

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN—XII¹

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER THERMOLYSE VON α -DIAZO-PHOSPHONSÄUREESTERN UND α -DIAZO-PHOSPHINOXIDEN

W. JUGELT und D. SCHMIDT

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

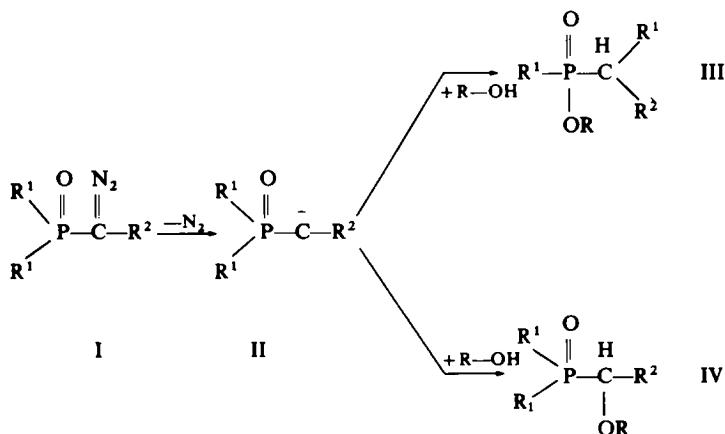
(Received in Germany 3 July 1969; Received in the UK for publication 22 July 1969)

Zusammenfassung—Die Thermolyse der α -Diazo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester (Va–e) in Diäthylenglykoldiäthyläther in Gegenwart von Anilin führt zu α -Anilino-arylmethan-phosphonsäure-diäthylestern. Als Zersetzungprodukt des α -Diazo-benzyl-diphenyl-phosphinoxids (VIa) wird neben dem α -Anilino-Derivat durch Wolff-Umlagerung das Phenyl-benzhydryl-phosphinsäureanilid erhalten. Im Temperaturbereich von 110° bis 135° verläuft die Thermolyse der α -Diazo-phosphoryl- und α -Diazo-phosphinyl-Verbindungen nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Zersetzung in Gegenwart von Anilin (k_A) und des Eigenzerfalls (k_E) zeigt den deaktivierenden Einfluss des Amins ($k_E/k_A > 1$), der als Solvationseffekt erklärt wird. Die höhere Aktivierungsenthalpie der Zersetzung in Diäthylenglykoldiäthyläther/Anilin führt oberhalb einer bestimmten Temperatur zu einer Umkehr der Reaktivitätsabstufung ($k_E/k_A < 1$). Der Substituenteneffekt auf die Geschwindigkeit der Thermolyse der α -Diazo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester (Va–e) in Anwesenheit von Anilin (k_A) und des Eigenzerfalls (k_E) folgt bei Verwendung der Substituentenkonstanten σ_p^+ für die Reaktionstemperaturen 120° und 125° der Hammett-Beziehung ($\rho = -0.589$ bis -0.846). Die Existenz dieser linearen Freie-Energie-Beziehungen ermöglicht Korrelationen der Thermolysegeschwindigkeiten von α -Diazophosphonsäureestern mit denen der Phenyl-benzoyl-diazomethane, der Geschwindigkeitskonstanten von Va–e für verschiedene Reaktionstemperaturen sowie der Geschwindigkeiten der Eigenersetzung und der Stickstoffabspaltung in Gegenwart von Anilin. Als Primärschritt der Thermolyse von α -Diazo-phosphonsäureestern und α -Diazo-phosphinoxiden wird in Analogie zum Reaktionsverhalten der Phenyl-benzoyl-diazomethane die geschwindigkeitsbestimmende Bildung des α -Phosphoryl- bzw. α -Phosphinyl-carbens diskutiert. Diese reaktiven Zwischenstufen gehen durch N–H-Insertion in die α -Anilino-Derivate über. Das Diphenylphosphinyl-phenylcarben gibt in einer wenig begünstigten Konkurrenzreaktion unter Wanderung eines Phenylrestes vom Phosphoratom zum benachbarten Kohlenstoffatom (Wolff-Umlagerung) das PO-analoge Keten, das unter Bildung des Phosphinsäureanilids abgefangen wird. Die Ursachen der unterschiedlichen Thermostabilität von α -Diazo-phosphoryl- und α -Diazo-phosphinyl-Verbindungen werden diskutiert.

Abstract—The thermal decomposition of diethyl α -diazo-arylmethane-phosphonates (Va–e) in diethylcarbitol in the presence of aniline yields the diethyl α -anilino-arylmethane-phosphonates. The products of thermolysis of α -diazo-benzyl-diphenylphosphoxide (VIa) are the corresponding α -anilino derivative and the Wolff rearrangement product phenyl-benzhydryl-phosphinic acid anilide. In the temperature range of 110° to 135° the thermal decomposition is kinetically of the first-order for the α -diazo-phosphoryl or α -diazo-phosphinyl compounds. The comparison of the rate constants of thermolyses in the presence (k_A) or absence (k_E) of the nucleophilic reactants reveals that aniline decreases the rate of decomposition ($k_E/k_A > 1$). It seems reasonable to suggest that this deactivating effect is a solvation phenomenon. The greater values of the activation enthalpy of thermolysis in diethylcarbitol/aniline lead to an inversion of the relation of reaction rates above a characteristic temperature ($k_E/k_A < 1$). The substituent effect on the reaction rates k_A and k_E of the thermal decomposition of diethyl α -diazo-arylmethane-phosphonates (Va–e) at 120° and 125° can be correlated by Hammett relationships (substituent constants σ_p^+ , $\rho = -0.589$ to -0.846). Because of the existence of these linear free energy relationships, the correlations of the rate constants of thermolyses of α -diazo-phosphonates and phenylbenzoyldiazomethanes, of the reaction rates

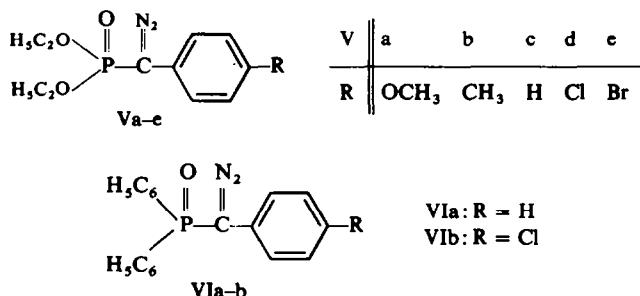
of Va-e at different temperatures and of the rates of cleavage of nitrogen in absence and presence of aniline are also linear. The mechanism of thermal decomposition of α -diazo-phosphonates, α -diazo-phosphin-oxides and phenylbenzoyldiazomethanes is identical. The initial step is the rate-controlling cleavage of nitrogen. The reactive intermediate α -phosphoryl or α -phosphinyl carben yields the corresponding α -anilino derivative by N-H-insertion. The less favoured competition reaction of diphenylphosphinyl-phenyl-carben yields the PO-analogous keten by migration of phenyl group from the phosphorus to neighbouring C atom (Wolff rearrangement). This intermediate is trapped with formation of phosphinic acid anilide. The reasons of differential thermal stability of α -diazo-phosphoryl and α -diazo-phosphinyl compounds are discussed.

IN EINER früheren Publikation² berichteten wir über Kinetik der Thermolyse der Aryl-aryloyl-diazomethane in Gegenwart primärer Amine und konnten den α -Keto-carben-Keten-Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender Stickstoffabspaltung aus dem α -Diazoketon nachweisen. In ähnlichen Untersuchungen konnten Melzer und Jenny³ einen synchronen Reaktionsablauf ausschliessen und ebenfalls den Zweistufen-Mechanismus der Wolff-Umlagerung bestätigen. Von Regitz *et al.*⁴ wurde gezeigt, dass die photolytische Zersetzung von α -Diazo-phosphinoxiden (I, $R^1 = R^2 = C_6H_5$) in Dioxan-Wasser in Analogie zum Reaktionsverhalten der α -Diazo-carbonylverbindungen zum α -Phosphinyl-carben II führt, aus dem in Konkurrenzreaktionen einerseits das Wolff-Umlagerungsprodukt III ($R = H$), in überwiegendem Masse jedoch unter O-H-Insertion das α -Hydroxy-phosphinoxid IV ($R = H$) entstehen.



Von den gleichen Autoren^{4,5} wurde auf die gegenüber vergleichbaren α -Diazo-carbonylverbindungen beträchtlich gesteigerte thermische Stabilität der α -Diazo-phosphinoxide und α -Diazo-phosphonsäureester hingewiesen. Die letzteren beiden Substanzklassen beanspruchen neuerdings präparatives Interesse, da sie aufgrund der bekannten Reaktivität der CN₂-Gruppe eine mannigfaltige Anwendbarkeit zur Einführung von Organophosphor-Gruppierungen in organische Moleküle erwarten lassen. Die Zugänglichkeit dieser Diazoverbindungen durch Diazogruppen-Übertragung mit *p*-Tosylazid auf entsprechende methylenaktive Phosphinyl- bzw. Phosphoryl-Verbindungen⁴⁻⁶ oder durch Alkalispaltung der *p*-Tosylhydrazone von α -Oxophosphonsäureestern^{5,7} wurde von verschiedenen Arbeitskreisen beschrieben.

Unter dem Aspekt ihrer präparativen Verwendung in Carben-Reaktionen untersuchten wir die Reaktivität einiger α -Diazo-phosphoryl- und α -Diazo-phosphinyl-Verbindungen und die Beeinflussung ihrer thermischen Stabilität durch Substituenten. Dazu wurde die Kinetik der Stickstoffabspaltung des Eigenzerfalls dieser Verbindungen in Abwesenheit von Reaktionspartnern und der Thermolyse in Gegenwart von Aminen verfolgt. Als Substrate standen uns die α -Diazo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester (Va–e) und die α -Diazo-phosphinoxide (VIa–b) zur Verfügung.

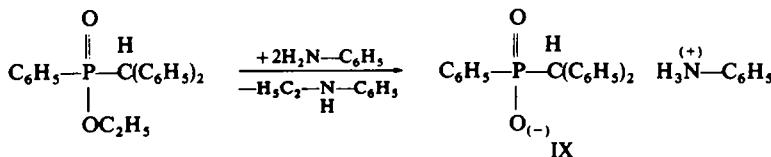


Die Verbindungen Va, b, d und e wurden in Analogie zu der für den Grundkörper Vc beschriebenen Methode⁵ durch Alkalispaltung der Aroyl-phosphonsäurediäthylester-p-tosylhydrazone erhalten. Das α -Diazo-(*p*-chlorobenzyl)-diphenyl-phosphinoxid VIb wurde wie das bekannte VIa^{4,6} durch Diazogruppen-Übertragung mit *p*-Tosylazid dargestellt.

Produktanalyse. Zur Klärung, inwieweit α -Diazo-phosphinyl-Verbindungen zu einer Wolff-Umlagerung befähigt sind, führten wir die thermische Zersetzung von α -Diazo-benzyl-diphenyl-phosphinoxid VIa in Äthanol durch. Die dünnssicht-chromatographische Produktanalyse zeigte die Anwesenheit zweier Substanzen, die durch Verwendung authentischen Vergleichsmaterials als Diphenyl-(α -äthoxybenzyl)-phosphinoxid (IV, $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $R = C_2H_5$) und als Phenyl-benzhydryl-phosphinsäureäthylester⁸ (III, $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $R = C_2H_5$) identifiziert werden konnten. Die Bildung des Wolff-Umlagerungsproduktes III ist ein weiteres Beispiel für die relativ selten zu beobachtende Wanderung einer Phenylgruppe vom Phosphoratom zum benachbarten Kohlenstoffatom.^{9,10} Die Photolyse von VIa in Äthanol gibt hingegen ausschliesslich das Produkt der O–H-Insertion des α -Phosphinyl-carbens, das Diphenyl-(α -äthoxybenzyl)-phosphinoxid.

Die Thermolyse von VIa in Diäthylenglykoldiäthyläther in Gegenwart von überschüssigem Anilin führt im Temperaturbereich von 110° bis 135° zum Diphenyl-(α -anilino-benzyl)-phosphinoxid^{11,12} VII als dem Hauptprodukt der Zersetzung. Nach dünnssichtchromatographischen Untersuchungen wird das Wolff-Umlagerungsprodukt, Phenylbenzhydryl-phosphinsäureanilid VIII, hingegen nur in geringem Umfang gebildet. Beide Reaktionsprodukte wurden als Vergleichsstoffe auf unabhängigem Wege synthetisiert. VII entsteht als Anlagerungsprodukt von Diphenylphosphinigsäure¹³ an Benzalanilin.¹⁴ Bei dem Versuch, das bisher nicht beschriebene Phenyl-benzhydryl-phosphinsäureanilid VIII durch Aminolyse

des Äthylesters⁸ mit Anilin in siedendem Toluol darzustellen, konnte lediglich das Anilinium-Salz IX in 60-proz. Ausbeute isoliert werden.



Dieser Reaktionsablauf entspricht der häufig zu beobachtenden alkylierenden Esterspaltung der P—O—C-Bindung.¹⁵ Durch Umsetzung des Anilinium-phenylbenzhydryl-phosphinates IX mit Natronlauge wurde die Phenyl-benzhydryl-phosphinsäure⁴ isoliert, deren Säurechlorid ohne Schwierigkeiten in das Anilid VIII überführt werden konnte. Die Thermolyse von VIb führt unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie vorstehend zum Hauptprodukt Diphenyl-(α -anilino-*p*-chlorbenzyl)-phosphinoxid.

Aus diesen Thermolyseversuchen ist allgemein zu erkennen, dass die Wolff-Umlagerung der aus α -Diazo-phosphinoxiden entstehenden α -Phosphinyl-carbene gegenüber der Insertion in O—H- bzw. N—H-Bindungen eine wenig begünstigte Reaktion darstellt, wohl wegen der geringen Tendenz des Phosphoratoms zur Ausbildung einer P=C-Doppelbindung, die in dem als Zwischenstufe der Wolff-Umlagerung anzunehmenden PO-analogen Keten $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{P}(\text{O})\text{R}^1$ auftritt.

Die thermische Zersetzung der α -Diazo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester Va-e in Diäthylenglykoldiäthyläther/Anilin gibt die entsprechenden α -Anilino-Derivate, die säulenchromatographisch abgetrennt wurden. Daneben traten in geringer Menge (etwa 10%) zwei weitere, nicht identifizierte Reaktionsprodukte auf. Die zum Strukturbeweis der Thermolyseprodukte erforderlichen α -Anilino-arylmethan-phosphonsäurediäthylester (Xa-e) wurden durch Addition von Diäthylphosphit an die entsprechenden Benzalaniline erhalten.¹⁶

Kinetik der Thermolyse. Die Kinetik der thermischen Zersetzung der α -Diazo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester (Va-e) und der α -Diazo-phosphinoxide (VIa-b) sowohl als Eigenzerfall als auch in Gegenwart von 8 bis 10 Äquivalenten Anilin wurde im Lösungsmittel Diäthylenglykoldiäthyläther (Diäthylcarbitol) bei Temperaturen zwischen 110° und 135° durch manometrische Messung des freigesetzten Stickstoffs verfolgt. Die Zersetzung gehorcht in allen Fällen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst (k_E und k_A symbolisieren die Geschwindigkeitskonstanten des Eigenzerfalls bzw. der Zersetzung in Gegenwart von Anilin). Durch volumetrische Messung des freigesetzten Stickstoffs wurde überprüft, ob der Zerfall der Diazoverbindungen zum Carben in grösserem Ausmass von Konkurrenzreaktionen begleitet wird, die zu einer Verminderung der Stickstoffmenge führen (z.B. Ketazin-Bildung). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Produktanalyse wurden für die Verbindungen Va-e und VIa-b bei 120° in Diäthylenglykoldiäthyläther sowohl für den Eigenzerfall als auch bei Anwesenheit von Anilin (0.285M) N_2 -Mengen zwischen 80% und 95% erhalten. Nebenreaktionen, die einen Teil der eingesetzten Diazoverbindung fixieren, sollten somit keinen wesentlichen Einfluss auf die Auswertung der Messungen haben.

TABELLE 1. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_E UND k_A UND AKTIVIERUNGSPARAMETER DER THERMOLYSE DER α -DIAZO-ARYLMETHAN-PHOSPHONSÄURE-DIÄTHYLESTER ($H_3C_2O_2PO-CN_2-C_6H_4-R(p)$) Va-e UND DER α -DIAZO-BENZYL-DIPHENYL-PHOSPHINOXIDE ($H_3C_6O_2PO-CN_2-C_6H_4-R(p)$) VIa-b IN DIÄTHYLENGLYKOL-DIÄTHYLÄTHER BZW. DIÄTHYLENGLYKOLDIÄTHYLÄTHER/ANILIN (0.285 M).

Spalte (a) Eigenzerfall; k_E , Spalte (b) Zersetzung in Gegenwart von Anilin; k_A .

R	$T \pm 0.02^\circ$	$10^5 \cdot k [s^{-1}]$						ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger	
		110°	115°	120°	125°	130°	135°	[k cal/Mol]	[cal/Mol.grd]	[k cal/Mol]	
Va	OCH ₃	a b	145 68	207 128	283 242	394 447			19.3 37.2	-22 +23	28 28
	CH ₃	a b		100 37	145 60	204 98	288 182		20.7 33.0	-19 +11	28 29
Vc	H	a b			95 40	135 58	201 91	282 118	22.5 22.5	-16 -17	29 29
	Cl	a b			76 46	108 82	162 128	240 204	24.6 29.8	-11 + 1	29 29
Ve	Br	a b			74 43	120 74	195 129	309 218	29.4 33.5	+ 1 +11	29 29
	H	a b	107 121	159 186	240 292	348 440			23.0 25.7	-12 - 6	28 28
VIa	Cl	b		148	231	340	513		24.1	-10	28

Im Falle der Wolff-Umlagerung der Aryl-aryloyl-diazomethane² konnten wir durch Vergleich der Geschwindigkeiten von Eigenzerfall und Zersetzung in Gegenwart von Anilin zeigen, dass der einleitende und geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Thermolyse, die Bildung des α -Ketocarbens, durch nucleophile Reaktionspartner nicht beeinflusst wird. Die Geschwindigkeiten der Stickstoffabspaltung sind unter beiden Reaktionsbedingungen gleich und unabhängig von der Anilin-Konzentration. Im Gegensatz dazu übt das Anilin auf den Zerfall der α -Diazo-phosphonsäureester Va-e und des α -Diazo-benzyl-diphenyl-phosphinoxids VIa einen deutlich desaktivierenden Einfluss aus ($k_E/k_A > 1$, vgl. Tabelle 1). Die Beeinflussung der Thermolysegeschwindigkeit durch das Amin ist nach unserer Meinung nicht auf einen mechanistischen Unterschied zwischen Eigenzerfall und Zersetzung in Anilingegenwart zurückzuführen, sondern als Solvatationseffekt zu deuten. Die gute selektive Solvation der Dipolmoleküle der Diazoverbindung durch das "Lösungsmittel" Anilin¹⁷ wird bei der Ausbildung des zum Carben führenden, weniger polaren Übergangszustandes vermindert. Dieser Solvationsunterschied zwischen Ausgangs- und Übergangszustand erklärt die grossen Aktivierungsenthalpien (Tabelle 1, Spalten b). Weiterhin drückt sich diese Änderung des Solvationszustandes bei Bildung des aktivierte Komplexes auch in den im allgemeinen beobachteten positiven Werten der Aktivierungsentropie (Tabelle 1, Spalten b) aus. Im Falle der Eigenzersetzung der Diazoverbindungen in Diäthylenglykoldiäthyläther als Lösungsmittel relativ geringer Solvationskraft¹⁷ treten die oben diskutierten stärkeren Unterschiede in der Solvation von Diazoverbindung und Übergangszustand nicht auf. Die daraus resultierende Erniedrigung der Aktivierungsenthalpien im Vergleich zur Zersetzung in Anwesenheit von Anilin führt zu einer grösseren Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung. Diese Aussage trifft jedoch nur unterhalb einer bestimmten

Reaktionstemperatur T_i zu, da die höhere Aktivierungsenthalpie der Zersetzung in Diäthylenglykoldiäthyläther/Anilin einen gegenüber dem Eigenzerrfall grösseren Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Bei der Temperatur T_i , die durch den Schnittpunkt der Geraden $\lg k = f(1/T)$ für Eigenzerrfall und Thermolyse in Gegenwart von Anilin gegeben ist, erfolgt die Stickstofffreisetzung unabhängig von den Reaktionsbedingungen mit gleicher Geschwindigkeit ($k_E = k_A$). Oberhalb dieser Temperatur gilt $k_E/k_A < 1$. Für die Thermolyse von α -Diazo-*p*-methoxyphenylmethan-phosphonsäurediäthylester Va liegt T_i mit 123° innerhalb des Temperaturbereiches unserer kinetischen Messungen. Für die übrigen Diazoverbindungen lässt sich T_i durch Extrapolation der Arrhenius-Diagramme für $\lg k_E$ und $\lg k_A$ ermitteln (z.B. für Vd $T_i = 146^\circ$; für VIa $T_i = 148^\circ$).

Lineare Freie-Energie-Beziehungen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse der α -Diazo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester Va–e im inerten Lösungsmittel (k_E) wie in Diäthylenglykoldiäthyläther/Anilin (k_A) lassen sich mit den σ_p^+ -Substituentenkonstanten¹⁸ korrelieren. Für die Reaktionstemperaturen 120° und

TABELLE 2. HAMMETT-BEZIEHUNGEN $\lg k = \rho \cdot \sigma_p^+ + \lg k_0$ DES EIGENZERRFALLS [GLEICHUNGEN (1) UND (2)] UND DER THERMOLYSE IN ANWESENHEIT VON ANILIN [GLEICHUNGEN (3) UND (4)] DER α -DIAZO-ARYLMETHAN-PHOSPHONSÄUREDIAETHYL-ESTER Va–e IN DIÄTHYLENGLYKOLDIAETHYLÄTHER

	T	ρ	$\lg k_{E_0}$ bzw. $\lg k_{A_0}$	r	s
1	120°	-0.630	-3.036	0.999	0.013
2	125°	-0.589	-2.868	0.994	0.032
3	120°	-0.802	-3.245	0.999	0.019
4	125°	-0.846	-3.009	0.998	0.029

125° wurden die Hammett-Beziehungen $\lg k = \rho \cdot \sigma_p^+ + \lg k_0$ (1) bis (4) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die Tabelle 2 enthält die Konstanten ρ , $\lg k_0$, die Korrelationskoeffizienten r und die Standardabweichungen s der Regressionsgeraden. Entsprechend den Streumassen r und s ergeben die Messwerte "ausgezeichnete"¹⁹ Hammett-Gleichungen. Die negative Reaktionskonstante drückt den Einfluss der Substituenten auf die Spaltung der C—N₂-Bindung aus, die durch Elektronendonatoren begünstigt, durch Elektronenacceptoren erschwert wird. In gleicher Weise reaktionsbeschleunigend wirkt der Effekt, dass Carbene als Verbindungen mit Elektronenmangel und der Übergangszustand ihrer Bildung durch elektronendrückende Substituenten stabilisiert werden.

Die Existenz der linearen Freie-Energie-Beziehungen (1) bis (4) für die Thermolyse von Va–e ermöglicht einige weitere Korrelationen von Geschwindigkeitskonstanten. So besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten $k_{C_{70}}$ der Thermolyse der Phenyl-benzoyl-diazomethane C₆H₅—CO—CN₂—C₆H₄—R(p) (R = CH₃, H, Cl, Br) in Di-n-butyläther/Anilin bei 70°² und den Zersetzungsgeschwindigkeiten $k_{P_{120}}$ bzw. $k_{P_{125}}$ von Vb–e in Diäthylenglykoldiäthyläther/Anilin bei 120° (5) und 125° (6) (Abb. 1).

$$\lg k_{C_{70}} = 1.763 \cdot \lg k_{P_{120}} + 2.837 \quad (r = 0.987; s = 0.054) \quad (5)$$

$$\lg k_{C_{70}} = 1.626 \cdot \lg k_{P_{125}} + 2.007 \quad (r = 0.993; s = 0.041) \quad (6)$$

Die Gleichungen (5) und (6), die durch Regressionsrechnung gefunden wurden, ergeben sich auch aus den Hammett-Beziehungen der entsprechenden Reaktionsserien. Die Steigung der Geraden der Abb. 1 ist durch den Quotienten der Reaktionskonstanten ρ_C/ρ_P gegeben.

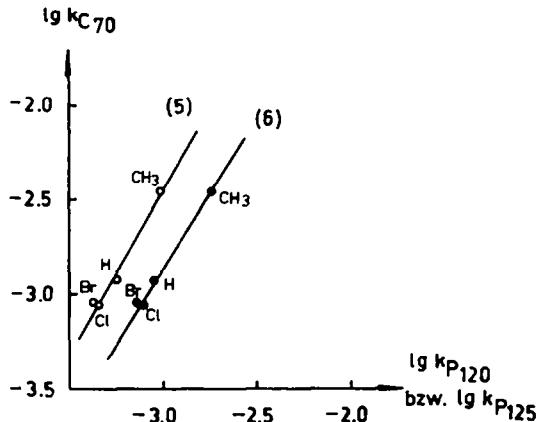


ABB. 1 Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse der Phenyl-benzoyl-diazomethane $C_6H_5-CO-CN_2-C_6H_4-R(p)$ in Di-n-butyläther/Anilin bei 70° ($k_{C,70}$) und der Thermolyse von Vb-e in Diäthylenglykoldiäthyläther/Anilin bei 120° ($k_{P,120}$, Gerade 5) bzw. 125° ($k_{P,125}$, Gerade 6).

Analoge Regressionsgeraden lassen sich für die Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten bei 120° und 125° sowohl der Eigenzersetzung (7) als auch der Thermolyse in Gegenwart von Anilin (8) der α -Diamo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester Va-e berechnen (Abb. 2).

$$\lg k_{E,125} = 0.936 \cdot \lg k_{E,120} - 0.026 \quad (r = 0.995; s = 0.026) \quad (7)$$

$$\lg k_{A,125} = 1.052 \cdot \lg k_{A,120} + 0.406 \quad (r = 0.997; s = 0.028) \quad (8)$$

Schliesslich existiert auch ein für beide Reaktionstemperaturen 120° und 125° gültiger logarithmischer Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeiten der Eigenzersetzung und der Thermolyse in Anilingegenwart der α -Diamo-phosphonsäureester Va-e (9, Abb. 3).

$$\lg k_A = 1.362 \cdot \lg k_E + 0.892 \quad (r = 0.994; s = 0.038) \quad (9)$$

Die angeführten linearen Freie-Energie-Beziehungen (5) bis (9) bringen zum Ausdruck, dass der geschwindigkeitsbestimmende Primärschritt der miteinander verglichenen Thermolysereaktionen, die Stickstoffabspaltung, gleichartigen elektronischen und sterischen Effekten unterliegt. Das Vorliegen gleichartiger Mechanismen der thermischen Zersetzung unabhängig von der speziellen Natur des Substrates und den Reaktionsbedingungen ist somit sehr wahrscheinlich. Wie die mögliche Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeiten der Thermolyse von α -Diamo-carbonyl- und α -Diamo-phosphoryl-Verbindungen zeigt (Abb. 1), wird der Mechanismus

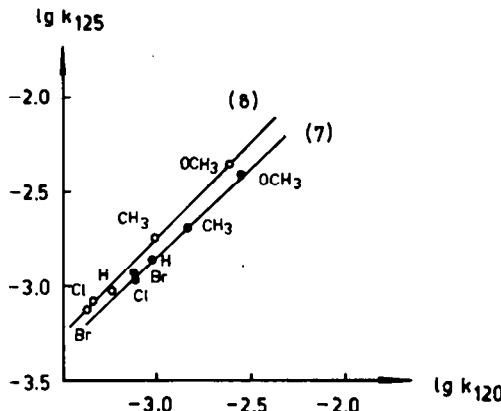


ABB. 2 Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten k_{120} und k_{125} der Thermolyse von Va-e im inerten Lösungsmittel (Gerade 7) und in Diäthylenglykoldiäthyläther/Anilin (Gerade 8) bei 120° und 125°.

der Reaktion durch die am Diazo-Kohlenstoffatom der Gruppierung $-\text{CN}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}(\text{p})$ gebundene PO- oder CO-Gruppe nicht beeinflusst. Deren Anwesenheit führt lediglich zu qualitativen Geschwindigkeitsunterschieden der Stickstoffabspaltung, was sich in der erhöhten thermischen Stabilität der α -Diazophosphoryl-Verbindungen ausdrückt.^{4,5}

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Aktivierungsparametern ist sowohl für den Eigenzersetzung als auch für die Thermolyse in Gegenwart von Anilin eine lineare Beziehung zwischen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ($\Delta G^\ddagger = \text{const.}$) abzuleiten ("isokinetic relationship"²⁰). Diese Korrelation folgt zwangsläufig aus den Gleichungen (7) und (8) (Abb. 2) bzw. aus der Gültigkeit der Hammett-Beziehungen (1) bis (4) für die einzelnen Reaktionsserien bei unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen.²¹ Sie ist ein weiterer Hinweis auf die Identität der Mechanismen der untersuchten Thermolysereaktionen.

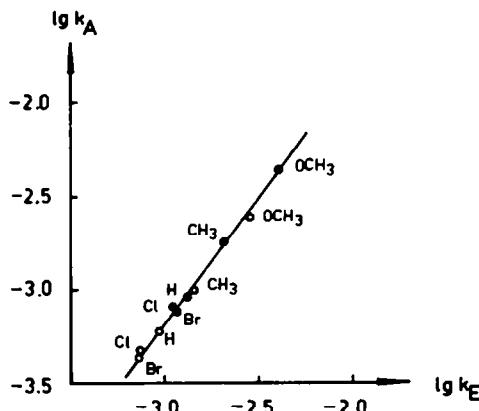


ABB. 3 Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Eigenzersetzung (k_A) und der Thermolyse in Anwesenheit von Anilin (k_E) der α -Diazo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester Va-e (○ k -Werte bei 120°, ● k -Werte bei 125°).

Diskussion des Mechanismus der Thermolyse. Das vorliegende experimentelle Material lässt sich in ähnlicher Weise interpretieren wie im Falle der Thermolyse der Aryl-aryl-diazomethane.² Der geschwindigkeitskontrollierende Primärschritt der thermischen Zersetzung führt zu den α -Phosphoryl-carbenen (II, $R^1 = OC_2H_5$, $R^2 = \text{Aryl}$) bzw. α -Phosphinyl-carbenen (II, $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = \text{Aryl}$) und ist sowohl beim Eigenzerrfall als auch in Amingegenwart abgesehen von den oben diskutierten Solvationseffekten gleichartig. Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Thermolyse von α -Diazobenzyl-diphenyl-phosphinoxid VIa in Diäthylenglykoldiäthyläther/Anilin bzw. N,N-Dideutero-anilin²² (jeweils 0·285M) bei 115° ($k_D = 133 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) berechnet sich ein Isotopieeffekt $k_H/k_D = 0\cdot91$. Dieser geringe Einfluss der Deuterium-Substitution lässt den Schluss zu, dass die N—H-Bindung des Amins im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht gespalten wird, das Anilin somit erst nach erfolgter Stickstoffabspaltung in die Reaktion eingreift. Mit diesem Carben-Mechanismus der Thermolyse der α -Diamo-arylmethanphosphonsäurediäthylester und α -Diamo-phosphoxide befinden sich der durch die Hammett-Beziehungen (1) bis (4) beschriebene Substituenteneinfluss und die aus Tabelle 1 ersichtliche Reaktivitätsabstufung zwischen α -Diamo-phosphoryl- und α -Diamo-phosphinyl-Verbindungen in bester Übereinstimmung. VIa zersetzt sich sowohl im inerten Lösungsmittel wie bei Anwesenheit von Anilin bei der jeweiligen Temperatur mit einer um den Faktor von etwa 2 bis 4 grösseren Geschwindigkeit als der α -Diamo-phosphonsäureester Vc. Die Phosphoryl-Gruppe $(H_5C_2O)_2PO$ besitzt einen stärker elektronenziehenden Effekt als die Phosphinyl-Gruppe $(H_5C_6)_2PO$, wie z.B. aus der die Acidität der Säuren vom Typ $R_2P(O)OH$ erhöhenden Wirkung von Alkoxygruppen im Vergleich zu $R = C_6H_5$ bekannt ist.²³ Da jeder Substituent, der die Elektronendichte der Diamo-Gruppierung herabsetzt, die Stickstofffreisetzung erschwert und keine den Energieinhalt des sich bildenden Carbens erniedrigende stabilisierende Wirkung ausübt, ist die grössere Thermolabilität des α -Diazobenzyl-diphenyl-phosphinoxids VIa verglichen mit Vc verständlich. Die α -Phosphoryl- bzw. α -Phosphinyl-carbene setzen sich in rascher Folgereaktion unter Einschiebung in die N—H-Bindung des Amins zu α -Anilino-Derivaten um. Die gegenüber der N—H-Insertion eine höhere Aktivierungsenergie erfordernde Wolff-Umlagerung des α -Phosphinyl-carbens besitzt als Konkurrenzreaktion nur geringe Bedeutung. Quantitative Untersuchungen über das Ausmass dieser Umlagerung und über die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses beider Reaktionswege stehen noch aus.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Mikro-Heiztisch nach Boetius bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer UR 10 (Carl Zeiss, Jena) aufgenommen.

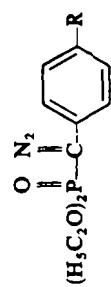
Diazoverbindungen. Zur Darstellung der bisher unbekannten Diazoverbindungen Va,b,d und e wurde der von Regitz *et al.*³ angegebene Weg der Alkalispaltung von XIa-d (Tabelle 3), die aus den entsprechenden Aroyl-phosphonsäurediäthylestern^{24,25} und *p*-Tosylhydrazid in üblicher Weise zugänglich sind, beschritten. Die durch Spaltung der in höheren Ausbeuten erhaltenen anti-Tosylhydrazone synthetisierten α -Diamo-phosphonsäureester sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Darstellung von Vib gelang in 15-proz. Ausbeute durch Diazogruppen-Übertragung mit *p*-Tosylazid auf *p*-Chlorbenzyl-diphenyl-phosphinoxid XII in Benzol/THF und Butyllithium.⁶ Vib Schmp. 166–167° (Zers.) (Propanol), IR-Banden (Nujol) ν_{N_2} 2080 cm^{-1} , ν_{PO} 1297 cm^{-1} ; $C_{19}H_{14}ClN_2OP$ (352·77) Ber.: C, 64·69; H, 4·00; Cl, 10·05; N, 7·94; P, 8·78. Gef.: C, 64·87; H, 4·12; Cl, 10·00; N, 8·09; P, 8·98%.

XII wurde durch Umsetzung von Diphenylphosphinsäurechlorid mit *p*-Chlorbenzylmagnesiumchlorid in Analogie zum Grundkörper Benzyl-diphenyl-phosphinoxid²⁶ in 75% Ausbeute erhalten: XII Schmp.

TABELLE 3. AROYL-PHOSPHONSÄUREDIAETHYLLESTER-*p*-TOSYLHYDRAZONE XIa-d

R	Schmp. <i>syn-</i> - Form	Ausbeute % <i>syn-</i> - anti- Form	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse			
				%C	%H	%N	
XIa	OCH ₃	132-133° ^a	58 C ₁₉ H ₂₅ N ₂ O ₆ PS 440-47	Ber.: Gef: (<i>anti</i>)	51.81 51.90	5.72 5.80	6.36 6.41
XIb	CH ₃	100-101°	30 C ₁₉ H ₂₅ N ₂ O ₅ PS 424-47	Ber.: Gef: (<i>syn</i>)	53.75 53.85	5.94 5.99	6.60 6.69
XIc	Cl	147-148°	5 C ₁₈ H ₂₂ CIN ₂ O ₃ PS 444-89	Ber.: ^b Gef: (<i>anti</i>)	54.00 48.60	5.75 4.98	7.56 6.69
XId	Br	70-71°	12 C ₁₈ H ₂₂ BrN ₂ O ₃ PS 489-35	Ber.: ^c Gef: (<i>syn</i>)	48.57 48.68	5.07 5.02	6.30 6.33
				Gef: (<i>anti</i>)	44.19 44.18	6.49 5.56	7.05 6.33
				Gef: (<i>anti</i>)	44.21 44.21	5.78 5.78	6.23 6.23

^a Syn-Form nicht isoliert.^b Ber: Cl, 7.97; Gef: *syn* 7.92, *anti* 8.03%.^c Ber: Br, 16.33; Gef: *syn* 16.30, *anti* 16.40%.

TABELLE 4. α -DIAZO-ARYLMETHAN-PHOSPHONSÄURE-DIÄTHYLESTER Va, b, d, e

R	Schmp.	Ausbeute %	Summenformel Mol.-Gew.	%C	Analyse			IR-Banden [cm ⁻¹] (Film)	
					%H	%N	%P	ν_{NN}	ν_{PO}
Va	OCH ₃	ØI	70	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₄ P 284.26	Ber.: Gef.: 50.71 50.93	6.03 6.10	9.86 10.02	1078 1075	2075 1259
Vb	CH ₃	24–25°	82	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₃ P 268.26	Ber.: Gef.: 53.73 53.73	6.39 6.46	10.44 10.64	11.55 11.62	2076 1260
Vd	Cl	39–40°	76	C ₁₁ H ₁₄ ClN ₂ O ₃ P 288.68	Ber. ^a : Gef.: 45.77 45.69	4.89 4.78	9.70 9.86	10.73 10.67	2081 1255
Ve	Br	31–32°	78	C ₁₁ H ₁₄ BrN ₂ O ₃ P 333.14	Ber. ^a : Gef.: 39.66 39.81	4.23 4.23	8.41 8.67	9.30 9.45	2086 1260

^a Ber.: Cl, 12.28; Gef.: Cl, 12.33%
^b Ber.: Br, 24.00; Gef.: Br, 23.89%.

241° (Propanol).* $C_{19}H_{16}ClO_2$ (326.77). Ber: C, 69.84; H, 4.94; Cl, 10.85; P, 9.48. Gef: C, 69.67; H, 5.03; Cl, 10.60; P, 9.68%.

Die für die kinetischen Messungen verwendeten Diazoverbindungen waren dünnsschichtchromatographisch rein (Kieselgel G (Merck), Fliessmittel Benzol-Aceton 80:20 v/v)²⁷ und wurden stets frisch bereitet eingesetzt.

Produktanalyse

(a) *Thermolyse von α -Diazobenzyl-diphenyl-phosphinoxid VIa in Äthanol.* 318 mg VIa (1 mMol) wurden in 50 ml absolut. Äthanol bis zur beendeten Stickstoffentwicklung unter Rückfluss erhitzt. Die dünnsschichtchromatographische Untersuchung der eingeengten Reaktionslösung an Kieselgel G (Merck) zeigte zwei deutlich getrennte Substanzflecken (Benzol-Aceton 80:20 v/v,²⁷ Sichtbarmachung mittels $KMnO_4 - H_2SO_4$), die durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen als der nur in geringer Menge im Reaktionsprodukt auftretende Phenylbenzhydryl-phosphinsäureäthylester⁸ und als das eine wesentlich grössere Wanderungstendenz zeigende Diphenyl-(α -äthoxybenzyl)-phosphinoxid identifiziert werden konnten.

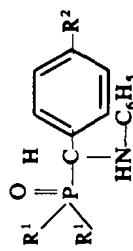
(b) *Diphenyl-(α -äthoxybenzyl)-phosphinoxid.* Die Lösung von 3.18 g VIa (10 mMol) in 100 ml siedendem absolut. Äthanol zersetzt sich bei externer UV-Bestrahlung (220 W Hg-Hochdruckbrenner) in einem Quarzkolben in rascher Reaktion unter kräftiger Stickstoffentwicklung (75% N_2 -Freisetzung). Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Merck) durch Elution mit Benzol-Aceton (80:20 v/v) ergab das Diphenyl-(α -äthoxybenzyl)-phosphinoxid in 70% Ausbeute vom Schmp. 201–201.5° (Äthanol). $C_{21}H_{21}O_2P$ (336.37). Ber: C, 74.99; H, 6.29; P, 9.21. Gef: C, 74.86; H, 6.20; P, 9.13%; IR-Banden (KBr) ν_{PO} 1190 cm^{-1} , ν_{C-O-C} 1122 cm^{-1} . Das IR-Spektrum zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit dem des von Petzold²⁸ unter ähnlichen Bedingungen synthetisierten Diphenyl-(α -methoxybenzyl)-phosphinoxids.

(c) *Thermolyse von Va-e und VIa-b in Gegenwart von Anilin.* 0.05 M Lösungen der Diazoverbindungen in Diäthylenglykoldiäthyläther wurden in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Anilin bei 120° bis 130° thermisch zersetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurden Lösungsmittel und Anilin im Vakuum entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Lösung mit 5-proz. Salzsäure zur Abtrennung restlichen Amins ausgeschüttelt und dünnsschichtchromatographisch untersucht (in gleicher Weise kann die Produktanalyse in den Reaktionslösungen der kinetischen Messungen durchgeführt werden). Unter Verwendung von Kieselgel G (Merck) können mit Benzol-Aceton (80:20 v/v)²⁷ die α -Anilino-arylmethanophosphonsäurediäthylester durch Vergleich mit den entsprechenden Referenzsubstanzen Xa-e (Tabelle 5) als Reaktionsprodukte mit der grössten Wanderungsgeschwindigkeit neben zwei nicht identifizierten Substanzflecken nachgewiesen werden (Keilstreifentechnik, Sprühreagenz J_2 in $CHCl_3$, J_2 in verd. H_2SO_4). Die Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck) ermöglicht die präparative Gewinnung der α -Anilino-Derivate durch Eluieren mit dem gleichen Lösungsmittel (Ausbeute max. 80%). Für die dünnsschichtchromatographische Untersuchung der Thermolyseprodukte von VIa-b eignet sich ebenfalls Benzol-Aceton (80:20 v/v) (Sprühreagenz $KMnO_4 - H_2SO_4$). Es gelingt die Trennung des eine grösse Wanderungstendenz zeigenden α -Anilino-benzyl-diphenyl-phosphinoxids vom Wolff-Umlagerungsprodukt VIII. Für die Produktanalyse der Thermolyse von VIa standen beide Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der Substanzflecken zur Verfügung.

(d) *Anilinium-phenyl-benzhydryl-phosphinat IX.* Die Lösung von 3.36 g Phenyl-benzhydryl-phosphinsäureäthylester⁸ (0.01 Mol) und 27.9 g Anilin (0.3 Mol) in 50 ml absolut. Toluol wurde unter Zusatz einiger Tropfen konz Schwefelsäure 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand ergab durch Umkristallisation aus absolut. Äthanol 2.40 g des Anilinium-Salzes (Ausbeute 60%) vom Schmp 251°. $C_{25}H_{24}NO_2P$ (401.45). Ber: C, 74.80; H, 6.02; N, 3.49; P, 7.71. Gef: C, 74.94; H, 6.09; N, 3.60; P, 7.96%. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine für die Ammonium-Struktur charakteristische breite Bande zwischen 1950 cm^{-1} und 2750 cm^{-1} mit einem Maximum bei 2660 cm^{-1} . Eine Probe des Salzes IX wurde in 5-proz. Natronlauge gelöst, das freigesetzte Amin durch Ausschütteln mit Äther isoliert und gaschromatographisch als Anilin identifiziert.

(e) *Phenyl-benzhydryl-phosphinsäureanilid VIII.* 4.0 g IX (0.01 Mol) wurden mit 50 ml 5-proz. Natronlauge behandelt, das Anilin durch Ätherextraktion entfernt und die wässrige Phase mit 5-proz. Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Phenylbenzhydryl-phosphinsäure wurde durch Umsätzen und Umkristallisation aus Benzol gereinigt. Schmp. 241° (Lit.⁴ Schmp. 248°), Ausbeute 2.40 g (78%). $C_{19}H_{17}O_2P$ (308.32). Ber: C, 74.01; H, 5.56; P, 10.05. Gef: C, 74.22; H, 5.72; P, 9.90%.

* Nach unveröffentlichten Ergebnissen von H. G. Henning und K. Forner ist XII auch durch Michaelis-Arbusow-Reaktion aus Diphenylphosphinigsäure-isopropylester und p-Chlor-benzylchlorid zugänglich.

TABELLE 5. α -ANILINO-ARYLMETHAN-PHOSPHONSÄURE-DIÄTHYLESTER Xa–e UND α -ANILINO-BENZYL-DIPHENYL-PHOSPHINOXIDE Xf–g

X ¹	R ²	Schmp. umkrist. aus	Ausbeute %	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse			
					%C	%H	%N	%P
Xa	OC ₂ H ₅	OCH ₃	101.5–102.5°	C ₁₈ H ₂₄ NO ₄ P	Ber.: 61.88	6.92	4.01	8.87
Xb	OC ₂ H ₅	CH ₃	63.5–64.5	C ₁₈ H ₂₄ NO ₃ P	Gef.: 61.88	6.94	4.26	9.02
Xc	OC ₂ H ₅	H	91–92°*	C ₁₇ H ₂₂ NO ₃ P	Ber.: 64.86	7.25	4.20	9.29
Xd	OC ₂ H ₅	Cl	75°	C ₁₇ H ₂₁ CINO ₃ P	Gef.: 65.03	7.19	4.21	9.41
Xe	OC ₂ H ₅	Br	99.5–100.5°	C ₁₇ H ₂₁ BrNO ₃ P	Ber.: 63.96	6.94	4.39	9.70
Xf	C ₆ H ₅	H	252° ^d	C ₂₃ H ₂₂ NOP	Gef.: 64.01	6.89	4.33	9.81
Xg	C ₆ H ₅	Cl	223°	C ₂₃ H ₂₁ CINO ₃ P	Ber.: 57.71	5.98	3.96	8.75
		n-Propanol			Gef.: 57.52	5.95	3.96	8.56
		n-Propanol			Ber.: 51.27	5.31	3.52	7.78
		n-Propanol			Gef.: 51.22	5.37	3.72	7.92
		n-Propanol			Ber.: 78.32	5.78	3.65	8.08
		n-Propanol			Gef.: 78.16	5.68	3.71	7.96
		n-Propanol			Ber.: 71.87	5.06	3.35	7.41
		n-Propanol			Gef.: 71.77	5.11	3.40	7.54

^a Lit.:¹⁶ Schmp. 92°.^b Ber.: Cl, 10.02; Gef.: Cl, 10.09%.^c Ber.: Br, 20.07; Gef.: Br, 19.96%.^d Lit.:¹² Schmp. 242–243°.^e Ber.: Cl, 8.48; Gef.: Cl, 8.40%.

1·54 g Phenyl-benzhydryl-phosphinsäure (0·005 Mol) wurden mit 20 ml Thionylchlorid 5 Stunden erhitzt, überschüssiges SOCl_2 im Vakuum entfernt und das Säurechlorid ohne weitere Reinigung in 50 ml absolut. Dioxan aufgenommen. Nach Zusatz der Lösung von 0·93 g Anilin (0·01 Mol) in 10 ml Dioxan wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt und anschliessend im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit siedendem Benzol ausgezogen, die vereinigten Extrakte vom Lösungsmittel befreit und das Phenyl-benzhydryl-phosphinsäureanilid aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 267–268°, Ausbeute 1·25 g (65%). $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}$ (383·44). Ber.: C, 78·32; H, 5·78; N, 3·65; P, 8·08. Gef.: C, 78·50; H, 5·64; N, 3·77; P, 8·12%.

(f) α -Anilino-arylmethan-phosphonsäurediäthylester Xa–e. Das äquimolare Gemisch aus Diäthylphosphit und entsprechendem Benzalanilin^{29, 30} wurde 30 Minuten auf 120° erhitzt und nach Abkühlung mit etwas Petroläther (Sdp. 30–50°) verrieben. Das nach einigem Stehen erhaltene kristalline Produkte wurde aus Benzin (Sdp. 90–100°) bzw. Petroläther (Sdp. 30–50°) umkristallisiert (Tabelle 5).

(g) α -Anilino-benzyl-diphenyl-phosphinoxide Xf–g. Nach Angaben von Derkach und Kirsanov¹³ wurde die Lösung von Diphenylchlorophosphin in CCl_4 mit der berechneten Menge Wasser hydrolysiert, die nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Diphenylphosphinsäure in Äthanol aufgenommen und mit der äthanolischen Lösung der äquimolaren Menge Benzalanilin bzw. p-Chlorbenzalanilin versetzt. Nach einstündigem Erhitzen wurde das sich ausscheidende Reaktionsprodukt isoliert und umkristallisiert (Tabelle 5).

Ausführung der kinetischen Messungen. Die zur manometrischen Messung des freigesetzten Stickstoffs von uns verwendete Apparatur wurde bereits ausführlich beschrieben.² In jeweils 15 ml des Lösungsmittels, nach Literaturangaben^{31, 32} gereinigter Diäthylenglykoldiäthyläther, wurden 0·5 mMol der Diazoverbindung zersetzt. Die Geschwindigkeit der Thermolyse in Anwesenheit von Anilin erwies sich in dem von uns verwendeten Konzentrationsbereich (4 bis 5 mMol Anilin) praktisch als unabhängig von der Aminkonzentration. Die bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0\cdot02^\circ$ nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Tabelle 1 sind Mittelwerte aus jeweils drei Messreihen (Reproduzierbarkeit $\pm 2\%$), wobei die Zeitabhängigkeit des Druckes bis etwa 80-proz. Zersetzung der Diazoverbindung verfolgt wurde.

LITERATUR

- ¹ XI. Mitteilung: F. Pragst und W. Jugelt, *Electrochim. Acta* im Druck.
- ² W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron* **25**, 969 (1969).
- ³ A. Melzer und E. F. Jenny, *Tetrahedron Letters* 4503 (1968).
- ⁴ M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener, *Ibid.* 3171 (1968).
- ⁵ M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, *Chem. Ber.* **101**, 3734 (1968).
- ⁶ G. Petzold und H. G. Henning, *Naturwissenschaften* **54**, 469 (1967).
- ⁷ D. Seyerth, P. Hilbert und R. S. Marmor, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4811 (1967).
- ⁸ H. G. Henning und G. Hilgetag, *J. Prakt. Chem.* [4] **29**, 4811 (1967).
- ⁹ S. Trippett und B. J. Walker, *J. Chem. Soc. (C)* 887 (1966).
- ¹⁰ J. J. Brophy, K. L. Freeman und M. J. Gallagher, *Ibid. (C)* 2760 (1968).
- ¹¹ L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, *Chem. Ber.* **94**, 1323 (1961).
- ¹² K. Issleib und R.-D. Bleck, *Z. anorg. allg. Chem.* **336**, 234 (1965).
- ¹³ G. I. Derkach und A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 1815 (1959).
- ¹⁴ N. Kreutzkamp und P. Storck, *Naturwissenschaften* **47**, 497 (1960).
- ¹⁵ K. Zieloff, H. Paul und G. Hilgetag, *Z. Chem.* **4**, 148 (1964); hier weitere Literaturangaben.
- ¹⁶ E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1528 (1952).
- ¹⁷ Ch. Reichardt und K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1968).
- ¹⁸ H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- ¹⁹ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- ²⁰ J. F. Bunnett in A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Part I, S. 204. Interscience, New York (1961).
- ²¹ O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **29**, 1094 (1964).
- ²² J. M. Briody und D. P. N. Satchell, *Tetrahedron* **22**, 2649 (1966).
- ²³ M. I. Kabatschnik, *Z. Chem.* **1**, 289 (1961).
- ²⁴ K. D. Berlin, R. T. Claunch und E. T. Gaudy, *J. Org. Chem.* **33**, 3090 (1968).
- ²⁵ A. N. Pudovik, I. V. Guryanova und M. G. Zimin, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 1533 (1968).

- ²⁶ Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (4. Aufl.), Bd. 12/1, S. 161. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1963).
- ²⁷ M. Kaspras, Diplomarbeit Humboldt-Universität, Berlin (1967).
- ²⁸ G. Petzold, Dissertation Humboldt-Universität, Berlin (1969).
- ²⁹ A. Roe und J. A. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 910 (1953).
- ³⁰ J. Weinstein und E. McIninch, *Ibid.* **82**, 6064 (1960).
- ³¹ E. R. Alexander und A. G. Pinkus, *Ibid.* **71**, 1787 (1949).
- ³² A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* 616 (1948).