

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyklen, XIV¹ Kationen des hexakoordinierten Phosphors²

Four- and Five-Membered Phosphorus Heterocycles, XIV¹
Cations of Hexacoordinated Phosphorus²

ALFRED SCHMIDPETER, THOMAS VON CRIEGERN und KLAUS BLANCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG zum 75. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **31b**, 1058–1063 [1976]; eingegangen am 7. Mai 1976)

Benzodioxaphospholes, Chlorphosphoranes, Bipyridine Addition, Dissociation Equilibria, ³¹P NMR

The spirobi(benzodioxaphosphole) system stabilizes high phosphorus coordination. Thus bis(*o*-phenylenedioxy)chlorophosphorane adds pyridine in a fast first step without dissociation to a neutral, and in a slower second step to a cationic hexacoordinate phosphorus species. The equilibria compositions were determined by ³¹P NMR. The cation of the bis(pyridine) adduct can be isolated as the stable crystalline chloride which partly decomposes on dissolving. More stable, even in boiling water, is the cation of the 2,2'-bipyridine adduct.

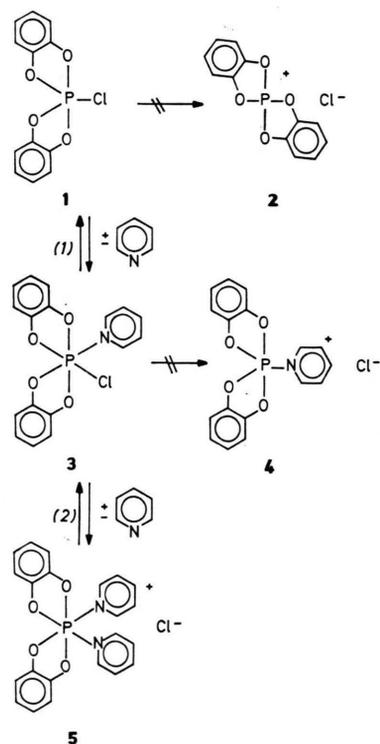
¹H NMR studies of the bis(pyridine) adduct lead to a *cis* structure. A $\delta^{31}\text{P}$ comparison for hexacoordinate spirobi(benzodioxaphospholes) is given.

Pyridinaddition an ein Spirobicyclo-chlorphosphoran

Ein Phosphoratom, das in einen oder mehrere kleine Ringe einbezogen ist, kann die Koordinationszahlen 5 und 6 merklich leichter erreichen und halten als ein acyclisch substituiertes³. Besonders deutlich tritt das zutage, wenn seine Nachbarn im Ring elektronegativer sind. Benzodioxaphosphole geben dafür besonders gute Beispiele ab. Schon vor 50 Jahren berichtete L. ANSCHÜTZ⁴ über ‚aromatische Abkömmlinge der hypothetischen Orthophosphorsäure P(OH)₅‘ von der Art des ‚Dibenzkatechylphosphormonochlorids‘ (1). Nach der ³¹P-NMR-Verschiebung liegt es in Lösung tatsächlich als Chlorphosphoran mit pentakoordiniertem Phosphor und nicht als Phosphoniumchlorid (2) vor⁵.

Wenn 1 auch nicht spontan dissoziiert, so konnte man doch erwarten, daß eine Neutralbase das Chlor daraus als Anion verdrängen würde. Wir fanden nun, daß Pyridin mit 1 Addukte im Verhältnis 1:1 und 1:2 bildet. Dabei entsteht in der ersten Stufe jedoch noch keine ionische Verbindung 4, sondern 3 mit hexakoordiniertem Phosphor. Erst in der zweiten Stufe kommt es zu keiner weiteren

Erhöhung der Koordinationszahl; das eintretende Pyridin substituiert das Chlorid und es entsteht das Kation 5⁶.



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. SCHMIDPETER, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2.

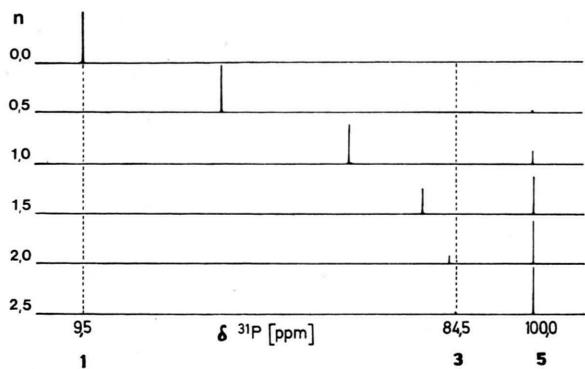


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektren von Gleichgewichtsmischungen $1 \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 5$ bei Molverhältnissen n von eingesetztem Pyridin zu **1** zwischen 0 und 2,5.

^{31}P -NMR-spektroskopische Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung

Gleichgewichte (1) und (2) können im ^{31}P -NMR-Spektrum verfolgt werden. In mehreren parallelen Meßreihen wurden dazu möglichst konzentrierte Lösungen des Chlorphosphorans (**1**) in Chloroform mit steigenden Mengen Pyridin versetzt. Abb. 1 zeigt eine Auswahl der dabei erhaltenen Spektren. Durch die Pyridinzugaben wird das zunächst bei 9,5 ppm liegende Signal von **1** zu immer höherem Feld verschoben. Jedoch wird dabei die chemische Verschiebung von **3** mit 84,5 ppm als Grenzwert erst bei einem erheblichen Pyridinüberschuß erreicht. Der Übergang $1 \rightleftharpoons 3$ erfolgt bei Raumtemperatur zu rasch, als daß das NMR-Experiment die beiden Verbindungen noch gesondert registrieren könnte. Die Lagen des gemeinsamen Signals stellen das jeweilige arithmetische Mittel ihrer Verschie-

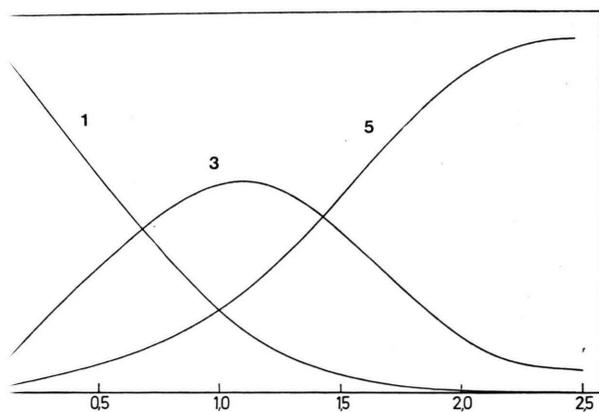


Abb. 2. Gleichgewichtszusammensetzung im System **1** (0,7 molar in CHCl_3)/Pyridin in Abhängigkeit von der pro mol **1** zugesetzten Molzahl n Pyridin.

bungen dar. Da die Addition bzw. Abspaltung von Pyridin $1 \rightleftharpoons 3$ ohne große Reorganisation des Molekülgerüsts ablaufen kann, bleibt ihr Aktivierungsbedarf klein und das Gleichgewicht mobil.

Neben dem besprochenen Signal taucht schon bei geringen Pyridinzugaben ein zweites, bei 100,0 ppm lagekonstantes auf, das dem Kation von **5** zuzuordnen ist. Seine Intensität wächst mit der Menge des zugesetzten Pyridins auf Kosten des anderen an. Der Übergang $3 \rightleftharpoons 5$ stellt eine Substitutionsreaktion dar und bedarf einer höheren Aktivierung als der vorausgehende. Das Gleichgewicht (2) ist dementsprechend weniger mobil; immerhin war es aber in den zwischen Pyridinzugabe und erster Messung verstreichenden ca. 5 Minuten stets vollständig eingestellt.

Aus der relativen Intensität der Signale und der chemischen Verschiebung des tieferliegenden Signals wurde die Zusammensetzung des Gleichgewichtsmisches im Bereich zwischen 0 und 2,5 mol Pyridin je mol **1** ermittelt (Abb. 2). Das 1:1-Addukt **3** erreicht danach höchstens eine Gleichgewichtskonzentration von knapp 60% und kann aus dem Gemisch nicht isoliert werden. Dagegen kristallisiert **5** aus konzentrierteren Lösungen mit überschüssigem Pyridin quantitativ aus. Beim Auflösen von kristallinem **5** stellen sich erwartungsgemäß die obigen Gleichgewichte rasch wieder ein und verschieben sich beim Verdünnen der Lösung zugunsten von **3** und **1**.

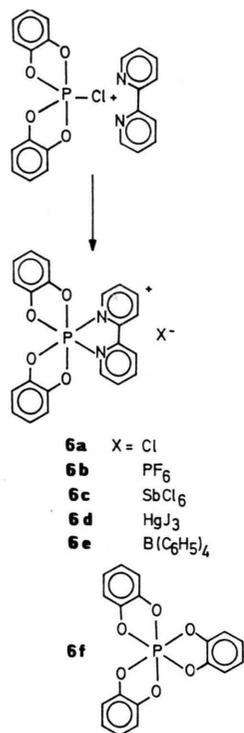
Die Umsetzung von **1** mit 4-Methylpyridin führt zu den gleichen Ergebnissen.

Bipyridin-bis(brenzkatechyl)-phosphonium-Salze

Mit Bipyridin reagiert **1** ungleich langsamer als mit Pyridin, jedoch ohne erkennbares Gleichgewicht vollständig zu **6a**. Das hierbei gebildete Kation ist im Gegensatz zum sehr hydrolyseempfindlichen **5** so stabil, daß **6a** aus siedendem Wasser umkristallisiert werden kann. Durch doppelte Umsetzungen in Wasser oder Methanol kann **6a** daher in **6b–6f** übergeführt werden. Darunter ist **6f** insofern bemerkenswert, als sein Kation wie sein Anion auf der Hexakoordination des Phosphors beruhen.

^1H -NMR-Spektren und Struktur

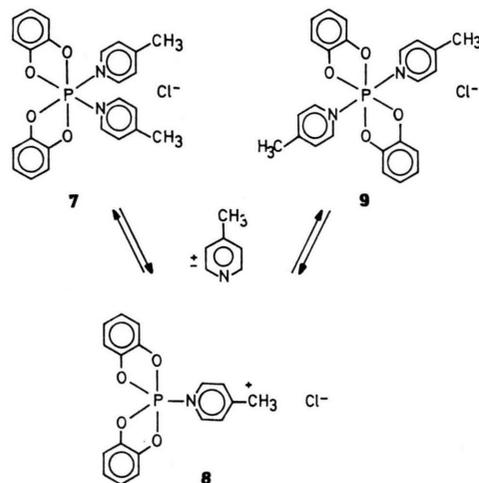
Das Signal des $[\text{AB}]_2$ -Spinsystems der Phenylprotonen stellt beim Brenzkatechins nur eine einzelne Linie ohne erkennbare Feinstruktur dar. Auch für das Phosphoran **1** hat ihr Signal die gleiche



Form. Die bei der trigonal-bipyramidalen Geometrie von 1 an sich gegebene Inäquivalenz der axial und der äquatorial stehenden Protonen jeden Phenylrings wird offenbar durch eine rasche Pseudorotation unwirksam. Auch im Kation des Bipyridin-Addukts 6 sind die Phenylprotonen in 3- und 6-Stellung bzw. in 4- und 5-Stellung notwendig inäquivalent und sie bleiben es wegen der relativen Konfigurationsstabilität des Oktaeders auch. Sie liefern dementsprechend unterschiedliche aufgespaltene und auf einer Breite von 46 Hz einander überlagerte Signale (Meßfrequenz 60 MHz).

Im Falle des Kations von 5 bzw. 7 liefern die Phenylprotonen bei Raumtemperatur jedoch wieder nur ein Singulett. Das legt eine *trans*-Stellung 9 der Liganden nahe, in der die Phenylprotonen wieder [AB]₂-Systeme darstellen würden. Beim Abkühlen der Lösung (in CDCl₃, untersucht wurde die 4-Methylpyridinverbindung) verbreitert sich das Signal jedoch und spaltet bei -50 °C zu einer komplexen, 46 Hz breiten Signalüberlagerung auf, die ganz der für 6 beschriebenen gleicht. Dabei bleiben aber das Methyl-Singulett und das *p*-Phenyl-[AB]₂-Signal des Methylpyridins völlig unverändert. Wir schließen daraus, daß 7 (und auch 5) in Lösung in der *cis*-Form vorliegt und mit

einer sehr geringen Konzentration des Kations mit pentakoordiniertem Phosphor 8 (bzw. 4) in einem mobilen Abspaltungs- und Anlagerungsgleichgewicht steht. In der Pentakoordination verlieren dann die Phenylprotonen wieder durch Pseudorotation paarweise ihre Inäquivalenz. Da im Tieftemperaturspektrum von 7 die Signale des Methylpyridins nur einfach auftreten, ist eine nennenswerte Gleichgewichtsbeteiligung der *trans*-Form 9 auszuschließen.

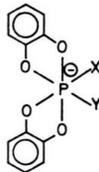


$\delta^{31}\text{P}$ und Hexakoordination

Die chemische Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ ist ein gutes Indiz für die Koordinationszahl des Phosphors. Der Verschiebungsbereich der Hexakoordination erstreckt sich von etwa 80 ppm an zu höherem Feld. Angesichts der Begünstigung hoher Koordination durch den Benzodioxaphosphol-Ring bezieht sich ein guter Teil der für hexakoordinierten Phosphor gemessenen Verschiebungen auf Bis(brenzkatechyl)-Verbindungen. Sie sind in Tab. I zusammengetragen. Die an den vorstehend beschriebenen ersten Kationen dieser Art gemessenen Verschiebungen ordnen sich zwanglos in die Werte der bekannten Anionen und Neutralverbindungen ein. Sie können also sicher als Beleg für ihre Hexakoordination dienen.

1.4-zweizählige Liganden führen im allgemeinen zu einer geringeren Abschirmung des Phosphors als 1.5-zweizählige oder Einzelliganden. Das ist für O-Liganden¹⁶ an den Verbindungen w,x,y/u,v/t zu erkennen und findet sich an den neu hinzukommenden Beispielen m/k,l/i,j nun auch für N-Liganden.

Tab. I. Chemische Verschiebung von Bis(brenzkatechyl)-Derivaten des hexakoordinierten Phosphors.



	X	Y	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	Literatur
a		$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$	106	17
b	H	CH_3	113,5	18
c	H	C_6H_5	108,8	18
d	H	C_6F_5	133,4	18
e	H	$\text{N}(\text{CH}_2)_4$	99,1	19
f	H	NC_5H_5^+	96, 97	14, 13
g	H	OAlkyl	97,1-98,1	19
h	H	OAryl	98,1-99	13, 19, 20
i	NC_5H_5^+	NC_5H_5^+	100	diese Arbeit, 5
j	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3(4)^+$	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3(4)^+$	102	diese Arbeit, 7
k		$2.2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-NH-C}_5\text{H}_4\text{N}^{2+}$	112	21
l		$2.2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{=N-C}_5\text{H}_4\text{N}^+$	120	21
m		$2.2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}^{2+}$	95	diese Arbeit, 6
n	Cl	NC_5H_5^+	84,5	diese Arbeit, 3
o	Cl	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3(4)^+$	86,5	diese Arbeit
p	OCH_3	NC_5H_5^+	(58)	13, 14
q	OC_6H_4	NC_5H_5^+	(43,5)	13, 14
r		$\text{OCH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}(2)^+$	87	13, 14
s		$8\text{-OC}_9\text{H}_6\text{N}^+$	78	13, 14
t	OC_6H_5	OC_6H_5	107	17
u		$\text{OCCH}_3\text{=CH-CH}_3\text{CO}^+$	104,1	13
v		$2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-CO}_2$	106	22
w		$2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}$	83	23
x		$\text{OCC}_6\text{H}_5\text{=C}_6\text{H}_5\text{CO}$	86	24
y		$\text{OCR}_2\text{-CO}_2$	90-91	22

Anmerkungen zu den Verbindungen f: Es handelt sich hier um Methylbrenzkatechin-Derivate; die Werte geben ein durch Pyridinüberschuß und Abkühlen auf *ca.* -60°C weitgehend auf die Seite der Hexakoordination gebrachtes Gleichgewicht wieder. - n, o: Aus Gleichgewichtsuntersuchungen auf reine Hexakoordination extrapolierte Werte. - p, q: Gleichgewichte mit geringer Beteiligung der hexakoordinierten Spezies⁹; für eine q entsprechende, aber stabilere Verbindung mit Hexafluorbutendiolat anstelle eines Brenzkatechyls findet man in überschüssigem Pyridin 82 ppm¹⁵. - y: R = H, C_6H_5 bzw. CH_3 , CH_3 .

Experimenteller Teil

Bis(pyridin)-bis(brenzkatechyl)-phosphoniumchlorid (5)

2,83 g (10 mmol) **1** gelöst in 6 ml CHCl_3 werden unter Kühlung mit 25 ml Pyridin versetzt. Die zunächst klare Lösung erstarrt zu einem Kristallkuchen; Ausbeute 4,10 g (93%). **5** kann durch Lösen in pyridinhaltigem CHCl_3 und Kühlen auf 0°C umkristallisiert werden. Die erhaltenen klaren Prismen enthalten CHCl_3 und verwittern im Hochvakuum, Schmp. 125°C (Zers.).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PO}_4]\text{Cl}$ (440,8)

Ber. C 59,94 H 4,11 N 6,35,
Gef. C 59,57 H 4,17 N 6,24.

Bis(4-methylpyridin)-bis(brenzkatechyl)-phosphoniumchlorid (7)

Darstellung und Verhalten wie vorstehen.

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 2,56 ppm (CH_3); 7,01 ppm ($\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$);

7,53 und 8,66 ppm (3- bzw. 2- NC_5H_4 , $[\text{AB}]_2$ -Signal). $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PO}_4]\text{Cl}$ (468,8)

Die Kristalle sind so hygroskopisch, daß keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden konnten.

2,2'-Bipyridin-bis(brenzkatechyl)-phosphoniumchlorid (6a)

2,83 g **1** und 1,56 g Bipyridin (je 10 mmol) in 30 ml CHCl_3 werden 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Aus der abgekühlten gelben Lösung kristallisierten auf Zugabe von etwas *n*-Pentan 3,50 g (80%) leuchtend gelbes **6a**. Es kann aus viel CHCl_3 umkristallisiert werden, Schmp. $164\text{--}166^\circ\text{C}$. Die Kristalle enthalten, nach Lösen in CH_3OD $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aufzeigbar, 0,5 mol CHCl_3 , das auch bei 60°C i. Hochvak. nicht abgegeben wird. $\delta^{31}\text{P}$ (CHCl_3) 93,5 ppm, (H_2O) 96,0 ppm.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PO}_4]\text{Cl} \cdot 0,5 \text{CHCl}_3$
(498,5; lösungsmittelfrei 438,8)

Ber. C 54,21 H 3,33 N 5,62 Cl 17,78,
Gef. C 53,91 H 3,36 N 5,60 Cl 18,20.

Hexafluorophosphat (6b)

1,75 g **6a** in 30 ml Wasser und 0,85 g NH_4PF_6 (je 4 mmol) in 5 ml Wasser werden zusammengegeben. Es entsteht ein gelber Niederschlag 1,80 g (82%) der abgetrennt und aus viel Methanol umkristallisiert, **6b** in feinen gelben Nadeln liefert, Schmp. 215–217 °C. $\delta^{31}\text{P}$ (Dimethylformamid): 94,3 ppm; 143,8 ppm (Septett, $J_{\text{PF}} = 722$ Hz)²⁵.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PO}_4]\text{F}_6\text{P}$ (548,3)

Ber. C 48,18 H 2,94 N 5,10,
Gef. C 48,58 H 3,24 N 4,99.

Hexachloroantimonat (6c)

Die Lösungen von 1,31 g (3 mmol) **6a** und 1,20 g (3,3 mmol) $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{SbCl}_6$ in je 3 ml Methanol werden langsam vereinigt. Aus klarer Lösung kristallisiert **6c** zunächst in feinen gelben Nadeln, die sich beim längeren Stehen in derbere Kristalle einer in Methanol schwerer löslichen Modifikation umwandeln. Ausbeute 1,50 g (69%), Schmp. 188 bis 190 °C. $\delta^{31}\text{P}$ (Dimethylformamid) 94,7 ppm. IR: ν_{SbCl_6} 335 cm^{-1} , vgl. 7.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PO}_4]\text{Cl}_6\text{Sb}$ (737,8)

Ber. C 35,81 H 2,18 N 3,79,
Gef. C 35,59 H 2,03 N 3,78.

Trijodomercurat (6d)

0,95 g (2,2 mmol) **6a** in 4 ml Methanol und 1,04 g HgJ_2 und 0,38 g KJ (je 2,3 mmol) in 2 ml Methanol werden zusammengegeben. Der sofort entstehende

gelbe Niederschlag von **6d** wird aus Acetonitril umkristallisiert. 1,20 g (69%) orangefarbene Kristalle, die sich bei 240 °C zersetzen. $\delta^{31}\text{P}$ (Dimethylformamid) 94,8 ppm.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PO}_4]\text{HgJ}_3$ (804,1)

Ber. C 32,86 H 2,00 N 3,48,
Gef. C 32,51 H 1,94 N 3,53.

Tetraphenylborat (6e)

Beim Zusammengeben von 1,00 g (2,3 mmol) **6a** in 1 ml Methanol und 0,85 g (2,5 mmol) $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in 2 ml Methanol entsteht ein gelber Niederschlag der aus wenig Anisol umkristallisiert wird, 1,30 g **6e** (75%) rotbraune Kristalle, die sich bei 120 °C zersetzen. $\delta^{31}\text{P}$ (Anisol) 95,5 ppm.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PO}_4]\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (722,6)

Ber. C 76,46 H 5,04 N 3,87,
Gef. C 77,08 H 5,24 N 3,69.

Tris(brenzkatechyl)-phosphat (6f)

2,10 g **6a** in 2 ml Methanol und 2,16 g 4-Methylpyridinium-tris(brenzkatechyl)-phosphat²⁶ (je 4,8 mmol) in 100 ml Methanol werden zusammengegeben. Im Verlauf einiger Stunden kristallisiert **6d** in gelben Nadeln vom Schmp. 229–231 °C. Ausbeute 0,73 g (20%). $\delta^{31}\text{P}$ (Dimethylsulfoxid) 83,4 und 95,3 ppm, intensitätsgleich.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PO}_4]\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{PO}_6$ (758,6)

Ber. C 63,32 H 3,72 N 3,69,
Gef. C 63,15 H 3,64 N 3,61.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ XIII. Mitt.: A. SCHMIDPETER, J. LUBER, D. SCHOMBURG und W. S. SHELDRIK, Chem. Ber. **109** [1976], im Druck.

² Vorgetragen auf dem Österreichisch-Deutschen Chemikertreffen, Salzburg 1976; Österreichische Chemie-Zeitschrift **77**, (4), 13 [1976].

³ Vgl. u. a. A. SCHMIDPETER und J. LUBER, Phosphorus **5**, 55 [1974].

⁴ L. ANSCHÜTZ, H. BROEKER und F. WENGER, Liebigs Ann. Chem. **454**, 71 [1927].

⁵ E. FLUCK, H. GROSS, H. BINDER und J. GLOEDE, Z. Naturforsch. **21b**, 1125 [1966].

⁶ Hexakoordination des Phosphors wird sonst nur in Anionen und Neutralverbindungen erreicht. Die bislang einzigen kationischen Vertreter sind Addukte des PCl_4^+ mit Phenanthrolin (isolierbar)^{7,8} und mit Pyridin, Thiophen und Tetrahydrofuran (nur IR-spektroskopisch in Acetonitrillösung nachgewiesen)⁷.

⁷ I. R. BEATTIE, K. LIVINGSTON und M. WEBSTER, J. Chem. Soc. **1965**, 7421.

⁸ M. WEBSTER und M. J. DEVENNEY, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 2166.

⁹ Von Bis(brenzkatechyl)-hydridophosphoranen (**1**, H anstelle Cl) sind dagegen Pyridinaddukte (**3**, H anstelle Cl) isoliert worden^{10–14}, desgleichen von dem verwandten spirocyclischen Hexafluorbutendiolatobrenzkatechyl-phenoxyphosphoran¹⁵. Die Pyridinaddukte von Bis(brenzkatechyl)-methoxy- und

-phenoxyphosphoran (**3**, OCH_3 bzw. OC_6H_5 anstelle von Cl) sind nicht mehr isolierbar, geben sich aber noch durch eine Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals in Lösung (insbesondere beim Abkühlen) zu erkennen^{13,14}. Für das Bis(brenzkatechyl)-phenyl- und -diäthylaminophosphoran bleibt die Adduktbildung ganz aus¹⁴.

¹⁰ D. BERNARD, Thèse d'état, Paris 1974.

¹¹ A. MUNOZ, M. KOENIG, G. GENGE und R. WOLF, C. R. Acad. Sci. Paris **278 C**, 1353 [1974].

¹² A. MUNOZ, M. SANCHEZ, M. KOENIG und R. WOLF, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 2193.

¹³ G. GENGE, Thèse, Toulouse 1975.

¹⁴ A. MUNOZ, G. GENGE, M. KOENIG und R. WOLF, C. R. Acad. Sci. Paris **280 C**, 395 [1975].

¹⁵ F. RAMIREZ, V. A. V. PRASAD und J. F. MARECEK, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7269 [1974].

¹⁶ Vgl. dazu eine parallele Beobachtung am penta-koordinierten Phosphor: F. RAMIREZ, Acc. Chem. Res. **1**, 168 [1968].

¹⁷ D. HELLWINKEL und H. J. WILFINGER, Chem. Ber. **103**, 1056 [1970].

¹⁸ M. WIEBER, K. FOROUGH und M. KLINGL, Chem. Ber. **107**, 639 [1974].

¹⁹ R. BURGADA, D. BERNARD und C. LAURENÇO, C. R. Acad. Sci. Paris **276 C**, 297 [1973].

²⁰ A. MUNOZ, G. GENGE, M. KOENIG und R. WOLF, C. R. Acad. Sci. Paris **280 C**, 485 [1975].

- ²¹ A. SCHMIDPETER und Th. v. CRIEGERN, unveröffentlicht.
- ²² A. MUNOZ, G. GENGE, M. KOENIG und R. WOLF, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 1433.
- ²³ H. R. ALLCOCK, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2591 [1964].
- ²⁴ D. BERNARD und R. BURGADA, Phosphorus **5**, 285–288 [1975].
- ²⁵ R. SCHMUTZLER, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4500 [1964].
- ²⁶ Im Gegensatz zu dem nur in Dimethylsulfoxid löslichen Triäthylammonium-Salz²³ ist das 4-Methylpyridinium-Salz außer in CH₂Cl₂ auch in Methanol löslich und darin für kurze Zeit haltbar, vgl. auch¹⁷.