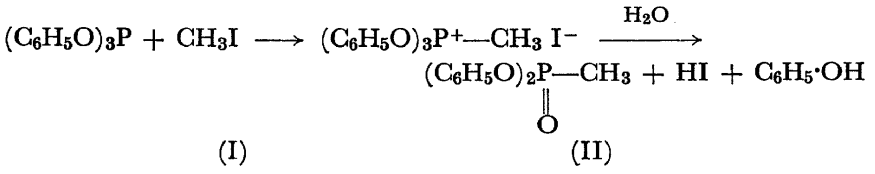
MICHAELIS–ARBUSOW- UND PERKOW-REAKTIONEN

B. A. Arbusow

Kazan U.I. Ulyanov-Lenin State University, Kazan, U.S.S.R.

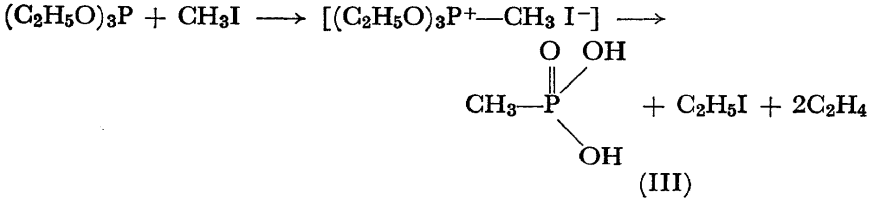
Developments of these reactions are reviewed from their first discovery to the present time. In the present state of knowledge both reactions cover wide but related fields. Much attention is paid to the mechanism of the reactions; although there is not yet agreement on details most authors envisage the reactions as proceeding through intermediates of phosphonium ion type.

In 1898 haben Michaelis und Kaehne[1] gezeigt, dass Jodmethyl an den Triphenylester der phosphorigen Säure addiert, wobei ein kristallines Produkt[1] gebildet wird, das seiner Struktur nach einem Salz der quartär-substituierten Phosphonium verbindung analog ist:



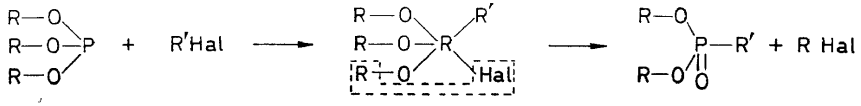
Bei der Einwirkung von Wasser auf das Salz (I) wurden das Diphenylester (II) der Methylphosphinsäure, Jodwasserstoff, und Phenol gewonnen. Gleichartige Umwandlungen haben diese Autoren auch für Benzylchlorid beschrieben: nach der Wassereinwirkung auf ein Salz des Typus (I) wurde Diphenylbenzylphosphinsäureester gewonnen.

Nach den Angaben von Michaelis und Kaehne reagiert Jodmethyl mit Triäthylphosphit langsam bei 12-stündigem Erhitzen bis 220°: Methylphosphinsäure (III), Jodäthyl, und Äthylen fallen ab.

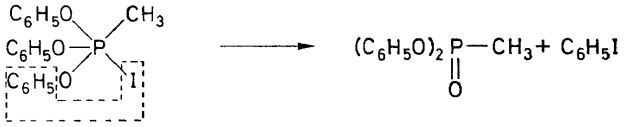


In 1905 hat A. E. Arbusow[2] Triester der phosphoriger Säure in reiner Form gewonnen und damit gezeigt, dass Jodmethyl mit Trimethylphosphit und Triäthylphosphit bei Raumtemperatur reagiert. Bei der Distillation der Reaktionsprodukte wurden entsprechende Methylphosphinsäureester erhalten.

Die Divergenz der Angaben ist dadurch zu erklären, dass Michaelis und Kaehne kein reines Triäthylphosphit in der Hand hatten. A. E. Arbusow hat gezeigt, dass die Trialkylphosphite in Reaktion mit Alkylhalogeniden leicht eintreten, die zur Bildung entsprechender Phosphinsäureester führt. Von A. E. Arbusow wurde ein zweistufiger Mechanismus dieser Umwandlungen vorgeschlagen:

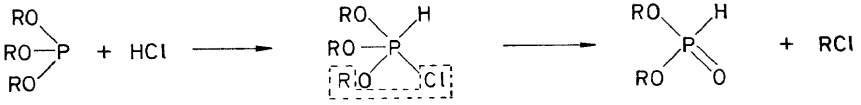


Die also Zwischenproduckte anfallenden Salzartigen Verbindungen sind unstabil und zerfallen unter den Versuchsbedingungen in Alkylhalogenid und Phosphinsäureester. A. E. Arbusow hat die Richtigkeit seines Standpunktes dadurch bewiesen, dass das von Michaelis und Kaehne gewonnene Produkt der Addition des Jodmethyls an Triphenylphosphit beim Erhitzen eine thermische Zersetzung unter Bildung von Jodbenzol und Methylphosphinsäurediphenylester erleidet:

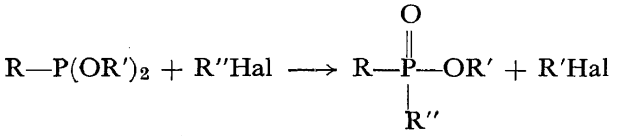


Die Umwandlung der Säureester mit dreiwertigen Phosphors in die Säureester mit fünfwertigem Phosphor unter Einwirkung von Alkylhalogeniden wurde Michaelis–Arbusow- bzw. Arbusow-Umlagerung genannt. Falls R des Phosphorigsäureesters und R des Alkylhalogenids gleich sind, geht der Isomerisationsprozess, d.h. Arbusow-Umlagerung, vor. Wie es von A. E. Arbusow gezeigt wurde, genügt im letzten Falle schon eine unbedeutende Menge des Alkylhalogenid, um die Isomerisation anzuregen.

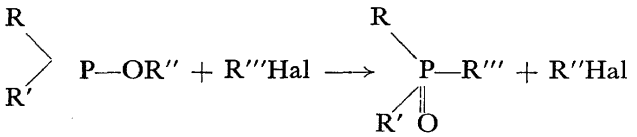
A. E. Arbusow hat die Ursache der Misserfolge vieler Forscher bei der Gewinnung reiner Phosphorigsäuretriester gefunden. Falls der während der Reaktion der Alkohole mit Phosphortrichlorid entweichende Chlorwasserstoff nicht gebunden wird, wandelt er vollsubstituierte Ester in die Ester der dialkylphosphorigen Säuren um[2].



Die Michaelis–Arbusow-Reaktion beschränkt sich nicht auf die Phosphorigsäuretriester; die Phosphinigsäureester (IV) und (V) können ebenfalls die Umlagerung erleiden:



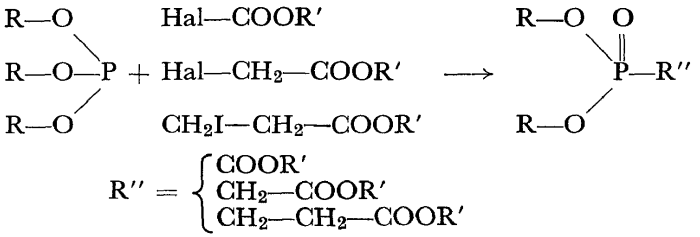
(IV)



(V)

Arbusow[3], 1914; R u. R′ = C_6H_5

Ester der halogensubstituierten Säuren treten auch in eine Umlagerung mit Säureestern des dreiwertigen Phosphors ein, indem sie Phosphoncarbonsäureester ergeben (Arbusow u. Dunin[4]):



Nach der Entdeckung der Michaelis–Arbusow-Reaktion ist mehr als ein halbes Jahrhundert verstrichen. In der Zwischenzeit ist ein umfangreiches Material über die Gewinnung verschiedener phosphororganischer Verbindungen der Derivate des fünfwertigen Phosphors aus den Säureestern der Derivate des dreiwertigen Phosphors gesammelt.

Dieses Verfahren ist zu einer der grundlegenden Synthesemethoden auf dem Gebeit der organischen Phosphorderivate geworden.

Mann könnte glauben, dass die Michaelis–Arbusow-Methode auf die Umwandlung mit der Bildung einer P–C-Bindung beschränkt wäre. Aber die Erfolge in der letzen Zeit haben gezeigt, dass eine ganze Reihe von Reaktionen nach dem Schema dieser Reaktion verläuft; allerdings führt sie zu den Phosphorsäure bzw. Thiophosphorsäureestern, die keine P–C-Bindung anthalten. Folgerdessen stellt diese Reaktion eine solche Methode dar, die vielseitiger ist, als anfangs angenommen wurde.

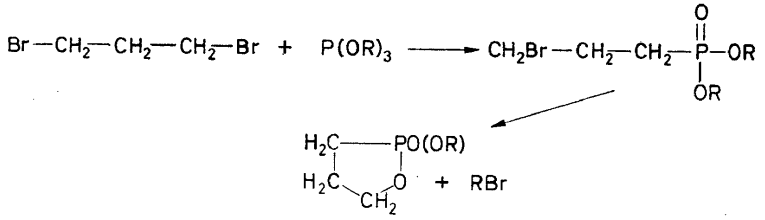
Es ist überflüssig, in der vorliegenden Mitteilung das umfangreiche Material zur Anwendung der Michaelis–Arbusow-Reaktion in deren klassischen Anwendungsrichtung (Wirkung der Halogenderivate auf die Säureester des dreiwertigen Phosphors) anzuführen, um so mehr, weil verschiedene Übersichte schon veröffeutlicht worden sind[5].

Es sei aber darauf hingewiesen, dass es im allgemeinen primäre Alkylhalogenide eingesetzt werden. Jodide reagieren besser als Bromide oder

Chloride. Ungesättigte Halogenide des Allyl Typs wurden auch angewandt[6], sowie Acetylenverbindungen, die ein Halogen bei dreifacher Bindung[7] enthalten, Aralkylhalogenide[1, 8], halogenierte Äther[9], und primäre Halogenide mit verschiedenen heterocyclischen Radikalen[10]. Sekundäre Halogenide reagieren schlechter und bilden oft das dem Alkylhalogenid entsprechende Olefin. Von tertiären Halogenderivaten reagieren leicht Triarylmethylhalogenide[11]. Dihalogenalkane mit primären Halogen reagieren normal und bilden dabei Bisphosphinsäureester[12].

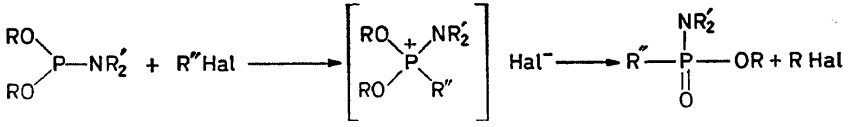
$$Br{-}CH_2{-}[CH_2]_n{-}CH_2{-}Br + 2P(OR)_3 \longrightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}[CH_2]_{n+2}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OR)_2 + 2RBr$$

In einigen Fällen kann die Reaktion von einer teilweisen Cyclisierung in sogenannte Phostone begleitet werden[13]:



oder[14]:

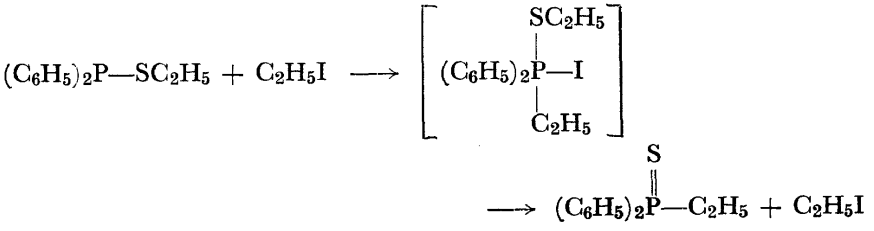
Die Michaelis–Arbusow-Umlagerung kann auch auf Amidosäureester des dreiwertigen Phosphors erweitert werden[15]:



In diesem Falle werden verhältnismässig stabile Verbindungen gebildet, die den substituierten Phosphoniumsalzen ähnlich sind[16] und beim Erhitzen Derivate der Phosphinsäuren liefern.

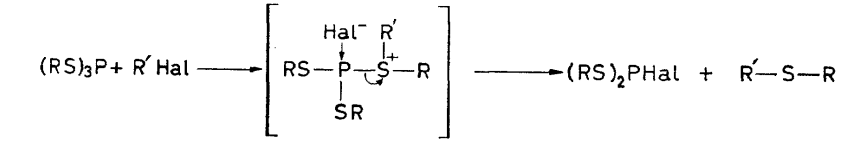
Säurehalogenide der Carbonsäuren reagieren normal mit den Säureestern des dreiwertigen Phosphors, indem sich Ester der α-Ketophosphinsäuren ergeben[17].

Die Michaelis–Arbusow-Umlagerung wurde auch bei den Thiosäureestern des dreiwertigen Phosphors beobachtet[18]:

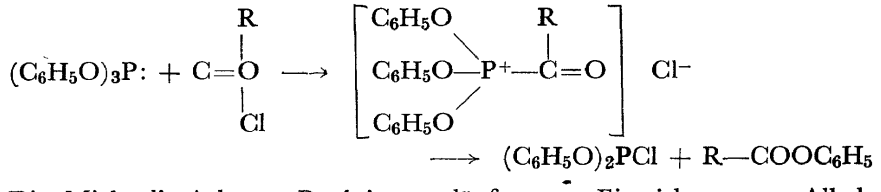


Doch wird die Reaktion in diesem Falle durch Nebenreaktionen kompliziert.

Trithiophosphite erleiden unter dem Einfluss von Alkylhalogeniden die Michaelis–Arbusow-Umlagerung nicht. Die Reaktion verläuft in einer anderen Richtung[19]:



Ein dem Charakter nach ähnlicher Reaktionsverlauf kann auch in dem Falle beobachtet werden, wo das Schwefelatom nicht beteiligt ist[19a].



Die Michaelis–Arbusow-Reaktion verläuft unter Einwirkung von Alkylhalogeniden. Aber es sind auch Fälle einer thermischen Umlagerung in der Abwesenheit eines Alkylhalogenides beobachtet worden[20].

Es its unmöglich, in der vorliegenden Mitteilung, das gesamte Material zu verschiedenen Reaktionen mit normalem Verlauf der Michaelis–Arbusow-Reaktion anzuführen. Die Literatur zu dieser Frage ist in der Monographie von Sasse[21] zu finden.

MECHANISMUS DER MICHAELIS–ARBUSOW-REAKTION

Wie es oben erwähnt wurde, hat A. E. Arbusow einen zweistufigen Mechanismus der Umlagerung unter Bildung eines Zwischenproduktes mit fünfwertigem Phosphor (Quasiphosphonium Typs) vorgeschlagen, das in einen Phosphinsäureester und Alkylhalogenid zerfällt. Die Möglichkeit einer solchen Umwandlung wurde von A. E. Arbusow am Beispiel thermischer Zersetzung des Additionsproduktes des Jodmethyls an Triphenylphosphit gezeigt. Mit Trialkylphosphiten sind die Zwischenproduckte wohl instabil und können sich nicht isoliert werden. Die Mehrzahl der Forscher hielt sich an das gegebene Schema, jedoch wurden auch andere Meinungen in bezug auf den Mechanismus zum Ausdruck gebracht.

So hielt es z.b. Rumpf[22] für möglich, dass die Reaktion nach einem Ionenkettenmechanismus verlaufen konnte. Smith und Berger[23] nahmen

an, dass es bei grossen Radikale (Triphenylmethylradikal) an die Bildung von Quasiphosphoniumderivaten kaum zu denken war, und dass die Reaktion nach einem Ionenmechanismus verlaufen sollte.

Es sei aber hinzugefügt, dass Dimroth und Nürrenbach[24] gezeigt haben, dass die Bildung von Quasiphosphoniumderivaten auch mit Trialkylphosphiten sowie mit grossen Carbanionen erfolgt.

Ramirez und McKelvie[25a], Kamai und Kharrasova[26], Griffin[27], und Cadogan[27a] waren der Meinung, dass die Michaelis–Arbusow-Umlagerung in einigen Fällen nach dem Freiradikalentyp verläuft. Es sei betont, dass das Vorhandensein der freien Radikale lediglich in einem Fall mit Hilfe von elektronen-paramagnetischer Resonanz unmittelbar bewiesen ist[25b].

Bei Triarylphosphite wurden Zwischenprodukte mit Alkylhalogeniden in beträchtlicher Menge gewonnen[28], und ihre thermische Zersetzung ist untersucht worden.

Es war vom Interesse, die Bildung von Zwischenprodukten der Quasiphosphoniumverbindungen mit Trialkylphosphiten zu beweisen. Indirekte Beweise wurden von W. S. Abramow und Mitarbeitern[29] bei der Reaktion der $\alpha\beta$-Dibromalkylether mit Trialkylphosphiten gefunden. Aber es gelang nicht, die Produkte in reiner Form zu gewinnen.

Die physikalisch-chemischen Methoden haben ebenfalls Hinweise auf die Zwischenproduktebildung gebracht.

Weiter folgt eine thermographische Untersuchung der Michaelis–Arbusow-Reaktion, die in unserem Laboratorium durchgeführt wurde[30]. *Abb. 1* zeigt ein Thermogramm für das Triphenylphosphit–Jodmethyl-Gemisch, womit Michaelis und Kaehne die Bildung des Additionsproduktes

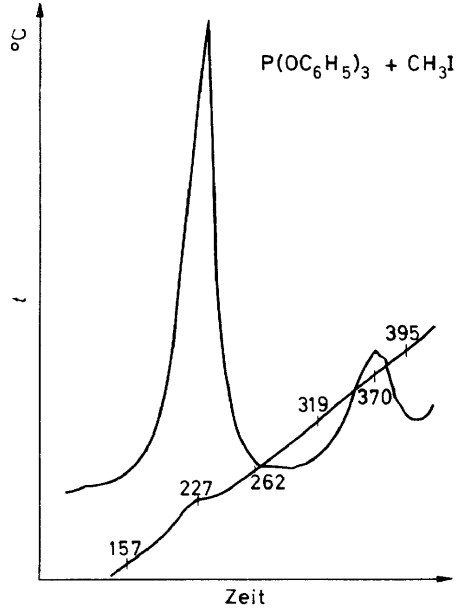


Abb. 1

erstmalig begründet haben. Der erste exothermische Effekt entspricht der Quasiphosphoniumsalzbildung. Der zweite entspricht der Zersetzung des selben. *Abb. 2* zeigt ein Thermogramm für das Diäthylphosphinigsäureäthylester–Jodäthyl-Gemisch, wo es ebenfalls zwei exothermische Effekte

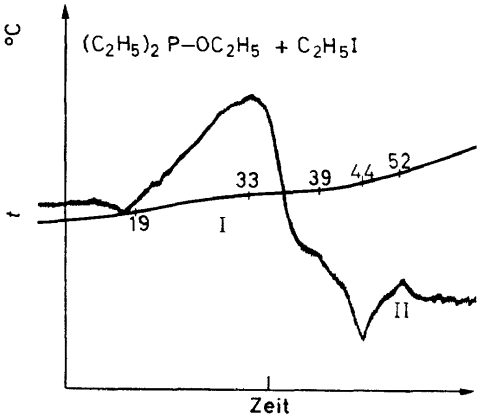


Abb. 2

gibt, die zwei Umlagerungs-stadien widergeben[30a]. *Abb. 3* zeigt ein Thermogramm für das Triäthylphosphit–$\alpha\beta$-Dibromäthylether Gemisch, womit die Angaben über zwei Stadien der Umlagerungsreaktion von Arbusow bestätigt werden.

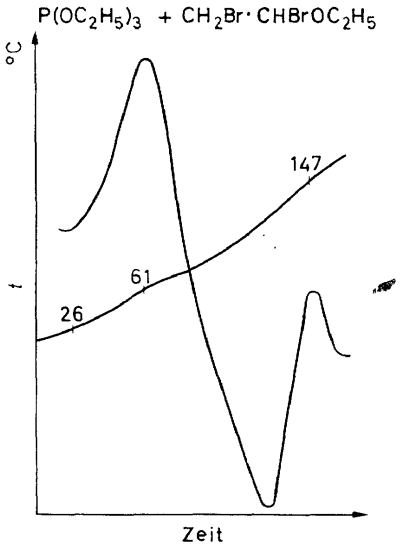


Abb. 3

Die Quasiphosphoniumnatur des Zwischenproduktes wurde durch Messungen der Leitfähigkeit des Tributylphosphit–Jodäthyl-Systems in Acetonitril (Buck u. Joke[31]) bewiesen (*Abb. 4*). Die Leitfähigkeit gibt Hinweise

auf eine rasche Bildung des Quasiphosphoniumzwischenproduktes und auf einem langsamen Zerfall desselben. Eine rasche Bildung des Quasiphosphoniumzwischenproduktes erklärt uns, warum bei verschiedenen Phosphit- bzw. Alkylhalogenidradikalen vorzugsweise ein einziges Endprodukt der Umlagerung entsteht.

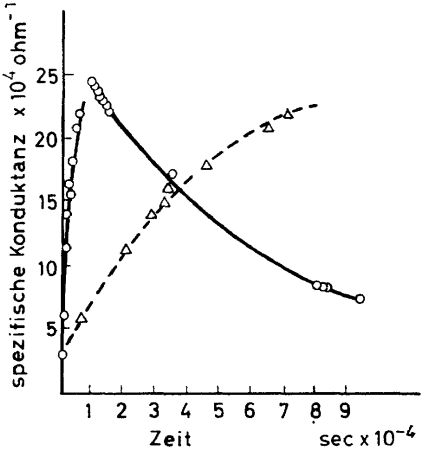


Abb. 4

Die Isolierung eines reinen Quasiphosphoniumzwischenproduktes bei aliphatischen Radikalen gelang Razumow und Bankovskaja[32]. Bei Einwirkung von RI ($R=CH_3$, C_2H_5, C_3H_7-n) auf $(C_2H_5)_2POC_2H_5$ bei $-6°$ bis auf $+20°$ wurden von diesen Autoren kristalline Additionsprodukte $[R—P^+(C_2H_5)_2OC_2H_5]I^-$ gewonnen, die bei Raumtemperatur allmälig in Phosphinoxyd $(C_2H_5)_2RP=O$ und Jodäthyl zerfallen. Für Diäthylpropylethoxyphosphoniumjodid wurde das Dipolmoment bestimmt, das ziemlich hoch zu liegen scheint (5.03 D). Auf solche Weise wurde die Zwischenproduktbildung für Säuren des dreiwertigen Phosphors mit aliphatischen Radikalen durch unmittelbare Isolierung derselben bewiesen.

Vom Interesse sind auch die Untersuchungen von Dimroth und Nürrenbach[24]: ihnen gelang es, durch Einwirkung auf Trialkylphosphite, Triphenylphosphit und Triamide der phosphorigen Säure sowie Triäthyloxonium und Triphenylcarbonium der Fluorborate stabile Quasiphosphonfluorborate zu gewinnen:

$$P(OR)_3 + [(C_2H_5)_3O^+]BF_4^- \longrightarrow [^+P(OR)_3(C_2H_5)]BF_4^- + (C_2H_5)_2O$$

$$P[N(C_2H_5)_2]_3 + [(C_6H_5)_3C]^+BF_4^- \longrightarrow (C_6H_5)_3C—P^+[N(C_2H_5)_2]_3BF_4^-$$

Der Mechanismus der Michaelis–Arbusow-Umlagerung kann man also als eine nucleophile Substitution des Halogens im Halogenderivat durch Trialkylphosphit unter Salzbildung des Quasiphosphoniumderivates sowie

Angriff des Halogenions mit der Halogenderivatausscheidung und Bildung von Derivaten des fünfwertigen Phosphors betrachten[33].

$$(RO)_3P: + R'Hal \longrightarrow [(RO)_3P^+R']Hal^-$$

$$Hal^- \ldots R{-}O{-}\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{OR}{/}}{P^+}}{\diagdown}OR \longrightarrow RHal + O{=}\underset{\underset{R'}{|}}{P}(OR)_2$$

WEITERE VERBREITUNG DER MICHAELIS–ARBUSOW-REAKTION

Als Alkylierungsmittel bei der Michaelis–Arbusow-Reaktion kommen nicht nur Halogenderivate in betracht: Triarylphosphite liefern Phosphinsäureester beim Erhitzen mit Alkoholen[34]:

$$(ArO)_3P + 4ROH \longrightarrow [R{-}P^+(OR)_3]OH^- + 3ArOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R{-}PO(OR)_2 + ROH$$

Trimethylphosphit wird beim Erhitzen mit Methanol zu Methylphosphinsäuredimethylester isomerisiert[35]. Die Umwandlung der Trialkylphosphite in Phosphinsäureester erfolgt unter Dimethylsulphat-[36] bzw. Sulfonsäureester-Einwirkung[37]. In diesem Falle reagieren die Sulfonsäureester primären und sekundären Alkoholen glatt. Säureanhydride reagieren in ähnlicher Weise[38]:

$$(R'CO)_2O + (RO)_3P \longrightarrow [R'CO{-}P^+(OR)_3]R'COO^-$$
$$\longrightarrow R'CO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OR)_2 + R'COOR$$

Ein interessantes Beispiel der Umlagerung ohne Alkylhalogenide bildet Einwirkung von Quecksilberphenylacetat auf Triäthylphosphit[38a].

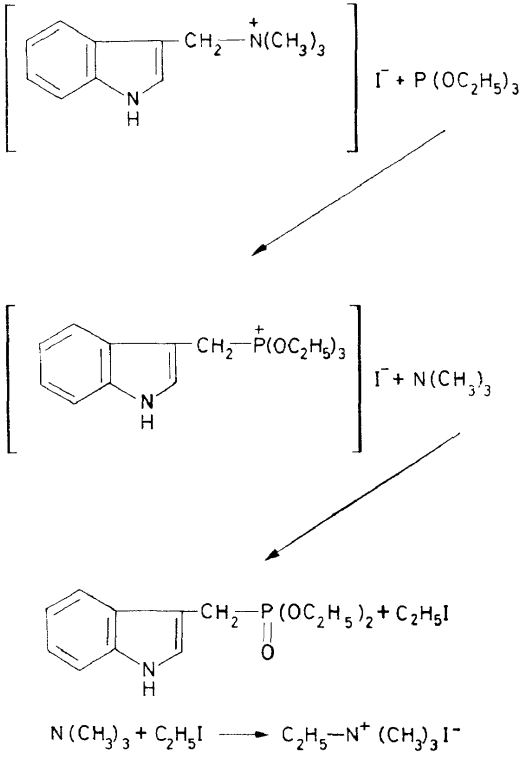
$$C_6H_5Hg{-}OCOCH_3 + :P(OC_2H_5)_3 \longrightarrow \left[\begin{array}{c}(C_2H_5O)_2P^+{-}HgC_6H_5\\ \uparrow\\ C_2H_5O\end{array}\right]$$

$$CH_3COO^- \longrightarrow (C_2H_5O)_2P(O){-}HgC_6H_5 + CH_3COOC_2H_5$$

Ein ebenso interessantes Beispiel ist der Einsatz von Chlorhydraten bzw. Methojodiden der Mannich-Basen dar[39].

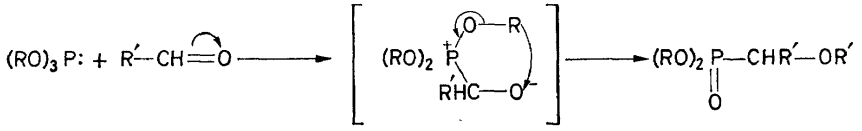
$$[CH_3CO{-}CH_2{-}CH_2{-}N^+(C_2H_5)_2CH_3]I^- + (C_2H_5O)_3P$$
$$\longrightarrow CH_3CO{-}CH_2{-}CH_2P(O)(OC_2H_5)_2 + [(C_2H_5)_3N^+CH_3]I^-$$

Der Mechanismus dieser interessanten Reaktion ist noch nicht genau geklärt. Die Autoren legen ihn als Michaelis–Arbusow-Umlagerung vor[40].



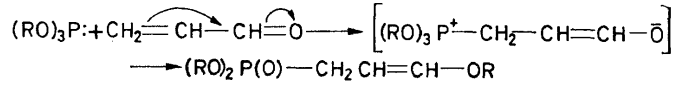
Als eine Erweiterung der Umlagerungsreaktion von Michaelis und Arbusow muss man auch das Zusammenwirken der Trialkylphosphite und Aldehyden sowie ungesättigten Säuren und anderen Verbindungen betrachten.

Abramow[41] hat gezeigt, dass Trialkylphosphite mit Aldehyden unter Bildung von α-Alkoxyalkylphosphinsäureestern reagieren:

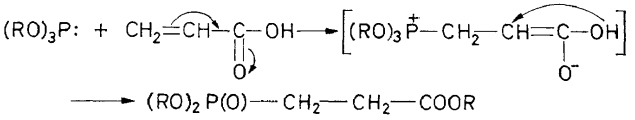


Die Reaktion ist als Michaelis–Arbusow-Umlagerung auszuwerten.

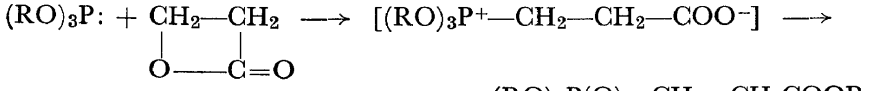
Analoge Reaktionen lassen sich auch mit ungesättigten Aldehyden[42]:



sowie mit ungesättigten Säuren beobachten[43]:

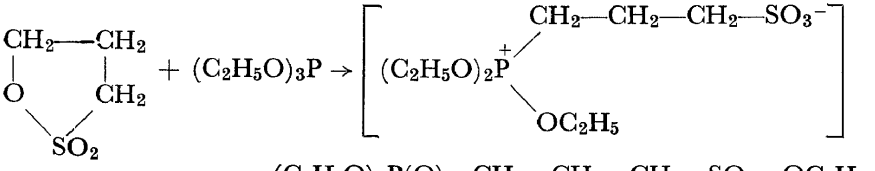


Die erwähnten Reaktionen ungesättigter Aldehyde und Säuren gehen auch mit Phenylphosphinigsäureestern vor sich[44]. Eine dem Charakter nach ähnliche Reaktion zwischen Trialkylphosphiten und α-Chlor- bzw. α-Bromacrylaten wurde von Coover, McCall, und Dickey durchgeführt[45]. Denselben Reaktionstyp hat auch das Zusammenwirken der Trialkylphosphite mit β-Lactonen[46]:



sowie Lactamen[46].

Sultone reagieren mit Phosphiten unter Bildung von Estern der substituierten Phosphinsäuren[47]:

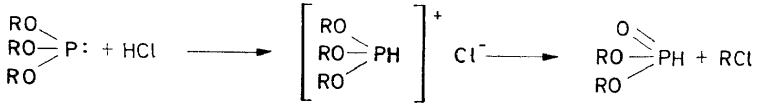


DIE UNTER BILDUNG VON PHOSPHORSÄURE bzw. THIOPHOSPHORSÄUREESTERN VERLAUFENDE MICHAELIS–ARBUSOW-UMLAGERUNG

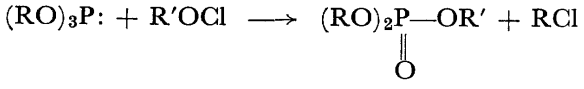
Im allgemeinen versteht man unter der Umlagerung von Michaelis und Arbusow eine Reaktion der Säureester des dreiwertigen Phosphors mit elektrophilen Reagenzien, die zur Bildung einer neuen P–C-Bindung führt, wobei der dreiwertige Phosphor in den fünfwertigen übergeht. Doch führt eine Reihe von Reaktionen, die nach dem Umlagerungstyp von Michaelis und Arbusow verlaufen, nicht zur Bildung einer P–C-Bindung. Trotzdem ist solcheine Reaktionsreihe der erwähnten Reaktionsart anzuordnen.

In der letzten Zeit wurden viele interessante Reaktionen untersucht, die zu diesem Reaktionstyp gehören.

Bereits 1905 hat A. E. Arbusow darauf hingewiesen, dass Chlorwasserstoff auf Trialkylphosphite unter Bildung von Dialkylphosphorigsäuren wirkt[2]:



Als Produkte analoger Reaktionen können Phosphorsäure bzw. Thiophosphorsäureester gewonnen werden. So reagieren z.B. Alkylhypochlorite[48]:



und Chloramine[49]:

$$(RO)_3P + R'_2NCl \longrightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}NR'_2 + RCl$$

Sulfenylchloride ergeben Thiophosphorsäureester[50]:

$$R'SCl + P(OR)_3 \longrightarrow R'S{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OR)_2 + RCl$$

oder Thiophosphinsäureester[50a]:

$$R''SCl + RP(OR')_2 \longrightarrow \left[R{-}P^{+}\begin{matrix}OR'\\ {-}SR''\\ OR'\end{matrix}\right]Cl^- \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}OR'\\ SR''\end{matrix} + R'Cl$$

Bildung des Quasiphosphoniumzwischenproduktes wurde vor kurzem dadurch bewiesen, indem es mit Hilfe von $SbCl_5$ abgefangen wurde[50b]:

$$(RO)_3P{:} + R'SCl + SbCl_5 \longrightarrow [(RO)_3P^{+}{-}SR']SbCl_6^-$$

Rhodanalkyle ergeben Thiophosphorsäureester[51]:

$$R'SCN + P(OR)_3 \longrightarrow R'S{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OR)_2 + RCN$$

$$C_2H_5P(OC_2H_5)_2 + C_2H_5SCN \longrightarrow \left[C_2H_5{-}P^{+}\begin{matrix}OC_2H_5\\ {-}OC_2H_5\\ SC_2H_5\end{matrix}\right]CN^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_2H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}OC_2H_5\\ SC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5CN \ (cf.\ 51a)$$

Freies Rhodan und eine Reihe von Disulfiden reagieren mit Trialkylphosphiten nach den Schemata der Umlagerung von Michaelis und Arbusow[52]. Die Autoren vertreten die Ansicht, dass die Reaktion das Stadium des Quasiphosphoniumderivates durchläuft, das entweder nach dem Schema der Umlagerung von Michaelis und Arbusow zerfällt, oder zur Bildung von Thiophosphorsäureestern führt:

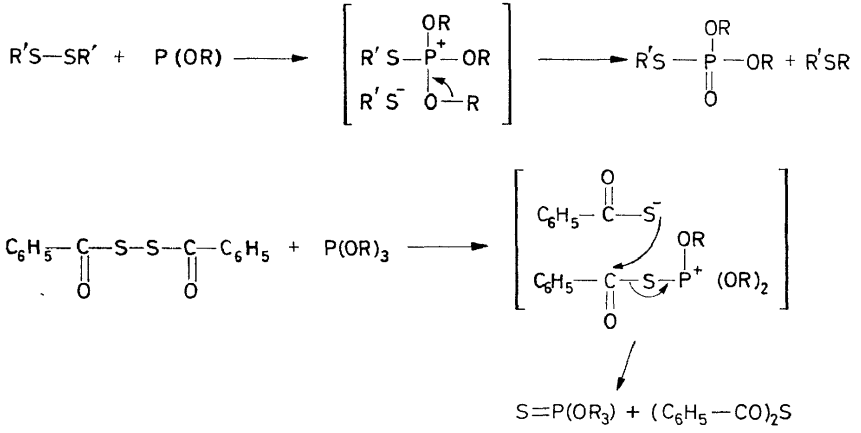
$$(RO)_3P{:} + X{-}S{-}S{-}Y \longrightarrow [(RO)_3P^{+}{-}SX]SY^- \begin{matrix}\nearrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}SX + RSY\\ \searrow (RO)_3P{=}S + SXY\end{matrix}$$

X = CN, CH_3CO, $(R'O)_2PO$, oder C_4H_9,
Y = CN, CH_3CO, oder $(R'O)_2PO$

Jacobson, Harvey und Jensen[53] sind der Meinung, dass die Reaktion der Trialkylphosphite mit Disulfiden nach dem Schema der Umlagerung von Michaelis und Arbusow verläuft:

$$(RO)_3P + R'S—SR' \longrightarrow R'S—P(O)(OR)_2 + R'SR$$

Gegen diese Meinung sprechen Ch. Walling und Rabinowitz[54], die behaupten, dass dabei Thiophosphate entstehen, die in Thiolphosphate isomerisiert werden. Walling und Rabinowitz vertreten die Ansicht, dass die Reaktion zwischen Trialkylphosphiten und Disulfiden nach dem Kettenradikaltyp verläuft[54, 55]. Die Arbeiten der letzten Zeit haben aber gezeigt, dass die Reaktion mit Disulfiden nach dem Ionenmechanismus, d.h. nach Typ der Michaelis–Arbusow-Umlagerung vor sich geht[56]:

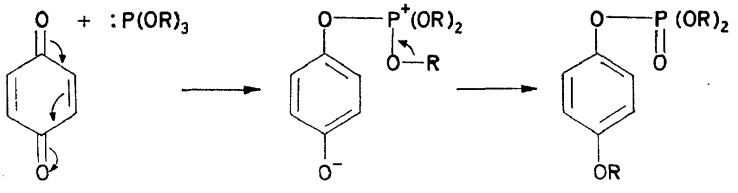


Im Falle der Alkyl- bzw. Aryldisulfide im Zwischenkomplex greift Mercaptidanion ein Phosphoniumkation selektiv nach der C–O-Bindung an. Im Falle der Diacyldisulfide greift das Anion die spaltempfindlichen Acyl–S-Bindung an.

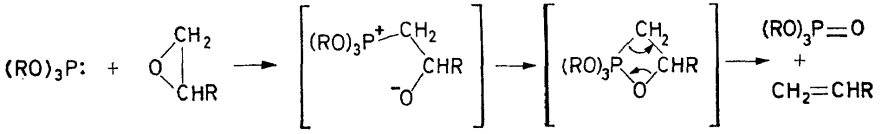
Eine interessante Reaktion verläuft zwischen Trialkylphosphiten und Alkyl- bzw. Arylsulfochloriden[57]:

$$R'SO_2Cl + 3P(OR)_3 \longrightarrow (RO)_2P(O)—SR' + 2(RO)_3PO + RCl$$

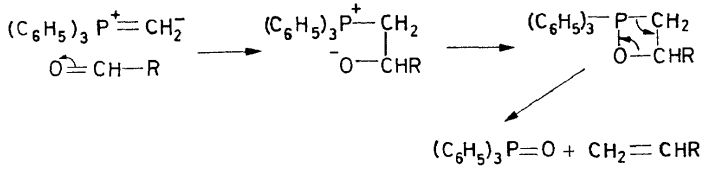
Neben der Umlagerung vollzieht sich Reduktion der Sulfonylgruppe. Phosphatbildung kann im Falle der konjugierten Systheme auf Kosten der Michaelis–Arbusow-Umlagerung erfolgen. Als Beispiel dafür dient die Reaktion zwischen *p*-Chinonen und Trialkylphosphiten[58]:



In einigen Fällen wird Phosphatbildung von Olefinausscheidung begleitet. Zu solchem Umwandlungstyp gehören interessante Reaktionen der Phosphite mit α-Epoxyden bzw. α-Episulfiden. Äthylenoxyd und Propylenoxyd erleiden beim Erhitzen mit Triäthylphosphit eine Umwandlung in Triäthylphosphat und Äthylen bzw. Propylen[59]. Dieser Reaktion wird folgender Mechanismus vorgeschrieben:

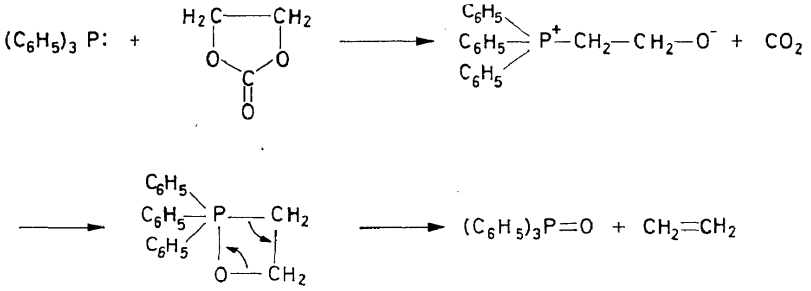


Stabilisierung des bipolaren Ions wird von Olefinabspaltung begleitet. Die Reaktion erinnert uns deutlich an die Wittig-Reaktion:

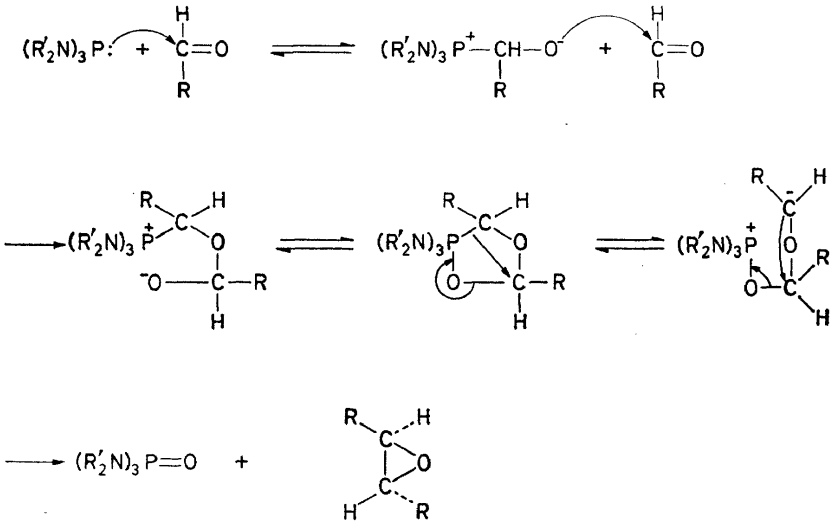


Das Triäthylphosphit reagiert mit Episulfiden leichter als mit Epoxyden und führt zur Bildung von Thionphosphat und Olefin, und zwar stereospezifisch: aus *cis*-Episulfid ergibt sich *cis*-Olefin (Buten-2), aus *trans*-Episulfid ergibt sich *trans*-Olefin[60].

Einige den oben beschreibenen Reaktionen nahestehenden Umwandlungen erfolgen bei der Einwirkung von Äthylencarbonat auf Triphenylphosphin[60a].

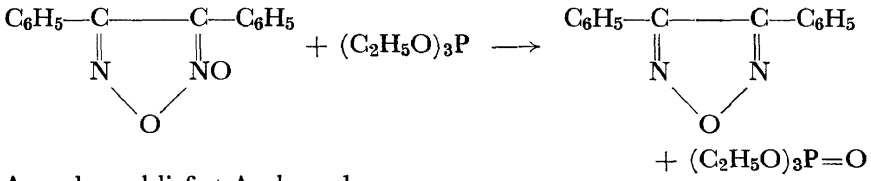


Eine interessante und verwandte Reaktion wurde vor kurzem für Phosphorigsäuretriamide und Aldehyde beschrieben[61]. Sie wird von der Amidooxydation zu Phosphorsäureamid sowie von der Epoxydausscheidung begleitet. Folgender Mechanismus wird vorgeschlagen[61]:

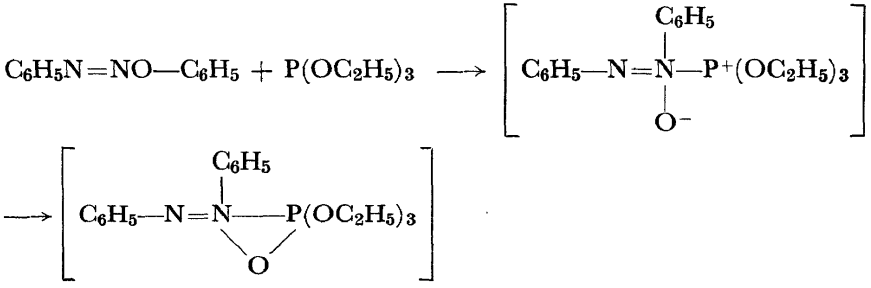


Folglich steht auch diese Reaktion in mancher Hinsicht der Wittig-Reaktion nahe.

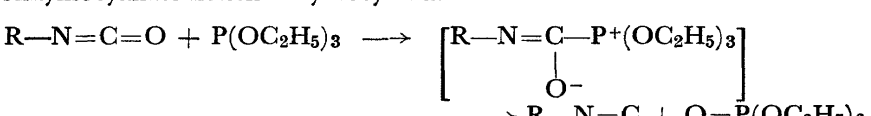
Zur letzten Zeit werden eine Rehe von Reaktionen beschrieben, wo durch Säuerstoffabzug mit Trialkylphosphiten Trialkylphosphate gebildet werden. Aus Pyridinoxyd wird Pyridin gebildet[62]. Diphenylfuroxan ergibt Diphenylfurazan[63].



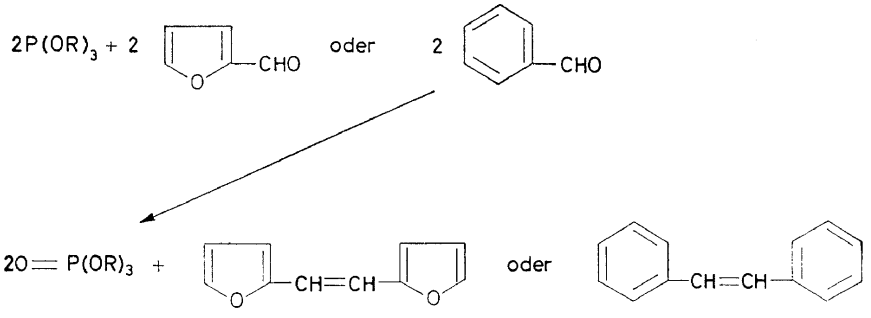
Azoxybenzol liefert Azobenzol:



Alkylisocyanate liefern Alkylisocyanide:



Alkylisothiocyanate ergeben analoger Weise Alkylisocyanide. Für Zwischenprodukt wird die Bildung eines bipolaren Ions vom Quasiphosphoniumtyp angenommen†. Säuerstoffabspaltung mit Trialkylphosphiten kann auch bei Aldehyden und Ketonen erfolgen:



(*cf.* 64)

$$2(C_6H_5)_2C{=}O + 2P(OR)_3 \rightarrow 2O{=}P(OR)_3 + (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$$

(*cf.* 65)

Für die letzten Reaktion wird einer der unten angeführten Mechanismen vorgeschlagen:

$$(RO)_3P + (C_6H_5)_2C{=}O \longrightarrow (RO)_3P{=}O + (C_6H_5)_2C{:}$$

$$\xrightarrow{(C_6H_5)_2C:} (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$$

$$(C_6H_5)_2C{:} + (C_6H_5)_2C{=}O \longrightarrow (C_6H_5)_2C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}C(C_6H_5)_2$$

$$\downarrow P(OR)_3$$

$$(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 + O{=}P(OR)_3$$

$$(C_6H_5)_2C{:} + P(OR)_3 \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}P(OR)_3 \xrightarrow{(C_6H_5)_2C{=}O \uparrow}$$

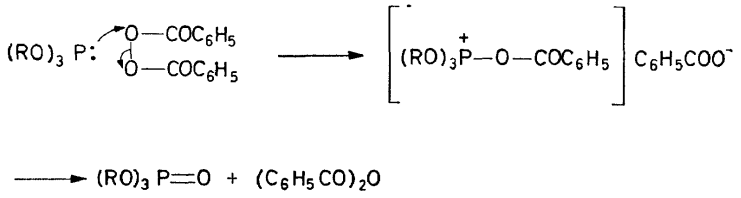
Für Aldehyde, eventuell auch für Ketone, scheint der Reaktionsverlauf möglich zu sein, der dem für Triamidphosphit und Aldehyde analog ist[61]. (Seite 320–321). Das gebildete Oxyd wird mit Phosphit zu Olefin umgewandelt:

$$(RO)_3P + \underset{\underset{O}{\|}}{CHR} \longrightarrow \left[(RO)_3P^{+}{-}\underset{\underset{{}^{-}O}{|}}{CHR}\right] + \underset{\underset{O}{\|}}{CHR} \longrightarrow$$

$$\left[\begin{array}{c}(RO)_3P^{+}{-}CHR\\ {}^{-}O \quad\diagdown\diagup\quad O\\ CHR\end{array}\right] \longrightarrow (RO)_3P{=}O + RHC\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}CHR$$

† Die Autoren schliessen die Möglichkeit für den Bau eines bipolaren Ions nicht aus:
$RN{=}C^{+}{-}O{-}P^{-}(OR)_3$

Nitrosoverbindungen der aromatischen Reihe werden von Trialkylphosphiten in Azoxyverbindungen umgewandelt[65]. Benzoylperoxyd ergibt mit Triäthylphosphit Benzoesäureanhydrid[66]:

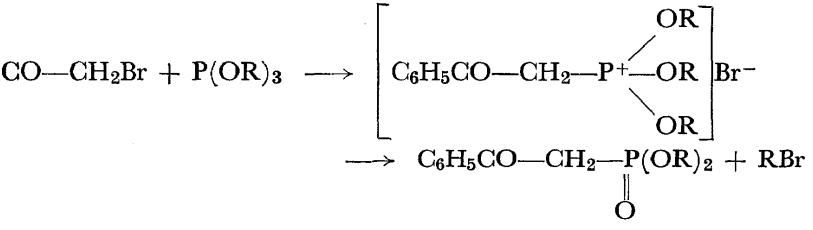


Mehrere angeführte Beispiele zeugen dafür, dass Trialkylphosphite mit elektrophilen agenzien unter Bildung von Phosphorsäureestern reagieren können. In der überwiegender Mehrzahl des Fälle verlangt die Reaktion durch eine Zwischenverbindung des Quasiphosphoniumtyps. Stabilisierung des Zwischenproduktes kann von der Abspaltung des Olefins, Olefinoxyds und anderer Produkte begleitet werden.

Die in der vorliegenden Mitteilung beschribenen, ihrem Charakter nach ähnlichen Umwandlungen erfolgen unter der Einwirkung von Säureestern des dreiwertigen Phosphors auf α-Halogencarbonylverbindungen. In diesem Fällen führt die Reaktion, neben β-Ketophosphinsäureestern oder ausschliesslich, zu Phosphorsäureestern. Der Verlauf dieser Reaktionen wurde von Perkow *et al.* untersucht[67]; demzufolge haben sie in der internationalen Literatur der Chemie die Benennung "Perkow-Reaktionen" verdient.

PERKOW-REAKTION

Im 1934 A. E. Arbusow und Razumow[68] haben die Folgen des Zusammenwirkens des Triäthylphosphits und ω-Bromacetophenon durchgeführt und das Produkt gewonnen, dem sie den Bau des Diäthylphosphonacetophenons zugeschrieben haben, wie es nach dem Gang der Michaelis–Arbusow-Umlagerung zu erwarten war:



Die Autoren weisen aber darauf hin, dass das gewonnene Produkt mit Natrium sehr schwach reagiert; deshalb gelang es ihnen nicht, die CH_2-Gruppe durch ein Methylradikal bei Einwirkung von Jodmethyl zu substituieren.

Im demselben Artikel wurde die Einwirkung des Chloracetons auf den Isobutylester der Diphenylphosphinigsäure beschrieben:

$$(C_6H_5)_2P{-}OC_4H_9\text{-iso} + ClCH_2{-}COCH_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}CH_2{-}COCH_3 + \text{iso-}C_4H_9Cl$$

Dem gewonnenen kristallinen Reaktionsprodukt wurde der Bau des Diphenylacetonylphosphinoxyds zugeschrieben†. Die Substanz reagiert jedoch mit metallischen Natrium nicht, was bei der Substitution des CH_2-Gruppe mit Natrium zu erwarten wäre. Später haben Razumow und Petrow[69] bei der Einwirkung von Bromaceton auf Triäthylphosphit zwei Produkte isoliert, die sie für Keto- bzw. Enol-Form des Diäthylphosphonacetons hielten. Seit 1950 wurden in unserem Laboratorium Synthesen der β-Ketophosphinsäureestern durchgeführt, die dem Studium der Ketoenoltautomerie bei diesen Verbindungen dienten. Unter Einwirkung von Triäthylphosphit auf α- bzw. γ-Bromacetessigsäureester[70] ergaben sich Verbindungen mit weit ausgedehntem Siedepunkt, denen der Bau entsprechender β-Ketophosphonate zugeschrieben wurde. Unter Einwirkung von Triäthylphosphit auf α-Chlorcyclohexanon wurde eine Verbindung dargestellt, die man als ein α-Phosphoncyclohexanonesters betrachtete[70]. Es wurde ferner festgestellt, dass die gewonnene Verbindung sich leicht verseifen lässt, wobei die P–C-Bindung gespaltet während Aceton und Cyclohexanon gebildet wird. Weiter stellte es sich heraus, dass die während der Reaktion isolierten β-Ketophosphinsäureester ungesättigt sind (Brom-titration), selbst in dem Falle, wenn die Keto–enol-tautomerie versagt[71]:

$$(RO)_3P + Br{-}C(CH_3)_2{-}COCH_3 \longrightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}{-}C(CH_3)_2{-}COCH_3 + RBr$$

Es wurden auch weitere Reaktionen der Trialkylphosphite mit α-Halogenketonen, α-Halogenaldehyden und α-Halogensäureestern untersucht, wo den Reaktionsprodukten der Bau der Phosphinsäureester zugeschrieben wurde, die eine Carbonylgruppe in der β-Stellung enthielten[72].

Alle diese Divergenzen wurden 1952 geklärt, als die Arbeit von Perkow[73] veröffentlicht wurde, wo er gezeigt hat, dass die α-Halogenaldehyde mit Phosphiten nicht nach dem konventionellen Schema der Michaelis–Arbusow-Reaktion reagieren, sondern zur Bildung von Dialkylvinylphosphaten führen:

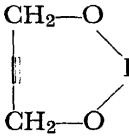
$$(RO)_3P + Hal{-}C(R')(R''){-}CHO \longrightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}O{-}CH{=}C(R')(R'') + RHal$$

Später wurde diese Reaktion als Perkow-Reaktion bekannt.

† Wir haben diesen Versuch in unserem Laboratorium wiederholt durchgefürt und gezeigt, dass die früher beschriebene kristalline Substanz das Isopropenylester der Diphenylphosphinsäure ist, $CH_2{=}C(CH_3){-}O{-}PO(C_6H_5)_2$

Seit 1955 erschienen zahlreiche Publikationen zum Studium der Reaktion der Trialkylphosphite mit α-Halogencarbonylverbindungen, z.B., von Pudowik[74] (U.S.S.R.), Allen und Johnson[75] (U.S.A.), Barthel, Alexander, Giang, und Hall[76] (U.S.A.), Kharash und Bengelsdorf[77] (U.S.A.). Ausser dem rein theoretischen Interesse vom Standpunkt des Studiums der Umwandlungen, die beim Zusammenwirken der α-Halogencarbonylverbindungen mit Säureester des dreiwertigen Phosphors vor sich gehen, verdient die Perkow-Reaktion Interesse noch dadurch, dass die anfallenden Vinylphosphate eine starke physiologische Aktivität besitzen und gute Insekticide sind. Also phosphorenthaltende Komponente können Trialkylphosphite, Phosphinigsäureester sowie Amidoester der phosphoriger bzw. thiophosphoriger Säure eingesetzt werden† (*cf.* 72), *z.B.*:

$$(RO)_3P;\ R'P(OR)_2;\ R'_2P{-}OR;\ R_2NP(OR')_2;$$



$$;\quad (R_2N)_2P{-}OR'$$

α-Halogenaldehyde reagieren nur nach der Perkow-Reaktion:

$$Hal{-}CR'_2{-}CHO + (RO)_3P \rightarrow (RO)_2P(O){-}O{-}CH{=}CR'_2 + RHal$$

α-Halogenketone reagieren in zwei Richtungen, nämlich, nach der konventionellen Michaelis–Arbusow-Reaktion (*A*) sowie nach der Perkow-Reaktion (*B*) (*cf.* 72):

$$Hal{-}CR'_2{-}COR'' + (RO)_3P$$

$$A \swarrow \quad \searrow B$$

$$RHal + (RO)_2P(O){-}CR'_2{-}COR'' \qquad (RO)_2P(O){-}O{-}CR''{=}CR'_2 + RHal$$

Die folgende Faktoren bestimmen die Reaktionsrichtung: Natur das Halogens (Cl, Br, I); Zahl der Halogenatomen in der α-Stellung zur Carbonylgruppe; Lage des Halogens (primär, sekundär, tertiär), sowie Reaktionstemperatur[78]. Zuwachs der Zahl der Halogenatomen in der α-Stellung führt zum Verlauf der Reaktion nur in der *B*-Richtung[79]. Vinyloge der α-Halogenketone reagieren nach der Perkow-Reaktion[75]:

$$(C_2H_5O)_3P + C_6H_5{-}CO{-}CH{=}CH{-}CCl_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_2P(O){-}O{-}C(C_6H_5){=}CH{-}CH{=}CCl_2 + C_2H_5Cl$$

2-Halogen-1,3-diketone treten leicht in die Perkow-Reaktion[80]:

$$R{-}CO{-}CHHal{-}COR + P(OR')_3 \longrightarrow R{-}C(O{-}PO(OR')_2){=}CH{-}COR + R'Hal$$

† Die Trithiophosphorigsäureester treten in die Perkow-Reaktion[75] nicht ein. Mit Phosphorigesäuretriamiden bzw. Triarylphosphiten gelingt die Perkow-Reaktion auch nicht.

Ester der α-Halogen-β-ketosäuren reagieren ebenfalls nach dem *B*-Typ [81]:

$$(RO)_3P + CH_3—CO—CHHal—C(O)OR' \longrightarrow (RO)_2P(O)—O—C(CH_3)=CH—COOR$$

Die Mono-α-halogencarbonsäureester reagieren nach der Michaelis–Arbusow-Reaktion[82]. Die Trichloressigsäreester reagieren nach der Perkow-Reaktion[75]:

$$(RO)_3P + R'OOC—CCl_3 \longrightarrow (RO)_2P(O)—O—C(OR')=CCl_2$$

Chlormalonester reagiert nach der Perkow-Reaktion; Brommalonester reagiert in *A* und *B*-Richtungen[83]. Substituierte Amide der α-Halogencarbonsäuren reagieren in der *A*-Richtung[84]. Trichloressigsäureamide reagieren anders[85]:

$$(RO)_3P + R'_2N—CO—CCl_3 \longrightarrow (RO)_3P=O + R'_2N—CCl=CCl_2$$

Chloranhydride der α-Halogencarbonsäuren reagieren mit zwei Phosphitmolekeln[86]:

$$2(RO)_3P + Hal\,CO—CR'R''—Hal \longrightarrow (RO)_2P(O)—O—\underset{\underset{PO(OR)_2}{|}}{C}=CR'R''$$

α-Halogennitroverbindungen reagieren nach Perkow[87]:

$$2(C_2H_5O)_3P + NO_2—CR'R''—Hal \longrightarrow (C_2H_5O)_2P(O)—O—N=CR'R'' + (C_2H_5O)_3PO + C_2H_5Hal$$

Das Vorgehende ist aber ein bei weitem unvollendetes Verzeichnis der Verbindungen, die die Perkow-Reaktion durchlaufen.

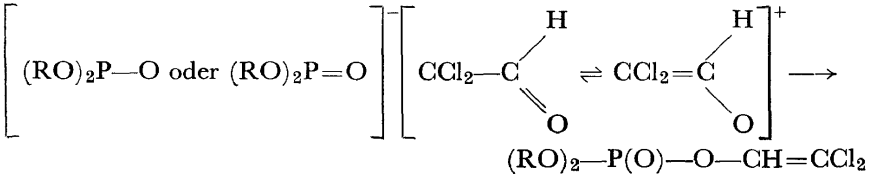
MECHANISMUS DER PERKOW-REAKTION

Es gibt grosse Anzahl von Untersuchungen, die dem Studium dieser interessanten Reaktion gewidmet sind[72].

Perkow und Mitarbeiter[88] geben folgende Erklärung für die Reaktion zwischen Triäthylphosphit und Chloral: zuerst werden Zwischenprodukte A und B gebildet.

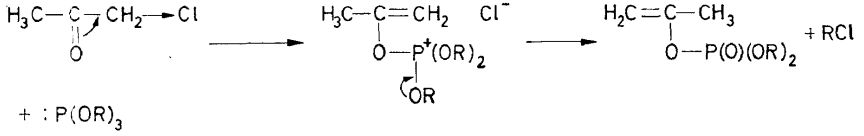
$$(RO)_3P + CCl_3—CHO \begin{cases} \nearrow (RO)_2P—O—CCl_2CHO\ (A) + RCl \\ \searrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}—CCl_2—CHO\ (B) + RCl \end{cases}$$

Unter dem Einfluss des Induktionseffektes der Carbonylgruppe wird die P–O (A) bzw. P–C (B)-Bindung zerbrochen und ein „Kriptoionenstadium" gebildet, das in Vinylphosphat übergeht:

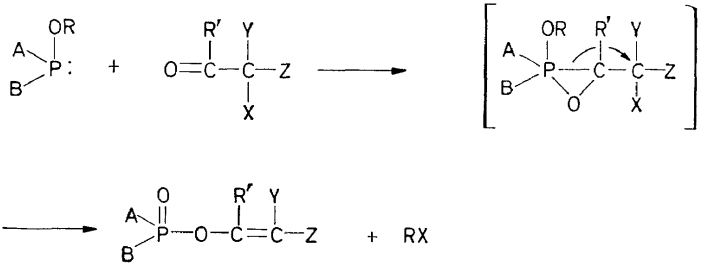


Die Hypothese einer ursprünglichen Alkylhalogenidabspaltung ist kaum wahrscheinlich, sodass der vorgeschlagene Mechanismus keine Unterstützung fand.

Pudovik und N. Lebedeva[89] vertrat die Ansicht, dass Phosphorangriff gegen Sauerstoff gerichtet ist, der unter der Einwirkung vom Halogenatom elektrophil wird:

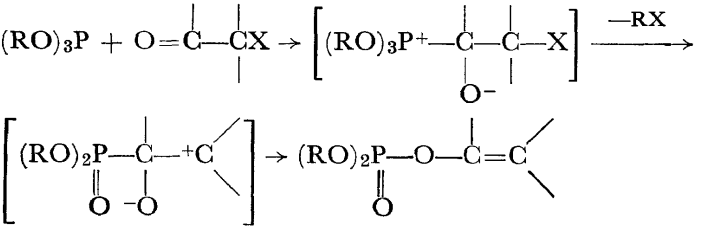


Später hielte Pudovik[89a] Phosphorangriff gegen Kohlenstoff der Carbonylgruppe für möglich, wie es von Allen und Johnson vorgeschlagen wurde. Allen und Johnson[75] betrachten das Problem des nucleophilen Phosphorangriffs gegen Sauerstoff, aber sie halten ihn für wenig wahrscheinlich. Ihrer Meinung nach greift Phosphor das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe an gleichzeitig mit dem Angriff des Carbonylsauerstoffs gegen Phosphor unter Bildung von dreigliedrigem Ring:



Analoge Ansichten vertraten Kharasch und Bengelsdorf[77], sowie Kabachnik und Rossijskaja[90].

Kreutzkamp und Kayser[91] stellen den Verlauf des Perkow-Reaktions als nucleophilen Phosphorangriff gegen den Kohlenstoff der Carbonylgruppe mit nachträglicher Abspaltung des Alkylhalogenids sowie mit Umlagerung des bipolaren Ions dar:

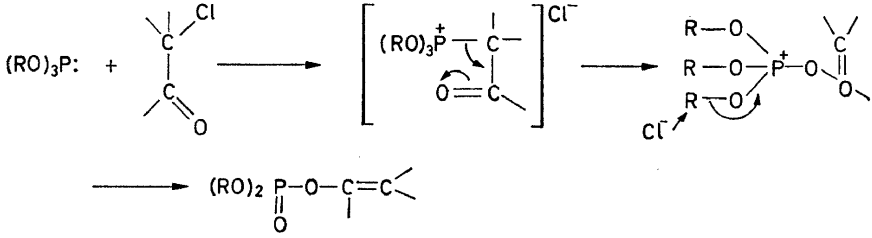


In solchem Falle könnte man mit der Bildung einer Epoxyverbindung aus dem bipolaren Ion rechnen, was aber bei der Perkow-Reaktion nicht beobachtet wird.

Eine interessante Deutung der Perkow-Reaktion gibt Cramer[92] auf Grund einer Äusserung von Spencer, Todd, und Webb[93] über die „Phosphonat–Phosphat-Umlagerung".

Ebenso wie bei der Arbusow-Reaktion bedeutet hier die erste Stufe einen nucleophilen Phosphorangriff gegen den mit Halogen gebundenen Kohlenstoff unter Bildung von einem Phosphoniumzwischenprodukt, das bis zur Abspaltung des Alkylhalogenids zum Enolphosphoniumchlorid isomerisiert wird, das seinerseits in Enolphosphat übergeht. Der Übergang des Phosphoniumzwischenproduktes in Enolphosphonium verläuft nach einem cyclischen Vierzentrenmechanismus, der dem der Wittigreaktion ähnlich ist.

Cramer gibt keine Antwort auf die Frage, ob der Phosphorangriff ursprünglich gegen C–Cl-Bindung oder gegen Kohlenstoff der Carbonylgruppe gerichtet ist:



Wie aus dieser kurzen Übersicht der Literatur zum Mechanismus der Perkow-Reaktion zu ersehen ist, wird von den meisten Forschern die Bildung des Enolphosphoniumions als Zwischenprodukt betrachtet. Dies kann auf Kosten des nucleophilen Phosphorangriffs gegen Sauerstoff bzw. Kohlenstoff der Carbonylgruppe oder gegen Halogen zustande kommen. Diese Frage ist noch nicht endgültig gelöst. Die Untersuchungen des Wirkungsmechanismus der α-Halogencarbonylverbindungen auf Triphenylphosphin, der dem Reaktionsmechanismus der Phosphite ähnlich ist, lassen die Annahme zu, dass der Phosphorangriff gegen Halogen[95] am wahrscheinlichsten ist.

Grosses Interesse verdiente Isolierung des Zwischenenolatphosphoniumions. Sie wurde in zwei Fällen beschrieben[94]. Vor kurzem hat Speziale und Partos[95] über isolierung eines stabilen Derivates (A) berichtet. Nach thermischer Zersetzung ergabes Triphenylphosphinoxyd und Chlorolefin:

$$(C_6H_5)_2CCl—COC_6H_5 + (C_6H_5)_3P \longrightarrow$$
$$[(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)—O—P^+(C_6H_5)_3]Cl^- \text{ (A)}$$
$$\longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CCl—C_6H_5 + (C_6H_5)_3PO$$

Die Michaelis–Arbusow-Reaktion mit α-Halogencarbonylverbindungen bedingt Ketophosphoniumsalzbildung, die Perkow-Reaktion aber Enolphosphoniumsalzbildung.

Die Enolphosphoniumsalzbildung kann unmittelbar beim ursprünglichen Phosphorangriff gegen Sauerstoff[94] (Trippett) oder durch Bromsubstitution unter Bildung eines Enolatbromphosphoniumpaares vor sich gehen, das in Enolphosphoniumsalz umgewandelt wird. Die Ketophosphoniumsalzbildung kann entweder durch direkte Substitution (Cramer[92]) oder durch Isomerisation des Enolphosphoniumsalzes zustande kommen.

Borowitz und Virkhaus[96] haben gezeigt, dass die Ketophosphoniumsalze nicht durch eine direkte Bromsubstitution der α-Bromketonen entstehen und dass das Enolphosphoniumsalz irreversibel gebildet wird. Sie sind der Meinung, dass die organischen Derivate des dreiwertigen Phosphors Brom in den α-Bromketonen angreifen, indem sie Enolatbromphosphoniumionenpaar bilden, das entwerden Enolphosphoniumsalz und Enolphosphat, oder α-Ketophosphoniumsalz bzw. α-Ketophosphonat liefert:

$$R{-}CO{-}CHR'Br + (C_6H_5)_3P \rightarrow [(C_6H_5)_3P^+Br][O^-{-}CR{=}CHR'] \quad (A)$$

$$(A) \longrightarrow \underset{(B)}{[(C_6H_5)_3P^+{-}O{-}CR{=}CHR']Br^-} \text{ oder } \underset{(C)}{[(C_6H_5)_3P^+{-}CHR'{-}COR]Br^-}$$

$$R{-}CO{-}CHR'Br + (R''O)_3P \rightarrow [(R''O)_3P^+Br][O^-{-}CR{=}CHR'] \quad (A)$$

$$(A) \rightarrow \underset{(B)}{[(R''O)_3P^+{-}O{-}CR{=}CHR']Br^-} \downarrow (R''O)_2P(O){-}O{-}CR{=}CHR' \text{ oder } \underset{(C)}{[(R''O)_3P^+{-}CHR'{-}COR]Br^-} \downarrow (R''O)_2P(O){-}CHR'{-}COR + R''Br$$

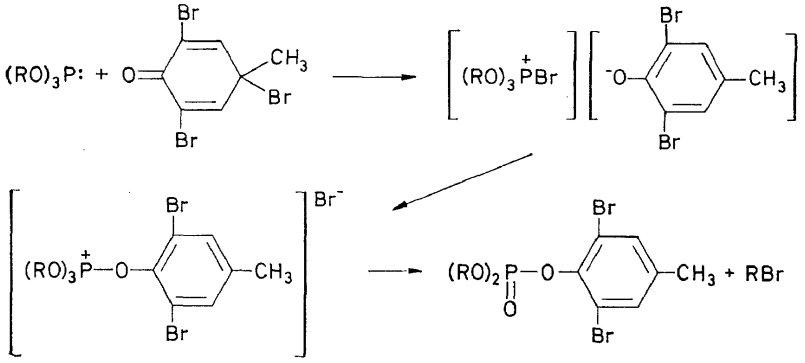
Bildung der Ionenpaaren (A) haben Borowitz und Virkhaus durch Redruktion der A-Ionenpaaren zu Acetophenon bei Durchführung der Reaktion des Triphenylphosphins mit Bromacetophenon unter Mitwirkung von Diäthylmalonat bewiesen, das lediglich die A-Ionenpaaren protonieren kann.

Ein anschauliches Beispiel für Ionenpaarbildung beim Zusammenwirken von Triphenylphosphin mit Halogenderivat gibt die Reaktion des Triphenylphosphins mit Bromacetonitril[97]. Im wasserfreiem Benzol wird ein Phosphoniumsalz gebildet, das gegen siedendes Wasser unempfindlich ist. In feuchtem Benzol werden Phosphinoxyd und Acetonitril gebildet:

$$(C_6H_5)_3P{:} + BrCH_2{-}CN \longrightarrow [(C_6H_5)_3P^+{-}CH_2{-}CN]Br^-$$

$$(C_6H_5)_3P^+Br + {}^-CH_2{-}CN \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_3PO + CH_3{-}CN$$

Eine analoge Meinung vertreten Speziale und Smith[98]. Analoge Vorstellungen wurden vor kurzem von Miller[99] beim Zusammenwirken der Trialkylphosphite mit 4-Methyl-2,4,6-tribromcyclohexadien-2,5-on-1 dargestellt, auf folgende Weise:



Die Beteiligung des Ionenpaares beweist er mit der Bildung des Dimethyläthylphosphates und des 2,6-Dibrom-4-methylphenols bei Durchführung der Reaktion des Trimethylphosphites mit Dienon in der Anwesenheit von Äthylalkohol. Die konventionelle Perkow-Reaktion stellt Miller durch folgendes schema dar:

$$(RO)_3P + CCl_3{-}CHO \longrightarrow [(RO)_3P^{+}Cl + {}^{-}O{-}CH{=}CCl_2]$$

$$[(RO)_3P^{+}{-}O{-}CH{=}CCl_2]Cl^{-} \longrightarrow (RO)_2P(O){-}O{-}CH{=}CCl_2 + RCl$$

In Falle der chlorsubstituierten Säureamide erleidet das Enolphosphoniumzwischenprodukt eine Umwandlung auf Kosten des Chlorionenangriffs gegen Kohlenstoff unter Ausscheidung von Trialkylphosphat und Enamin[98]:

$$(RO)_3P: + NH_2{-}CO{-}CCl_3 \longrightarrow [(RO)_3P^{+}{-}O{-}C(NR_2){=}CCl_3]Cl^{-}$$
$$\longrightarrow NR_2{-}CCl{=}CCl_2 + (RO)_3PO$$

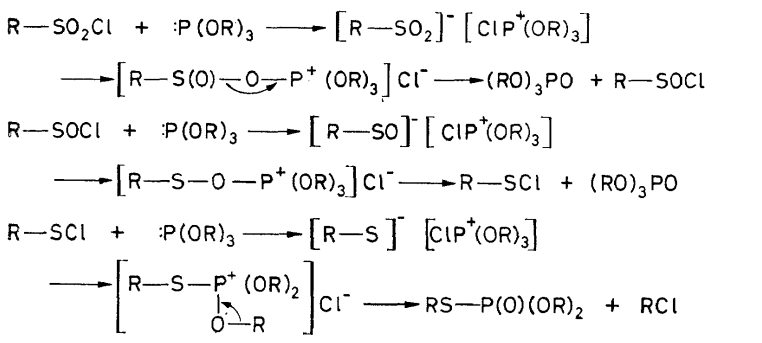
EINIGE HYPOTHESEN

Die oben angeführten Vorstellungen vom Mechanismus der Michaelis–Arbusow- und Perkow-Reaktionen erlauben Hypothesen über den Verlauf einiger Reaktionen aufzuwerfen, die durch weitere Beweise bestätigt sein sollen.

Hoffmann, Moore und Kagan[57] behaupten, dass Sulfonylchloride mit Trialkylphosphiten so reagieren, dass es nicht zur Bildung von entsprechenden Sulfonylphosphinsäureestern kommt, sondern Thiolphosphorsäureester und Trialkylphosphat gebildet werden:

$$3(RO)_3P + R{-}SO_2Cl \longrightarrow RS{-}PO(OR)_2 + 2\,PO(OR)_3 + RCl$$

Die Reaktion verläuft in dieser Richtung sogar bei Sulfonylchloridüberschuss. Uns scheint es verlockend, diese Reaktion folgendermassen darzustellen:

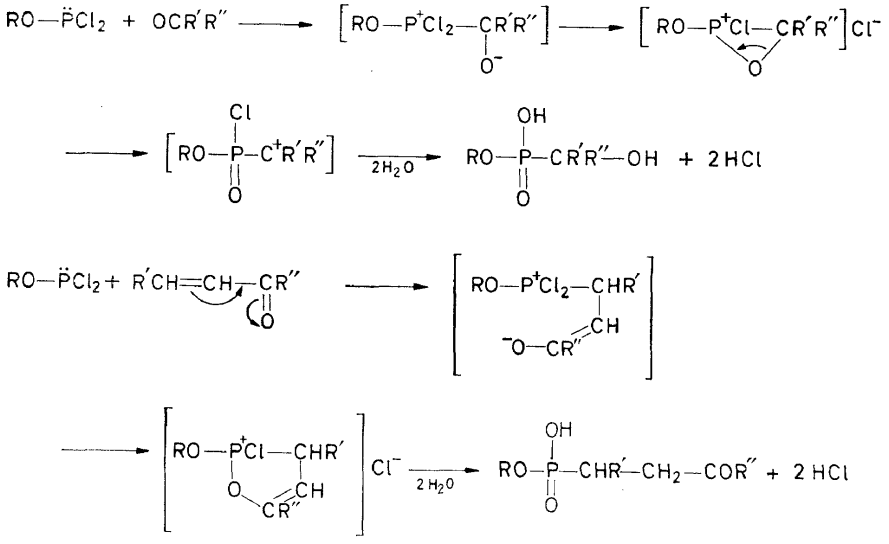


Anscheinend weisen RSOCl und RSCl in der Reaktion mit Phosphit eine höhere Aktivität als RSO_2Cl auf, wodurch auch die Thiolphosphorsäureesterbildung selbst beim Sulfonylchloridüberschuss zu erklären ist.

In der Literatur findet man einige Hinweise darauf, dass die Michaelis–Arbusow-Reaktion mit Halogenanhydriden der dialkylphosphorigen Säuren möglich ist[100]:

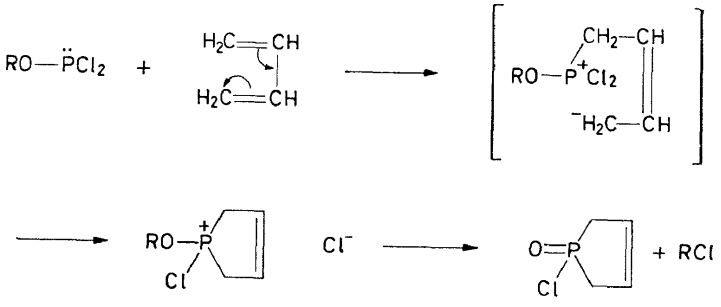
$$[(CH_3)_2CHO]_2P{-}F \xrightarrow{CH_3I} \{[(CH_3)_2CH{-}O]_2P^+F(CH_3)\}I^-$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2CH{-}O{-}PF(O)(CH_3) + (CH_3)_2CHI$$

Wenn diese Angaben bestätigt werden, so wird der Anwendungsbereich der Michaelis–Arbusow-Reaktion bedeutend erweitert. Dann wäre es möglich, die Conant-Reaktion (Wirkung des Phosphortrichlorids und der Halogenderivate des dreiwertigen Phosphors auf Ketone[101]) demselben Reaktionstyp anzuordnen.



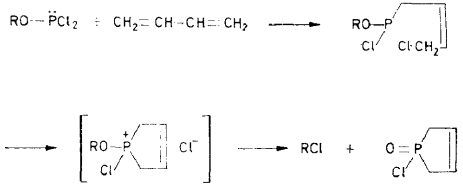
Für diese Reaktionen ist jedoch die Umwandlung in ein vollig substituierte Enolester phosphoriger Säure mit anschliessender Michaelis–Arbusow-Umlagerung nicht ausgeschlossen[102].

Est ist möglich, dass zu demselben Reaktionstyp auch die interressante Reaktion zwischen Derivaten des dreiwertigen Phosphors und Dienkohlenwasserstoffen gehört[103].†



Im Rahmen einer Vorlesung ist es schwer, das veröffentlichte umfangreiche Material zu den Reaktion von Michaelis–Arbusow und Perkow Vollständig zu übersehen. Im Anfang wurde mit dem Ausdruck, Michaelis–Arbusow-Reaktion, Umwandlung der Säureester des dreiwertigen Phosphors in Ester entsprechender Phosphorsäuren gemeint, die unter Einwirkung von Alkylhalogeniden und Acylhalogeniden verläuft. Heute ist der Umfang der Umwandlungen, die im Michaelis–Arbusow-Reaktion einbegriffen sind, bedeutend reicher. Diese Umlagerung kann unter dem Einfluss von elektrophilen Reagenzien erfolgen, die kein Halogen enthalten. Im Resultat können nicht nur Derivate der Phosphinsäuren mit P–C Bindung, sondern auch Derivate der Phosphor- bzw. Thiophosphorsäure gewonnen werden. Zum letzten Typ gehören die Umwandlungen, die unter Einwirkung von Säureestern des dreiwertigen Phosphors auf α-Halogencarbonylverbindungen entstehen und zur Enolphosphaten (Perkow Reaktion) führen. Die Reaktionen von Michaelis–Arbusow und Perkow führen manchmal zur Bildung von Olefinen oder Olefinoxyden, und der Mechanismus dieser Umwandlungen bringt die Michaelis–Arbusow Reaktion der Wittig Reaktion näher. Es its viel Interessantes von der weiteren Entwicklung auf diesem Gebiet der organischen Phosphorderivate zu erwarten.

† Eine andere Reaktionsrichtung ist auch nicht ausgeschlossen:



Literatur

[1] A. Michaelis und R. Kaehne. *Ber.* **31**, 1048 (1898).
[2] A. E. Arbusow. *Dissertation*, St. Petersburg, 1905, ж, **38**, 687 (1906).
[3] A. E. Arbusow. *Dissertation*, Kazan (1914), s. 148–163.
[4] A. E. Arbusow und A. A. Dunin. ж, **46**, 295 (1914).
[5] G. Kosolapoff. *Org. Reactions* **6**, 273 (1951);
B. Arbusow. *Reaktionen und Methoden der Vorschung vor organischen Verbindungen*, Bande 3, s. 7, Goschimisdat (1954);
A. Pudovik und V. Kuchtin. *Usp. Chim.* **28**, 96 (1959);
K. Sasse. *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weil) Bd. XII/I, Stuttgart (1963).
[6] A. E. Arbusow und W. M. Zoroastrova. *Isv. Akad. Nauk SSSR* **1950**, 357;
J. Kennedy, E. S. Lane, und B. K. Robinson. *J. Appl. Chem.* **8**, 459 (1958);
J. A. Cade. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2266.
[7] B. Ionin und A. Petrov. *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 2387 (1962).
[8] B. P. Lugovkin und B. A. Arbusow. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **59**, 1301 (1948); *Izv. Akaa. Nauk SSSR* **1950**, 56;
F. Kagan, R. D. Birkenmeyer und R. E. Strube. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3026 (1959).
[9] V. S. Abramow und M. M. Azanovskaja. *Zh. Obshch. Khim.* **12**, 270 (1942);
V. S. Abramow, E. V. Sergeeva, und I. V. Cheplanova. *Zh. Obshch. Khim.* **14**, 1030 (1944).
[10] B. P. Lugovkin und B. A. Arbusow. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **59**, 1301 (1948); *Zh. Obshch. Khim.* **21**, 1869 (1951); *Zh. Obshch. Khim.* **22**, 1193 (1952);
A. Ja. Berlin und M. N. Vasiljeva. *Zh. Obschh Khim.* **28**, 1063 (1958);
G. Kosolapoff. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2112 (1947);
B. P. Lugovkin. *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 1524 (1957).
[11] A. E. Arbusow und B. A. Arbusow. ж, **61**, 217 (1929);
A. E. Arbusow und K. V. Nikonorov. *Zh. Obshch. Khim.* **17**, 2139 (1947).
[12] G. Kosolapoff. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 109 (1944); **66**, 1511 (1944); *J. Chem. Soc.* **1955**, 3092;
A. H. Ford-Moore und J. H. Williams. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1465.
[13] A. J. Garner. *C.A.* **55**, 5346 (1961).
[14] A. E. Arbusow und N. A. Razumova. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1958**, 1061.
[15] M. I. Kabachnik und V. A. Gilarov. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **96**, 991 (1954).
[16] A. Michaelis. *Ann.* **326**, 129 (1903).
[17] M. J. Kabachnik und P. A. Rossiskaja. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1945**, 364;
A. E. Arbusow und M. M. Azanovskaja. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **58**, 1961 (1947);
J. A. Cade. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2272.
R. L. McConnell und H. W. Coover, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4450 (1956);
B. Ackerman und Mitarb. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4444 (1956).
[18] A. E. Arbusow. *Dissertation*, Kazan (1914), s. 164;
A. E. Arbusow und G. H. Kamai, ж, **61**, 2037 (1929);
B. A. Arbusow, N. J. Rispoloshenskij, und M. A. Zvereva. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1957**, 179.
[19] A. F. Divinskii, M. J. Kabachnik, und V. V. Sidorenko. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **60**, 999 (1948);
B. A. Arbusow, N. I. Rispoloshenskij, und M. A. Zvereva. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1957**, 179
[19a] W. Hewertson, R. A. Shaw, und B. C. Smith. *J. Chem. Soc.* **1962**, 3267.
[20] A. E. Arbusow. *Dissertation*, Kazan (1914), s. 154–156;
A. Simon und W. Schulze. *Chem. Ber.* **94**, 3251 (1961).
[21] K. Sasse. *Methoden der organische Chemie* (Houben-Weil), Bd. XII/I, Stuttgart (1963).
[22] P. Rumpf. *Bull. Soc. Chim. France* C. 128, 1951.
[23] B. E. Smith und A. Burger. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5891 (1955).
[24] K. Dimroth und A. Nürrenbach. *Chem. Ber.* **93**, 1649 (1960).
[25] (*a*) F. Ramirez und N. McKelvie. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5829 (1957).
(*b*) F. Ramirez und S. Dershowitz. *J. Org. Chem.* **22**, 856 (1957).
[26] G. Kamai und F. M. Kharrasova. *Zh. Obsch. Khim.* **27**, 953 (1957).
[27] C. E. Griffin. *Chem. Ind.* (*London*) **1958**, 415.
[27a] J. Cadogan und W. Foster. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3071;
P. Bunyan und J. Cadogan. *J. Chem. Soc.* **1962**, 2953.
[28] A. E. Arbusow und N. N. Sazonova. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **115**, 1119 (1957);
A. E. Arbusow und L. V. Nesterov. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1954**, 427.
[29] V. S. Abramow und A. P. Rekhman. *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 163 (1956);
V. S. Abramow und G. A. Karp. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **91**, 1095 (1953); *Zh. Obshch. Khim.* **24**, 1823 (1954).
[30] B. A. Arbusow und A. V. Fuzhenkova. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **114**, 69 (1957).

[30a] B. A. Arbusow und A. V. Fuzhenkova. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1959**, 1935.
[31] F. Buck und J. Joke. *J. Org. Chem.* **27**, 3675 (1962).
[32] A. I. Razumow und N. N. Bankovskaja. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **116**, 241 (1957).
[33] H. I. Jacobson, R. G. Harvey, und E. V. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6064 (1955)
M. S. Kharasch und J. S. Bengelsdorf. *J. Org. Chem.* **20**, 1356 (1955);
S. R. Landayer und H. N. Rydon. *Chem. Ind.* (*London*) **1951**, 313;
W. Gerrard und G. I. Jeacocke. *J. Chem. Soc.* **1954**, 3647;
A. N. Pudovik. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **84**, 519 (1952);
A. N. Pudovik. *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 2755 (1957);
A. Garner, E. Chapin und P. Scanlon. *J. Org. Chem.* **24**, 532 (1959).
[34] T. Milobendzki und K. Szulgin. *Chem. Polski* **15**, 66 (1917).
[35] J. Cason und W. N. Baxter. *J. Org. Chem.* **23**, 1302 (1958).
[36] S. R. Landauer und H. N. Rydon. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2224.
[37] T. C. Myers, S. Preis, und E. V. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4172 (1954);
R. G. Harvey, T. C. Myers, H. I. Jacobson und E. V. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2612 (1957).
[38] G. Kamai und V. A. Kuchtin. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **102**, 283 (1955); *Zh. Obshch Khim.* **27**, 949 (1957).
[38a] T. Mukaiyama, J. Kuwayiama, und Z. Suzuki. *J. Org. Chem.* **28**, 2024 (1963).
[39] T. C. Myers, R. G. Harvey, und E. V. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3101 (1955).
[40] A. F. Torrabba und T. C. Myers. *J. Org. Chem.* **22**, 972 (1957).
[41] V. S. Abramow. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **95**, 991 (1954);
cf. V. Ginsburg und A. Jakubovitsh. *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 3979 (1960).
[42] G. Kamai und V. A. Kuchtin. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **112**, 868 (1957); *Zh. Obshch Khim.* **27**, 2376 (1957).
[43] G. Kamai und V. A. Kuchtin. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **109**, 91 (1956); *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 2372 (1957);
V. Ginsburg und A. Jakubovitsh. *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 3987 (1960).
[44] G. Kamai und V. A. Kuchtin. *Zh. Obshch. Khim.* **28**, 939 (1958).
[45] H. W. Coover, M. A. McCall, und J. B. Dickey. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1963 (1957).
[46] R. McConnel und H. Coover. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4453 (1956);
W. Kreutzkamp. *Naturwiss.* **43**, 81 (1956).
[47] H. Hass. *C. Z.* **1956**, 14479.
[48] K. Petrov und G. Sokolskii. *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 3377 (1956).
[49] K. Petrov und G. Sokolskii. *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 3378 (1956).
[50] D. Morrison. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 181 (1955);
K. Petrow, G. Sokolskii, und B. Poles. *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 3381 (1956);
[50a] D. Morrison. *J. Org. Chem.* **21**, 705 (1956).
[50b] G. Hilgetag und H. Teichmann. *Chem. Ber.* **96**, 1465 (1963).
[51] J. Michalski und J. Wieczorkowskii. *Bull. Acad. Polon. Sci.* Classe III, 273 (1956).
[51a] J. Michalski und J. Wieczorkowskii. *Roczniki Chem.* **33**, 105 (1959).
[52] J. Michalski und J. Wieczorkowskii. *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Classe III, 5, 9, 917 (1957).
[53] H. Jacobson, R. Harvey, und E. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6064 (1955).
[54] Ch. Walling und R. Rabinowitz. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5326 (1957).
[55] C. Walling und R. Rabinowitz. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1243 (1959).
[56] R. Harvey, H. Jacobson, und E. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1618 (1963).
[57] F. Hoffmann, T. Moore, und B. Kagan. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6413 (1956).
[58] F. Ramirez und S. Dershowitz. *J. Org. Chem.* **22**, 856 (1957); *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 587 (1959);
F. Ramirez, E. Chen, und S. Dershowitz. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4338 (1959);
F. Ramirez und N. Desai. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3253 (1963).
[59] C. Scott. *J. Org. Chem.* **22**, 1118 (1957).
[60] N. Neureiter und F. Bordwell. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 578 (1959).
[60a] P. Keough und M. Grayson. *J. Org. Chem.* **27**, 1817 (1962).
[61] V. Mark. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1884 (1963).
[62] M. Hamana. *J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 121 (1955).
[63] T. Mukaijama, H. Nambu, und M. Okamoto. *J. Org. Chem.* **27**, 3651 (1962).
[64] B. Arbuzow und Zoroastrova. *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1960**, 1030.
[65] Poshkus und Herweh. *Sieh* P. Bunyan und J. Cadogan. *J. Chem. Soc.* **1963**, 42.
[66] A. Burn, J. Cadogan, und P. Bunyan. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1527.
[67] W. Perkow, K. Ullerich, und F. Meyer. *Naturwiss.* **39**, 353 (1952);
W. Perkow. *Chem. Ber.* **87**, 755 (1954);
F. Lichtenthaler. *Chem. Rev.* **61**, 607 (1961);
V. Kuchtin und A. Pudovik. *Usp. Khim.* **28**, 96 (1959);
F. Cramer. *Angew. Chem.* **72**, 236 (1960).
[68] A. Arbuzow und A. Razumov. *Zh. Obshch. Khim.* **4**, 834 (1934).
[69] A. Razumow und N. Petrov. *Trudy Kazansk. Khim. Tekhnol. Inst.* **10**, 35 (1946).

[70] B. Arbusow, B. Lugovkin, und N. Bogonoszeva. *Zh. Obshch. Khim.* **20**, 1468 (1950).
[71] B. Arbusow und V. Vinogradova. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1957**, 54.
[72] F. Lichtenthaler. *Chem. Rev.* **61**, 607 (1961).
[73] W. Perkow, K. Ullerich und F. Meyer. *Naturwiss.* **39**, 353 (1952);
W. Perkow. *Chem. Ber.* **87**, 755 (1954).
[74] A. Pudowik und N. Lebedeva. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **101**, 889 (1955).
[75] F. Allen und O. Johnson. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2871 (1955).
[76] W. Barthel, B. Alexander, P. Giang, und S. Hall. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2424 (1955).
[77] M. S. Kharasch und I. Bengelsdorf. *J. Org. Chem.* **20**, 1356 (1955).
[78] A. Pudovik. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **105**, 735 (1955); *Zh. Obshch. Chim.* **25**, 2173 (1955);
H. Jacobson, M. Griffin, S. Preis, und E. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2608 (1957);
N. Kreutzkamp und H. Kayser. *Chem. Ber.* **89**, 1614 (1956).
[79] A. Pudovik (ref. 78); A. Pudovik und E. Chebotareva. *Zh. Obshch. Khim.* **28**, 2492 (1958);
A. Pudovik und L. Salekhova. *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 1431 (1956);
A. Pudovik und L. Biktimirova. *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 1708 (1957).
[80] A. Pudovik (ref. 78); A. Pudovik. *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 2238 (1956);
A. Pudovik und L. Biktimirova. *Zh. Obshch. Khim.* **28**, 1496 (1958);
N. Kreutzkamp und H. Kayser. *Ann. Chem.* **609**, 39 (1957).
[81] A. Pudovik (ref. 78); N. Kreutzkamp und H. Kayser (ref. 80); A. Pudovik (ref. 80).
[82] A. Arbusow und A. Dunin. ЖФ **46**, 295 (1914).
[83] F. Cramer und K. Gärtner. *Chem. Ber.* **91**, 704 (1958);
A. Pudovik und T. Moshkina. *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 1611 (1957).
[84] R. Balsiger, D. Jones, und J. Montgomery. *J. Org. Chem.* **24**, 434 (1959);
A. Speziale und R. Freeman. *J. Org. Chem.* **23**, 1883 (1958).
[85] A. Speziale und R. Freeman. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 903 (1960).
[86] M. Kabachnik und P. Rossijskaja. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1957**, 48;
A. Pudovik und L. Biktimirova. *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 2104 (1957);
L. Z. Soborovsky, J. G. Gololobov, und V. V. Fedotova. *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 2586 (1960)
[87] J. Allen. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3071 (1957).
[88] W. Perkow, E. Krockow, und K. Knoevenagel. *Chem. Ber.* **88**, 662 (1955).
[89a] A. Pudovik. *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 2238 (1956).
[90] M. Kabachnik und P. Rossijskaja (ref. 86).
[91] N. Kreutzkamp und H. Kayser (ref. 78).
[92] F. Cramer. *Angew. Chem.* **72**, 239 (1960).
[93] E. Spencer, A Todd, und R. Webb. *J. Chem. Soc.* **1958**, 2968.
[94] S. Trippett. *J. Chem. Soc.* **1962**, 2337.
H. Hoffmann und H. Diehr. *Tetrahedron Letters* **1962**, 583.
[95] A. Speziale und R. Partos. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3312 (1963).
[96] J. Borowitz und R. Virkhaus. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2183 (1963).
[97] G. P. Schiemenz und H. Engelhard. *Chem. Ber.* **94**, 578 (1961).
[98] A. Speziale und L. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1868 (1962).
[99] B. Miller. *J. Org. Chem.* **28**, 345 (1963).
[100] A. Childs und L. Williams. *Brit. Patent* 810,930 (1959); *C.A.* **53**, 15978 (1959);
Sieh: K. Sasse (ref. 21), s. 421;
J. Conant. *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 2679 (1917).
[101] J. Conant und A. A. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 830 (1920);
J. Conant. *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1705 (1921);
J. Conant und E. Jackson. *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 1003 (1924);
J. Conant, A. Bump, und H. Holt. *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1677 (1921);
L. Drake und C. Marvel. *J. Org. Chem.* **2**, 387 (1938);
J. Conant, V. Wallingford, und S. Gandheker. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 762 (1929);
Sieh: K. Sasse (ref. 21) pp. 361, 409, 414, 419.
[102] M. I. Kabachnik und T. Medved. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1952**, 540.
[103] W. McCormack. *U.S. Patent* 2.663.737 (1953); *C.A.* **1955**, 7601;
B. Arbusow und L. Schapschinskaja. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1962**, 65;
B. Arbusow, L. Schapschinskaja, und V. Erochina. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1962**, 2075;
N. Razumova und A. Petrow. *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 3144 (1961); **33**, 783, 3858 (1963).