

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ÜBER DIE UMSETZUNG VON 4-AZIDO-1.3.5.7-TETRAMETHYL-1.3.5.7-TETRAAZA-4 $\lambda^5$ -PHOSPHASPIRO [3.3] HEPTAN-2.6-DION MIT TRIPHENYLPHOSPHIN: DARSTELLUNG UND STRUKTUR EINES UNGEWÖHNLICHEN STAUDINGER-PRODUKTES MIT DER GRUPPIERUNG $\lambda^5\text{PN}\lambda^4\text{P}$

Dietmar Schomburg<sup>a</sup>; Ulrich Wermuth<sup>b</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>b</sup>

<sup>a</sup> GBF (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig, Stöckheim <sup>b</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig

**To cite this Article** Schomburg, Dietmar , Wermuth, Ulrich and Schmutzler, Reinhard(1986) 'ÜBER DIE UMSETZUNG VON 4-AZIDO-1.3.5.7-TETRAMETHYL-1.3.5.7-TETRAAZA-4 $\lambda^5$ -PHOSPHASPIRO [3.3] HEPTAN-2.6-DION MIT TRIPHENYLPHOSPHIN: DARSTELLUNG UND STRUKTUR EINES UNGEWÖHNLICHEN STAUDINGER-PRODUKTES MIT DER GRUPPIERUNG  $\lambda^5\text{PN}\lambda^4\text{P}$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 2, 193 – 198

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648608083093

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608083093>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# ÜBER DIE UMSETZUNG VON 4-AZIDO- 1.3.5.7-TETRAMETHYL-1.3.5.7-TETRAAZA- -4 $\lambda^5$ -PHOSPHASPIRO [3.3] HEPTAN-2.6-DION MIT TRIPHENYLPHOSPHIN: DARSTELLUNG UND STRUKTUR EINES UNGEWÖHNLICHEN STAUDINGER-PRODUKTES MIT DER GRUPPIERUNG $\lambda^5\text{PN}\lambda^4\text{P}$

DIETMAR SCHOMBURG<sup>a</sup>, ULRICH WERMUTH<sup>b</sup>  
und REINHARD SCHMUTZLER<sup>\*.b</sup>

<sup>a</sup>GBF (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Mascheroder Weg 1,  
D-3300 Braunschweig-Stöckheim)

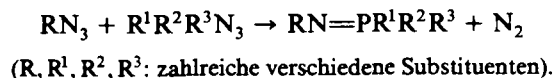
<sup>b</sup>Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen  
Universität, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

(Received July 18, 1985)

The title compound, 1, an azide-substituted phosphorane, has been found to react with triphenylphosphine in a normal Staudinger fashion to give a phosphine imide-substituted phosphorane, 2, with the novel  $\lambda^5\text{PN}\lambda^4\text{P}$ -grouping. The identity of 2 has been established by spectroscopic means, and by a single crystal X-ray determination of 2 (as a 1 : 1 solvate with toluene).

Die so genannte Staudinger-Reaktion, die Umsetzung von Aziden  $\text{RN}_3$  mit Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, ist seit über sechzig Jahren wohlbekannt.<sup>1</sup> Die Reaktion ist sowohl in Bezug auf das eingesetzte Azid wie auch die Phosphor (III)-Komponente sehr variabel. Eine Vielzahl von dabei gebildeten Phosphinimiden ist bekannt.<sup>2</sup>

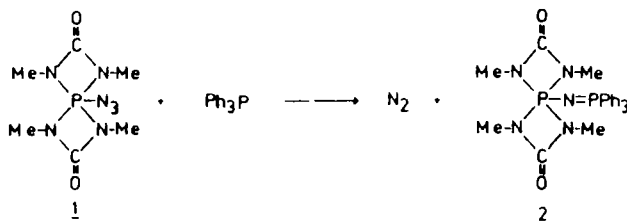
Auch azid-substituierte Verbindungen des tetra-koordinierten Phosphors, z.B. Diarylphosphinsäureazide,  $\text{Ar}_2\text{P}(\text{:O})\text{N}_3$ , zeigten gegenüber verschiedenen Phosphor-(III)-Verbindungen das übliche Reaktionsverhalten<sup>3</sup> und lieferten dabei die erwarteten *N*-Diaryl-phosphinyl-Triaryl-phosphinimide. Eine verwandte Phosphoryl-Azid-Verbindung,  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{:O})\text{N}_3$  zeigt mit Triphenylphosphin ebenfalls die erwartete Reaktion.<sup>4</sup> Schließlich ist gezeigt worden, daß sich auch die Azid-Gruppe von in der Koordinations-sphäre von Übergangsmetallen stabilisierten Azidophosphinen,  $\text{R}_2\text{PN}_3$  mit tert. Phosphinen umsetzt.<sup>5</sup> Die "Staudinger-Reaktion" nimmt stets den durch nachstehendes, allgemeines Schema wiedergegebenen Verlauf,



\*Author to whom all correspondence should be addressed.

Azid-Derivate des penta-koordinierten Phosphors sind erst seit kurzem bekannt. Die Verbindung **1**<sup>6</sup> ist leicht darstellbar, gut charakterisiert und eines von sehr wenigen bekannten azid-substituierten Phosphoranen.<sup>6-8</sup>

Es war daher von besonderem Interesse, die charakteristische Reaktivität der an penta-koordinierten Phosphor gebundenen Azidgruppe gegenüber Triphenylphosphin als typischer Phosphor(III)-Verbindung festzustellen. Der Versuch zeigte, daß sich das Azidophosphoran **1** in der Staudinger-Reaktion mit Triphenylphosphin wie



SCHEMA 1

ein normales Azid verhält. Es wurde ein neuartiges, kristallines Phosphinimid, **2** vom Fp. 62° mit einer  $\lambda^5\text{PN}-\lambda^4\text{P}$ -Gruppierung gebildet, das durch Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektroskopie sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Das bei der Umsetzung von **1** verwendete Lösungsmittel Toluol wurde 1:1 in den Kristallverband von **2** eingebaut (<sup>1</sup>H-NMR; Röntgenstrukturanalyse).

Die Verbindung **2** ist als stabiles, am  $\lambda^5$ Phosphor triphenylphosphinimid-substituiertes Phosphoran anzusehen, dessen Phosphoran-Charakter u.a. aus den beobachteten  $\delta\rho$ -Werten (−7.1 und −71.3 für  $\lambda^4\text{P}$  bzw.  $\lambda^5\text{P}$ ) sowie aus der Beobachtung von nur einer Resonanz im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum für die Protonen aller  $\text{NCH}_3$ -Gruppen hervorgeht.

## RÖNTGENSTRUKTURUNTERSUCHUNG

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** (als 1:1 Solvat mit Toluol) zeigt, daß die Geometrie am pentakoordinierten Phosphor die üblichen, durch den Einbau des  $\lambda^5$ -Phosphoratoms in das Spirocyclus-System verursachten Abweichungen von der idealen trigonalen Bipyramide (wie z.B.  $\text{N}_{\text{ax}}-\text{P}-\text{N}_{\text{eq}}$  ca. 73° im Vergleich zu 90° bei der idealen TBP) aufweist.<sup>9</sup> Wie bei vergleichbaren Verbindungen werden auch bei **2** starke Verzerrungen im Harnstoff-Bindungsgerüst (z.B.  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$  ca. 98° im Vergleich zu 116.9° im Harnstoff<sup>10</sup>) und eine deutliche Verlängerung der Bindungen des Amid-Kohlenstoffs zum äquatorialen Stickstoffatom (ca. 139 pm im Vergleich zu 134.2 pm im Harnstoff) gefunden.

Besonders auffällig bei der Struktur von **2** sind die sehr großen Unterschiede zwischen den formalen  $\text{P}-\text{N}$  Einfachbindungen an  $\text{P}(1)$  (s. Abbildung 1). Während die Bindungen des Phosphoratoms zu den Harnstoff-Stickstoffatomen im normalerweise für ähnliche Verbindungen beobachteten Bereich<sup>10</sup> liegen, ist die Bindung des pentakoordinierten Phosphors zum Imino-Stickstoff mit 158.9 pm sehr kurz. Eine mögliche Erklärung könnte eine Erhöhung des Bindungsgrades durch Wechselwirkungen des  $\pi$ -Donororbitals am Stickstoff mit entsprechenden Akzeptororbitalen des Phosphoratoms darstellen. Da die Bindungslänge in den normalerweise

für Doppelbindungen typischen Bereich fällt (vgl. z.B.  $P=N$  in  $Ph_3P=NC_2H_4OH$   $156.4\text{ pm}^{-1}$ ), und nur  $4\text{ pm}$  länger ist als die  $P=N$  Doppelbindung des Stickstoffs zu P(2), ist der Bindungsgrad wahrscheinlich deutlich höher als 1 und erreicht fast den Wert 2. Ein weiterer Hinweis auf den höheren Bindungsgrad ist der sehr große Bindungswinkel von  $148.3^\circ$  am zentralen Stickstoffatom. Bei normalen Imino-Phosphorverbindungen, ohne die Möglichkeit zur Bildung einer zweiten Bindung mit höherem Bindungsgrad, werden Bindungswinkel in der Nähe von  $120^\circ$  beobachtet (vgl.  $119.4^\circ$  in  $Ph_3P=NC_2H_4OH^{11}$ ).

Die Konformation der  $-N=PPh_3$ -Gruppe am pentakoordinierten ( $\lambda^5$ ) Phosphor ist derart, daß das  $\pi$ -Donororbital am Imino-Stickstoff in der Äquatorebene der trigonalen Bipyramide liegt, eine Konformation, die auf Grund bindungstheoretischer Überlegungen bevorzugt sein sollte,<sup>12</sup> häufig aber aus sterischen Gründen nicht eingenommen werden kann. In den Fällen aber, in denen sie beobachtet wird, werden gleichzeitig sehr kurze  $P-N$  Bindungen gefunden, wie z.B. in  $H_2NP[OC(CF_3)_2C(CF_3)_2O]_2$  ( $P-N\ 159.0\text{ pm}$ ).<sup>13</sup>

Die Erhöhung des Bindungsgrades der  $P-N$  Bindung führt, in Übereinstimmung mit dem VSEPR-Modell, zu einer Vergrößerung der Winkel Imino-N-P-N. So werden von den bisher untersuchten harnstoffs-substituierten Spirophosphoranen in Verbindung 2 die kleinsten Winkel zwischen den Bindungen des Phosphors zu den

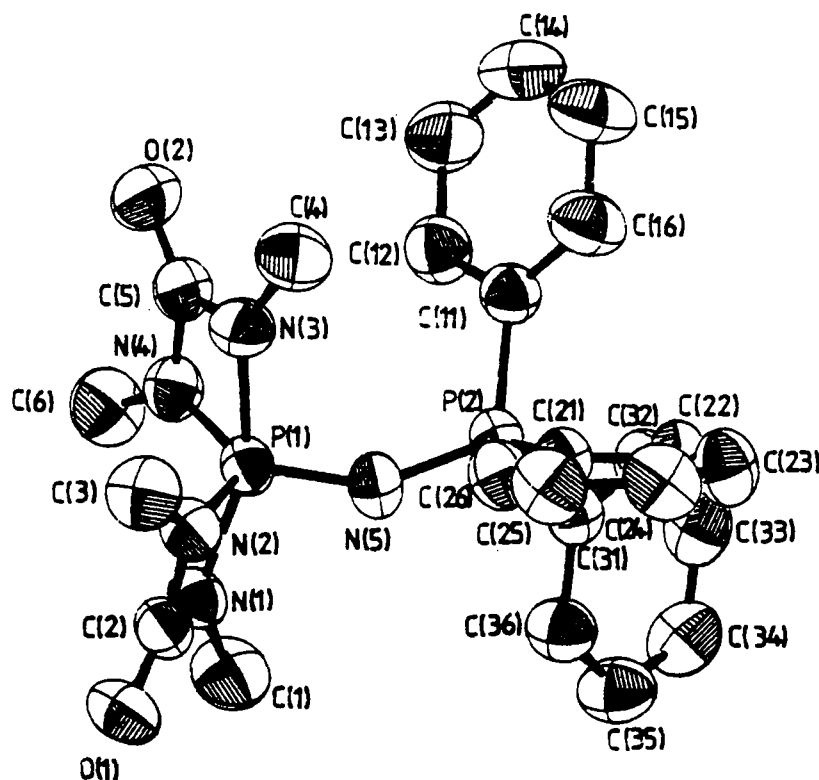


ABBILDUNG Molekülstruktur von 2.

äquatorialen  $N(CH_3)$  Gruppen gefunden (vgl. z.B.  $N_{eq}-P-N_{eq}$  122.9°, im Vergleich zu z.B. 133.0° beim entsprechenden Chlor-Spiro-phosphoran<sup>6c</sup>).

Die Verbindung **2** kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Molekül Phosphoran. Besonders kurze intermolekulare Abstände zwischen den Phosphoran-Molekülen oder zum Lösungsmittel werden jedoch nicht beobachtet.

#### EXPERIMENTELLES

NMR-Spektren: JEOL JNMC 60 HL; IR-Spektren: Beckman IR 20A; Massenspektrum; AEI-Gerät MS 9.

Umsetzung von 4-Azido-1.3.5.7-tetramethyl-1.3.5.7-tetraaza-4 $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2.6-dion, **1** mit Triphenylphosphin (Bildung von **2** als 1 : 1 Addukt mit Toluol).

Einer Suspension von 2.4 g (10 mmol) **1** in 20 ml Toluol wurde eine Lösung von 2.6 g (10 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Toluol tropfenweise unter magnetischer Rührung zugesetzt. Dabei wurde die gleichmäßige Freisetzung von Stickstoff beobachtet. Durch Kühlung im Wasserbad wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur gehalten. Nach Beendigung der Gasentwicklung (1 h) wurde das Reaktionsgemisch durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt. Beim Stehen im Tiefkühlschrank (24 h; -25°C) kristallisierte **2** als 1 : 1-Addukt mit Toluol. Ausbeute 4.75 g (85%); Fp. 62°. Anal.  $C_{31}H_{35}N_5O_2P_2$  (571.59) bzw.  $C_{24}H_{27}N_5O_2P_2 \cdot 1 (= 479.46 + 92.13) \cdot C_6H_5CH_3$ ; Ber. C, 65.14; H, 6.17; P, 10.84; Gef. C, 64.96; H, 6.19; P, 10.82. IR (0.1 mm Zelle;  $CH_2Cl_2$ ):  $\nu$  C=O 1728 (sst).

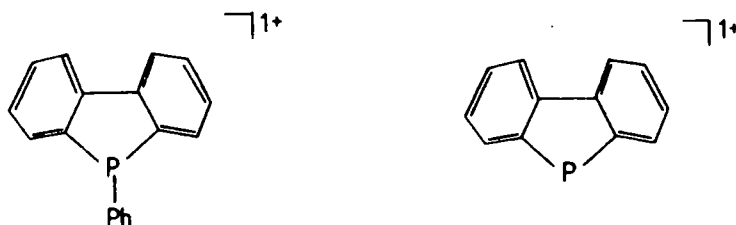
NMR-Daten für **2** (in  $CH_2Cl_2$ ).  $^1H$ ;  $\delta_{NCH_3}$  2.25;  $^3J(H_3CNP)$  13.5;  $\delta_{NP(C_6H_5)_3}$  7.50 (Signalschwerpunkt). Die  $^1H$ -NMR-Resonanzen für Toluol sind nicht angegeben. Da die der NMR-Untersuchung unterworfen Probe von **2** vor der Aufnahme der Spektren ca. 1 h im Vakuum (< 1 Torr) getrocknet wurde, entspricht das aus der Integration des  $^1H$  NMR-Spektrums abgeleitete Verhältnis von  $\lambda^5PN\lambda^4P$ -Verbindung zu Toluol nicht genau dem Wert 1 : 1.

Tabelle I und II (Bindungsparameter) sind Teil der Veröffentlichung; die Angaben über "Lagrparameter der Atome" und "Anisotrope Temperaturfaktoren" werden beim Cambridge Crystallographic Centre, Dr. O. Kennard, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England hinterlegt.

TABELLE I  
Bindungslängen (pm)

N(1)	—P(1)	178.5(2)	N(2)	—P(1)	168.7(2)
N(3)	—P(1)	180.1(2)	N(4)	—P(1)	168.1(2)
N(5)	—P(1)	158.9(2)	C(1)	—N(1)	144.1(4)
C(2)	—N(1)	135.3(4)	O(1)	—C(2)	122.0(4)
N(2)	—C(2)	139.5(3)	C(3)	—N(2)	144.9(4)
C(4)	—N(3)	143.9(4)	C(5)	—N(3)	134.6(4)
O(2)	—C(5)	121.9(4)	N(4)	—C(5)	139.0(4)
C(6)	—N(4)	143.7(4)	P(2)	—N(5)	154.9(2)
C(11)	—P(2)	180.9(3)	C(21)	—P(2)	179.8(3)
C(31)	—P(2)	180.3(3)	C(12)	—C(11)	138.1(4)
C(16)	—C(11)	138.6(4)	C(13)	—C(12)	138.9(5)
C(14)	—C(13)	137.5(6)	C(15)	—C(14)	135.2(6)
C(16)	—C(15)	138.9(5)	C(22)	—C(21)	139.2(4)
C(26)	—C(21)	139.6(4)	C(23)	—C(22)	139.0(4)
C(24)	—C(23)	137.5(5)	C(25)	—C(24)	138.0(5)
C(26)	—C(25)	137.4(4)	C(32)	—C(31)	138.2(4)
C(36)	—C(31)	138.9(4)	C(33)	—C(32)	139.0(5)
C(34)	—C(33)	136.0(5)	C(35)	—C(34)	137.1(5)
C(36)	—C(35)	138.7(5)	C(42)	—C(41)	134.9(8)
C(46)	—C(41)	135.9(6)	C(43)	—C(42)	118.7(9)
C(44)	—C(43)	152.6(11)	C(45)	—C(44)	134.9(8)
C(46)	—C(45)	152.1(8)	C(47)	—C(46)	132.1(10)

$^{31}\text{P}$ :  $\delta = 7.1$  (Dublett);  $\lambda^4\text{P}$ :  $\delta = 71.3$  (Dublett);  $\lambda^5\text{P}$ :  $^2J(\text{PP})$  19 Hz. Massenspektrum von **2** (70 eV; Quellentemperatur 220°),  $m/e$  (Zuordnung; rel. Intensität, bez. auf  $m/e$  353 = 100%). Als  $\text{M}^+$  ist die Molekülmasse von **2**, abzüglich 1 Einheit Toluol angegeben: 479 ( $\text{M}^+$ , 22); 464 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ); 409 ( $\text{M}^+ - (\text{MeN})_2\text{C}$ , 40); 35 ( $\text{M}^+ - (\text{MeN})_2\text{C} - \text{MeNCO}$ , 100); 277 ( $\text{Ph}_3\text{PNH}$ , 75); 262 ( $\text{Ph}_3\text{P}$ , 27); 260 (a, 35); 183 (b, 55), 76 ( $\text{P}(\text{O})\text{NMe}$ , 38); 70 ( $(\text{MeN})_2\text{C}$ , 30); 60 ( $\text{PNMe}$ , 18); 57 ( $\text{MeNCO}$ , 27).



a; b: für die Fragmente mit  $m/e$  260 bzw. 183 wird eine Ringstruktur vorgeschlagen:

**Röntgenstrukturanalyse.** Die Verbindung **2** kristallisiert aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit den aus 15 Reflexen ( $\pm hkl$ ) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten  $a = 1017.55(3)$ ,  $b = 1868.75(8)$ ,  $c = 1627.57(5)$  pm,  $\beta = 91.824(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.227 \text{ g/cm}^3$ . Die Beugungsintensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex Vierkreisdiffraktometer (Typ  $\text{P}2_1$ ) unter Verwendung von monochromatischer Cu-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 154.178$  pm) im  $\Theta$ - $2\Theta$  Betrieb ( $3^\circ \leq 2\Theta \leq 135^\circ$ ) gemessen.

TABELLE II  
Bindungswinkel

N(2)	—P(1)	—N(1)	73.7(1)	N(3)	—P(1)	—N(1)	158.1(1)
N(3)	—P(1)	—N(2)	96.1(1)	N(4)	—P(1)	—N(1)	96.2(1)
N(4)	—P(1)	—N(2)	122.9(1)	N(4)	—P(1)	—N(3)	72.8(1)
N(5)	—P(1)	—N(1)	97.7(1)	N(5)	—P(1)	—N(2)	117.7(1)
N(5)	—P(1)	—N(3)	104.2(1)	N(5)	—P(1)	—N(4)	119.3(1)
C(1)	—N(1)	—P(1)	134.6(2)	C(2)	—N(1)	—C(1)	124.8(2)
O(1)	—C(2)	—N(1)	132.9(3)	N(2)	—C(2)	—N(1)	98.6(2)
N(2)	—C(2)	—O(1)	128.5(3)	C(3)	—N(2)	—P(1)	135.5(2)
C(3)	—N(2)	—C(2)	125.6(2)	C(4)	—N(3)	—P(1)	141.6(2)
C(5)	—N(3)	—C(4)	124.2(3)	O(2)	—C(5)	—N(3)	133.0(3)
N(4)	—C(5)	—N(3)	98.2(2)	N(4)	—C(5)	—O(2)	128.8(3)
C(6)	—N(4)	—P(1)	136.9(2)	C(6)	—N(4)	—C(5)	126.3(3)
P(2)	—N(5)	—P(1)	148.3(2)	C(11)	—P(2)	—N(5)	115.4(1)
C(21)	—P(2)	—N(5)	112.3(1)	C(21)	—P(2)	—C(11)	107.4(1)
C(31)	—P(2)	—N(5)	107.9(1)	C(31)	—P(2)	—C(11)	106.4(1)
C(31)	—P(2)	—C(21)	107.0(1)	C(12)	—C(11)	—P(2)	118.3(2)
C(16)	—C(11)	—P(2)	122.9(2)	C(16)	—C(11)	—C(12)	118.8(3)
C(13)	—C(12)	—C(11)	120.6(3)	C(14)	—C(13)	—C(12)	119.6(3)
C(15)	—C(14)	—C(13)	120.5(3)	C(16)	—C(15)	—C(14)	120.6(3)
C(15)	—C(16)	—C(11)	120.0(3)	C(22)	—C(21)	—P(2)	121.5(2)
C(26)	—C(21)	—P(2)	119.4(2)	C(26)	—C(21)	—C(22)	119.0(3)
C(23)	—C(22)	—C(21)	119.8(3)	C(24)	—C(23)	—C(22)	120.4(3)
C(25)	—C(24)	—C(23)	120.0(3)	C(26)	—C(25)	—C(24)	120.3(3)
C(25)	—C(26)	—C(21)	120.5(3)	C(32)	—C(31)	—P(2)	123.1(2)
C(36)	—C(31)	—P(2)	117.7(2)	C(36)	—C(31)	—C(32)	119.2(3)
C(33)	—C(32)	—C(31)	120.0(3)	C(34)	—C(33)	—C(32)	120.5(3)
C(35)	—C(34)	—C(33)	120.1(3)	C(36)	—C(35)	—C(34)	120.3(3)
C(35)	—C(36)	—C(31)	119.9(3)	C(46)	—C(41)	—C(42)	118.8(5)
C(43)	—C(42)	—C(41)	138.4(8)	C(44)	—C(43)	—C(42)	104.7(7)
C(45)	—C(44)	—C(43)	129.0(5)	C(46)	—C(45)	—C(44)	113.3(5)
C(45)	—C(46)	—C(41)	115.8(5)	C(47)	—C(46)	—C(41)	131.7(6)
C(47)	—C(46)	—C(45)	112.4(5)				

Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.20 °/min.

Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptions-Korrektur ( $\mu = 1.459 \text{ mm}^{-1}$ ) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 4537 der gemessenen 5547 Reflexe mit  $F \geq 2.0 \sigma(F)$  verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Wasserstoffatom-Positionen wurden auf geometrisch berechneten Positionen, mit Ausnahme der Methylgruppe des Lösungsmittelmoleküls, in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.057$ . Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1.0%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die größten Elektronendichtemaxima Werte von  $0.55 \times 10^6 \text{ e/pm}^3$ . Neben eigenen Programmen wurde das Programm SHELX-76<sup>14</sup> verwendet. Es wurden komplexe Atomformfaktoren<sup>15</sup> benutzt.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle I, die Bindungsparameter in Tabelle II mit dem in der Abbildung verwendeten Nummerierungsschema wiedergegeben.

## DANK

Diese Arbeit wurde durch die BASF AG, die Bayer AG sowie den Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

## LITERATUR

1. a) H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 635 (1919); b) H. Staudinger und E. Hauser, *Helv. Chim. Acta*, **4**, 861, 1887 (1921).
2. vgl. z.B. a) K. Sasse, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 12, Teil 1, Organische Phosphor-Verbindungen, p. 73; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963; b) R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Academic Press, London and New York, 1965, p. 198; c) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York and London, 1966, p. 219; d) H. J. Bestmann und J. Zimmermann, in G. M. Kosolapoff and L. Maier (Herausg.), *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 3, pp. 1, 71; Wiley-Interscience, New York, London, Sydney and Toronto, 1972; e) M. Regitz (Herausg.), in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E II (Phosphorverbindungen II), p. 96; Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York, 1982.
3. R. A. Baldwin und R. M. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4466 (1961); b) Technical Data Sheet "Diphenyl-phosphonyl Azide" der American Potash & Chemical Corporation, Bulletin No. DPN-1 (1962); c) Technical Data Sheet "Diphenyl-phosphinimido Triphenyl Phosphorane" der American Potash & Chemical Corporation, Bulletin No. DPN-2 (1962).
4. K. Bartel, K. v. Werner und W. Beck, *J. Organometal. Chem.*, **243**, 79 (1983).
5. O. Stelzer, H. B. Eikmeier und G. Johannsen, *Z. Naturf.*, **32b**, 1449 (1977).
6. a) J. P. Majoral, G. Bertrand, A. Bacciredo, M. Mulliez, und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 221 (1983); b) A. Bacciredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, U. Wermuth, und R. Schmutzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7065 (1984); c) D. Schomburg, U. Wermuth und R. Schmutzler; Veröffentlichung in Vorbereitung.
7. M. Volkholz, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 890 (1977).
8. J. Brierley, J. I. Dickstein, und S. Trippett, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 167 (1979).
9. D. Schomburg, Habilitationsschrift, Technische Universität Braunschweig, 1985.
10. D. Mullen, *Acta Cryst.*, **B36**, 1610 (1980).
11. J. Smuszkovicz, M. P. Kane, L. G. Laurian, C. D. Chidester, und T. A. Scahill, *J. Org. Chem.*, **46**, 3562 (1981).
12. R. Hoffmann, J. M. Howell, und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3047 (1972).
13. W. Storz, D. Schomburg und G. V. Rösenthaller, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 1071 (1981).
14. G. M. Sheldrick, unveröffentlicht (pers. Mitt. an D. Sch.).
15. D. T. Cromer und J. T. Waber, in *International Tables for Crystallography*, Vol. IV, pp. 99 ff. und p. 149, Kynoch Press, Birmingham, 1974.