

Umsetzung einiger Dihydrobenzoxazaphosphorinone mit Nucleophilen; ungewöhnliche Oxidations-, Insertions- und Umlagerungsprodukte und deren Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Ion Neda, Axel Fischer, Thomas Kaukorat, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

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

Eingegangen am 9. Februar 1994

Key Words: Benzoxazaphosphorinones / Rearrangements / Ring-expansion reaction / Insertion reaction / Gold complex

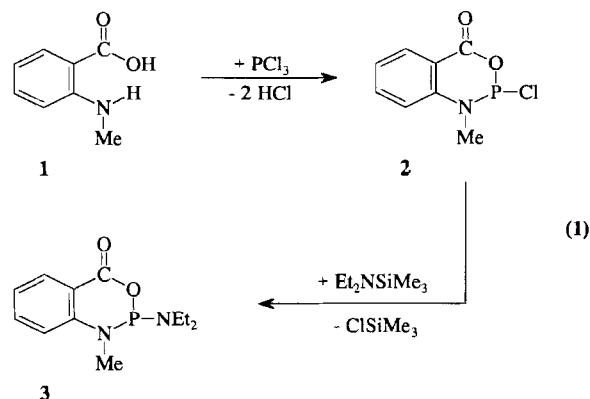
Reaction of some Dihydrobenzoxazaphosphorinones with Nucleophiles; Unusual Oxidation, Insertion, and Rearrangement Products and their Characterisation by Single-Crystal X-Ray Analysis

The reaction of 2-chloro-1,2-dihydro-1-methyl-4*H*-3,1,2-oxazaphosphorin-4-one (**2**) and its 2-diethylamino-substituted derivative **3** with various nucleophiles yielded novel and sometimes unexpected products. Hydrolysis of **2** furnished the 2-hydroxybenzoxazaphosphorinone **4**. In the presence of small amounts of water, two molecules of **4** were transformed into **5**, accompanied by cleavage of one of the heterocyclic rings. The reaction of **2** with sodium chlorodifluoroacetate led, possibly in an Arbuzov-type reaction, to compound **6**. The 1,5-diaza-4,8-cyclooctanedione system **7** was formed by reaction of **2** with 1,2,4,5-tetrakis(trimethylsilyloxy)benzene with concomitant loss of the phosphorus-containing group. 2,2'-Bis(trimethylsilyloxy)biphenyl reacted with **2** in the expected fashion to form the diphosphorus compound **8**. From **8** the chlorogold(I) complex **9** was obtained. The reaction of **3** with tetrachloro- and tetrabromo-*o*-benzoquinone did not

lead to the expected spirocyclic products by oxidative addition of the quinone system to $\lambda^3\text{P}$. Instead, cleavage and expansion of the heterocyclic ring system with formation of the tricyclic derivatives **10** and **11** took place. Compounds **5–10** were subjected to X-ray structure analysis. Compound **5** exists as two modifications **5a** and **5b**, which differ mainly in the relative orientation of the phenyl rings; intramolecular N–H \cdots O hydrogen bonds are observed. Bond lengths at the halo-substituted carbon atom in **6** indicate steric crowding. The central 8-membered ring of **7** displays a "tub" conformation. Compound **8** undergoes a conformational change on complexation to the two gold(I) centres; one of the torsion angles C–O(exocyc.)–P–N is -163° in **8**, but 95° in **9**. The structure determination of **10** served only to confirm the (unexpected) connectivity; the crystal quality was too poor to allow quantitative conclusions.

Durch Umsetzung stickstoffsubstituierter Derivate von Anthranilsäure mit Phosphortrichlorid oder Dichlor(dialkylamino)phosphanen wurde ein Verbindungstyp zugänglich, der bisher nur wenig untersucht wurde^[1–4]. An zwei Vertretern dieses Typs, 2-Chlor-1,2-dihydro-1-methyl-4*H*-3,1,2-benzoxazaphosphorin-4-on (**2**) und 2-(Diethylamino)-1,2-dihydro-1-methyl-4*H*-3,1,2-benzoxazaphosphorin-4-on (**3**) wurde eine Reihe von Substitutions- und/oder Oxidationsreaktionen am Phosphoratom durchgeführt. Die Darstellung von **2** und **3**^[1,4] erfolgte nach Gl. (1).

Dihydrobenzoxazaphosphorinone sind reaktive Verbindungen. Es ist bekannt, daß ihre Umsetzung mit nucleophilen Reagenzien sowohl eine exocyclische Substitution des an Phosphor gebundenen Liganden (meist Halogenatom) als auch eine Spaltung des Oxazaphosphorinon-Rings bewirken kann^[5]. Deshalb schien es von Interesse, die im folgenden beschriebenen Umsetzungen von **2** und **3** mit verschiedenen Nucleophilen zu untersuchen. In mehreren Fällen wurden ungewöhnliche Reaktionsprodukte isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

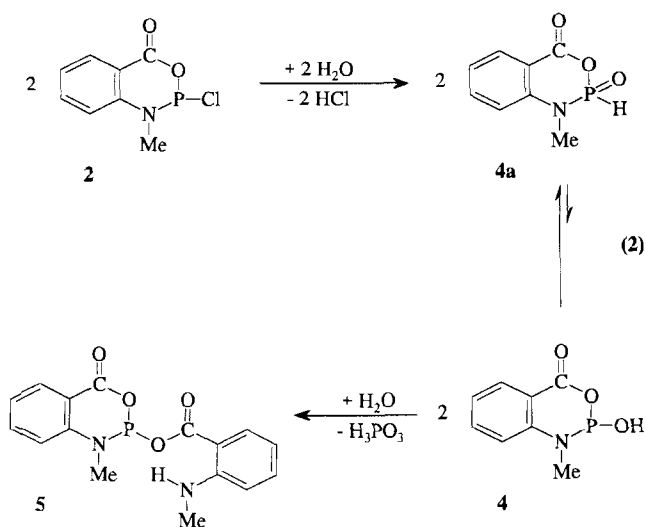


Ergebnisse und Diskussion

Darstellung von **4** und **5**

Die vorsichtige Hydrolyse von **2** lieferte unter Substitution des Chloratoms Verbindung **4**, die mit der tautomeren Form **4a** im Gleichgewicht steht [vgl. Gl. (2)]. Die Bildung von **4** war erwartet, und seine Identität wurde durch NMR-

spektroskopische und massenspektrometrische Methoden sowie durch Elementaranalyse bewiesen.



Die Stabilität von **4** erwies sich als gering. Beim Stehenlassen einer Lösung von **4** in Dichlormethan an feuchter Luft wurde schon nach einem Tag die Bildung von **5** beobachtet. Vermutlich erfolgt die Reaktion zweier Moleküle **4** (über die tautomere Form **4a**) unter Beteiligung von Wasser und Austritt von phosphoriger Säure zu **5**, wobei einer der beiden Heterocyclen gespalten wird. Phosphorige Säure wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen. Verbindung **5** wurde außer durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie und durch Massenspektrometrie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Kristallstrukturanalyse von **5**

Verbindung **5** kristallisiert in einer triklinen (**5a**) und in einer monoklinen (**5b**) Modifikation (Abb. 1). Die Unterschiede der Bindungsabstände und -winkel sind gering; jedoch sind beim Vergleich der Aromatendiederwinkel zwei Konformationen erkennbar. So bilden bei **5a** die Ebenen durch N2, C10–C16 und durch N1, O1, C1–C7 einen Winkel von 88.2° , die vergleichbaren Ebenen in **5b** einen Winkel von 72.2° . In beiden Modifikationen liegt der Heterocyclen in einer Briefumschlagkonformation vor: In **5a** liegt P 61.2 pm außerhalb einer durch O1, N1, C1, C2 und C7 gelegten Ebene; mittlere Abweichung von dieser Ebene 1.5 pm; in **5b** liegt P 62.6 pm außerhalb der äquivalenten Ebene; mittlere Abweichung 3.0 pm. Die exocyclischen P–O-Bindungsabstände sind aufgrund geringerer Elektrendelokalisierungsmöglichkeiten gegenüber den endocyclischen P–O-Abständen vergrößert [**5a** P1–O3 169.11(13), P1–O1 163.87(13) pm; **5b** P–O3 169.53(13), P–O1 164.62(13) pm]. **5a** und **5b** zeigen die äquivalenten intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen N2–H2...O4: **5a** H2...O4 201.6 pm, N2–H2...O4 132.6° ; **5b** H2...O4 186.3 pm, N2–H2...O4 137.8° . Die Bindungen der daran beteiligten Carbonylgruppen [C10–O4, **5a** 122.1(2), **5b** 121.7(2) pm] zeigen sich gegenüber den übrigen C=O-Bindungen

[C1–O2, **5a** 120.1(2), **5b** 119.7(2) pm] entsprechend etwas verlängert.

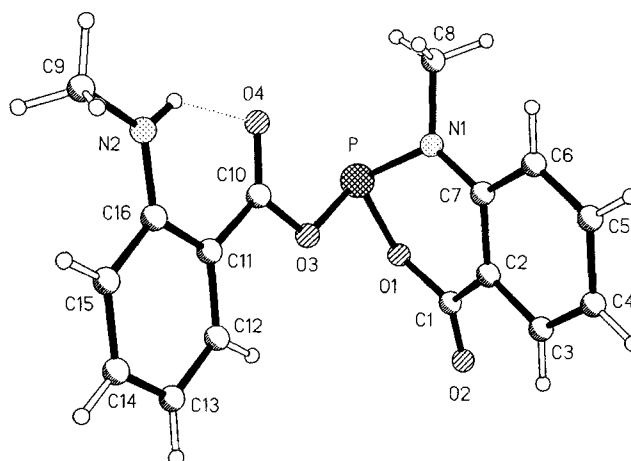
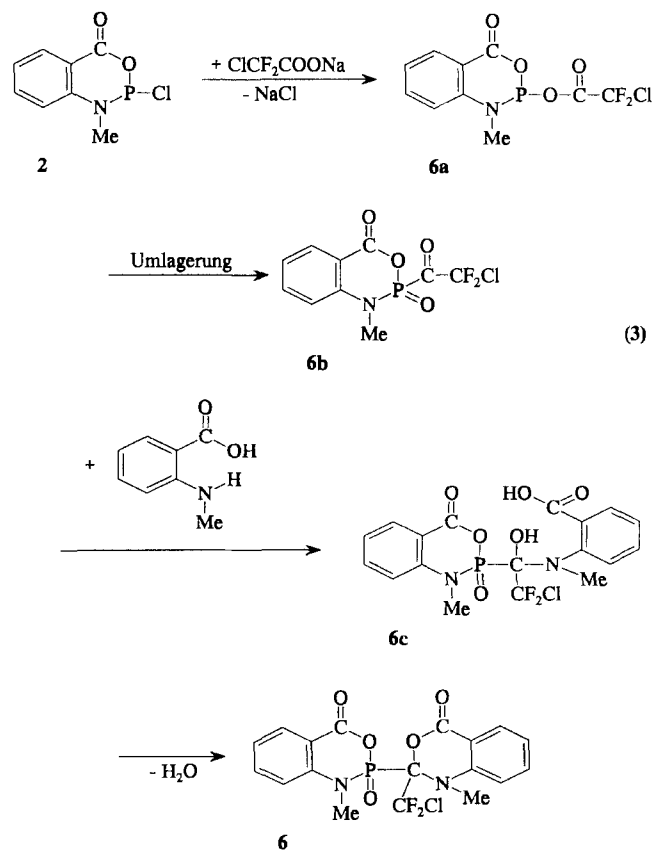


Abb. 1. Struktur des Moleküls **5b** im Kristall; Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: P–O1 164.62(13), P–O3 169.53(13), P–N1 167.7(2), O4–C10 121.7(2); O1–P–N1 $98.87(7)$, N1–P–O3 $102.10(7)$, O1–P–O3 $91.81(6)$, C1–O1–P $125.07(10)$, C7–N1–P $121.11(11)$, C8–N1–P $117.60(11)$, C10–O3–P $116.36(11)$

Darstellung von **6**

Die Umsetzung von **2** mit Natriumchloridfluoracetat sollte nach Gl. (3) Verbindung **6a** liefern, die jedoch nicht beobachtet wurde. Stattdessen wurde auf ungewöhnliche Weise Verbindung **6** gebildet [Gl. (3)].



Vermutlich wird während der Reaktion durch Substitution des Chloratoms in **2** gegen die Chlordifluoracetoxy-Gruppierung zunächst **6a** als instabile Zwischenverbindung gebildet, die sich sofort zum stabileren Zwischenprodukt **6b** umlagert. Dieses reagiert weiter mit *N*-Methylantranilsäure (s.u.) zur ebenfalls instabilen Zwischenstufe **6c**, die sich durch Abspaltung von Wasser ins Endprodukt **6** umwandelt. Da katalytische Mengen von Wasser, die vermutlich im Lösungsmittel enthalten waren, die Bildung von *N*-Methylantranilsäure aus **6a** begünstigen, kann dadurch die Reaktion von **6b** zu **6c** erklärt werden. Das bei der Umwandlung von **6c** zu **6** freiwerdende Wasser kann wieder in den ersten Reaktionsschritt nach Gl. (3) eingreifen und die Bildung von *N*-Methylantranilsäure begünstigen. Die Identität von **6** wurde außer durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

Kristallstrukturanalyse von **6**

Beide Heterocyclen des Moleküls **6** (Abb. 2) liegen in einer Briefumschlagkonformation vor: In einem Ring liegt das Phosphoratom 43.1 pm außerhalb einer durch die restlichen Ringatome gelegten Ebene; die mittlere Abweichung von dieser Ebene beträgt 1.7 pm. Im anderen Heterocyclen ragt das *ipso*-Kohlenstoffatom 45.1 pm aus einer durch die Atome O1', N', C1', C2' und C7' gelegten Ebene. Die mittlere Abweichung von 5.2 pm zeigt hier aber, ebenso wie im Fall des einen Heterocyclen in **9**, eine leichte Deformation an. Beide Ebenen stehen mit einem Diederwinkel von 6.1° fast parallel zueinander. Die Abstände des *ipso*-C9-Atoms zu den exocyclischen Bindungspartnern sind infolge sterisch anspruchsvoller Substituenten gegenüber durchschnittlichen Werten vergrößert [C9–P 189.3(3), C9–C10 156.6(4) pm]^[6]. Aus dem gleichen Grund bevorzugen P und Cl eine antiperiplanare Konformation, der Torsionswinkel P–C9–C10–Cl beträgt 169.4° . Das λ^4 -Phosphoratom besitzt verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, die Werte der Winkel reichen von $103.62(12)$ [O1–P–N] bis $115.39(13)^\circ$ [O3–P–N].

Darstellung von **7**

Durch Umsetzung von **2** mit 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyloxy)benzol sollte in bekannter Weise unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan nach Gl. (4) Verbindung **7a** dargestellt werden. Die am isolierten Reaktionsprodukt durchgeführte Elementaranalyse sowie die Kristallstrukturanalyse bewiesen jedoch das Vorliegen der phosphorfreien Verbindung **7** als Reaktionsprodukt.

Wenn auch keines der Intermediate **7a** und **7b** isoliert werden konnte, so scheint doch die in Gl. (4) zusammengefaßte Reaktionssequenz für die ungewöhnliche Reaktion unter Bildung der phosphorfreien Verbindung **7** plausibel.

Im ersten Reaktionsschritt erfolgt die Umsetzung von vier Molekülen **2** mit 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyloxy)benzol unter gleichzeitiger Abspaltung von vier Molekülen Chlortrimethylsilan und Bildung eines Intermediats **7a**. In einer Arbuzov-ähnlichen Umlagerung reagiert **7a** mit dem

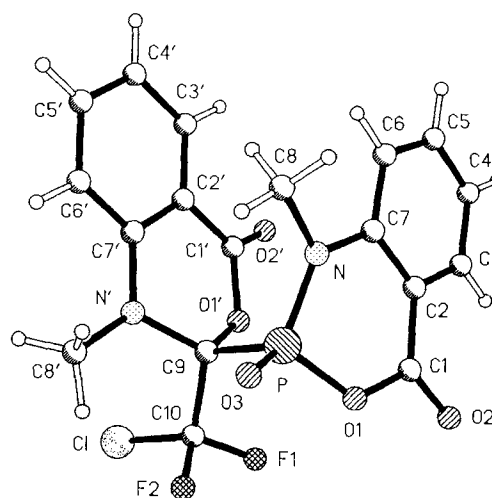


Abb. 2. Struktur des Moleküls **6** im Kristall; Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: P–O3 145.3(2), P–O1 158.7(2), P–N 163.8(2), P–C9 189.3(3), Cl–C10 174.3(4), F1–C10 134.6(4), F2–C10 134.4(4), C9–C10 156.6(4); O1–P–N 103.62(12), O1–P–C9 104.47(13), O3–P–C9 110.71(14), O3–P–N 115.39(13), O3–P–O1 114.28(13), N–P–C9 107.52(13), C1–O1–P 127.0(2), C7–N–P 121.2(2), C8–N–P 119.1(2), N'–C9–O1' 112.1(2), N'–C9–C10 112.6(3), N'–C9–P 111.3(2), C10–C9–P 111.2(2), O1'–C9–C10 100.6(2), O1'–C9–P 108.5(2), F2–C10–F1 105.9(3)

entstandenen Chlortrimethylsilan zur ebenfalls instabilen Zwischenverbindung **7b**, aus der sich durch intramolekulare Reaktion die Verbindungen **7** und **7c** bilden. **7c** wurde massenspektrometrisch durch sein Molekül-Ion nachgewiesen. Der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert von **7c** liegt mit +2.7 in dem für diese Verbindungsart typischen Bereich. Die als Hauptprodukt isolierte Verbindung **7** wurde durch Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

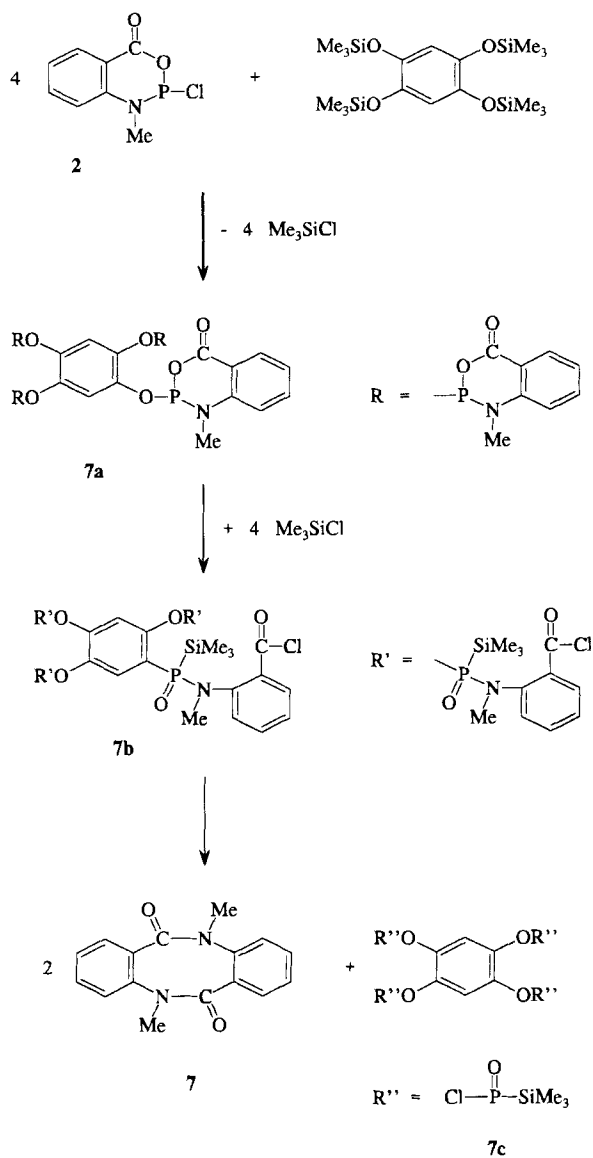
Kristallstrukturanalyse von **7**

Das konnektivitätsbezogen spiegelsymmetrische Molekül der Verbindung **7** (Abb. 3) zeigt keine kristallographische Symmetrie. Der zentrale Achtring weist eine ausgeprägte Wannenkongformation auf. C1, N1, C3 und N2 liegen etwa in einer Ebene (mittlere Abweichung hiervon 0.1 pm), die restlichen Ringatome auf der gleichen Seite außerhalb dieser Ebene (Abstände zur Ebene: C10 102.6, C11 104.2, C20 100.2, C21 98.9 pm). Eine durch N1, C3, C10–C15 gelegte Ebene bildet mit einer durch N2, C1, C20–C25 gelegten Ebene einen Diederwinkel von 74.8° .

Darstellung von **8** und **9**

Anders als für die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyloxy)benzol mit **2** beschrieben, verlief die Reaktion von **2** mit 2,2'-Bis(trimethylsilyloxy)biphenyl nach Gl. (5) wie erwartet unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan und Bildung von **8**.

Verbindung **8** wurde mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Methoden charakterisiert (siehe Experimenteller Teil). Die Synthese von **8** erfolgte, um nach Umsetzung mit Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I) das Koordinationsverhalten seiner zwei

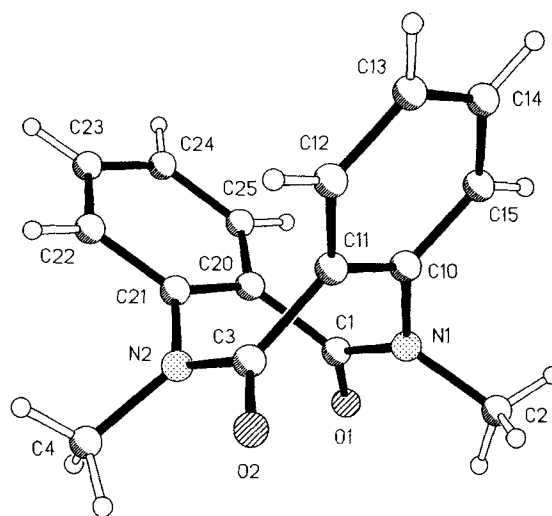


Phosphor(III)-Atome gegenüber Gold(I) zu untersuchen. Aus diesem Grund wurde an **8** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und die Ergebnisse unten mit denen für den Goldkomplex **9** verglichen.

Die Darstellung von Gold(I)-Komplexen durch Umsetzung von Phosphor(III)-Verbindungen mit Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)^[7] ist, bedingt durch die leichte Austauschbarkeit des Tetrahydrothiophens gegen Liganden mit größerer Nucleophilie und größerer Affinität zum weichen Gold(I)-Zentrum, eine gängige Methode. Die Umsetzung von **8** mit dem Goldkomplex nach Gl. (5) ergab den Bis{chlorogold(I)}-Komplex **9**, der einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurde.

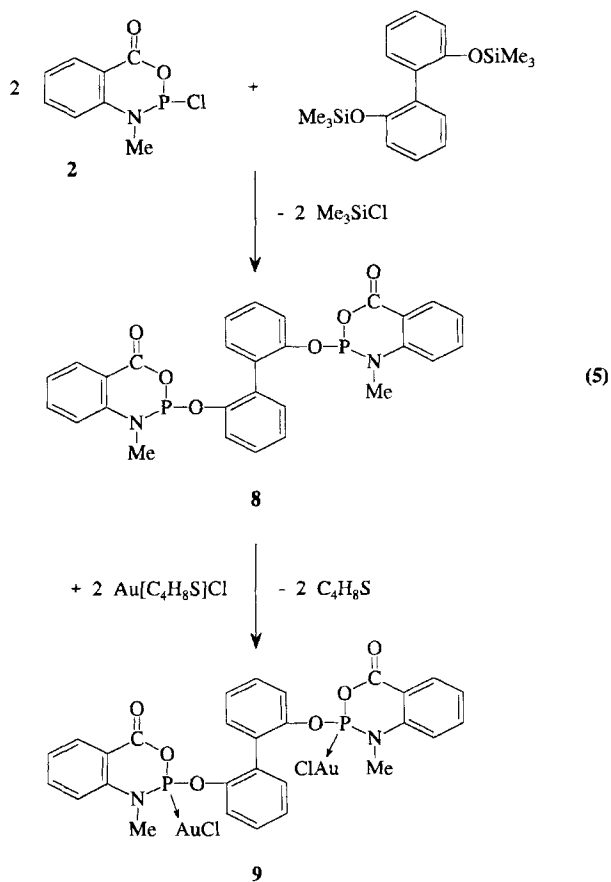
Kristallstrukturanalyse von **8**

In Verbindung **8** (Abb. 4) zeigen beide Heterocyklen die bei ähnlichen Verbindungen bereits beobachtete Briefumschlagkonformation^[4]. P liegt 48.1 pm, P' 51.8 pm außerhalb der jeweiligen Ebene durch die restlichen fünf Ring-



(4)

Abb. 3. Struktur des Moleküls **7** im Kristall; Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N1–C1 135.2(5), N1–C2 147.6(4), N2–C3 135.0(5), N2–C4 147.4(4), O1–C1 123.8(5), O2–C3 123.6(5); C1–N1–C10 122.1(3), C3–N2–C21 122.2(2), N1–C1–C20 117.2(4), N2–C3–C11 117.5(3)



atome, deren mittlere Abweichungen 0.9 bzw. 1.8 pm betragen. Die verbrückenden Phenylenringe stehen in einem Winkel von 54° zueinander (Torsionswinkel C9–C10–C10'–C9' 56°). An den pyramidalen Phosphoratomen sind verengte Tetraederwinkel zu erkennen [O1'–P'–O3' 98.3(2)° bis O1–P–O3 99.4(2)°]. Die exocyclischen P–O-

Bindungsabstände sind in **8** mit P–O3 165.8(4) und P'–O3' 166.4(4) pm kaum größer als die endocyclischen [P–O1 164.9(4), P'–O1' 164.2(4) pm]. Vermutlich erlaubt die direkte Nachbarschaft des Diphenylsystems hier eine bessere exocyclische Delokalisierung als dies in Verbindung **5** der Fall ist.

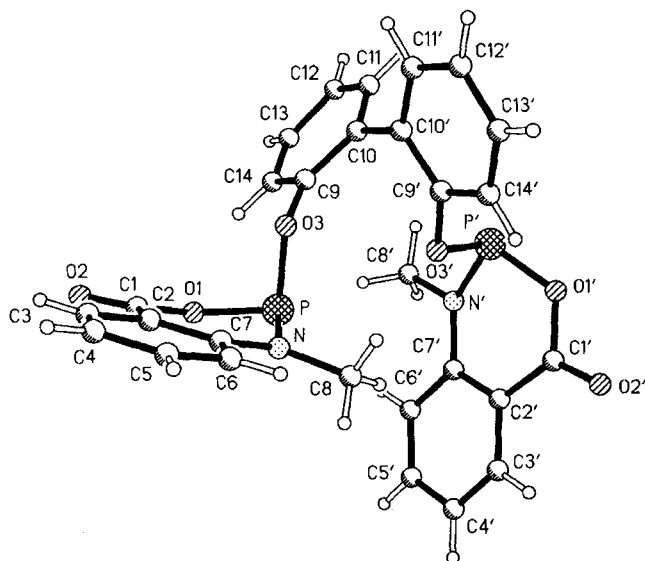


Abb. 4. Struktur des Moleküls **8** im Kristall; Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–O1 164.9(4), P–O3 165.8(4), O3–C9 139.4(6), P'–O1' 164.2(4), P'–O3' 166.6(4), O3'–C9' 140.6(6); O1–P–N 99.0(2), O1–P–O3 99.4(2), O3–P–N 98.2(2), C1–O1–P 127.3(4), C7–N–P 124.0(4), C8–N–P 115.1(4), C9–O3–P 118.3(3), O1'–P'–N' 99.2(2), O1'–P'–O3' 98.3(2), O3'–P'–N' 99.1(2), C1'–O1'–P' 125.9(4), C7'–N'–P' 123.1(4), C8'–N'–P' 115.8(4), C9'–O3'–P' 113.6(3)

Kristallstrukturanalyse von **9**

Verbindung **9**, der Bis{chlorogold(I)}-Komplex von **8**, kristallisiert als Dichlormethan-Solvat. Die gegenüber **8** zusätzlich auftretende Koordination der Phosphoratom in Verbindung **9** wirkt sich auf die gesamte Molekülgeometrie aus (Abb. 5). Der Hauptunterschied besteht in einer Drehung um die exocyclische P'–O3'-Bindung; Die Torsionswinkel C9–O3–P–N betragen 164, –156°, C9'–O3'–P'–N' –163, 95° für **8** bzw. **9**. Lediglich einer der beiden Heterocyclen von **9** liegt in einer Briefumschlagkonformation vor: P' liegt 49.0 pm außerhalb einer durch O1', C1', C2', C7' und N' gelegten Ebene; mittlere Abweichung von dieser Ebene 1.4 pm. P liegt 24.9 pm außerhalb einer durch die restlichen Ringatome gelegten Ebene, die Abweichung beträgt hier allerdings 6.4 pm. Die mittlere Abweichung einer durch N, C1, C2 und C7 gelegten Ebene beträgt nur 1.1 pm; hier liegen P 46.3 pm und O1 28.7 pm außerhalb auf der gleichen Seite. Die Phenylringe sind mit interplanarem Winkel 64.3° (Torsionswinkel C9–C10–C10'–C9' 60°) et was stärker gegeneinander geneigt als in **8**. Die heteroaromatischen Systeme (O1, N, C3–C7; O1', N', C3'–C7') sind nahezu parallel angeordnet; der Diederwinkel beträgt 9.2°. Die Chlorogold(I)-Reste zeigen nur geringe Abweichungen von der erwarteten linearen Koordination: P–Au–Cl 173.40(7), P'–Au'–Cl' 177.56(7)°. Folgende in-

termolekulare Gold-Gold-Kontakte werden beobachtet: Au–Au (2 – x, – y, 1 – z) 341.1(1) pm, Au'–Au' (– x, – y, 2 – z) 402.1(1) pm. Diese sind aber für Au(I), wo Kontakte im Bereich 275–330 pm oft beobachtet werden, nicht als sehr kurz anzusehen^[8].

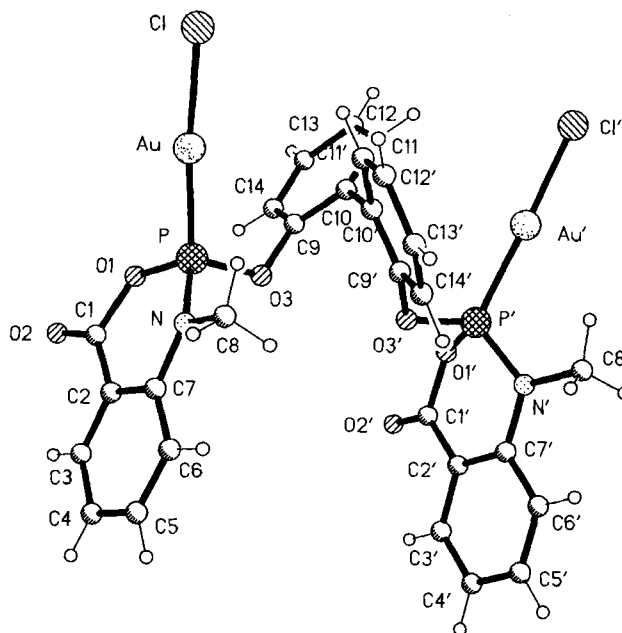
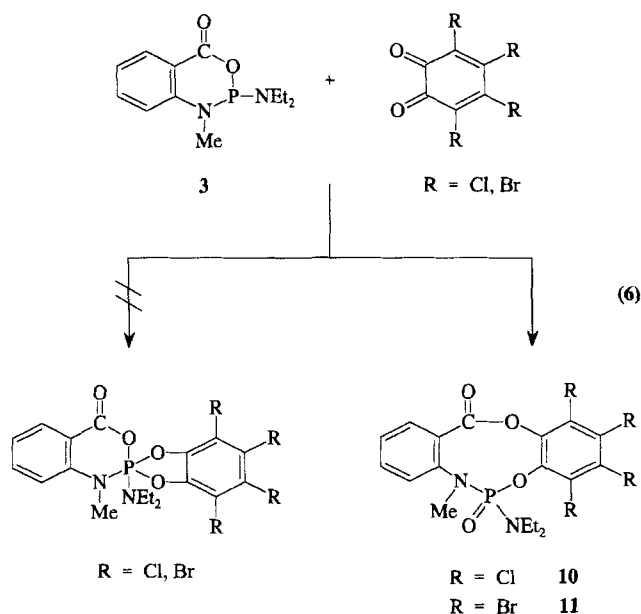


Abb. 5. Struktur des Moleküls **9** im Kristall. Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Au–P 221.0(2), Au–Cl 228.5(2), P–O1 159.0(5), P–O3 160.7(5), Au'–P' 220.0(2), Au'–Cl' 227.8(2), P'–O1' 159.2(5), P'–O3' 159.7(5), O3'–C9' 141.6(8); P–Au–Cl 173.40(7), O1–P–N 103.8(3), O1–P–Au 113.2(2), N–P–Au 120.6(2), O1–P–O3 103.0(3), O3–P–N 103.8(3), O3–P–Au 110.7(2), C1–O1–P 129.5(5), C7–N–P 122.4(5), C8–N–P 117.4(5), C9–O3–P 118.8(4), P'–Au'–Cl' 177.56(7), O1'–P'–N' 102.7(3), O1'–P'–Au' 114.7(2), O1'–P'–O3' 98.5(3), O3'–P'–N' 108.7(3), O3'–P'–Au' 114.2(2), N'–P'–Au' 116.0(2), C1'–O1'–P' 125.5(5), C7'–N'–P' 120.8(5), C8'–N'–P' 119.2(5), C9'–O3'–P' 119.4(4)

Bildung von **10** und **11**

Die Reaktion von *o*-Benzochinonen mit Verbindungen des trivalenten Phosphors ist bekannt^[9]. Dabei addiert sich das Chinonsystem oxidativ an das λ³-Phosphoratom unter Bildung eines Phosphorans. Gleiches Verhalten wurde für die Umsetzung von **3** mit Tetrachlor- oder Tetrabrom-*o*-benzochinon erwartet. Die Umsetzung der Phosphor(III)-Verbindung **3** mit den beiden tetrahalogen-substituierten Benzochinonen lieferte jedoch nach Gl. (6) die unerwarteten Reaktionsprodukte **10** und **11**.

Die für diese Reaktion typische oxidative Addition des Chinons an das λ³P-Atom wurde nicht beobachtet. Es erfolgte statt dessen eine Insertion des Chinonsystems in den heterocyclischen Ring der Phosphorkomponente **3** unter Bildung eines neungliedrigen Heterocyclus und Bildung einer Phosphorylgruppierung. Das ungewöhnliche Reaktionsverhalten liegt vermutlich in der geringen Stabilität des heterocyclischen Systems von **3** begründet. Dadurch wird die Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung und die Insertion des Chinons begünstigt, und es kommt nach Gl. (6) zur Bildung von **10** und **11**.



Ähnlich verlief die Umsetzung von Dihydrobenzodioxaphosphorinonen mit Carbonylverbindungen. Es wurden Insertionsreaktionen der Carbonylkomponente in das heterocyclische System unter Ringerweiterung beobachtet^[10].

Für Verbindung **10** als einen Vertreter des aus der ungewöhnlichen Reaktion nach Gl. (6) resultierenden Verbindungstyps wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse von **10**

Die Röntgenstrukturanalyse von **10** konnte in Ermangelung geeigneter Einkristalle nur mit unbefriedigender Genauigkeit durchgeführt werden; dennoch zeigt sie, daß **10** nicht die Struktur des erwarteten Spirophosphorans besitzt. Es liegt vielmehr ein Insertionsprodukt mit einem zentralen neungliedrigen Ring vor. Dieser Neunring besteht aus zwei Ebenen [N1, C1, C2, C7; O3, O4, C13, C18], die durch die Strecken O3–C1 sowie durch O4–P–N1 miteinander verbunden sind. Die Ebenen bilden einen Winkel von 22.9° zueinander, P liegt 106 bzw. 101 pm außerhalb auf der gleichen Seite dieser Ebenen. O1 ist *endo*-, die NEt₂-Gruppe *exo*-konfiguriert. Eine Ethylgruppe (C9, C9', C10) ist ungeordnet. Die Koordinationsgeometrie am Phosphoratom ist stark verzerrt tetraedrisch [98.5(9)° O4–P–N2 bis 121.5(11)° O1–P–N2].

Den Firmen *BASF AG*, *Bayer AG* und *Hoechst AG* wird für die Bereitstellung von Chemikalien, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Beihilfe gedankt. I. N. dankt der *Bundesanstalt für Arbeit* für eine ABM-Stelle. Die Autoren danken Dr. T. Meyer für die Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsiloxy)benzol und 2,2'-Bis(trimethylsiloxy)biphenyl.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zu den spektroskopischen Methoden (NMR, MS) entsprechen den in Lit.^[4] angegebenen. Die Bezeichnung i.Vak. bezieht sich auf einen Druck von 0.1 Torr. Die Angabe *J*(PC) in den ¹³C-NMR-Daten gibt die PC-

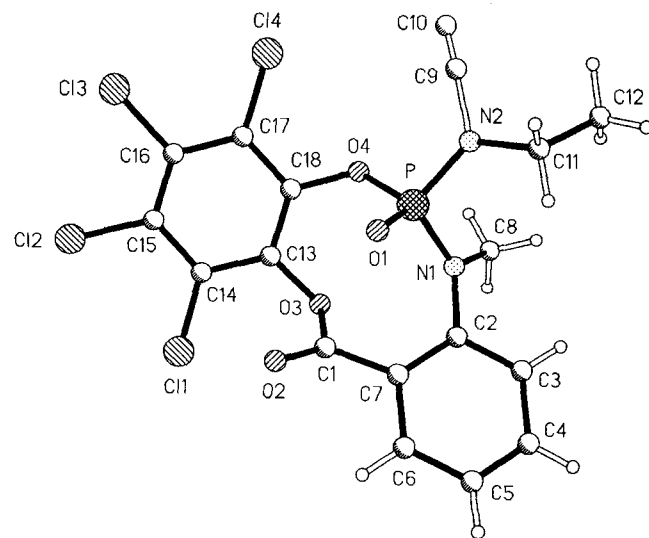


Abb. 6. Struktur des Moleküls **10** im Kristall. Nur eine Lage der ungeordneten Ethylgruppe (C9, C10) ist dargestellt. Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–O1 146.2, P–O4 161.7(14); O1–P–N1 111.8(10), O1–P–N2 121.5(11), O1–P–O4 111.7(9), O4–P–N2 98.5(9), O4–P–N1 108.8(9), N2–P–N1 103.2(11), O3–C1–C7 108(2), C13–O3–C1 118(2)

Kopplungskonstante über *n* Bindungen an (*n* = 2, 3), wobei *n* nicht angegeben werden kann.

Ausgangsverbindungen: Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: 2-Chlor-1,2-dihydro-1-methyl-4*H*-3,1,2-oxazaphosphorin-4-on^[2] (**2**), 2-(Diethylamino)-1,2-dihydro-1-methyl-4*H*-3,1,2-oxazaphosphorin-4-on^[4] (**3**), Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)^[7]. Alle weiteren Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich. 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsiloxy)benzol und 2,2'-Bis(trimethylsiloxy)biphenyl wurden wie folgt dargestellt:

1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsiloxy)benzol: In 11.9 g (74.0 mmol) Hexamethyldisilazan wurden 5.2 g (36.8 mmol) 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol suspendiert. Es wurden 2 Tropfen Chlortrimethylsilan zugesetzt, und die Reaktionsmischung wurde so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die NH₃-Entwicklung aufhörte. Anschließend wurden bei Raumtemp. 20 ml Petrolether (30/40) zum Ausfällen des Produktes zugesetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 5 ml Petrolether (30/40) gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 13.5 g (85%), Schmp. 110°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 0.21 [s, (CH₃)₃Si], 6.33 (s, C₆H₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 0.0 [s, (CH₃)₃Si], 113.4 und 139.9 (2 s, C₆H₂). – EI-MS, *m/z* (%): 430 (100) [M]⁺, 73 (53) [Me₃Si]⁺. – C₁₈H₃₈O₄Si₄ (430.8): ber. C 50.18, H 8.89; gef. C 49.10, H 9.13.

2,2'-Bis(trimethylsiloxy)biphenyl: Eine Lösung von 10.0 g (53.7 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 8.7 g (53.9 mmol) Heptamethyldisilazan und 2 Tropfen Chlortrimethylsilan in 40 ml Toluol wurde solange erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte. Anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und die verbleibende Flüssigkeit i.Vak. destilliert. Ausb. 14.7 g (83%), Sdp. 147°C/2.0 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 0.29 [s, (CH₃)₃Si], 6.78–7.30 (m, C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 0.0 [s, (CH₃)₃Si], 119.3, 120.5, 127.9, 130.6, 131.6, 152.8 (6 s, C₆H₄). – EI-MS, *m/z* (%): 330 (17) [M]⁺, 73 (100) [Me₃Si]⁺. – C₁₈H₂₆O₂Si₂ (330.6): ber. C 65.40, H 7.93; gef. C 65.85, H 8.07.

Darstellung von 4/4a: Einer Mischung aus 2.16 g (10 mmol) **2** und 0.80 g (10 mmol) Pyridin in 50 ml Ethylacetat/Benzol (1:1) wurden bei 0°C 0.18 g (10 mmol) Wasser zugesetzt. Es wurde auf

Raumtemp. erwärmt und 3 h gerührt. Anschließend wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. vom Filtrat entfernt, der Rückstand zweimal mit 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.40 g (20%), Schmp. 62°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 3.27 [d, ³J(PH) = 8.88 Hz, CH₃N], 7.68 [d, ¹J(PH) = 645.61 Hz, PH], 6.75–8.10 (m, C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 30.47 [d, ²J(PC) = 5.96 Hz, CH₃N], 172.49 [d, ²J(PC) = 4.21 Hz, C=O], 114.75 [d, ⁿJ(PC) = 7.50 Hz], 122.62 (s), 128.32 (s), 132.51 (s), 132.81 (s), 137.46 (s) {C₆H₄}. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 2.33 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 197 (4) [M]⁺, 150 (100) [M – PO]⁺, 105 (90) [C₆H₄NMe]⁺, 104 (88) [C₆H₄CO]⁺, 76 (40) [C₆H₄]⁺. – C₈H₈NO₃P (197.1): ber. C 48.74, H 4.09, N 7.11; gef. C 48.12, H 4.26, N 7.36.

Bildung von 5: In einem Schlenk-Rohr wurde eine Lösung von 1.97 g (10 mmol) **4** in 50 ml Dichlormethan bei Raumtemp. an der Luft stehengelassen. Nach 1 d wurde **5** als kristalliner Feststoff erhalten. In der Reaktionslösung wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch Phosphorige Säure (δ = 5.37) nachgewiesen. Ausb. 0.25 g (15%), Schmp. 78°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.85 (s, HNCH₃), 3.26 [d, ³J(PH) = 8.93 Hz, NCH₃], 6.44–8.14 (m, C₆H₄), 9.39 (s, NH). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 119.67 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 330 (24) [M]⁺, 302 (<1) [M – CO]⁺, 180 (16) [C₆H₄CONMePO]⁺, 134 (100) [C₆H₄CONMeH]⁺, 105 (16) [C₆H₄NMe]⁺, 76 (10) [C₆H₄]⁺. – C₁₆H₁₅N₂O₄P (330.3): ber. C 58.18, H 4.58, N 8.48; gef. C 56.88, H 5.48, N 8.40.

Bildung von 6: Eine Suspension von 1.49 g (6.89 mmol) **2** und 1.05 g (6.89 mmol) Natrium-chlordifluoracetat in 20 ml Toluol wurde 5 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde zentrifugiert, filtriert und das Filtrat i. Vak. auf die Hälfte seines Volumens eingengt. Es wurden tropfenweise 2 ml Diethylether bis zum Auftreten einer leichten Trübung zugesetzt und die Reaktionslösung 4 d bei –30°C aufbewahrt. Der dabei entstehende kristalline Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.45 g (29%), Schmp. 170°C (Zers.). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 7.61 [t, ³J(PF) = 5.82 Hz]. – C₁₈H₁₄ClF₂N₂O₅P (442.7): ber. C 48.83, H 3.19, N 6.33; gef. C 48.11, H 3.21, N 6.08.

Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsiloxy)benzol mit 2; Bildung von 7: Zu einer Suspension von 0.43 g (0.99 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsiloxy)benzol in 5 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. innerhalb 1 min eine Lösung von 0.85 g (3.96 mmol) **2** in 5 ml Dichlormethan getropft. Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch keine Umsetzung beobachtet. Das Lösungsmittel wurde daraufhin i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Toluol versetzt und die Mischung 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff über eine Fritte abgetrennt und viermal mit jeweils 4 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde 1 d bei –30°C aufbewahrt. Der dabei ausgefallene kristalline Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.11 g (21%), Schmp. 133°C. – EI-MS, *m/z* (%): 266 (<1) [M]⁺, 152 (100) [(C₆H₄)₂]⁺, 133 (34) [C₆H₄N(Me)C=O]⁺, 105 (90) [C₆H₄NMe]⁺, 104 (88) [C₆H₄C=O]⁺, 76 (40) [C₆H₄]⁺. – C₁₆H₁₄N₂O₂ (266.3): ber. C 72.17, H 5.30, N 10.52; gef. C 71.96, H 5.19, N 10.59.

Darstellung von 8: Eine Lösung von 1.10 g (5.1 mmol) **2** und 0.84 g (2.55 mmol) 2,2'-Bis(trimethylsiloxy)biphenyl in 10 ml Toluol wurde 10 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat 50 d bei –30°C aufbewahrt. Es wurden 0.92 g (66%) eines farblosen Feststoffes isoliert, der aus 10 ml Dichlormethan/Diethylether (1:1) umkristallisiert wurde. Schmp. 146–148°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.49 [d, ³J(PH) = 13.34 Hz, CH₃N], 6.52–7.95 (m, C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 32.26 [d, ²J(PC) = 39.31 Hz, CH₃N], 158.98 [d,

²J(PC) = 8.87 Hz, C=O]. {C₆H₄}: Drei Resonanzlinien, die aufgrund des DEPT-NMR-Spektrums den quartären C-Atomen zugeordnet werden: (δ = 114.10 [d, ⁿJ(PC) = 5.79 Hz], 145.06 [d, ⁿJ(PC) = 5.95 Hz], 149.50 (s); sieben Resonanzlinien, die den tertiären C-Atomen zugeordnet werden: δ = 114.85 (s), 120.57 [d, ⁿJ(PC) = 9.32 Hz], 121.09 (s), 124.59 (s), 129.34 (s), 131.52 [d, ⁿJ(PC) = 9.28 Hz], 135.95 (s). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 124.61 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 364 (30) [M – C₆H₄CONMePO]⁺, 348 (100) [M – C₆H₄CONMePO₂]⁺, 304 (46) [M – C₆H₄CONMePO₂ – CO₂]⁺, 180 (20) [C₆H₄CONMePO]⁺, 105 (12) [C₆H₄NMe]⁺. – C₂₈H₂₂N₂O₆P₂ (544.45): ber. C 61.77, H 4.07, N 5.15; gef. C 61.84, H 4.19, N 4.90.

Darstellung von 9: Eine Lösung von 30 mg (0.06 mmol) **8** und 40 mg (0.12 mmol) Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I) in 3 ml Dichlormethan wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt, dann 5 d bei Raumtemp. stehengelassen. Dabei bildete sich ein Feststoff, der aus Dichlormethan umkristallisiert wurde. Ausb. 42 mg (70%), Schmp. 109°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.93 [d, ³J(PH) = 14.92 Hz, CH₃N], 6.81–7.99 (m, C₆H₄). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 114.25 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 348 (100) [M – C₆H₄CONMePO₂ – 2 AuCl]⁺, 180 (42) [C₆H₄CONMePO]⁺, 168 (90) [(C₆H₄)₂O]⁺, 105 (52) [C₆H₄NMe]⁺, 104 (48) [C₆H₄CO]⁺, 76 (24) [C₆H₄]⁺. Es wurde kein goldhaltiges Fragment beobachtet. – C₂₈H₂₂Au₂Cl₂N₂O₆P₂ (1009.3): ber. C 33.32, H 2.20, N 2.78; gef. C 32.65, H 2.12, N 2.81.

Bildung von 10: Zu einer Lösung von 0.70 g (2.78 mmol) **3** in 7 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. innerhalb von 30 min eine Lösung von 0.68 g (2.78 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 10 ml Dichlormethan getropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Diethylether und 10 ml Petrolether (30/40) fiel ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde das Reaktionsgemisch 1 d bei –30°C gelagert. Anschließend wurde filtriert, der Feststoff zweimal mit je 5 ml Petrolether (30/40) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Er wurde aus Diethylether/Petrolether (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.67 g (49%), Schmp. 188–189°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 1.20 [t, ³J(HH) = 6.94 Hz, N(CH₂CH₃)₂], 3.26 [d und q überlagert; N(CH₂CH₃)₂ und NCH₃], 7.25–7.89 (m, C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 14.42 [s, N(CH₂CH₃)₂], 38.19 [m, N(CH₂CH₃)₂], 40.54 [d, ²J(PC) = 4.99 Hz, NCH₃], 125.51–133.74 (6 s, C₆H₄), 145.27 (s, C=O). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 12.30 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 496 (10) [M]⁺, 426 (8) [M – 2 Cl]⁺, 252 (<1) [M – C₆Cl₄O₂]⁺, 180 (8) [C₆H₄CONMePO]⁺, 152 (20) [C₆H₄NMePO]⁺, 133 (100) [C₆H₄CONMe]⁺, 105 (70) [C₆H₄NMe]⁺, 104 (22) [C₆H₄CO]⁺, 72 (24) [(C₂H₅)₂N]⁺. – C₁₈H₁₇Cl₄N₂O₄P (498.1): ber. C 43.40, H 3.44, N 5.62; gef. C 43.56, H 3.49, N 5.41.

Bildung von 11: Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **10** beschrieben. Ansatz: 0.70 g (2.78 mmol) **3** in 7 ml Dichlormethan; 1.18 g (2.78 mmol) Tetrabrom-*o*-benzochinon in 10 ml Dichlormethan. Ausb. 1.34 g (71%), Schmp. 172–174°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 1.19 [t, ³J(HH) = 6.98 Hz, N(CH₂CH₃)₂], 3.25 [d, ³J(PH) = 8.95 Hz, CH₃N], 3.44 [q, ³J(HH) = 7.01 Hz, N(CH₂CH₃)₂], 7.33–7.87 (m, C₆H₄). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 12.32 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 676 (22) [M]⁺, 604 (20) [M – (C₂H₅)₂N]⁺, 133 (56) [C₆H₄CONMe]⁺, 72 (100) [(C₂H₅)₂N]⁺. – C₁₈H₁₇Br₄N₂O₄P (675.9): ber. C 31.98, H 2.54, N 4.14; gef. C 31.08, H 2.52, N 3.53.

Kristallstrukturanalysen: Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel-de Haën) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3 mit LT-2 Tieftemperaturzusatz, im Falle

Tab. 1. Kristalldaten der Verbindungen 5–10

Verbindung	5a	5b	6	7	8	9 · CH ₂ Cl ₂	10
Formel	C ₁₆ H ₁₅ N ₂ O ₄ P	C ₁₆ H ₁₅ N ₂ O ₄ P	C ₁₈ H ₁₄ ClF ₂ N ₂ O ₅ P	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₆ P ₂	C ₂₉ H ₂₄ Au ₂ Cl ₄ N ₂ O ₆ P ₂	C ₁₈ H ₁₇ Cl ₄ N ₂ O ₄ P
M _r	330.3	330.3	442.7	266.3	544.4	1094.2	498.1
Kristallhabitus	Hellgelbes Prisma	Gelbes Prisma	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma	Farblose Tafel
Kristallgröße (mm)	0.9 x 0.7 x 0.6	0.8 x 0.4 x 0.35	0.5 x 0.25 x 0.25	0.4 x 0.35 x 0.15	0.35 x 0.15 x 0.1	0.6 x 0.15 x 0.1	0.45 x 0.10 x 0.02
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Temperatur (°C)	-100	-130	-100	-100	-100	-100	-100
Gitterkonstanten :							
a (pm)	812.1(2)	1561.4(3)	762.3(2)	846.6(2)	1469.6(4)	832.0(2)	1501.3(5)
b (pm)	928.0(2)	1399.3(3)	1766.9(4)	1695.5(4)	994.4(3)	1248.0(3)	1073.3(5)
c (pm)	1060.1(3)	1450.7(3)	1328.9(3)	931.0(2)	1755.9(4)	1740.9(4)	1486.0(6)
α (°)	91.81(2)	-	-	-	-	74.60(2)	-
β (°)	98.36(3)	105.98(3)	92.86(2)	90.45(2)	94.42(2)	77.04(2)	118.75(4)
γ (°)	91.36(2)	-	-	-	-	76.82(2)	-
V (nm ³)	0.7681	3.0471	1.7877	1.3363	2.5584	1.6708	2.099
Z	2	8	4	4	4	2	4
D _x (Mg m ⁻³)	1.428	1.440	1.645	1.324	1.413	2.175	1.560
F(000)	344	1376	904	560	1128	1032	996
μ (mm ⁻¹)	0.20	0.20	0.36	0.09	0.22	9.23	0.67
2 θ _{max} (°)	50	55	50	50	50	55	50
Zahl der Reflexe :							
gemessen	3330	3663	3870	3118	4741	7685	3800
unabhängig	2713	3510	3145	1577	4521	7685	3649
R _{int}	0.041	0.001	0.026	0.034	0.040	-	0.064
wR(F ²) (alle Refl.)	0.094	0.101	0.127	0.137	0.184	0.100	0.630
R(F) (beob. Refl.)	0.031	0.038	0.043	0.043	0.058	0.036	0.150
Zahl der Parameter	210	214	264	183	345	408	273
S	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0	1.0	1.2
Max. $\Delta\sigma$	<0.001	0.001	0.003	<0.001	<0.001	0.003	0.033
Max. $\Delta\rho$ (e pm ⁻³ × 10 ⁶)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	3.1	1.1

von **5b** Stoe STADI4-Diffraktometer mit Siemens LT-2-Tiefemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung gemessen. Die Gitterkonstanten wurden im Falle der Verbindung **5b** aus $\pm\omega$ -Werten von 47 Reflexen im 2 θ -Bereich 20–22° verfeinert, für alle anderen Verbindungen wurde die Orientierungsmatrix aus ca. 50 Diffraktometerwinkeln im 2 θ -Intervall 20–23° verfeinert. Für **6** wurde eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von Psiscans durchgeführt (min./max. Transmission 0.52/0.96). Die Kristalldaten sind in Tab. 1 aufgeführt. – *Strukturlösung und -verfeinerung*: Die Strukturen wurden mit Ausnahme von **6** mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F² (Programm SHELXL-92, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) verfeinert. Struktur **6** wurde mit der Patterson-Methode gelöst. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell oder mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Das Aminowasserstoffatom in **5b** wurde frei verfeinert. Das C9-Kohlenstoffatom in **10** ist ungeordnet und wurde auf alternativen Lagen verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Strukturanalysen wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie den Deponiernummern CSD-400753–400759 angefordert werden.

- [1] A. Mendoz, B. Garrigues, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur* **1978**, *4*, 47–52.
 [2] A. K. Kuliev, V. V. Moskva, D. A. Akhmedzade, E. B. Sakhnovskaya, T. V. Zykhova, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 1671–1672.
 [3] A. K. Kuliev, V. V. Moskva, D. A. Akhmedzade, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 457–458.
 [4] A. Fischer, I. Neda, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *83*, 135–148.
 [5] R. A. Sabirova, L. V. Nesterov, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, *37*, 732–734.
 [6] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim und New York, **1987**, S. 56.
 [7] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471–475.
 [8] [8a] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, *14*, 102–118. – [8b] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1983**, *16*, 114–124. – [8c] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1986**, *19*, 46–57. – [8d] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11–21. – [8e] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749–757.
 [9] C. Grundmann, *ortho-Chinone in: Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York, **1979**, Bd. 7/3b, S. 170ff. und dort zitierte Literatur.
 [10] L. V. Chvertkina, P. S. Khokhlov, V. F. Mironov, *Uspekhi. Khim.* **1992**, *61*, 1839–1863.

[56/94]