

# Umsetzungen von 2-chlor- und 2-organoaminosubstituierten 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-onen mit Aziden

Reactions of 2-Chloro- and 2-Organoamino-Substituted 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinane-4-ones with Azides

Ion Neda, Thomas Kaukorat, Reinhard Schmutzler\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **49b**, 171–175 (1994); eingegangen am 16. August 1993

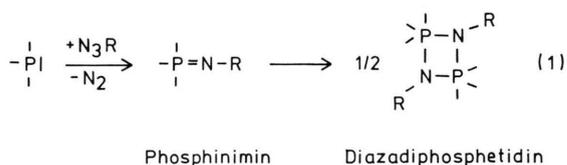
1,3,2-Triorgano-Substituted 5,6-Benzodiazaphosphorinane-4-ones, Cyclotriphosphazene, Staudinger Reaction, Intramolecular C=O...H Interaction

The reaction of 5,6-benzo-2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinane-4-one (**1**) with trimethylsilyl azide led to the substituted cyclotriphosphazene (**3**). A monomeric reaction product was not observed by NMR spectroscopy. The diazaphosphorinane **2**, with the 2-chloroethyl substituent bonded to the nitrogen atom in  $\alpha$ -position to the carbonyl group, did not react with trimethylsilyl azide. An attempt to prepare **3** from *N,N'*-dimethylantranilamide **5** and hexachlorocyclotriphosphazene **4** failed, as did the attempt to react **5** with phosphorus pentachloride. The reaction of 5,6-benzo-2-{bis(2-chloroethyl)amino}-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinane-4-one (**7**) and of the related compound **9**, bearing only one 2-chloroethyl substituent, with 4-nitrobenzoyl azide furnished, in a normal Staudinger fashion, the monomeric products **8** and **10**. In the case of **10**, intramolecular P=O...H interaction was demonstrated by IR spectroscopy.

## Einleitung

Die Umsetzung von Phosphor(III)-Verbindungen mit kovalenten Aziden ist als Staudinger-Reaktion bekannt [1–3] und neben der Kirsanov-Reaktion eine gebräuchliche Methode zur Verknüpfung von Aryl- oder Alkyliminogruppen mit Phosphor.

Einfache Phosphine,  $PY_3$  (Y = Alkyl-, Aryl- oder Dialkylaminosubstituent), reagieren leicht mit Aziden,  $N_3R$ . Die Reaktion führt über ein gewöhnlich nicht isolierbares Phosphazid [2],  $Y_3P=N=N=N-R$ , unter Abspaltung von molekularem Stickstoff zu Phosphiniminen,  $Y_3P=N-R$ . Bei stark elektronegativen Substituenten Y am Phosphoratom wird oft Dimerisierung der primär entstehenden Phosphinimine zu Diazadiphosphetiden beobachtet:



Die Umsetzung von Organohalogenphosphinen mit Trimethylsilylazid liefert über die zuvor beschriebene Phosphazid-Zwischenstufe  $Y_3P=N=N=N-R$  leicht Cyclophosphazene [4]. Die Abhängigkeit der Bildung dieser Produkte von der Natur der an Phosphor gebundenen Reste R soll im folgenden an der Verbindungsklasse der Diazaphosphorinanone mit  $\lambda^3P$  als Bestandteil eines Heterocyclus untersucht werden [5] (Abb. 1):

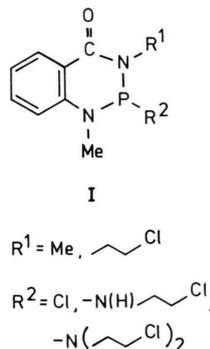


Abb. 1. An Phosphor und Stickstoff substituierte Benzo-diazaphosphorinanone.

\* Sonderdruckerfordernungen an R. Schmutzler.

Die Umsetzung zweier Angehöriger dieser Verbindungsklasse mit Trimethylsilylazid lieferte unterschiedliche Ergebnisse (siehe Schema 1) und

nur in einem Fall (Umsetzung von **1** mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  unter Bildung von **3**) wurde die Bildung eines Reaktionsproduktes beobachtet. Das gleiche Produkt sollte auf anderem Weg durch Umsetzung von Hexachlorcyclotriphosphazenen mit  $\text{N,N}'$ -Dimethylantranilamid dargestellt werden.

Weiterhin werden Reaktionen am Phosphoratom des Ringsystems **1** (Abb. 1) mit 4-Nitrobenzoylazid beschrieben und die Reaktionsergebnisse diskutiert.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von **1** mit Trimethylsilylazid lieferte nach Schema 1 in mäßiger Ausbeute Verbindung **3**. Die Bildung eines monomeren Phosphinimids wurde nicht beobachtet.

Der Mechanismus der Bildung von cyclischen Phosphazenen-Trimeren durch Umsetzung von Organohalogenphosphinen mit Trimethylsilylazid wurde eingehend untersucht [6, 7]. Dabei wird ein sechsgliedriger Übergangszustand vorgeschlagen

(Abb. 3), der sich aus drei primär gebildeten viergliedrigen Aggregaten zusammensetzt (Abb. 2):

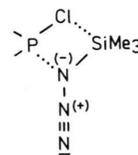


Abb. 2. Übergangszustand der Staudinger-Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  mit  $\text{P(III)Cl}$ -Verbindungen.

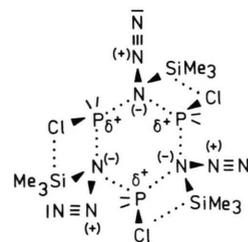
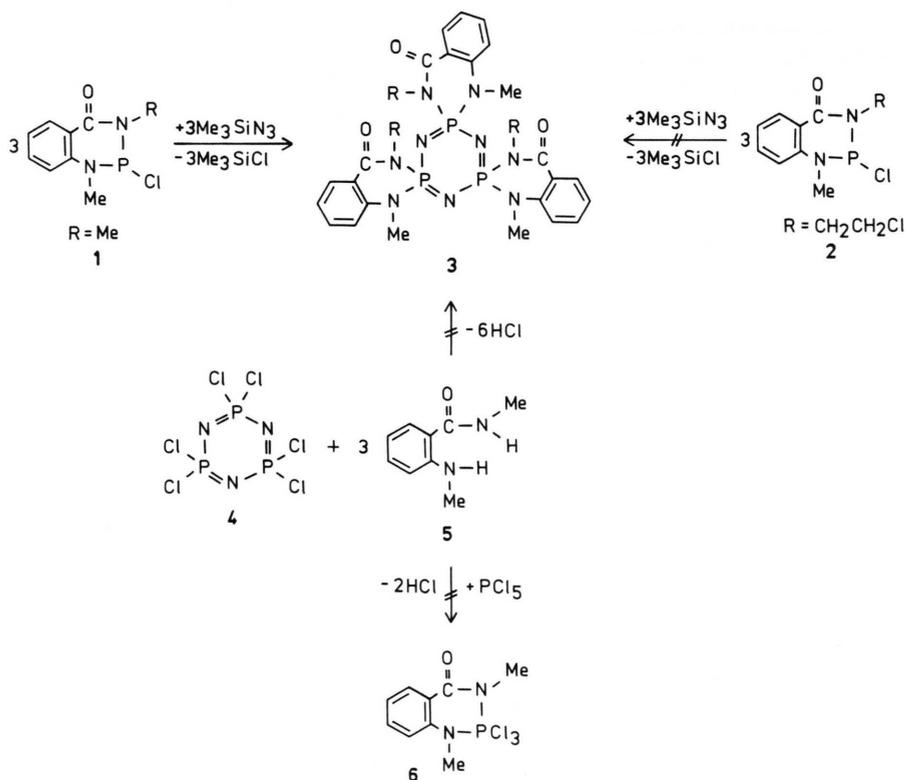


Abb. 3. Vorgeschlagener Bildungsmechanismus des Cyclotriphosphazens **9**.



Schema 1.

Die Phosphor–Chlor-Bindung im postulierten Übergangszustand (Abb. 2) ist stark polarisiert. Das Phosphoratom wird dadurch zur Koordination an ein zweites, identisches Aggregat befähigt. Drei der Aggregate nach Abb. 2 bilden den trimeren Übergangszustand (Abb. 3). Durch Schwächung der Stickstoff–Stickstoff-Bindungen der Azidogruppierung wird die Abspaltung von molekularem Stickstoff möglich. Unter gleichzeitigem Austritt von Trimethylchlorsilan wird als Endprodukt ein substituiertes Cyclotriphosphazen gebildet.

Offenbar besteht eine Abhängigkeit der Bildung von benzodiazaphosphorinanonsubstituierten Cyclotriphosphazenen vom Substitutionsmuster des Heterocyclus. Während **1** mit Trimethylsilylazid leicht zu **3** reagiert, fand eine Umsetzung von **2** mit Trimethylsilylazid zu **3** nicht statt.

Im Gegensatz zu **1** besitzt **2** als weiteres reaktives Zentrum die 2-Chlorethylgruppierung. Obwohl die Darstellung von Aminoalkylphosphonsäurediamiden aus substituierten Chloralkylphosphonsäurediamiden (mit  $\lambda^4\text{P}$ ) und zum Beispiel sekundären Aminen [8, 9] bzw. ihren *N*-Trimethylsilylderivaten [10] eine gebräuchliche Methode darstellt, wurde eine Reaktion von **2** mit Trimethylsilylazid nicht beobachtet. Selbst unter drastischen Bedingungen (konzentrierte Lösung, hohe Reaktionstemperatur) ließ sich **3** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) aus den Ausgangsverbindungen **2** und Trimethylsilylazid nicht darstellen.

Als Alternative zur Darstellung von **3** bot sich die Umsetzung von *N,N'*-Dimethylantranilamid **5** mit Hexachlorcyclotriphosphazen **4** an (Schema 1). Ähnliche Umsetzungen von **4** mit Diaminen in Gegenwart von Base sind erfolgreich durchgeführt worden [4].

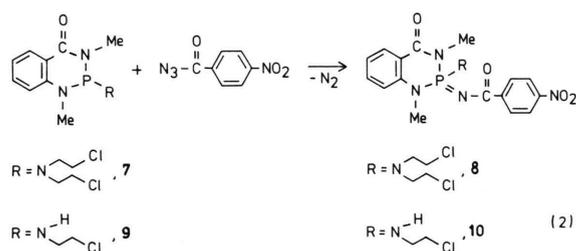
Eine Reaktion von **4** mit **5** zu **3** wurde nicht beobachtet. Weder die Variation des Lösungsmittels (Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran) noch die des HCl-Fängers (ohne Base, Triethylamin, wäßrige Kaliumcarbonatlösung) bewirkten eine Umsetzung der Reaktanden. Dieses Ergebnis überrascht, da zum Beispiel die Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit **4** in Tetrahydrofuran mit Triethylamin als HCl-Fänger in hoher Ausbeute zu Tris(*o*-phenylendiamino)cyclotriphosphazen führt [11].

Da über die Umsetzung von *N,N'*-Dimethylharnstoff mit Phosphorpentachlorid leicht das entsprechende Trichlorphosphoran zugänglich ist

[12, 13], sollte die analoge Umsetzung von  $\text{PCl}_5$  mit *N,N'*-Dimethylantranilamid **5** zu **6** möglich sein (Schema 1). **6** könnte als Trichlorphosphoran mit Phosphor in der Oxidationsstufe fünf eine Staudinger-Reaktion nicht mehr eingehen, und es wäre zu erwarten, daß es mit Trimethylsilylazid ausschließlich unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan und Bildung eines Azidophosphorans reagiert.

Die Umsetzung von **5** mit Phosphorpentachlorid wurde für unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse der Edukte sowie in verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Toluol) und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (Variation zwischen 20 und 120 °C) versucht. Eine Reaktion war in keinem Fall feststellbar. Vermutlich verhindert die Anwesenheit des aromatischen Ringsystems in **5** eine Reaktion zu **6**, die im Falle von *N,N'*-Dimethylharnstoff leicht und schon bei Raumtemperatur verläuft [12, 13].

Die Umsetzung von **7** mit 4-Nitrobenzoylazid führte nach bekanntem Prinzip [1–3] unter Abspaltung von molekularem Stickstoff zum erwarteten Staudinger-Produkt **8** mit tetrakoordiniertem Phosphoratom (Gl. (2)):



Die Reaktion erfolgte spontan bei Raumtemperatur und war an der während des Zutropfens des Azids zur Lösung von **7** einsetzenden Gasentwicklung ( $\text{N}_2$ ) erkennbar.

Auf gleiche Weise wurde **9** mit 4-Nitrobenzoylazid (Gl. (2)) umgesetzt. Es wurde untersucht, ob das am Stickstoffatom der 2-Chlorethylaminogruppierung gebundene Wasserstoffatom eine intramolekulare Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des 4-Nitrobenzoyliminosubstituenten eingeht. Ähnliches Verhalten wurde für die mit **10** verwandte Verbindung mit dem 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazia-2- $\lambda^4$ -phosphorinan-4,6-diongerüst als Heterocyclus beobachtet [14]. Von **10** wurden IR-Spektren im KBr-Preßling und in Lösung in Chloroform aufgenommen. In bei-

den Fällen konnte die vermutete Wechselwirkung nach Abb. 4 nachgewiesen werden.

Im Falle des KBr-Preßlings wird bei 3438 cm<sup>-1</sup> eine intensive breite Bande beobachtet. In Lösung wird diese Bande bei gleicher Wellenzahl in sehr viel geringerer Intensität, aber mit schärferen Linien gefunden.

Eine Dimerisierung der Reaktionsprodukte **8** und **10** trat nicht ein. Die  $\delta(\text{P})$ -Werte liegen in dem für Phosphinimine üblichen Bereich [15]. Der monomere Charakter dieser Verbindungen kann auf die sterisch anspruchsvollen Reste an den Stickstoffatomen am Phosphoratom in **8** und **10** zurückgeführt werden, die eine Dimerisierung nach Gl. (1) verhindern.

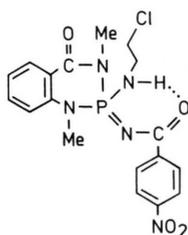


Abb. 4. Intramolekulare C=O...H-Wechselwirkung in **10**.

### Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details, einschließlich der spektroskopischen Methoden, entsprechen den in Literatur [14] angegebenen. „i. V.“ bedeutet einen Druck von 0,1 mm Hg.

Ausgangsverbindungen: Die Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich oder wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: 5,6-Benzo-2-chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **1** [16]; 5,6-Benzo-3-(2-chlorethyl)-2-chlor-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **2** [17]; 5,6-Benzo-2-[Bis(2-chlorethyl)amino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **7** [18]; 5,6-Benzo-2-(2-chlorethyl)amino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **9** [18].

#### Darstellung des Cyclotriphosphazens (**3**)

Zu einer Lösung von 2,28 g (0,01 mol) **1** in 30 ml Toluol wurden bei R.T. innerhalb von 30 min 1,15 g (0,01 mol) Trimethylsilylazid getropft. Die Reaktionsmischung wurde dar-

aufhin 6 h bei 90 °C gerührt. Dabei fiel ein roter Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen und i. V. getrocknet wurde. Ausbeute: 2,0 g (32%), Fp.: 125 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 3,31 und 3,39 ppm (2 d, NCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(PH) = 8,26 und 8,93 Hz), 7,28, 7,71 und 8,30 ppm (3 m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 4,13 ppm (s). – MS: *m/z* (%) = 621 (<1, [M]<sup>+</sup>), 207 (100, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(:O)(NMe)<sub>2</sub>PN]<sup>+</sup>), 238 (5, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(:O)NMe<sub>2</sub>PNP]<sup>+</sup>), 193 (4, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(:O)NMe<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>).

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (621,50)

Ber. C 52,18 H 4,86 N 20,28%,

Gef. C 53,34 H 5,15 N 19,51%.

#### Darstellung von 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1,3-dimethyl-2-(4-nitrobenzoylimino)-1,3,2- $\lambda^4$ -diazaphosphorinan-4-on (**8**)

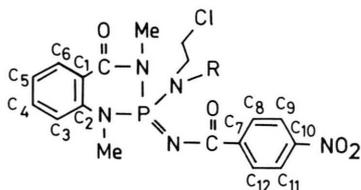
Einer Lösung von 2,0 g (6,0 mmol) **7** in 20 ml Toluol wurde bei R.T. eine Lösung von 1,15 g (6,0 mmol) 4-Nitrobenzoylazid in 10 ml Toluol binnen 30 min zugetropft. Anschließend wurde 5 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert, alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und der feste Rückstand mit 5 ml Dichlormethan und 20 ml Diethylether versetzt. Verbindung **8** kristallisierte nach 2 d bei –35 °C.

Ausbeute: 0,90 g (45%), Fp.: 148 °C. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 3,21 und 3,25 ppm (2 d, NCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(PH) = 7,92 und 8,27 Hz), 3,74 ppm (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 7,17, 7,60 und 8,26 ppm (3 m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 28,18 (d, NCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(PC) = 4,43 Hz), 30,60 ppm (d, NCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(PC) = 5,12 Hz), 41,91 ppm (d, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, <sup>3</sup>J(PC) = 1,27 Hz), 49,40 ppm (d, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, <sup>2</sup>J(PC) = 4,38 Hz), 113,49 ppm (d, Aromaten-C3 (betr. Numerierung der Aromaten-C-Atome siehe Abb. 5), <sup>3</sup>J(PC) = 8,33 Hz), 115,66 ppm (s, Aromaten-C4), 121,93 ppm (s, Aromaten-C4), 123,07 ppm (s, Aromaten-C9 und -C11), 130,15 ppm (d, Aromaten-C8 und -C12, <sup>4</sup>J(PC) = 2,84 Hz), 130,86 ppm (s, Aromaten-C5), 135,06 ppm (s, Aromaten-C6), 142,32 ppm (d, Aromaten-C7, <sup>3</sup>J(PC) = 14,57 Hz), 142,92 ppm (s, Aromaten-C2), 149,56 ppm (s, Aromaten-C10), 163,83 ppm (d, P–NC(:O), <sup>2</sup>J(PC) = 3,63 Hz), 173,00 ppm (d, P=NC(:O), <sup>2</sup>J(PC) = 4,87 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 24,49 (s). MS: *m/z* (%) = 448 (10, [M–CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>), 413 (4, [M–CH<sub>2</sub>Cl–Cl]<sup>+</sup>), 357 (<2, [M–N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 347 (<2, [M–COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 221 (100, [M–2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl–COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 105 (10, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>–Cl]<sup>+</sup>), 49 (50, [CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>).

$C_{20}H_{22}Cl_2N_5O_4P$  (498,28)

Ber. C 48,21 H 4,45 N 14,05%,

Gef. C 48,80 H 4,57 N 13,84%.



R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , H

Abb. 5. Numerierungsschema für die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen in **8** und **10**.

Darstellung von 5,6-Benzo-2-(2-chlorethyl)amino-1,3-dimethyl-2-(4-nitrobenzoylimino)-1,3,2 $\lambda^4$ -diazaphosphorinan-4-on (**10**)

Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für Verbindung **8** beschrieben.

Ansatz: 1,06 g (3,9 mmol) **9** in 20 ml Toluol; 0,75 g (3,9 mmol) 4-Nitrobenzoylazid in 10 ml Toluol.

Ausbeute: 1,05 g (62%), Fp.: 78 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  = 3,29 und 3,32 ppm (2 d,  $\text{NCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH})$  = 8,73 und 9,53 Hz), 3,34 ppm (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{NH}$ , teilweise durch  $\text{NCH}_3$ -Resonanzen verdeckt), 3,59 ppm (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $^3J(\text{HH})$  = 11,20 Hz), 7,19, 7,65 und 8,24 ppm (3 m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  = 28,22

ppm (d,  $\text{NCH}_3$ ,  $^2J(\text{PC})$  = 4,48 Hz), 30,48 ppm (d,  $\text{NCH}_3$ ,  $^2J(\text{PC})$  = 5,15 Hz), 42,13 ppm (d,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $^3J(\text{PC})$  = 3,03 Hz), 43,71 ppm (d,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $^2J(\text{PC})$  = 6,52 Hz), 113,55 ppm (d, Aromaten-C3 (betr. Numerierung der Aromaten-C-Atome siehe Abb. 5),  $^3J(\text{PC})$  = 9,35 Hz), 115,50 ppm (s, Aromaten-C1), 122,39 ppm (s, Aromaten-C4), 123,27 ppm (s, Aromaten-C9 und -C11), 128,23 ppm (s, Aromaten-C8 und -C12), 130,44 ppm (s, Aromaten-C5), 130,99 ppm (s, Aromaten-C6), 142,44 ppm (s, Aromaten-C7), 142,83 ppm (s, Aromaten-C2), 150,00 ppm (s, Aromaten-C10), 163,35 ppm (d,  $\text{P}-\text{NCO}$ ,  $^2J(\text{PC})$  = 2,99 Hz), 172,79 ppm (d,  $\text{P}=\text{NCO}$ ,  $^2J(\text{PC})$  = 4,93 Hz). –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  = 19,64 (s). – MS:  $m/z$  (%) = 435 (3,  $[\text{M}]^+$ ), 400 (8,  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 357 (4,  $[\text{M}-\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ ), 285 (84,  $[\text{M}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$ ), 209 (95,  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})(\text{NMe})_2\text{P}(\text{O})]^+$ ), 181 (100,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NMe})_2\text{P}(\text{O})]^+$ ), 150 (80,  $[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$ ), 76 (20,  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ ). – IR (KBr):  $\nu$  = 1526 und 1326  $[\text{NO}_2]$ , 1682  $[\text{P}-\text{N}-\text{C}=\text{O}]$ , 1620  $[\text{P}=\text{N}-\text{C}=\text{O}]$ , 3438  $\text{cm}^{-1}$   $[\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}]$ .

$C_{18}H_{19}ClN_5O_4P$  (435,79)

Ber. C 49,61 H 4,39 N 16,07%,

Gef. C 48,79 H 4,66 N 14,79%.

Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG unterstützt. Dem Fonds der Chemischen Industrie wird für eine Beihilfe gedankt. I. Neda ist der Bundesanstalt für Arbeit für eine ABM-Beihilfe verbunden.

- [1] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 (1919).
- [2] Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **37**, 437 (1981).
- [3] Yu. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **48**, 1353 (1992).
- [4] H. R. Allcock, *Chem. Rev.* **72**, 315 (1972).
- [5] I. Neda, T. Kaukorat, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, im Druck.
- [6] J. S. Thayer, R. West, *Inorg. Chem.* **3**, 406 (1964).
- [7] R. H. Kratzer, K. L. Paciorek, *Inorg. Chem.* **4**, 1767 (1965).
- [8] R. Vilceanu, I. Neda, *Rev. Chim. (Bucharest)* **27**, 933 (1976).
- [9] S. C. Chandhry, D. Kummer, *J. Organomet. Chem.* **339**, 241 (1988).
- [10] I. Neda, T. Kaukorat, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1994), im Druck.
- [11] H. R. Allcock, R. L. Kugel, *Inorg. Chem.* **5**, 1016 (1966).
- [12] H. Ulrich, A. A. Sayigh, *Angew. Chem.* **76**, 647 (1964).
- [13] H. Ulrich, A. A. Sayigh, *J. Org. Chem.* **30**, 2779 (1965).
- [14] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **48b**, 443 (1993).
- [15] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. van Wazer, in M. Grayson, E. J. Griffith (Herausg.): *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 5, Interscience Publishers, New York, London, Sydney (1967).
- [16] I. Neda, T. Kaukorat, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **80**, 241 (1993).
- [17] I. Neda, H.-J. Plinta, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **48b**, 333 (1993).
- [18] I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **78**, 271 (1993).