

This article was downloaded by:

On: 29 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>

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 55.¹ EIN NEUES TRISPHOSPHONAT AUS BISPHOSPHONO-CHINONMETHID UND DIALKYLPHOSPHIT

Hans Gross^a; Sigrid Ozegowski^a; Burkhard Costisella^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Geburtstag

To cite this Article Gross, Hans , Ozegowski, Sigrid and Costisella, Burkhard(1990) 'α-SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 55.¹ EIN NEUES TRISPHOSPHONAT AUS BISPHOSPHONO-CHINONMETHID UND DIALKYLPHOSPHIT', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 47: 1, 7 — 13

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008046839

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008046839>

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.

α-SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 55.¹ EIN NEUES TRISPHOSPHONAT AUS BISPHOSPHONO-CHINONMETHID UND DIALKYLPHOSPHIT

HANS GROSS, SIGRID OZEGOWSKI und BURKHARD COSTIELLA
Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,
Rudower Chaussee 5, DDR-1199 Berlin-Adlershof

Kurt Issleib zum 70. Geburtstag

(Received April 12, 1989)

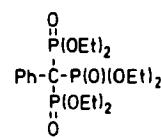
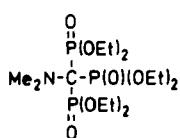
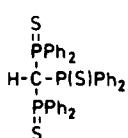
Durch Oxydation von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylmethanphosphonsäurediethylester **4** bzw. dem analog arylsubstituierten Bisphosphonsäureester **5** mit PbO_2 ließen sich in guten Ausbeuten die bisher unbekannten, in 7-Stellung mono- bzw. bisphosphonylierten Chinonmethide **13** bzw. **11** gewinnen. Die Chinonmethide reagierten glatt mit Dialkylphosphit: aus **13** entstand das Bisphosphonat **5**, aus **11** das bemerkenswert stabile Arylmethantrisphosphonat **12**. Die Struktur der Chinonmethide **13** bzw. **11** sowie des Trisphosphonates **12** konnte durch IR- sowie ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig gesichert werden.

By oxidation of 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylmethanephosphonate **4** or the analogous aryl-substituted bisphosphonate **5** with PbO_2 the hitherto unknown 7-mono- or 7,7-bisphosphonylated quinonemethides **13** or **11**, resp., are formed in good yields. The quinonemethides simply added dialkylphosphite to form the bisphosphonate **5** or the trisphosphonate **13**, the latter having a remarkable stability. The structures of the quinonemethides **13** and **11** as well as of the tri-phosphonate **12** could be proved unambiguously by IR-, ^1H -, ^{13}C - and ^{31}P -NMR spectra.

Key words: 7-Phosphono-quinonemethides; arylmethane bisphosphonate; arylmethane trisphosphonate; ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR data.

EINLEITUNG

Die erste hinsichtlich ihrer Struktur eindeutig gesicherte Verbindung mit drei Phosphonylresten an einem C-Atom war das von K. Issleib und H. P. Abicht² beschriebene Tris(diphenylthiophosphinyl)methan **1**. Das bisher einzige definierte Trisphosphonat, den Dimethylaminomethantrisphosphonsäurehexaethylester **2**, stellten V. P. Kukhar, V. I. Pasternak und A. V. Kirsanov³ aus Dichlor-methylenimmoniumchlorid und Triethylphosphit dar.

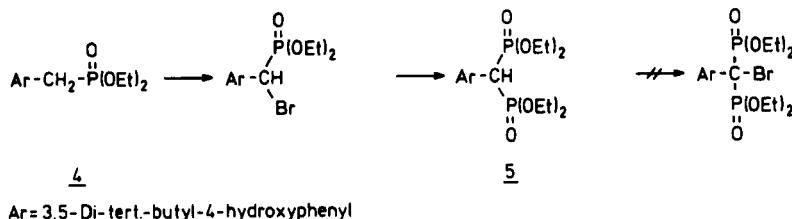


1

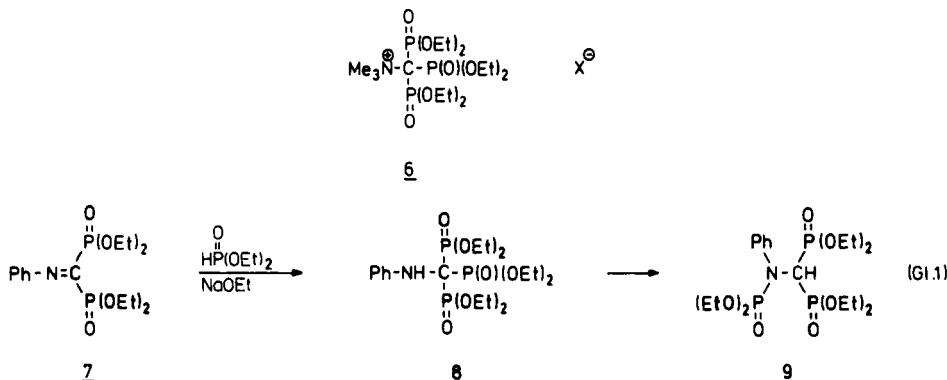
2

3

Die Struktur zahlreicher anderer, in der Literatur beschriebener Verbindungen analogen Typs bedarf einer Korrektur. So sind z.B. auch Arylmethan-trisphosphonate bisher nicht mit Sicherheit beschrieben. Das von A. J. Burns, J. I. G. Cadogan und P. J. Bunyan⁴ bei der Umsetzung von Benzoylphosphonat gewonnene Produkt erwies sich z.B. nach spektroskopischen Untersuchungen als ein Gemisch verschiedener Produkte und hatte—auch hinsichtlich der Massenzahlen—nicht die beanspruchte Struktur des Trisphosphonats 3.⁵ Eigene Versuche, durch schrittweise Arbusow-Reaktion Arylmethan-trisphosphonate darzustellen, blieben ebenfalls ohne Erfolg. So konnten wir aus 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylmethanphosphonsäureester 4 nach Bromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) und in situ-Reaktion des α -Brombenzyl-phosphonats mit Triethylphosphit zwar in 90 %iger Ausbeute das Bisphosphonat 5 erhalten,¹ ein Versuch, diese Reaktionssequenz zur Synthese eines Trisphosphonats auszudehnen, scheiterte daran, daß sich 5 weder mit NBS noch mit anderen Agentien in Benzylstellung bromieren ließ.⁶

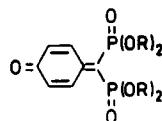


Generell zeigen geminale Oligophosphonate eine ausgeprägte Neigung, einen Phosphonylrest auf andere Nucleophile zu übertragen. Wie wir z.B. kürzlich fanden, kann **2** am Stickstoff leicht methyliert werden. Das primär entstehende, stabile Quartärsalz **6** gibt schon unter milden Bedingungen einen Phosphonylrest ab, wobei je nach Agens unterschiedliche Produkte erhalten werden.⁷ Weiterhin erhielten wir bei früheren Versuchen, durch Addition von Diethylphosphit an N-(Bis-diethylphosphono-methylen)anilin **7** das Trisphosphonat **8** darzustellen, das Bisphosphonat **9**, das durch eine C-N-Wanderung eines Phosphonylrestes aus dem zweifelsfrei primär gebildeten **8** entstanden war.⁸



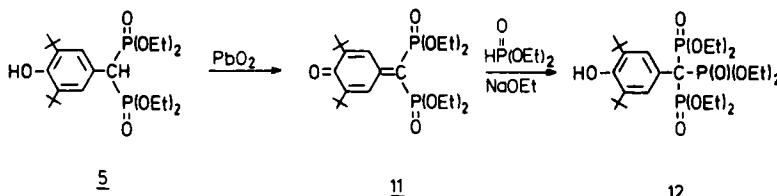
Es war demnach die Frage von Interesse, ob auf dem Wege über eine Additionsreaktion entsprechend Gl. 1 stabile Arylmethan-trisphosphonate

zugänglich sind. Für eine solche Reaktionsfolge könnte als Startprodukt z.B. ein in 7-Stellung zweifach phosphonyliertes Chinonmethid vom Typ **10** dienen—rein formal ein “vinyloges O-Analogon” der Schiffsschen Base **7**—das, wie von Chinonmethiden generell bekannt,⁹ zur Addition von Nucleophilen geeignet sein sollte. Additionsreaktionen von Dialkylphosphiten an Chinonmethide sind unseres Wissens noch nicht durchgeführt worden, und in 7-Stellung phosphonylierte Chinonmethide sind ebenfalls in der Literatur bisher nicht beschrieben. Da Chinonmethide mit elektronenanziehenden Substituenten am Methid-C-Atom und mit Alkylgruppen in 3.5-Position gegenüber C-unsubstituierten Vertretern trotz hoher Reaktivität eine erhöhte Stabilität aufweisen,⁹ schien eine Synthese phosphonylierter Chinonmethide sowie deren weitere Reaktion mit Dialkylphosphit aussichtsreich.

**10**

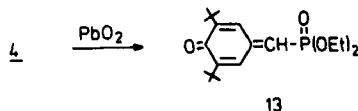
ERGEBNISSE

Als Startprodukt für unsere Versuche bot das oben erwähnte Bisphosphonat **5** besondere Chancen. Einerseits war bei **11** aus den oben genannten Gründen hinreichende Stabilität zu erwarten. Andererseits erschien ein Abwandern eines Phosphonylrestes wie im Falle von **8** an ein anderes nucleophiles Zentrum, beim Trisphosphonat **12** also zum Phenylsauerstoff, wegen dessen räumlicher Entfer-



nung und der sterischen Abschirmung durch die beiden tert.-Butylreste wenig wahrscheinlich. Wir behandelten eine benzolische Lösung des Bisphosphonats **5** bei Raumtemperatur mit PbO_2 und erhielten ein dunkelrotes Öl, aus dem wir das bemerkenswert stabile, rot gefärbte bis-phosphonylierte Chinonmethid **11** in 80 %iger Ausbeute durch Kugelrohrdestillation in reiner Form gewinnen konnten. Als Nebenprodukt entstand bei dieser Reaktion zu ca. 2.5% das gut kristalline 3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon, dessen Bildung schon früher von C. D. Cook, E. S. English und B. Johnson-Wilson¹⁰ bei Oxydationsreaktionen von 2.6-Di-tert.-butylphenol beobachtet wurde.

Diese glatte Reaktion veranlaßte uns, das Monophosphonat **4** in gleicher Weise zu oxydieren: aus der mit PbO_2 in Benzol erhaltenen rot gefärbten Reaktionsmischung erhielten wir durch Kugelrohrdestillation in 86 %iger Ausbeute das ebenfalls rote Chinonmethid **13**; als Nebenprodukt entstand wieder 3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon (ca. 5%).

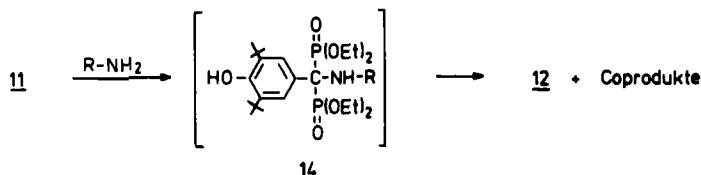


Die weiteren Reaktionen der phosphonylierten Chinonmethide **13** bzw. **11** verliefen ebenfalls wie erwartet. So trat beim Kochen einer ethanolischen Lösung von **13** mit Diethylphosphit und 1 Mol Na-Ethylat Entfärbung ein, und aus der Reaktionsmischung ließ sich der Bisphosphonsäureester **5** in 78 %iger Ausbeute rein gewinnen. Aus *in situ* hergestelltem **13** erhielten wir **5** in 89 %iger Ausbeute.



Ganz analog reagierte das bis-phosphonylierte Chinonmethid **11**: nach einstündigem Kochen mit Diethylphosphit/Na-Ethylat war die rote Farbe des Chinonmethids verschwunden; aus der Reaktionsmischung konnten wir das Trisphosphonat **12** in einer Ausbeute von 71% als farblose, kristalline Verbindung isolieren. Setzten wir das *in situ* aus **5** dargestellte **11** unmittelbar mit Diethylphosphit/Na-Ethylat um, so erhielten wir **12** in 87 %iger Ausbeute.

Das Trisphosphonat **12** bildete sich schließlich auch bei Reaktionen von **11**, die zu ganz anderen Produkten führen sollten. So entstand z.B. beim Versuch, Amine an **11** zu aminosubstituierten Bisphosphonaten **14** zu addieren, neben einer Reihe anderer, nicht identifizierter Verbindungen als einziges isolierbares Produkt in 22–25 %iger Ausbeute das Trisphosphonat **12**.



Die gleiche Reaktion beobachtet man schon beim Kochen von **11** in Ethanol. Vermutlich wird hier aus den Primäraddukten, z.B. **14**, ein Mol Diethylphosphit abgespalten, das mit noch nicht umgesetztem **11** zu **12** reagiert.

STRUKTURERMITTlung

Die Struktur der Chinonmethide **11** und **13** bzw. des Trisphosphonats **12** konnte mittels NMR- und IR-Untersuchungen eindeutig gesichert werden.

Typisch für die Chinonmethide ist im IR-Spektrum eine doppelte Bande im Bereich von 1620–1640 cm⁻¹,¹¹ die auch in **11** und **13** gefunden wurde:

IR (KBr)	cm ⁻¹
13	1610 1620
11	1610 1620

Die chemischen Verschiebungen im ³¹P-NMR-Spektrum liegen im erwarteten Bereich; sie geben über die Struktur keinen eindeutigen Aufschluß, lassen aber gute Aussagen über die Reinheit der Verbindungen zu. Als Vergleich sind die

chemischen Verschiebungen von Vinylphosphonsäurediethylester **15** bzw. des Trisphosphonats **2** aufgeführt.

^{31}P -NMR (CHCl_3)	δ_{P} (ppm)	$(\delta_{\text{P}}$ (ppm): Vergleich)		Lit.
13	13.5			
11	14.1	15	17.3	12
12	16.8	2	15.8	7
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2 \quad \mathbf{15}$				

Bei den ^1H -NMR-Spektren liegen die Protonen in den für sie charakteristischen Bereichen und geben die erwarteten Verhältnisse wieder. Das ^1H -NMR-Spektrum des Chinonmethids **13** zeigt das erwartete Dublett (Kopplung mit einem P-Kern) bei 6.0 ppm ($J_{\text{PC}} = 14$ Hz).

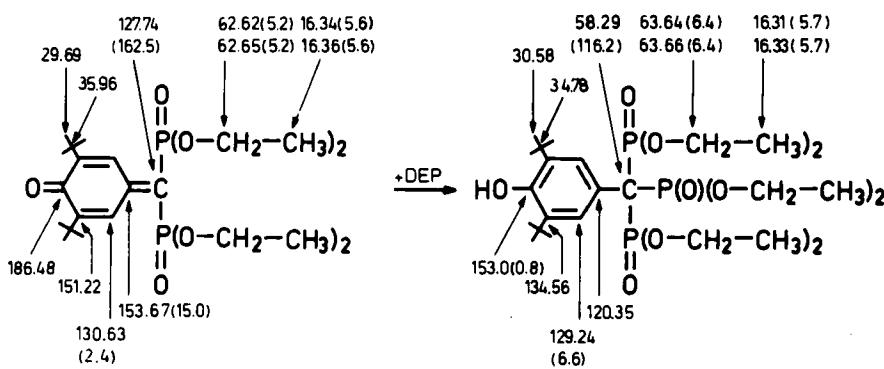
Eindeutige Strukturbeweise für **11** und **12** erhielten wir aus den ^{13}C -NMR-Spektren. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten zeigen die Abbildung 1. Die Signale der Ester- bzw. der tert.-Butylreste liegen in den erwarteten Bereichen.

Charakteristisch und beweisend sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungsmuster der übrigen C-Atome, die im Falle von **11** und **12** durch 2 bzw. **11** bei 127 ppm ein Triplet, wobei die chemische Verschiebung einen für ungesättigte C-Atome typischen Wert aufweist. Auch die P-C-Kopplungskonstante, die als Maß für den s-Charakter einer P-C-Bindung gilt, liegt in der Größenordnung wie beim Vinylphosphonat **15**.

^{13}C -NMR (CDCl_3)	δ_{C} (ppm)	J_{PC} (Hz)	Lit.
11	127.74	162.5	
15	127.9	182.1	12

Auch die C¹- und C²-Atome des chinoiden Systems bei **11** zeigen Triplettaufspaltung. Eindeutig für die chinoide Struktur bei **11** ist weiterhin die Lage des C=O-Atoms bei 186,48 ppm, wie entsprechende Vergleichswerte zeigen.¹³

Beim Trisphosphonat **12** findet man ein gegenüber dem Chinonmethid **11** charakteristisch verändertes Kopplungsmuster: durch die Kopplung mit den 3

**11****12**

^{13}C -NMR: Chemische Verschiebung δ in ppm ($^1J_{\text{PC}}$ bis $^5J_{\text{PC}}$ in Hz)

P-Kernen beobachtet man für das Methin-C-Atom von **12** ein Quadruplett anstelle des Triplets bei **11**. Das Signal des gleichen C-Atoms, das nach der Addition von Diethylphosphit in sp^3 -hybridisierter Form vorliegt, ist deutlich nach höherem Feld verschoben. Gleichzeitig verringert sich die Kopplungskonstante, da statt der Doppelbindung zum chinoiden System nun eine Einfachbindung vorliegt (siehe Abbildung 1). Zum Vergleich sind nachstehend auch die ^{13}C -NMR-Daten des Trisphosphonats **2** angegeben.

^{13}C -NMR (CDCl ₃)	δ_{C} (ppm)	J_{PC} (Hz)	Lit.
12	58.29	116.2	
2	72.70	125.0	7

Eine Kopplung in die aromatischen C-Atome wird bei **12** nur in 2-Stellung beobachtet (siehe Abbildung 1), wobei auch hier die Quadruplett-Aufspaltung gut sichtbar ist. Schließlich zeigt das C⁴-Atom wegen der Umwandlung von einer C=O-Gruppe bei **11** in eine C-OH-Funktion eine auffallend starke und erwartete Hochfeldverschiebung.

SCHLUSSFOLGERUNG

Wie eingangs gezeigt, lassen sich an ein C-Atom nur sehr schwer drei Phosphonylgruppen knüpfen, und Oligophosphonylverbindungen haben eine ausgeprägte Neigung, eine Phosphonogruppe unter sehr milden Bedingungen abzuspalten bzw. an andere nucleophile Zentren abzugeben. Demgegenüber zeichnet sich das Trisphosphonat **12**, das erste Arylmethanderivat dieser Substanzklasse, gegen jede Erwartung trotz der sterischen Belastung des Methid-C-Atoms durch den Arylrest, durch eine hohe Stabilität und, wie gezeigt, durch eine ausgesprochene Bildungstendenz aus.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der IR-Spektren wurde mit einem SPECORD IR 72 (VEB Carl Zeiss, Jena), die der NMR-Spektren mit folgenden Geräten durchgeführt: ^1H -NMR: Tesla 587 A, Standard HMDS intern; ^{31}P -NMR: Varian CFT 20, Standard H₃PO₄ extern; ^{13}C -NMR: Bruker MSL 400, Standard HMDS (1.92 ppm). Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm, die der Kopplungskonstanten J in Hz.

2,6-Di-tert.-butyl-7,7-bis-diethylphosphono-1,4-benzochinon-4-methid **11**. Eine Lösung von 4.9 g (0.01 mol) 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl-methan-bisphosphonsäuretetraethylester **5** in 40 ml absolutem Benzen wird mit 4.8 g (0.02 mol) frisch hergestelltem PbO₂ versetzt und 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt über Kieselgur ab, engt die Lösung i. Vak. ein und versetzt das erhaltene dunkelrote Öl mit wenig Alkohol. Dabei fallen dunkelrote Kristalle von 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon aus, die abgesaugt werden (0.5 g, F. 244°C, Lit.:¹⁰ F. = 241°C). Die alkoholische Lösung engt man ein und destilliert i. Vak. (Kugelrohr).
 $K_{\text{p},0.01}$: 160–162°C, Ausbeute: 4 g (80%) **11**, n_{D}^{26} = 1.5193. ^{31}P -NMR (CHCl₃): 14.1
 $C_{23}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{P}_2$ (490.5) Ber. C 56.32 H 8.22%
Gef. 55.96 8.40%

2,6-Di-tert.-butyl-7-diethylphosphono-1,4-benzochinon-4-methid **13**. Eine Lösung von 3,56 g (0.01 mol) 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenylmethanphosphonsäurediethylester **4** in 20 ml absol. Benzen

wird mit 4.8 g (0.02 mol) frisch hergestelltem PbO_2 versetzt und 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt über Kieselgur ab, engt die Lösung i. Vak. ein und versetzt das erhaltene dunkelrote Öl mit wenig Alkohol. Dabei fallen dunkelrote Kristalle von 3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon aus, die abgesaugt werden (0.2 g, F. 244°C). Die alkoholische Lösung wird eingeengt und i. Vak. (Kugelrohr) destilliert.

$K_{p=0.01}$: 135°C, Ausbeute: 3.0 g (86%) **13**, $n_D^{26} = 1.5231$. $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzin): 13.5; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ_{CH_3} : 6.0 d (1H, $J_{\text{PCCH}_3} = 14$); IR (KBR): 1610, 1620 (C=O), 1240 (P=O), 1050 (P—O—C) cm^{-1} . $C_{19}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$ (354.41) Ber. C 64.38 H 8.82
Gef. 64.31 9.09

4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenylmethan-bisphosphonsäuretetraethylester 5. Eine Lösung von 3.56 g (0.01 mol) **4** in 30 ml absol. Benzin wird mit 4.8 g (0.02 mol) frisch hergestelltem PbO_2 versetzt und 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt über Kieselgur ab, engt i. Vak. ein, löst das dunkelrote Öl in 10 ml absol. Ethanol, versetzt mit 1.3 ml (0.01 mol) Diethylphosphit und tropft 6 ml 5%ige NaOEt-Lösung zu. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß arbeitet man wie üblich auf und erhält 3.7 g (89%) **5**. F. 141°C, Lit.: 141°C.

4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenylmethan-trisphosphonsäurehexaethylester **12**.

a) aus **11**

Zu einer Lösung aus 4.9 g (0.01 mol) **11** und 1.3 ml (0.01 mol) Diethylphosphit in 10 ml absol. Ethanol tropft man 6 ml 5%ige NaOEt-Lösung und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Einengen der Lösung i. Vak. nimmt man den Rückstand in Ether auf, schüttelt zweimal mit 10%iger Ammoniumchloridlösung aus, trennt die organische Phase ab und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 4.4 g (71%) **12** als farblose Kristalle. F. 162–163°C (Essigester/Petrolether).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3): 16.8; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\sigma_{\text{OCH}_2\text{CH}_3}$: 1.2 t (18H, $J_{\text{HH}} = 9$), $\delta_{\text{Me}_3\text{C}}$: 1.4 s (18H), $\delta_{\text{OCH}_2\text{CH}_3}$: 4.1 m (12H), δ_{OH} : 5.13 s (1H), $\delta_{\text{an C}^{2.6}}$: 8.11 d (2H, $J_{\text{PCCH}_3} = 2$). $C_{27}\text{H}_{51}\text{O}_{10}\text{P}_3$ (628.63) Ber. C 51.59 H 8.18%
Gef. 51.81 8.37%

b) aus 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenylmethan-bisphosphonsäuretetraethylester **5**

Eine Lösung von 9.85 g (0.02 mol) **5** in 80 ml absol. Benzin wird mit 9.6 g (0.04 mol) frisch hergestelltem PbO_2 versetzt und 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt über Kieselgur ab, engt die Lösung i. Vak. ein, löst das Öl in 20 ml absol. Ethanol, versetzt mit 2.6 ml (0.02 mol) Diethylphosphit und tropft 12 ml 5%ige NaOEt-Lösung zu. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß arbeitet man, wie oben beschrieben, auf.

Ausbeute: 11 g (87%) **12**, F. 162–163°C.

c) aus **11** durch Umsetzung mit Aminen.

Erwärmst man **11** mit gleichmolaren Mengen n-Propylamin bzw. Anilin in Ethanol in Gegenwart von Na-Ethylat 2 Stdn. am Rückfluß und arbeitet, wie unter a) beschrieben, auf, so erhält man einen dunklen, partiell kristallinen Rückstand. Nach Versetzen mit Petrolether bleiben farblose Kristalle, F. 162–164°C (Umkrist.: Essigester/Petrolether). Ausb. 22% bzw. 25% **12**.

LITERATUR

1. 54. Mitteilung: H. Groß und S. Ozegowski, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
2. K. Issleib und H. P. Abicht, *J. prakt. Chem.* **312**, 456 (1979).
3. V. P. Kukhar, V. I. Pasternak und A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **42**, 1169 (1972).
4. A. J. Burns, J. I. G. Cadogan und P. J. Bunyan, *J. Chem. Soc. London* **1963**, 1527.
5. H. Groß und B. Costisella, *J. prakt. Chem.* **314**, 87 (1972).
6. H. Groß und S. Ozegowski, unveröffentlicht.
7. H. Groß und B. Costisella, *J. prakt. Chem.* **328**, 231 (1986).
8. H. Groß, B. Costisella und L. Brennecke, *Phosphorus* **4**, 241 (1974); H. Groß, L. Brennecke und B. Costisella, *J. prakt. Chem.* **318**, 272 (1976).
9. P. Grünanger in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. VII/3b, 395 ff., Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1979.
10. C. D. Cook, E. S. English und B. Johnson-Wilson, *J. Org. Chem.* **23**, 755 (1958).
11. L. J. Filar, S. Winstein und A. Rieker, *Tetrahedron Lett.* **25**, 9 (1960).
12. W. Althoff, M. Fild, H.-P. Rieck und R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111**, 1845 (1978).
13. H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun in: *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1984, S. 281.