+) **2**: 2.25 g, 76%, Sdp.₁₈ 100–105°C, $[\alpha]_D = +12.08^\circ$ (c = 6.624, Methanol), op 81%, Lit.² $[\alpha]_D = +14.90^\circ$ (c = 1.823, Methanol), op 100%.

S(+) **2** liefert mit Benzylbromid in CH₃CN S(+) **1** zurück. $[\alpha]_D = +30.0^\circ$ (c = 1.0°, MeOH); op 81.5%, Schmp. 183–5°C, Lit.² Schmp. 201°C.

R(-)-Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin R(-) 2 aus R(-)-Benzyl-methyl-n-propyl-phosphoniumbromid R(-) 1. Zu 76 g K/Hg (1.49 g (38 mmol) K) werden 6 g (17.8 mmol) R(-) **1** gelöst in 150 ml Methanol gegeben. Aufarbeitung nach 30 min. Ausb. an R(-) **2**: 2.20 g, 75%, Sdp.₁₈ 100–105°C, $[\alpha]_D = -10.91^\circ$ (c = 5.956, MeOH); op 73.2%, Lit.² $[\alpha]_D = -14.9^\circ$; op 100%.

R(-) **2** ergibt mit Benzylbromid in Acetonitril R(-) **1** zurück. $[\alpha]_D = -26.4^\circ$ (c = 1.1, MeOH); op 71.6%, Schmp. 188–90°C.

R(-)-n-Butyl-methyl-phenyl-phosphin R(-) 5 aus R(-)-Benzyl-n-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid R(-) 3. Zu 60 g K/Hg (1.17 g (30 mmol) K) werden 5 g (14.2 mmol) R(-) **3** gelöst in 100 ml Methanol gegeben. Nach 14 h wird aufgearbeitet. Ausb. an R(-) **5**: 2.02 g, 79%, Sdp._{0.1} 65–70°C $[\alpha]_D = -4.22^\circ$ (c = 6.948, MeOH), Lit. $[\alpha]_{578} = -27.7^\circ$. R(-) **5** führt mit Benzylbromid in Acetonitril zu R(-) **3** zurück. $[\alpha]_D = -7.80^\circ$ (c = 1.14, MeOH).

R(+)-tert.-Butyl-methyl-phenyl-phosphin R(+) 6 und R(+)-Benzyl-methyl-phenyl-phosphin R(+) 7 aus S(+)-Benzyl-tert.-butyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid S(+) 4. Zu 60 g K/Hg (1.17 g (30 mmol) K) werden 5 g (14.2 mmol) S(+) **4** gelöst in 100 ml Methanol gegeben. Nach 45 min wird aufgearbeitet. Ausb. 2.15 g, 75% eines Gemisches aus R(+) **6** und R(+) **7**, das fraktioniert destilliert wird.

Fraktion 1: Sdp._{0.1–0.2} 100°C, 0.4 g, 15.6% R(+) **6**;

Fraktion 2: Sdp._{0.1–0.2} 100–125°C, 0.85 g, 28%;

Fraktion 3: Sdp._{0.1–0.2} 125°C, 0.90 g, 29.6%, $[\alpha]_D = -21.61^\circ$ (c = 6.664, MeOH) an R(+) **7**.

Die Fraktionen 1–3 werden jeweils mit Benzylbromid zurückquaterniert. Aus Fraktion 1: Schmp. 207–220°C; $[\alpha]_D = -25.64^\circ$ (c = 0.86, MeOH), op 27.6%. Aus Fraktion 2: Schmp. 240°C; $[\alpha]_D = -2.6^\circ$ (c = 0.828, MeOH). Aus Fraktion 3: Schmp. 242°C; $[\alpha]_D = 0$. Fraktion 1 besteht demnach aus einem

Gemisch der Phosphine R(+) **6** und R(+) **7** zu je 50%. Die spezifische Drehung der Phosphoniumsalze von Fraktion 2 und 3 ist sehr gering bzw. Null. Daraus darf geschlossen werden, daß in den Fraktionen 2 und 3 fast ausschließlich das Phosphin R(+) **7** vorliegt, das durch Quaternierung zum nicht drehenden Dibenzyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid **8** führt. Aus diesen Daten zusammen mit den chem. Ausbeuten der Fraktionen 1 bis 3 läßt sich errechnen, daß nur zu ca. 15% die Benzylgruppe und zu 85% die tert-Butylgruppe abgespalten wird.

Ethyl-methyl-n-propylarsin 10 aus Benzyl-ethyl-methyl-n-propyl-arsoniumbromid 9. Zu 45 g NaHg (0.74 g (32 mmol) Na) werden 5 g (15 mmol) **9** gelöst in 100 ml Methanol gegeben. Nach 30 min wird aufgearbeitet. Ausb. an **10**: 2.12 g, 87%, Sdp.₇₆₀ 55–60°C. Mit 64 g K/Hg (1.25 g (32 mmol) K) werden erhalten: Ausb. an **10**: 2.02 g, 83%, Sdp.₇₆₀ 55–65°C.

R(–)-Methyl-phenyl-n-propylarsin R(–) 12 aus Benzyl-methyl-phenyl-n-propyl-arsoniumiodid R(–) 11. Zu 30 g K/Hg (0.59 g (15 mmol) K) werden 3 g (7 mmol) R(–) **11** gelöst in 50 ml Methanol gegeben. Nach 2 h wird aufgearbeitet. Ausb. an **12**: 1.18 g, 80%, Sdp._{0.1} 75°C, $[\alpha]_D = -8.59^\circ$ (c = 7.272, MeOH; op 63%, Lit.^{3,9} $[\alpha]_D = -13.5^\circ$) R(–) **12** reagiert mit Benzylbromid in Acetonitril zu R(–) **11**. $[\alpha]_D = -8.55$ (c = 0.76, MeOH), op ca. 33%.

R(–)-n-Butyl-methyl-phenylarsin R(–) 14 aus Benzyl-n-butyl-methyl-phenylarsoniumperchlorat R(–) 13. Zu 30 g K/Hg (0.59 g (15 mmol) K) werden 3 g (7.23 mmol) R(–) **13** gelöst in 80 ml Methanol gegeben. Nach 60 min wird aufgearbeitet. Ausb. an **14**: 1.29 g, 80%, Sdp.₁ 83–90°C, Lit.^{3,8} Sdp._{1.5} 79–80°C $[\alpha]_D = -0.56^\circ$ (c = 7.836, MeOH), op 4.5%, Lit.^{3,8} $[\alpha]_D = -12.4^\circ$, op 100%.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

103. Mitteil. L. Horner und H. W. Flemming, *Phosphorus and Sulfur*, z. Z. im Druck.
2. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, H. Hoffmann und P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **3**, 161 (1961).
3. L. Horner und H. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **5**, 203 (1962).
4. E. A. H. Hall und L. Horner, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 1145 (1980); E. A. H. Hall und L. Horner, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 231, 273 (1980).
5. L. Horner und R.-E. Schmitt, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1163 (1982).
6. L. Horner und R.-E. Schmitt, *Phosphorus and Sulfur* **13**, 169, 189 (1982).
7. M. M. Baizer, "Organic Electrochemistry, an Introduction and a Guide," 1973, Marcel Dekker, Inc. New York, S.731.
8. L. Horner und M. Ernst, *Chem. Ber.* **103**, 318 (1970).
9. L. Horner und S. Samaan, *Phosphorus* **1**, 207 (1971).
10. L. Horner und H. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1573 (1963).
11. L. Horner, H. Winkler und E. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **12**, 789 (1965).
12. L. Horner und W. Hofer, *Tetrahedron Lett.* **37**, 3281 (1965).
13. L. Horner und A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 65 (1961).
14. F. Caesar und W. D. Balzer, *Chem. Ber.* **102**, 1665 (1969).
15. K. F. Kumli, W. E. McEwen und C. A. van der Werft, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 248 (1959).
16. L. Horner und H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* **44**, 3265 (1964).
17. W. D. Balzer, *Chem. Ber.* **102**, 3546 (1969).