

Zur Chemie der 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-one: Umsetzungen mit Hexafluoraceton; Thermolytische und hydrolytische Umwandlung der gebildeten Spirophosphorane

Hans-Jürgen Plinta, Ion Neda und Reinhard Schmutzler*

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

(Eingegangen am 13. Juli 1993; akzeptiert am 6. Oktober 1993)

Abstract

The reactions of the 1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-P-substituted-(2-chloroethyl)- or bis(2-chloroethyl)amino-2 λ^3 -phosphorinan-4-ones **1** and **4** with hexafluoroacetone in a molar ratio of 1:2 furnished the spirophosphoranes **2** and **5**. In the reaction of **1** with hexafluoroacetone, small amounts of the by-product **3**, involving λ^4 phosphorus were formed and characterized by ^{19}F and ^{31}P NMR spectroscopy. The 1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-oxo-5,6-benzo-2 λ^4 -phosphorinan-4-ones **6** and **7** were obtained from the spirophosphoranes **2** and **5**, either by reaction with water or on heating; in the latter case, the elimination of tetrakis(trifluoromethyl)oxirane is suggested as occurring. Characterization of **2** and **5–7** was on the basis of their ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - and ^{31}P -NMR spectra, and their mass spectra.

Zusammenfassung

Die Umsetzung der 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-P-substituierten-(2-chlorethyl)- oder bis(2-chlorethyl)amino-2 λ^3 -phosphorinan-4-one **1** und **4** mit Hexafluoraceton im Molverhältnis 1:2 führte zu den Spirophosphoranen **2** und **5**. Im Fall der Umsetzung von **1** mit Hexafluoraceton wurde das Nebenprodukt **3** mit λ^4 Phosphor in geringen Mengen gebildet und mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-oxo-5,6-benzo-2 λ^4 -phosphorinan-4-one **6** und **7** wurden aus den Spirophosphoranen **2** und **5**, entweder durch Umsetzung mit Wasser oder durch Erwärmen erhalten; es wird die Eliminierung von Tetrakis(trifluormethyl)oxiran angenommen. Die Charakterisierung der Verbindungen **2** und **5–7** erfolgte anhand ihrer ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren und ihrer Massenspektren.

Einleitung

In den letzten Jahren wurde über eine Reihe phosphorylierter 4,6-Dioxo-1,3,5,2-triazaphosphorinane berichtet, die Phosphor in den Koordinationszahlen 3, 4 und 5 enthalten. Die Art der Substituenten am Phosphoratom ist in einem weiten Rahmen variiert worden und reicht von halogen-, alkyl- und diorganylamino-substituierten 4,6-Dioxo- λ^3 -1,3,5,2-triazaphosphorinanderivaten bis zu solchen, die spirocyclische $\lambda^5\text{P}$ -Systeme mit Brenzcatechyl- oder Pinakoly-Resten am Phosphor enthalten [1–4]. Vor kurzem wurden neuartige 5,6-Benzo-1,3,2-diazaphosphorinanone beschrieben, in denen der Phosphor in den Koordinationszahlen 3, 4 und 5 vorlag und Halogen- oder Diorganylamino-Substituenten trug [5, 6].

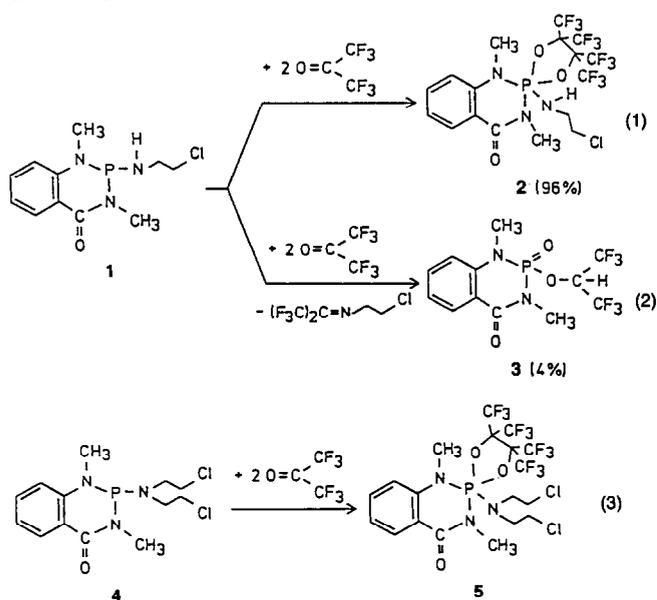
Über die Umsetzung von Phosphor(III)-Verbindungen mit Hexafluoraceton ist mehrfach berichtet worden [6, 7–13]. Dabei erfolgt in den meisten Fällen oxidative Addition von zwei Äquivalenten Hexafluoraceton an Phosphor(III). Ungewöhnliche Reaktionen durch thermische Belastung bzw. Hydrolyse von perfluorpinakoly-substituierten Spirophosphoranen unter Einschluß des Benzodiazaphosphorinan-Heterocyclus werden in dieser Arbeit beschrieben. Derartige Reaktionen sind vor kurzem an 4,6-Dioxo-1,3,5,2-triazaspirophosphoranen studiert worden [3, 4].

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung der (2-Chlorethylamino)- bzw. Bis-(2-chlorethyl)amino-benzodiazaphosphorinanone **1** und **4** mit Hexafluoraceton im Molverhältnis 1:2 führte gemäß den Gl. (1) und (3) in guten Ausbeuten zu den

*Autor für Korrespondenz.

Spirophosphoranen **2** und **5**. Die oxidative Addition von zwei Äquivalenten Hexafluoraceton an $\lambda^3\text{P}$ ist literaturbekannt [3, 4, 6] und wird in den NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten (Experimenteller Teil) reflektiert. Geringe Mengen von **3** konnten ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [$\delta (^{19}\text{F}) = -74.51$ (s) ppm; $\delta (^{31}\text{P}) = 9.01$ (s) ppm]. Die quantitativen Anteile der Verbindungen **2** und **3** wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt [Gl. (1) und Gl. (2)]. Die vermutete Bildung von Hexafluormethyl-2-chlorethylimin ist in der Literatur bisher nicht erwähnt worden. Das Imin konnte aufgrund zu niedriger Konzentration nicht nachgewiesen werden [Gl. (2)].



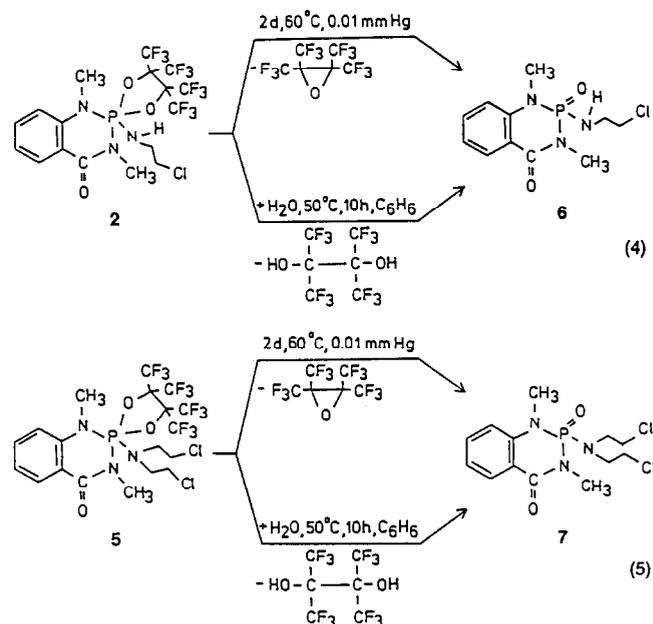
Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte für **2** (s, -47.93 ppm) und **5** (s, -45.88 ppm) liegen im üblichen Verschiebungsbereich [6, 14]. Überraschend sind hingegen die unterschiedlichen ^{19}F -NMR-Spektren beider Verbindungen. Zeigt das Spektrum von **2** bei 20°C lediglich ein Singulett bei -76.42 ppm, was auf Pseudorotationsprozesse und damit eine Äquilibrierung der beiden $(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Resonanzen hinweist, so sind für **5** zwei Multipletts bei -69.10 ppm und -68.62 ppm zu beobachten. Die Ursache hierfür ist offensichtlich in einem Fehlen der Pseudorotation der axialen und äquatorialen $(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen zu suchen, wie dies auch schon bei anderen Additionsprodukten von Hexafluoraceton an λ^3 -Phosphorverbindungen beobachtet wurde [15]. Die Aufspaltung der $(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Resonanzen in Multipletts in **5** kann nur durch die $^4J(\text{FF})$ -Kopplung erklärt werden, deren Größe nicht eindeutig angegeben werden kann.

Da die Spirophosphorane **2** und **5** am Phosphoratom die möglicherweise zu biologischer Aktivität Anlaß gebende (2-Chlorethylamino)- bzw. Bis(2-Chlorethyl)-

amino-Gruppe tragen [16–18], erschien es von Interesse, ihre Hydrolyse zu untersuchen.

So wurden diese Spirophosphorane in Benzol mit Wasser zu den Phosphorylverbindungen **6** und **7** umgesetzt, wobei die Reaktionsdauer jeweils 10 h bei 50°C betrug [Gl. (4) und (5)]. In beiden Fällen fand eine Abspaltung von 1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethyl)-ethan-1,2-diol (Perfluorpinakol) statt, das ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde [19, 20]. Eine ähnliche Spaltung einer Phosphorverbindung unter Bildung von Perfluorpinakol ist aus der Literatur bekannt [21]. Dort führte die Hydrolyse von 4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 λ^5 -dioxophospholan zur Bildung von Perfluorpinakol.

Die thermische Zersetzung von **2** und **5** bei 60°C im Vakuum (2 d) ergab ebenfalls in geringer Ausbeute die Verbindungen **6** und **7** [Gl. (4) und (5)]. Es liegt die Vermutung nahe, daß in diesem Fall eine Eliminierung von 1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethyl)oxiran [22] aus dem Molekül erfolgt. Jedoch gelang es aufgrund der langen Reaktionszeit und der geringen Menge an eingesetztem Edukt nicht, das möglicherweise entstandene Oxiran zu fassen und z.B. NMR-spektroskopisch nachzuweisen.



Die Phosphorylverbindungen **6** und **7** wurden NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.

Experimentelles

Die Arbeitsbedingungen entsprechen den in Lit. [5] angegebenen. Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet [23]. Schmelzpunkte wurden in

TABELLE 1. Experimentelle Daten zur Darstellung der Verbindungen 2 und 5

Spirophosphoran	2	5
Ansatz [g (mmol)]	2.14 (7.9) 1 4.0 (24.1) Hexafluoraceton	2.04 (6.1) 4 3.02 (18.2) Hexafluoraceton
Lösungsmittel	20 ml Dichlormethan	20 ml Dichlormethan
Reaktionsdauer/Bedingungen	4 d bei Raumtemperatur gerührt	4 d bei Raumtemperatur gerührt
Reinigung	Umkristallisation aus 40 ml Diethylether bei -20 °C	Umkristallisation aus 45 ml Diethylether bei -20 °C
Farbe des Feststoffes	farblos	farblos
Ausbeute g (mmol, %)	3.50 (5.8, 74)	2.87 (4.3, 71)
Schmp. (°C)	126	171

TABELLE 2. Experimentelle Daten zur Darstellung der Verbindungen 6 und 7

Verbindung	6	6	7	7
Variante	A	B	A	B
Ansatz [g (mmol)]	1.33 (2.2) 2 0.04 (2.2) H ₂ O	1.27 (2.1) 2 Δ	1.14 (1.7) 5 0.03 (1.7) H ₂ O	1.34 (2.0) 5 Δ
Lösungsmittel	30 ml Benzol	-	25 ml Benzol	-
Farbe des Feststoffes	farblos	farblos	farblos	farblos
Ausbeute g (mmol, %)	0.25 (0.9, 40)	0.20 (0.7, 31)	0.25 (0.7, 41)	0.21 (0.6, 30)
Schmp. (°C)	83	83	115	115

abgeschmolzenen Glaskapillaren mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 510 ermittelt. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (¹H: 200.1 MHz, ¹³C: 50.3 MHz, ¹⁹F: 188.3 MHz, ³¹P: 81.0 MHz). Massenspektren: Finnigan MAT 8430. Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Mit 'im Vakuum' (abgekürzt 'i.V.'), ohne weitere Angaben, wird ein Druck von 0.05 mmHg bei 25 °C bezeichnet. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-(2-chlorethylamino)-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-on (1) [6]; 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-bis-(2-chlorethylamino)-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-on (4) [6]; Hexafluoraceton war ein Geschenk der Daikin Kogyo Ltd., Osaka, Japan.

1,3-Dimethyl-2-(2-chlorethylamino)-1,3-diaza-5,6-benzo-8,8,9,9-tetrakis(trifluormethyl)-7,10-dioxa-2 λ^5 -phosphaspiro-[4,5]decan-4-on (2) und 1,3-Dimethyl-2-bis(2-chlorethylamino)-1,3-diaza-5,6-benzo-8,8,9,9-tetrakis(trifluormethyl)-7,10-dioxa-2 λ^5 -phosphaspiro-[4,5]decan-4-on (5)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem starkwandigen Glasrohr mit Teflon®-Spindelhahn wurde das λ^3 -Benzodiazaphosphorinan in Dichlormethan vorgelegt. Bei -196 °C wurde Hexafluoraceton aufkondensiert, und das Reaktionsgemisch binnen 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde anschließend 4 d bei Raumtemperatur gerührt, danach

wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i.V. entfernt. Der Rückstand wurde aus 40 ml Diethylether bei -20 °C umkristallisiert, abfiltriert und i.V. getrocknet.

Charakterisierung von 2: ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.91–3.49 (m, 4H, C₂H₄Cl); 3.16 (s, 3H, CH₃NP); 3.19 (s, 3H, CH₃NC(:O)); 5.28–5.55 (m, 1H, N(H)); 7.07–8.16 (m, 4H, C₆H₄) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 32.30 (s, 1C, CH₃NP); 36.39 (s, 1C, CH₃NC(:O)); 39.50 (s, 1C, CH₂Cl); 44.71 (d, 1C, ²J(PC)=3.94 Hz, CH₂N(H)); 113.10–142.72 (6s, 6C, C₆H₄); 117.83 (m, 4C, (CF₃)₄); 123.50–124.04 (m, 2C, P(OC)₂); 164.98 (d, 1C, C(:O)NP, ²J(PC)=3.56 Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ : -76.42 (s, 12F, (OC)₂(CF₃)₄) ppm. ³¹P-NMR (CDCl₃) δ : -47.93 (s) ppm. EI-MS *m/z* (%): 603 (1) [M]⁺; 437 (4) [M-OC(CF₃)₂]⁺; 402 (4) [M-OC(CF₃)₂-Cl]⁺; 389 (15) [M-OC(CF₃)₂-CF₂]⁺; 388 (100) [M-OC(CF₃)₂-CH₂Cl]⁺; 376 (12) [M-C(CF₃)₂-NCH₂Cl]⁺; 270 (3) [M-2OC(CF₃)₂-H]⁺; 209 (18) [OPN(CH₃)₂C(:O)-C₆H₄]⁺; 193 (5) [PN(CH₃)₂C(:O)C₆H₄]⁺; 147 (21) [OC(CF₃)₂-F]⁺; 132 (8) [N(CH₃)C₆H₄C(:O)-H]⁺; 97 (33) [OC(CF₃)₂-CF₃]⁺; 78 (8) [N(H)CH₂Cl]⁺; 69 (87) [CF₃]⁺. Analyse: C₁₇H₁₅ClF₁₂N₃O₃P (603.77): Ber.: C, 33.82; H, 2.51; N, 6.96%. Gef.: C, 34.01; H, 2.70; N, 7.12%.

Charakterisierung von 5: ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.87–4.25 (m, 8H, (C₂H₄Cl)₂); 3.24 (s, 3H, CH₃NP); 3.29 (s, 3H, CH₃NC(:O)); 6.65–8.02 (m, 4H, C₆H₄) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 34.40 (s, 1C, CH₃NP); 38.10 (s, 1C, CH₃NC(:O)); 41.26 (s, 2C, (CH₂Cl)₂); 46.48 (d,

2C, ($^2J(\text{PC})=5.21$ Hz, $\text{CH}_2)_2\text{NP}$); 113.22–144.27 (6s, 6C, C_6H_4); 118.45 (m, 4C, $(\text{CF}_3)_4$); 123.61–123.99 (m, 2C, $\text{P}(\text{OC})_2$); 166.68 (d, 1C, $^2J(\text{PC})=6.58$ Hz, $\text{C}(\text{:O})\text{NP}$) ppm. ^{19}F -NMR (CDCl_3) δ : –69.28 bis –69.03 (m, 6F, $\text{OC}(\text{CF}_3)_2$); –68.61 bis –67.64 (m, 6F, $\text{OC}(\text{CF}_3)_2$) ppm. ^{31}P -NMR (CDCl_3) δ : –45.88 (s) ppm. EI-MS m/z (%): 665 (<1) $[\text{M}]^+$; 615 (100) $[\text{M}-\text{CF}_2]^+$; 596 (9) $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$; 566 (38) $[\text{M}-\text{CF}_3-2\text{CH}_3]^+$; 525 (9) $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]^+$; 147 (56) $[\text{OC}(\text{CF}_3)_2-\text{F}]^+$; 132 (10) $[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})-\text{H}]^+$; 77 (5) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$. Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (666.27): Ber.: C, 34.25; H, 2.73; N, 6.31%. Gef.: C, 34.99; H, 3.00; N, 6.72%.

1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-(2-chlorethylamino)-2-oxo-5,6-benzo-2 λ^4 -phosphorinan-4-on (6) und 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2[bis(2-chlorethyl)amino]-2-oxo-5,6-benzo-2 λ^4 -phosphorinan-4-on (7)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Variante A – Einer Lösung, bestehend aus dem Spirophosphoran in Benzol, wurde bei Raumtemperatur innerhalb 1 h Wasser zugetropft. Es wurde noch 10 h bei 50 °C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden i.V. entfernt, danach wurde der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Bei –20 °C kristallisierte die Phosphorylverbindung aus, die anschließend abfiltriert und i.V. getrocknet wurde.

Variante B – Das Spirophosphoran wurde 2 d auf 60 °C i.V. (0.05 mmHg) erhitzt. Unter Eliminierung, vermutlich von 1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethyl)oxiran, erfolgte die Bildung der Phosphorylverbindung. Der erhaltene Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und kristallisierte bei –20 °C aus. Anschließend wurde das Produkt abgetrennt und i.V. getrocknet.

Charakterisierung von 6: ^1H -NMR (CDCl_3) δ : 2.99–3.51 (m, 4H, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$); 3.22 (d, 3H, CH_3NP , $^3J(\text{PH})=1.01$ Hz); 3.26 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})$, $^3J(\text{PH})=1.72$ Hz); 3.71–3.77 (m, 1H, $\text{N}(\text{H})$); 7.00–8.22 (m, 4H, C_6H_4) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 27.71 (d, 1C, CH_3NP , $^2J(\text{PC})=3.63$ Hz); 29.92 (s, 1C, $\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})$); 42.79 (s, 1C, CH_2Cl); 44.41 (d, 1C, $^2J(\text{PC})=6.26$ Hz, CH_2NP); 112.98–141.75 (6s, 6C, C_6H_4); 164.74 (s, 1C, $\text{C}(\text{:O})\text{NP}$) ppm. ^{31}P -NMR (CDCl_3) δ : 9.18 (s) ppm. EI-MS m/z (%): 287 (49) $[\text{M}]^+$; 252 (4) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; 238 (8) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 210 (12) $[\text{M}-\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl}]^+$; 209 (68) $[\text{M}-\text{N}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}]^+$; 181 (100) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{:O})]^+$; 153 (10) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{:O})\text{H}]^+$; 152 (77) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{:O})]^+$; 137 (13) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NP}(\text{:O})]^+$; 105 (13) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3]^+$; 104 (11) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})]^+$; 78 (7) $[\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl}]^+$; 77 (14) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$. Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{P}$ (287.71): Ber.: C, 45.92; H, 5.27; N, 14.61%. Gef.: C, 45.65; H, 5.27; N, 14.36%.

Charakterisierung von 7: ^1H -NMR (CDCl_3) δ : 3.02–3.50 (m, 8H, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$); 3.23 (s, 3H, CH_3NP); 3.27 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})$); 6.97–8.21 (m, 4H, C_6H_4) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 27.80 (d, 1C, CH_3NP ,

$^2J(\text{CP})=3.93$ Hz, CH_3NP); 30.11 (d, 1C, $\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})$, $^2J(\text{CP})=4.10$ Hz); 42.99 (s, 2C, $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$); 44.59 (d, 2C, $(\text{CH}_2)_2\text{NP}$, $^2J(\text{CP})=6.53$ Hz); 112.98–142.25 (6s, 6C, C_6H_4); 163.91 (s, 1C, $\text{C}(\text{:O})\text{NP}$) ppm. ^{31}P -NMR (CDCl_3) δ : 9.58 (s) ppm. EI-MS m/z (%): 349 (22) $[\text{M}]^+$; 300 (22) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 243 (86) $[\text{M}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2-\text{H}]^+$; 210 (14) $[\text{M}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2+\text{H}]^+$; 209 (100) $[\text{M}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2]^+$; 153 (7) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{:O})\text{H}]^+$; 152 (75) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{:O})]^+$; 137 (12) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NP}(\text{:O})]^+$; 105 (6) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3]^+$; 104 (4) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})]^+$; 77 (7) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$. Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (350.21): Ber.: C, 44.58; H, 5.19; N, 12.00%. Gef.: C, 44.91; H, 5.32; N, 12.18%.

Dank

Den Firmen BASF AG, Bayer AG, DEGUSSA AG und Hoechst AG wird für die Bereitstellung von Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie für eine finanzielle Beihilfe gedankt. I. Neda dankt der Bundesanstalt für Arbeit für eine ABM-Stelle.

Literatur

- 1 T.G. Meyer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **47b** (1992) 517.
- 2 C. Müller, T.G. Meyer, M. Farkens, R. Sonnenburg und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **47b** (1992) 760.
- 3 I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 443.
- 4 I. Neda, Th. Kaukorat und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- 5 I. Neda, H.-J. Plinta und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 333.
- 6 I. Neda, A. Fischer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **78** (1993) 271.
- 7 F. Ramirez, C.P. Smith, J.F. Pilot und A.S. Gulati, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 3787.
- 8 E. Duff, S. Trippett und P.J. Whittle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1973) 972.
- 9 R.K. Oram und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1973) 1300.
- 10 F. Ramirez und I. Ugi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 453.
- 11 J.A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 918.
- 12 H.-B. Eikmeier, K.C. Hodges, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 2077.
- 13 M. Witt, K.S. Dhatathreyan und H.W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **30** (1986) 223.
- 14 I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 853.
- 15 N. Weferling und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **43b** (1988) 1524.
- 16 P.L. Hill, *A Review of Cyclophosphamide*, Charles C. Thomas, Springfield, IL, 1975.

- 17 J.C. Clardy, J.A. Mosbo und J.G. Verkade, *Phosphorus*, 4 (1974) 151.
- 18 H. Lindemann und E. Harbers, *Drug Res.*, 12 (1980) 2075.
- 19 A. Hedhli, M.M. Chaabouhi und A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 239.
- 20 T. Kitazume, M. Asai, T. Tsukamoto und T. Yamazaki, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 271.
- 21 R. Bohlen, R. Francke und G.-V. Rösenthaler, *Chem.-Ztg.*, 112 (1988) 343.
- 22 E.M. Rokhlin, Yu.V. Zeifman, Yu.A. Cheburkov, N.P. Gambaryan und I.L. Knunyants, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 161 (1965) 1356.
- 23 D.D. Perrin und W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Auflage, Pergamon, Oxford, 1988.