

This article was downloaded by:

On: 29 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>

### VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3-DIMETHYL-1,3- DIAZA-2-PHOSPHETIDIN-4-ON GRUNDGERÜST: SYNTHES VON 1,3-DIMETHYL-2-PHENYLIMINO- 1,3-DIAZA-2 $\lambda^4$ -PHOSPHETIDIN-4-ON-DERIVATEN. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 4,6- DIMETHOXY - 5,10-DIPHENYL-1,3,7,9- TETRAMETHYL-1,3,5,7,9,10-HEXAAZA- 4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -DIPHOSPHADISPIRO[3.1.3.1]DECAN-2,8-DION

Johannes Breker<sup>a</sup>; Peter G. Jones<sup>a</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

**To cite this Article** Breker, Johannes , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1990) 'VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3-DIMETHYL-1,3- DIAZA-2-PHOSPHETIDIN-4-ON GRUNDGERÜST: SYNTHES VON 1,3-DIMETHYL-2-PHENYLIMINO- 1,3-DIAZA-2 $\lambda^4$ -PHOSPHETIDIN-4-ON-DERIVATEN. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 4,6- DIMETHOXY -5,10-DIPHENYL-1,3,7,9- TETRAMETHYL-1,3,5,7,9,10-HEXAAZA- 4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -DIPHOSPHADISPIRO[3.1.3.1]DECAN-2,8-DION', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 53: 1, 193 — 202

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509008038026

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038026>

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.

# VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3-DIMETHYL-1,3-DIAZA-2-PHOSPHETIDIN-4-ON GRUNDGERÜST: SYNTHESE VON 1,3-DIMETHYL-2-PHENYLIMINO-1,3-DIAZA-2 $\lambda^4$ -PHOSPHETIDIN-4-ON-DERIVATEN. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 4,6-DIMETHOXY-5,10-DIPHENYL-1,3,7,9-TETRAMETHYL-1,3,5,7,9,10-HEXAAZA-4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -DIPHOSPHADISPIRO[3.1.3.1]DECAN-2,8-DION

JOHANNES BREKER, PETER G. JONES  
und REINHARD SCHMUTZLER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig, Germany*

(Received December 4, 1989)

Die Umsetzung einer Reihe von  $\lambda^3$ P-Diazaphosphetidinonen,  $\text{MeNC}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})\text{PY}$  ( $\text{Y} = \text{NEt}_2$ ; **1**,  $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ; **2**,  $\text{NPh}_2$ ; **3**,  $\text{OMe}$ ; **4**,  $\text{N}(\text{cyc})_2$ ; **5**), mit Phenylazid wird beschrieben. Die dabei primär entstandenen 2-Phenylimino- $\lambda^4$ P-diazaphosphetidinone,  $\text{MeNC}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{:NPh})\text{Y}$  sind mit Ausnahme des sterisch anspruchsvollen Dicyclohexylderivats,  $\text{Y} = \text{N}(\text{cyc})_2$ ; **12**, unbeständig und dimerisieren rasch zu den entsprechenden Diazadiphosphetidinen, **7** und **9–11**. Aus **7** bildet sich in Lösung unter Abspaltung von  $\text{MeN}=\text{C}=\text{NMe}$  das  $\lambda^4$ P, $\lambda^5$ P-Diazadiphosphetidin **8**. Die neuen Verbindungen **8–12** wurden analytisch,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch sowie durch ihre Massenspektren charakterisiert. Darüber hinaus wurde von Verbindung **11** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das Molekül besitzt kristallographische zweizählige Symmetrie. Die Geometrie am Phosphor ist verzerrt trigonal bipyramidal, mit P—N-Bindungslängen 173.9, 179.2 pm (axial) sowie 168.3, 168.7 pm (äquatorial).

Dedicated to Professor Alfred Schmidpeter on the occasion of his 60th birthday

Compounds involving the 1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phosphetidin-4-one framework: Synthesis of 1,3-dimethyl-2-phenylimino-1,3-diaza-2 $\lambda^4$ -phosphetidin-4-one derivatives. X-ray crystal structure analysis of 4,6-dimethoxy-5,10-diphenyl-1,3,7,9-tetramethyl-1,3,5,7,9,10-hexaaza-4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -diphosphadisp[3.1.3.1]decan-2,8-dione.

The reactions of a series of  $\lambda^3$ P-diazaphosphetidinones  $\text{MeNC}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})\text{PY}$  ( $\text{Y} = \text{NEt}_2$ ; **1**,  $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ; **2**,  $\text{NPh}_2$ ; **3**,  $\text{OMe}$ ; **4**,  $\text{N}(\text{cyc})_2$ ; **5**), with phenyl azide are described. The initially formed 2-phenylimino- $\lambda^4$ P-diazaphosphetidinones,  $\text{MeNC}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{:NPh})\text{Y}$ , are, except for the bulky dicyclohexyl derivative **12**, unstable and dimerize rapidly to the corresponding diazadiphosphetidines, **7** and **9–11**. The  $\lambda^4$ P, $\lambda^5$ P-diazadiphosphetidine **8** is formed from **7** in solution by elimination of  $\text{MeN}=\text{C}=\text{NMe}$ . The novel compounds **8–12** were characterized by analysis, n.m.r. and mass spectroscopy; additionally, an X-ray crystal structure analysis of **11** was carried out. The molecule possesses crystallographic twofold symmetry. The P—N bond lengths are 173.9, 179.2 pm (axial) and 168.3, 168.7 pm (equatorial).

**Key words:** 2-Phenylimino-1,3-diaza-2 $\lambda^4$ -phosphetidin-4-one; diazadiphosphetidine; Staudinger Reaction; X-ray structure.

Unsere Untersuchungen auf dem Gebiet der Diazaphosphetidine, deren viergliedriger Ring durch Verknüpfung des *N,N'*-Dimethylharnstoff-Bausteins ( $\text{O}=\text{C}(\text{NMe})_2 \hat{=} \text{dmh}$ ) mit einer Verbindung, die ein Phosphoratom enthält,

gebildet wird, haben bereits zur Synthese einer Vielzahl von verschiedenen Derivaten des fünf-,<sup>1-3</sup> vier-<sup>4,5</sup> und drei-fach<sup>4-6</sup> koordinierten Phosphors geführt. Bei all diesen Verbindungen stellt das Strukturelement  $\text{MeNC}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})\text{P}$  einen konstanten Teil dar. Anhand der spektroskopischen Eigenschaften dieses Grundgerüsts und des Phosphorzentrums können die Einflüsse der weiteren Substituenten am P-Atom verglichen werden. Im folgenden soll die Synthese von Phenyliminoderivaten des Typs **A** beschrieben und auf deren Reaktionen eingegangen werden.

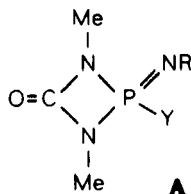


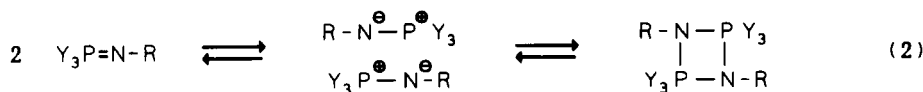
ABBILDUNG 1. Phosphiniminderivat des 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-phosphetidin-4-ons.

Es stellte sich die Frage, ob monomere Iminoverbindungen vom Typ **A** beständig sind, und inwieweit die von van Wazer *et al.*<sup>7</sup> beschriebene Synthese von  $(\text{dmh})\text{P}(\text{:NPh})\text{N}(\text{Et})_2$  reproduzierbar ist.

Zur Darstellung von Phosphiniminen werden in der Literatur insbesondere zwei Methoden angegeben. Bei der als Kirsanov-Reaktion<sup>8,9</sup> bezeichneten Umsetzung eines Dichlorphosphorans,  $\text{Y}_3\text{PCl}_2$ , mit einem primären Amin,  $\text{H}_2\text{NR}$ , wird das Produkt,  $\text{Y}_3\text{P}=\text{NR}$ , unter Abspaltung von Chlorwasserstoff gebildet. Die zweite Möglichkeit (Staudinger-Reaktion<sup>10</sup>) geht von einem Phosphin,  $\text{Y}_3\text{P}$ , aus, das durch ein Azid,  $\text{N}_3\text{R}$ , oxidiert wird. Für den komplexen Mechanismus der Staudinger-Reaktion<sup>11</sup> wird eine Phosphazid-Zwischenstufe angenommen, die sich durch elektrophilen Angriff des Azids auf das Phosphoratom bildet. Das Phosphazid zerfällt dann in einem zweiten Schritt über einen viergliedrigen Übergangszustand in  $\text{N}_2$  und die entsprechende Iminoverbindung.



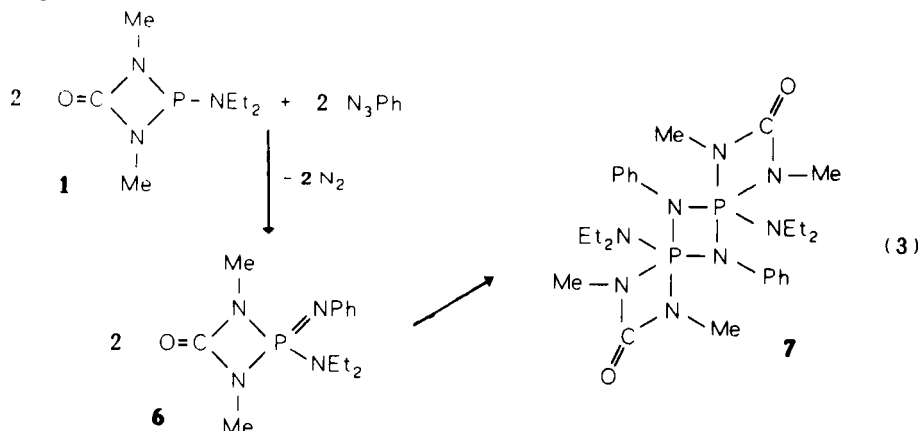
Acyclische Phosphinimine bilden bei Anwesenheit von elektronenziehenden Substituenten am Phosphor und Donatorsubstituenten am Stickstoff durch Dimerisierung leicht Diazadiphosphetidine.<sup>12</sup> Die von diesen Substituenten herrührende Ladungstrennung führt bei ungenügender ( $p-d$ ) $\pi$ -Wechselwirkung zu einer betainartigen Struktur und damit zum Dimeren.



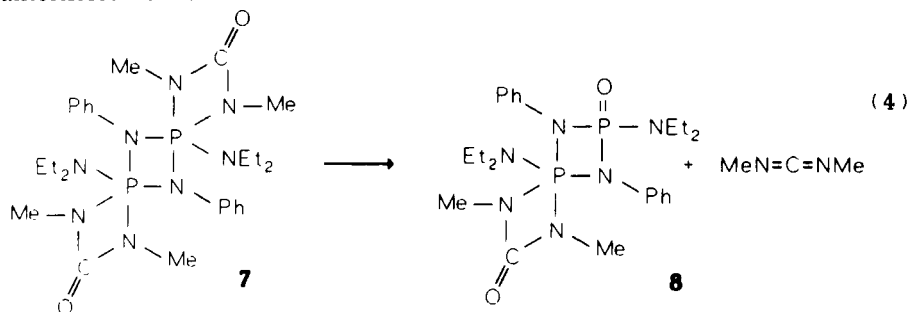
Ein weiterer Grund für die Entstehung von Diazadiphosphetidinen aus den monomeren Phosphiniminen ist die Einbindung des Phosphoratoms in kleine Ringe. Es ist z.B. bekannt, daß beim nukleophilen Angriff auf  $\lambda^4\text{P}$ -Dioxaphospholane trigonal bipyramidale Zwischenstufen<sup>13</sup> durchlaufen werden, wobei wegen der äquatorial-axialen Anordnung des Rings an  $\lambda^5\text{P}$  die Ringspannung verkleinert werden kann. Ein solcher Effekt könnte insbesondere bei den  $\text{N,N}'$ -Dimethylharnstoffderivaten die Bildung von Diazadiphosphetidinen begünstigen.

Bei den im Folgenden beschriebenen Umsetzungen zur Darstellung der Phenyliminoderivate,  $\text{MeNC}(:\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{P}(:\text{NPh})\text{Y}$  wurde das Prinzip der Staudinger-Reaktion angewendet. Dadurch konnten mögliche Nebenreaktionen mit dem nach der Kirsanov-Methode mitentstehenden Chlorwasserstoff vermieden werden. Zudem waren die für die gewählten Substituenten Y notwendigen Vorstufen,  $\text{MeNC}(:\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{PY}$  ( $\text{Y} = \text{NEt}_2$ ; **1**,<sup>7</sup>  $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ; **2**,<sup>5</sup>  $\text{NPh}_2$ ; **3**,<sup>4</sup>  $\text{OMe}$ ; **4**,<sup>14</sup>  $\text{N}(\text{cyc})_2$ ; **5**<sup>4</sup>) leichter zugänglich als die entsprechenden Dichlorphosphorane  $\text{MeNC}(:\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{PCl}_2\text{Y}$ .

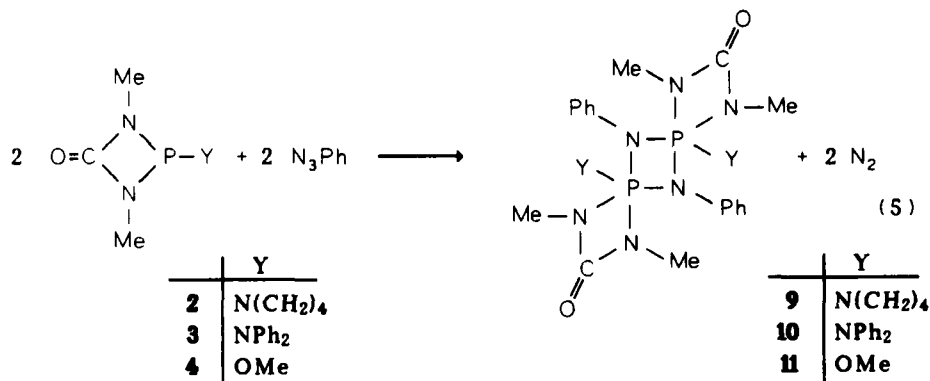
Bei der analog zur Arbeitsvorschrift<sup>7</sup> von van Wazer durchgeführten Umsetzung von **1** mit Phenylazid bilden sich sowohl das monomere Phosphinimid **6** als auch das dimere Produkt **7**. Der monomere Anteil wandelt sich allerdings in Lösung rasch in das Diazadiphosphetidin **7** um.



Das von van Wazer *et al.* der Verbindung **6** zugeschriebene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum höherer Ordnung läßt sich durch das Vorliegen einer Mischung aus **6** und **7** einfach erklären. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutlich durch die Form der MeN-Signale. Für die  $^1\text{H}$ -Resonanz der MeN-Gruppe von **6** wird eine durch den Phosphor bedingte Dublettaufspaltung ( $^3J(\text{HP}) = 11.6 \text{ Hz}$ ) beobachtet. Bei der Verbindung **7** tritt ein Spinsystem vom Typ  $\text{X}_6\text{AA}'\text{X}_6'$  auf.<sup>15,16</sup> Aufgrund der Kopplung mit beiden Phosphoratomen erscheint die Resonanz der MeN-Gruppe im Protonenspektrum daher als ein sogenanntes "Pseudotriplett" (pt) mit  $N = 11.8 \text{ Hz}$  ( $N = J(\text{AX}) + J(\text{AX}')$ ). Die Verbindung **7** wandelt sich beim Umkristallisieren unter Abspaltung von  $\text{MeN}=\text{C}=\text{NMe}$  in das Diaza- $\lambda^4\text{P}, \lambda^5\text{P}$ -diphosphetidin **8** um, das vollständig charakterisiert wurde.



Bei der Umsetzung von **2**, **3** und **4** mit  $\text{N}_3\text{Ph}$  wurde das jeweils primär entstandene Phosphinimin nicht beobachtet. Die starke Hochfeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz (Tabelle I) der isolierten Produkte (**9–11**) in den für Penta- und Tetraazaphosphorane typischen Bereich ließ auf eine sofortige Dimerisierung der monomeren Reaktionsprodukte schließen.



In den Massenspektren von **9** und **11** gelang der Nachweis der jeweiligen Molekülionen  $\text{M}^+$  mit geringer Intensität. Im Falle des Diphenylaminoderivats **10** konnte  $\text{M}^+$  nicht mehr registriert werden. Die entsprechende monomere Spezies  $\text{M}/2$  ist jedoch in allen drei Massenspektren vertreten (**9**; 32%, **10**; 69% und **11**; 100%). Daraus kann man schließen, daß unter den Meßbedingungen (75–140°C) die Diazadiphosphetidine teilweise wieder in die Monomeren zerfallen. Für die Verbindung **10** wurde die dimere Struktur durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt. Die Verbindungen **9–11** zersetzten sich beim Umkristallisieren nicht.

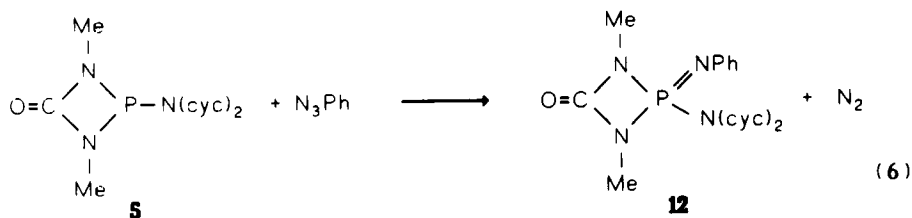
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methylgruppen zeigen das für die Kopplung mit zwei symmetrisch angeordneten Phosphoratomen erwartete "Pseudotriplett". Die ungewöhnlich starke Hochfeldverschiebung der  $\text{MeN}$ -Protonen von **10** (Tabelle I) wird wahrscheinlich durch einen Ringstromeffekt<sup>17</sup> der Phenylgruppen an den beiden  $\text{Ph}_2\text{N}$ -Substituenten bewirkt. Ein Versuch, im Falle von **11** die  $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante aus den  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum<sup>18</sup> zu ermitteln, war nicht erfolgreich.

Die einzige Möglichkeit, beständige monomere Verbindungen des Typs  $(\text{dmh})\text{P}(\text{:NPh})\text{Y}$  zu erhalten, besteht darin, die anscheinend stets begünstigte Dimerisierung durch Einführung sehr großer Reste zu unterdrücken. Dies gelang durch Verwendung des sterisch stark gehinderten Dicyclohexylaminderivats **5**. Bei der Umsetzung von **5** mit  $\text{N}_3\text{Ph}$  nach Gleichung (6) bildete sich das Produkt **12**,

TABELLE I.

$^1\text{H}$ - und $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Diazadiphosphetidine $[(\text{dmh})\text{P}(\text{NPh})\text{Y}]_2$				
Verb.	Y	$\delta^1\text{H}(\text{MeN})$ [ppm]	$N$ [Hz]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
<b>9</b>	$\text{N}(\text{CH}_2)_4$	2.13	11.90	-74.5
<b>10</b>	$\text{NPh}_2$	1.32	12.43	-75.4
<b>11</b>	$\text{OMe}$	2.26	13.17	-66.5

für dessen monomeren Charakter die Lage der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz ( $-2.3$  ppm) im für  $\lambda^4\text{P}$ -Verbindungen zu erwartenden Bereich<sup>19</sup> sowie die einfache Dublettaufspaltung der Resonanzen der MeN-Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sprach.



Die Bestimmung der Bindungsparameter von Verbindung **12** durch eine Röntgenstrukturanalyse war nicht möglich, da keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten.

Die Struktur der tricyclischen Diazadiphosphetidine **7–11** wurde am Beispiel der Methoxyverbindung **11** durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht. Das Molekül (Abbildung 2) besitzt kristallographisch zweizählige Symmetrie. Die Atome N(3), N(4), C(11), C(14), C(21) und C(24) liegen auf speziellen Lagen  $x$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ . Anhand der Kristallpackung von **11** (Abbildung 3) erkennt man die Orientierung der Moleküle entlang den zweizähligen Achsen. Die drei Vier-ringsysteme sind exakt (Zentralring) oder nahezu planar. Die Diederwinkel zwischen den Harnstoffringen und dem Diazadiphosphetidin-Element betragen  $132.5^\circ$ .

Die Geometrie am Phosphor entspricht der einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Nach Sheldrick<sup>20</sup> kann man die Summe der quadrierten Abweichungen aller den Phosphor einschließenden Winkel von Idealwerten auswerten, um

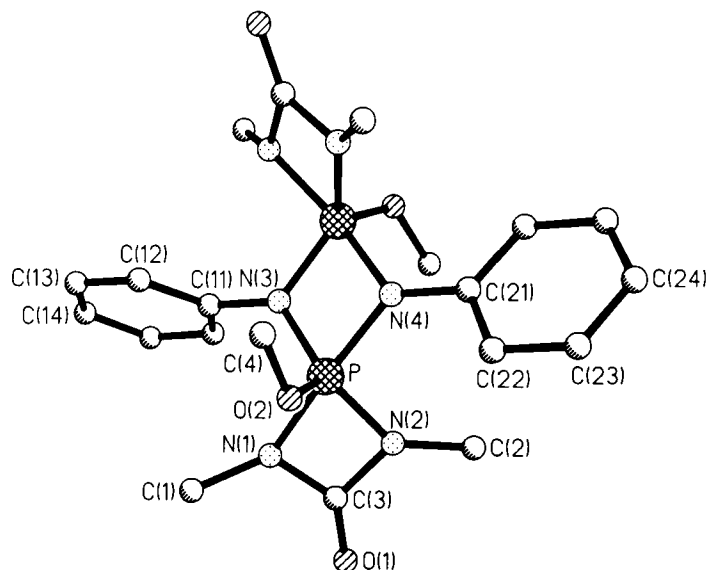


ABBILDUNG 2. Molekülstruktur von **11** im Kristall mit Numerierung der asymmetrischen Einheit. Der Klarheit wegen sind die H-Atome weggelassen.

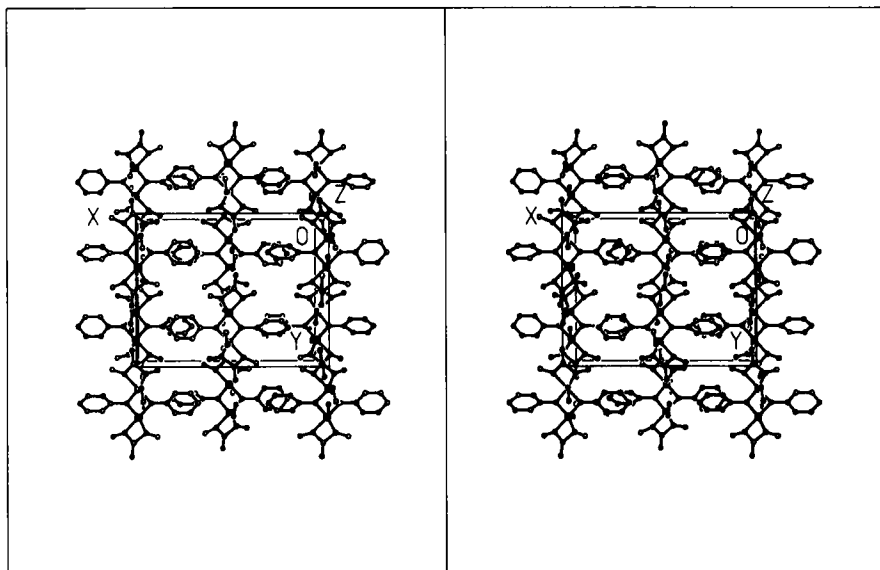


ABBILDUNG 3. Packungsbild von **11** entlang der z-Achse.

zu entscheiden, ob eine Fünferkoordination als trigonale Bipyramide (im Idealfall  $D_{3h}$ ) oder quadratische Pyramide ( $C_{4v}$ ) zu betrachten ist. Die Summen betragen hier 1092 bzw. 1422. Der Diederwinkel zwischen axialer und äquatorialer Ebene hat den Wert  $78^\circ$ . Wie bei trigonalen Bipyramiden üblich, sind die axialen P—N-Bindungen, 173.9, 179.2 pm wesentlich länger als die äquatorialen P—N-Bindungen, 168.3, 168.7 pm. Eine Suche bei der Cambridge Datenbank ergab als mittlere Bindungslänge für  $P_2N_2$ -Ringe 170.3 pm (324 Werte gemittelt). Somit sind die hier beobachteten Werte als völlig normal anzusehen. Die Achsen der beiden trigonalen Bipyramiden (definiert als N(1)—N(4) und N(1')—N(4)) schließen einen Winkel von  $95^\circ$  ein. Die P—O-Bindungslänge (äquatorial) beträgt 158.8 pm.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator; BASF) als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>21,22</sup> getrocknet.

NMR-Spektren: Hitachi-Perkin Elmer R24B,  $^1H$ : 60 MHz; JNMC—60 HL der Firma JEOL,  $^{31}P$ : 24.3 MHz; AC 200 der Firma Bruker,  $^{31}P$ : 81.0 MHz; AM 400 der Firma Bruker,  $^{13}C$ : 100.6 MHz,  $^1H$ : 400.1 MHz. Die Werte der chemischen Verschiebung sind in  $\delta$ -Einheiten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) ( $^1H$ ,  $^{13}C$ , intern), 85%ige Phosphorsäure ( $^{31}P$ , extern), die Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz (Hz) angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt.

Die Infrarotspektren wurden von Lösungen in 0.1 mm KBr-Küvetten mit Kompensation des Lösungsmittels auf einem Beckman IR 4260 Spektrometer aufgenommen. Absorptionsfrequenzen sind in Wellenzahlen ( $cm^{-1}$ ) angegeben.

Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung "Massenspektroskopie" der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig mit den Geräten Varian MAT CH-7 und Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben.

TABELLE II.

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **11**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
P	4913.7(5)	1536.8(6)	2109(1)	35(1)
N(1)	5649(2)	537(2)	2126(3)	44(1)
N(2)	4524(2)	572(2)	2953(3)	42(1)
N(3)	5534(2)	2500	2500	34(1)
N(4)	4241(2)	2500	2500	36(1)
O(1)	5248(2)	−990(2)	3100(3)	64(1)
O(2)	4770(2)	1416(2)	674(2)	51(1)
C(1)	6282(3)	205(3)	1292(4)	57(2)
C(2)	3911(3)	384(3)	3855(4)	58(2)
C(3)	5171(2)	−109(3)	2760(3)	47(1)
C(4)	4673(3)	2243(3)	−135(4)	65(2)
C(11)	6399(3)	2500	2500	37(2)
C(12)	6806(2)	2930(3)	1536(4)	53(1)
C(13)	7633(3)	2946(4)	1557(5)	69(2)
C(14)	8029(4)	2500	2500	72(3)
C(21)	3396(3)	2500	2500	44(2)
C(22)	2977(2)	1807(3)	1778(4)	58(2)
C(23)	2138(3)	1811(4)	1804(5)	77(2)
C(24)	1725(4)	2500	2500	84(3)

\* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Die Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen, sowie im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Die Ausgangsverbindungen  $\text{MeNC}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})\text{PY}$  ( $\text{Y} = \text{NEt}_2$ ; **1**<sup>7</sup>,  $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ ; **2**<sup>5</sup>,  $\text{NPh}_2$ ; **3**<sup>4</sup>,  $\text{OMe}$ ; **4**<sup>14</sup>,  $\text{N}(\text{cyc})_2$ ; **5**<sup>4</sup>) und  $\text{N}_3\text{Ph}^{23}$  wurden nach Literaturangaben dargestellt.

*Umsetzung von 1 mit  $\text{N}_3\text{Ph}$ : Bildung von 2,4-Bis(diethylamino)-5,7-dimethyl-1,3-diphenyl-2-oxa-1,3,5,7-tetraaza-2 $\lambda^4$ ,4 $\lambda^5$ -diphosphaspiro[3.3]heptan-6-on 8.* Eine Lösung von 8.58 g (45 mmol) **1** in 40 ml Toluol wurde auf 35°C erwärmt. Dazu tropfte man innerhalb von 1 h eine Lösung von 5.40 g (45 mmol) Phenylazid in 20 ml Toluol. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet.

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 3 h bei 50°C gerührt. Dabei fiel ein Feststoff aus, der abfiltriert und mit 10 ml Toluol gewaschen wurde. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte die für die MeN-Gruppen der Verbindungen **6** (2.85 ppm, d, <sup>3</sup>J(HP) = 11.6 Hz) und **7** (2.20 ppm, pt, *N* = 11.8 Hz) zu erwartenden Signale im Verhältnis von annähernd 1:1. Das Rohprodukt wurde aus 12 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Die NMR-Spektren der erhaltenen Kristalle waren nicht identisch mit denen des Rohprodukts. Es hatte eine Umwandlung unter Abspaltung von N,N'-Dimethylcarbodiimid stattgefunden.

TABELLE III.

Bindungsabstände (pm) von **11**

P–N(1)	179.2(3)	P–N(2)	168.7(3)
P–N(3)	168.3(2)	P–N(4)	173.9(3)
P–O(2)	158.8(3)	N(1)–C(1)	146.3(5)
N(1)–C(3)	135.2(5)	N(2)–C(2)	144.4(5)
N(2)–C(3)	141.7(5)	N(3)–C(11)	145.2(6)
N(4)–C(21)	141.9(6)	O(1)–C(3)	121.0(5)
O(2)–C(4)	139.9(5)	C(11)–C(12)	137.1(5)
C(12)–C(13)	138.8(6)	C(13)–C(14)	135.4(6)
C(21)–C(22)	138.7(5)	C(22)–C(23)	140.8(6)
C(23)–C(24)	136.2(6)		



TABELLE IV.  
 Bindungswinkel (°) von **11**

N(1)–P–N(2)	73.9(1)	N(1)–P–N(3)	96.4(1)
N(2)–P–N(3)	131.0(1)	N(1)–P–N(4)	165.2(1)
N(2)–P–N(4)	98.7(1)	N(3)–P–N(4)	78.7(1)
N(1)–P–O(2)	92.5(1)	N(2)–P–O(2)	113.8(1)
N(3)–P–O(2)	114.6(1)	N(4)–P–O(2)	102.3(1)
P–N(1)–C(1)	135.1(3)	P–N(1)–C(3)	92.7(2)
C(1)–N(1)–C(3)	124.4(3)	P–N(2)–C(2)	140.6(3)
P–N(2)–C(3)	95.0(2)	C(2)–N(2)–C(3)	122.8(3)
P–N(3)–C(11)	128.2(1)	P–N(3)–P(a)	103.6(2)
C(11)–N(3)–P(a)	128.2(1)	P–N(4)–C(21)	130.5(1)
P–N(4)–P(a)	99.0(2)	C(21)–N(4)–P(a)	130.5(1)
P–O(2)–C(4)	124.1(2)	N(1)–C(3)–N(2)	98.2(3)
P–C(3)–O(1)	175.3(3)	N(1)–C(3)–O(1)	132.9(4)
N(2)–C(3)–O(1)	128.9(4)	N(3)–C(11)–C(12)	119.9(2)
C(12)–C(11)–C(12a)	120.2(5)	C(11)–C(12)–C(13)	119.4(4)
C(12)–C(13)–C(14)	119.9(5)	C(13)–C(14)–C(13a)	121.0(6)
N(4)–C(21)–C(22)	120.5(2)	C(22)–C(21)–C(22a)	119.1(5)
C(21)–C(22)–C(23)	119.5(4)	C(22)–C(23)–C(24)	121.5(5)
C(23)–C(24)–C(23a)	118.8(6)		

 Symmetrieoperator: (a)  $x, 0.5-y, 0.5-z$ .

Ausbeute: 4.2 g (38%) Schmp.: 150°C (Zers.) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS): δ = 0.92 ppm (t, CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–N, <sup>3</sup>J(HH) = 7.0 Hz), 1.25 ppm (t, CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–N, <sup>3</sup>J(HH) = 7.0 Hz), 2.44 ppm (d, H<sub>3</sub>C–N, <sup>3</sup>J(HP) = 12.7 Hz), 3.24 ppm (m, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N), 7.16 ppm (m, p/m-NPh), 7.35 ppm (m, o-NPh), <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): δ = 3.3 ppm (d, λ<sup>4</sup>P, <sup>2</sup>J(PP) = 58.5 Hz), –69.7 ppm (d, λ<sup>5</sup>P, <sup>2</sup>J(PP) = 58.9 Hz), –IR-Spektrum in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.): ν(CO) = 1750 cm<sup>–1</sup>, –MS: m/z (%) = 490 (10, M<sup>+</sup>), 418 (38, M – Et<sub>2</sub>N), 349 (60, M – (MeN)<sub>2</sub>C – Et<sub>2</sub>N + H), 285 (62, PhNP(NEt<sub>2</sub>)NPh), 213 (100, PhNPNPh), 122 (98, PNPh), 77 (16, Ph), 72 (80, Et<sub>2</sub>N), 60 (20, MeNP).

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (490.521) Anal. Gef. C 56.38, H 7.54, N 17.23; Ber. C 56.32, H 7.40, N 17.13.

Umsetzung von **2** mit N<sub>3</sub>Ph: Darstellung von 5,10-Diphenyl-4,6-dipyrrolidino-1,3,7,9-tetramethyl-1,3,5,7,9,10-hexaaza-4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-diphosphadisp[3.1.3.1]decan-2,8-dion **9**. Zu einer auf 30°C erwärmten Lösung von 2.17 g (11.6 mmol) **2** in 12 ml Toluol tropfte man innerhalb von 40 min. 1.38 g (11.6 mmol) in 5 ml Toluol gelöstes Phenylazid. Es trat sofort eine Gasentwicklung auf. Nach 10 min. konnte das Ausfallen eines Feststoffes beobachtet werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 1 h bei 50°C gerührt. Nach 12 h bei Raumtemperatur wurde abfiltriert und mit Petrolether (30/40) gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Petrolether (1:3) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.05 g (31%) Schmp.: 130°C <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.0 ppm (m, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N), 2.13 ppm (pt, H<sub>3</sub>C–N, N = 11.9 Hz), 3.4 ppm (m, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N), <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): δ = –74.5 ppm (s), –IR-Spektrum in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.): ν(CO) = 1736 cm<sup>–1</sup>, –MS: m/z (%) = 556 (0.03, M<sup>+</sup>), 499 (0.3, M – MeNCO), 486 (0.7, M – (MeN)<sub>2</sub>C), 442 (0.3, M – 2\*MeNCO), 416 (3.4, M – 2\*(MeN)<sub>2</sub>C), 278 (32, M/2), 221 (12, MeNP(NPh)N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 151 (60, MeNP(NPh)), 132 (41, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NP(O)NH), 122 (32, PNPh), 77 (15, Ph), 70 (100, N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>/(MeN)<sub>2</sub>C), 60 (51, MeNP).

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (556.582) Anal. Gef. C 56.68, H 7.20; Ber. C 56.10, H 6.88.

Umsetzung von **3** mit N<sub>3</sub>Ph: Darstellung von 4,6-Bis(diphenylamino)-5,10-diphenyl-1,3,7,9-tetramethyl-1,3,5,7,9,10-hexaaza-4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-diphosphadisp[3.1.3.1]decan-2,8-dion **10**. In 35 ml Toluol wurden 5.96 g (21 mmol) **3** gelöst. Unter Rühren wurde bei 35°C innerhalb von 1 h eine Lösung von 2.49 g (21 mmol) Phenylazid in 5 ml Toluol zugetropft. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 1.5 h bei 50°C gerührt, wobei nach 1 h das Ausfallen eines Feststoffes zu beobachten war. Der Feststoff wurde nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur abfiltriert und mit 5 ml Toluol und anschließend mit 20 ml Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Pentan (10:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.4 g (30%) Schmp.: 155°C <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS): δ = 1.32 ppm (pt, H<sub>3</sub>C–N, N = 12.43 Hz), 7.07 ppm (m, m/p-NPh), 7.23 ppm (m, m-NPh<sub>2</sub>), 7.32 ppm (m,

o-NPh/o-NPh<sub>2</sub>), 7.64 ppm (m, p-NPh<sub>2</sub>), <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS): δ = 28.63 ppm (s, H<sub>3</sub>C—N), 123.56 ppm (s, o-NPh), 124.13 ppm (s, o-NPh<sub>2</sub>), 126.03 ppm (s, p-NPh<sub>2</sub>), 128.47 ppm (s, m-NPh<sub>2</sub>), 129.16 ppm (s, m/p-NPh), 140.07 ppm (s, ipso NPh), 145.83 ppm (s, ipso-NPh<sub>2</sub>), 158.34 ppm (pt, C=O, N = 15.68 Hz), <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): δ = -75.4 ppm (s), -IR-Spektrum in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.): ν(CO) = 1745 cm<sup>-1</sup>, —MS: m/z (%) = 376 (69, M/2), 318 (6, M/2 - MeNCO - H), 227 (100, MeNPNPh<sub>2</sub> - H), 198 (10, PNPh<sub>2</sub> - H), 167 (33, Ph<sub>2</sub>N - H), 122 (31, PNPh), 77 (23, Ph), 60 (40, MeNP).

C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (752.792) Anal. Gef. C 66.31, H 5.62, N 14.42; Ber. C 67.01, H 5.62, N 14.88, Molekulargewichtsbestimmung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (osmometrisch): 776.

*Umsetzung von 4 mit N<sub>3</sub>Ph: Darstellung von 4,6-Dimethoxy-5,10-diphenyl-1,3,7,9-tetramethyl-1,3,5,7,9,10-hexaaza-4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-diphosphadispiro[3.1.3.1]decan-2,8-dion 11.* Eine Lösung von 6.89 g (46.4 mmol) **4** in 20 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 5.52 g (46.4 mmol) Phenylazid in 11 ml Toluol versetzt. Nach kurzer Zeit konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde 36 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 ml Toluol sowie 30 ml Petrolether (30/40) nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und durch Eindiffundieren von Ether auskristallisiert.

Ausbeute: 6.3 g (56%) Schmp.: 86°C (Zers.) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS): δ = 2.26 ppm (pt, H<sub>3</sub>C—N, N = 13.17 Hz), 3.81 ppm (pt, H<sub>3</sub>C—O, N = 17.18 Hz), 7.04 ppm (m, m-NPh), 7.08 ppm (m, p-NPh), 7.30 ppm (m, o-NPh), <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS): δ = 28.45 ppm (d, H<sub>3</sub>C—N, <sup>2</sup>J(CP) = 1.44 Hz), 54.44 ppm (pt, H<sub>3</sub>C—O, N = 9.93 Hz), 123.92 ppm (s, o-NPh), 129.29 ppm (s, m/p-NPh), 139 ppm (s, ipso-NPh), 158.31 ppm (pt, C=O, N = 13.31 Hz), <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): δ = -66.6 ppm (s), -IR-Spektrum in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (komp.): ν(CO) = 1755 cm<sup>-1</sup>, —MS: m/z (%) = 478 (5, M<sup>+</sup>), 408 (34, M - (MeN)<sub>2</sub>C), 338 (90, M - 2 \* (MeN)<sub>2</sub>C), 239 (100, (dmh)P(NPh)OMe), 182 (68, MeNP(NPh)OMe), 151 (62, MeNPNPh), 122 (60, PNPh), 91 (26, NPh), 71 (42, (MeN)<sub>2</sub>C + H).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (478.430) Anal. Gef. C 50.54, H 5.76, P 13.07; Ber. C 50.21, H 5.90, P 12.95.

#### Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 11:

*Kristalldaten.* C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>, M = 478.4, orthorhombisch, *Pnna*, *a* = 1678.8(3), *b* = 1300.0(1), *c* = 1088.3(2) pm, *V* = 2.375 nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.34 Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1008, λ(Mo Kα) = 71.069 pm, μ = 0.2 mm<sup>-1</sup>, *T* = 293 K.

*Datensammlung und -reduktion.* Eine farblose Raute ca. 0.4 × 0.25 × 0.2 mm wurde in einer Glaskapillare montiert. 2197 Intensitäten wurden nach einem Profil-Fitting-Verfahren auf einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe-Siemens gemessen (2θ<sub>max</sub> 50° mit monochromatischer Mo Kα-Strahlung). Nach Mittelung äquivalenter Reflexe verblieben 2079 unabhängige Reflexe (*R<sub>int</sub>* 0.015), von denen 1447 mit *F* > 4 σ(*F*) für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem SHELX-76, von seinem Autor Prof. G.M. Sheldrick modifiziert). Gitterkonstanten wurden aus 2θ-Werten von 64 Reflexen im Bereich 20–23° verfeinert.

*Strukturlösung und -verfeinerung.* Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf *R* 0.059, *R<sub>w</sub>* 0.055 verfeinert. Wasserstoffatome mit einem Riding-Modell; Gewichtsschema *w*<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.0002 *F*<sup>2</sup>; 157 Parameter; *S* 2.0; max. Δ/σ 0.2 für die Methylgruppe an C(2), sonst 0.05; max. Δρ 0.35 × 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3</sup>. Endgültige Atomkoordinaten sind in Tabelle II, Bindungslängen und -winkel in Tabelle III und IV zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse (Koordinaten der H-Atome, Strukturfaktoren, Thermalparameter) können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54294, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*Umsetzung von 5 mit N<sub>3</sub>Ph: Darstellung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-2-phenylimino-1,3-diaza-2λ<sup>4</sup>-phosphetidin-4-on 12.* Eine Lösung von 6.68 g (22 mmol) **5** in 35 ml Toluol wurde bei 30°C vorgelegt. Innerhalb von 2 h wurden dazu 2.68 g (22 mmol) in 5 ml Toluol gelöstes Phenylazid getropft. Dabei trat eine Gasentwicklung auf. Anschließend wurde auf 50°C erwärmt. Da nach 2 h die Gasentwicklung noch nicht abgeklungen war, wurde weitere 10 h bei 50°C gerührt. Aus der klaren Reaktionslösung fielen beim Abkühlen auf Raumtemperatur große, rautenförmige Kristalle aus.

Ausbeute: 6.11 g (71%) Schmp.: 140°C <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS): δ = 1.1–2.0 ppm (m, cyc—Rest), 2.74 ppm (d, H<sub>3</sub>C—N, <sup>3</sup>J(HP) = 11.53 Hz), 3.04 ppm (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH—N), 6.79 ppm (m, m/p-NPh), 7.13 ppm (m, o-NPh), <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (rel. TMS): δ = 25.29 ppm (s, H<sub>3</sub>C—N), 25.32 ppm (s, C<sub>4</sub>-cyc), 26.55 ppm (s, C<sub>3</sub>-cyc), 33.15 ppm (s, C<sub>2</sub>-cyc), 56.41 ppm (d, C<sub>1</sub>-cyc,

$^2J(\text{CP}) = 5.48 \text{ Hz}$ , 119.51 ppm (d, p-Ph,  $^5J(\text{CP}) = 1.63 \text{ Hz}$ ), 123.47 ppm (d, o-Ph,  $^3J(\text{CP}) = 18.11 \text{ Hz}$ ), 129.01 ppm (s, m-Ph), 147.18 ppm (s, ipso-Ph), 156.44 ppm (d, C=O,  $^2J(\text{CP}) = 9.56 \text{ Hz}$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -2.3 \text{ ppm}$  (s), -IR-Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (komp.):  $\nu(\text{CO}) = 1730 \text{ cm}^{-1}$ , —MS:  $m/z$  (%) = 388 (13,  $\text{M}^+$ ), 305 (38,  $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 248 (40,  $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{MeNCO}$ ), 180 (100,  $(\text{cyc})_2\text{N}$ ), 98 (39,  $(\text{cyc})\text{NH}$ ), 83 (22,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 60 (36, MeNP).

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OP}$  (388.496) Anal. Gef. C 64.72, H 8.67, N 14.28; Ber. C 64.92, H 8.56, N 14.42.

## DANK

Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der BAYER AG, der BASF AG, der HOECHST AG und durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die röntgenographischen Messungen wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

## LITERATUR

1. R. E. Dunmur und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., A* **1971**, 1289.
2. D. Schomburg, U. Wermuth und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 1713.
3. J. Breker, P. G. Jones, D. Stalke und R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 1620.
4. J. Breker, U. Wermuth und R. Schmutzler, zur Veröffentlichung eingereicht.
5. J. Breker und R. Schmutzler, zur Veröffentlichung eingereicht.
6. G. Bettermann, *Dissertation*, Technische Universität, Braunschweig, 1986.
7. M. Bermann und J. R. van Wazer, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 813.
8. A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk SSR, Otdel. Khim. Nauk.* **1954**, 646, C.A. **49**, 13161g (1955).
9. H. R. Allcock, "Phosphorus-Nitrogen-Compounds", p. 113, Academic Press, New York, London, 1972.
10. H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **2**, (1919) 635.
11. Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukin, *Tetrahedron*, **37** (1981) 437.
12. V. P. Kukhar und V. A. Gilyarov, *Pure Appl. Chem.*, **52** (1980) 891.
13. R. F. Hudson und C. Brown, *Acc. Chem. Res.*, **5** (1972) 204.
14. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. France*, **1971**, 136.
15. R. K. Harris, *Canad. J. Chem.*, **42** (1964) 2275.
16. R. K. Harris und E. G. Finer, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 2805.
17. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", S. 153, Thieme Verlag Stuttgart, 1979.
18. E. G. Finer und R. K. Harris, *Mol. Phys.*, **13** (1967) 65.
19. J. R. van Wazer und J. H. Letcher, in "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. 5, S. 170 ff., Herausg. M. Grayson, E. J. Griffith, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967.
20. W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.*, **73** (1978) 1.
21. Autorenkollektiv, "Organikum", Nachdruck der 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 783 ff.
22. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.
23. R. O. Lindsay und C. F. H. Allen, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **3** (1955) 710.