

ZUR CHEMIE DER AMIDE PHOSPHORHALTIGER MINERALSÄUREN

R. VILCEANU, V. ELIU-CEAUSESCU, D. ENE, P. SCHULZ,
Z. SZABADAI und N. VILCEANU

Chemiezentrum Timișoara, RS Romania

ABSTRACT

An attempt is made to present basic aspects and recent developments in the chemistry of phosphorus acid amides, where the literature has grown to considerable proportions in recent years. This area becomes more and more interesting, due to the applications of the many structures involved, e.g. the phosphoric acid triamides. In this particular case, aspects of the mechanisms of formation reactions are discussed based on investigations of kinetics and possible side reactions.

Helped by a critical view of the literature published so far, there may be found fundamentally new impulses for a further development in this fascinating area of chemistry.

EINLEITUNG

Obwohl einige Aspekte der Amidchemie phosphorhaltiger Mineralsäuren zeitlich weit zurückliegen (Michaelis, 1874), hat dieser Bereich der Chemie erst im Laufe der vergangenen 30–40 Jahre eine entscheidende Entwicklung erfahren, als zugleich mit theoretischen Untersuchungen auch zahlreiche Anwendungsgebiete erschlossen wurden. Die Einführung moderner Untersuchungsmethoden im Studium dieser Substanzklasse hat eine bedeutende Rolle gespielt. Entscheidende Impulse sind dabei von spezifischen Eigenschaften zahlreicher Verbindungen dieser Klasse ausgegangen, die interessant Anwendungsmöglichkeiten in Aussicht stellten.

Die im Grenzbereich zwischen organischer und anorganischer Chemie gelagerte Amidchemie phosphorhaltiger Mineralsäuren ist heute in rascher Entwicklung begriffen.

Die Anzahl der jährlichen Veröffentlichungen ist ausserordentlich hoch. Mehrere Monographien^{1–4, 10} geben einen Begriff von Umfang der in diesem Bereich durchgeführten Untersuchungen. Trotzdem liegen in wichtigen Bereichen (bestimmte Aspekte der Darstellung, Reaktivität und Struktur) wenig oder keine Daten vor.

Der vorliegende Bericht enthält eine Zusammenstellung der bisher veröffentlichten grundlegenden Aspekte. Zugleich werden theoretische Fragen in applikativ interessanten Klassen untersucht und diskutiert.

Die in diesem Bericht verwendeten Bezeichnungen beruhen auf der Einordnung der genannten Verbindungen in die Klasse der organischen Derivate

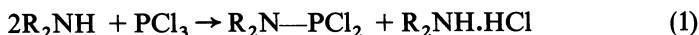
phosphorhaltiger Säuren, unabhängig davon, ob es sich um cyclische oder acyclische Verbindungen mit einfachen oder vielfachen P=N-Bindungen handelt, obwohl manche Autoren noch andere traditionelle Bezeichnungen (z.B. Aminophosphine) verwenden².

DARSTELLUNG DER AMIDE PHOSPHORHALTIGER MINERALSÄUREN

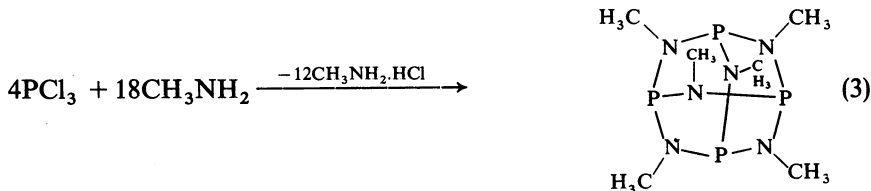
Aus Phosphortrihalogeniden und deren Derivaten

Phosphortrihalogenide reagieren rasch und heftig mit Aminen. Der Ersatz der Halogenatome durch Aminogruppen erfolgt leicht und kann in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und dem angewendeten Amin zum teilweisen oder totalen Ersatz der Halogenatome führen.

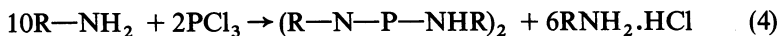
Beim Zusatz stöchiometrischer Aminmengen können Amidchloride bzw. Diamidchloride der phosphorigen Säure isoliert werden.



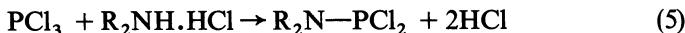
Als Reaktionsmedium eignen sich organische Lösungsmittel, eine Inertgas-Atmosphäre (N₂, CO₂) und mässige bis tiefe Reaktionstemperaturen sind erforderlich. Setzt man primäre Amine ein, sind die Ausbeuten gering, weil die Reaktion in diesem Falle einen anderen Verlauf nimmt. Mit Monomethylamin bildet sich ein kristallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 120–128°C der Zusammensetzung⁵ P₄N₆(CH₃)₆ das auf Grund von Infrarot- und P—KMR-Spektren als cyclisches Produkt angesprochen werden muss.



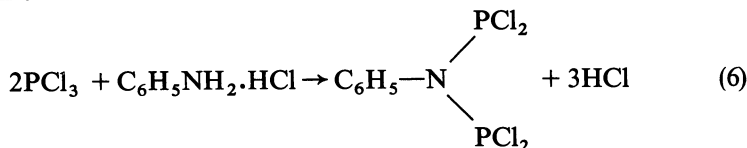
Gute Ausbeuten sind im Allgemeinen selten⁷, die Reaktion mit primären Aminen führt gewöhnlich zu Polymerisaten mit Amidimidstrukturen⁸.



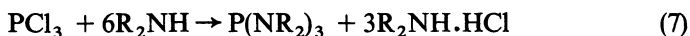
Zur Darstellung dihalogener Monoamidderivate ist die Reaktion von Phosphortrichlorid mit Chlorhydraten sekundärer Amine vorzuziehen.



Werden Chlorhydrate aromatischer Amine mit überschüssigem Phosphortrichlorid erhitzt, erhält man gut charakterisierte Produkte mit P—N—P-Bindungen⁹.



Der Einsatz sekundärer Amine im Überschuss bei Reaktion 1 und 2, führt zu entsprechenden Phosphorigsäuretriamiden⁵.



Höhere Glieder dieser homologen Reihe sind nach Burgada, ausgehend vom Anfangsglied, in glatter Reaktion erhältlich¹⁰.



Über 100°C wird das Gleichgewicht, durch Verdampfung von Dimethylamin, nach rechts verschoben.

Durch Reaktion desselben Produktes mit Phosphortrichlorid bilden sich die entsprechenden Mono- und Dihalogenamide¹¹.



Die Halogenatome (Chlor oder Brom) können mit Leichtigkeit ersetzt werden¹².



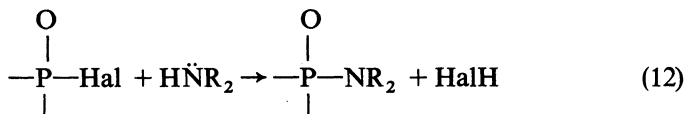
Bei Umsetzung der Halogendiamide mit Natrium¹³, fallen die entsprechenden Tetraamidoderivate an



Aus Halogeniden der Phosphin-, Phospon- und ortho-Phosphorsäure sowie aus deren Thioanalogen

Mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen können in Abhängigkeit vom Verhältnis der Reagenzien, dem Reaktionsmedium, der Temperatur usw., verschiedene Produkte anfallen.

Ein nucleophiler Angriff am Phosphoratom ist in diesem Falle durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms gewährleistet



Ein kontrollierter Ablauf der Reaktion in Gegenwart berechneter Aminmengen entstehen Mono- bzw. Dihalogenamide^{13, 14}

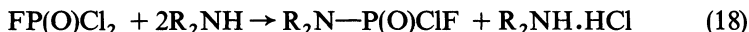
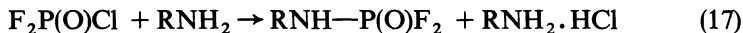


Zu besonders guten Ausbeuten führen sekundäre aliphatische Amine^{15, 18}. Geht man von Phosphoroxyfluorid aus^{16, 17}, entstehen analog Phosphorsäure-amid-difluoride



Aromatische Amine ergeben mit Phosphoroxychloriddifluoriden²⁰ die

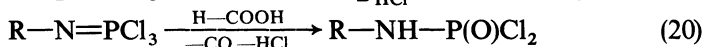
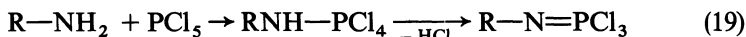
entsprechenden Monoamide:



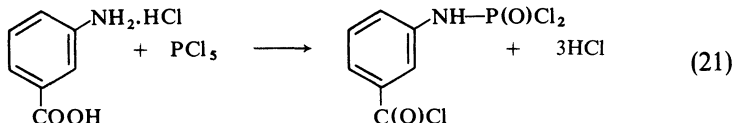
Die letztere Reaktion hat zur Darstellung der Insektizide vom Dimethoxy-Typ Anwendung gefunden (R = Methyl)²².

Unter gleichen Bedingungen wie 13–15 reagieren auch primäre aromatische²¹ und sekundäre cyclische Amine¹⁹ sowie deren Chlorhydrate mit Phosphoroychlorid. Mit besonders hohen Ausbeuten lassen sich Pyrimidinderivate herstellen.

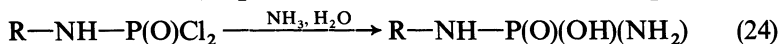
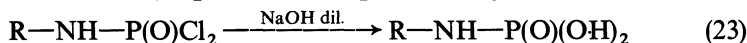
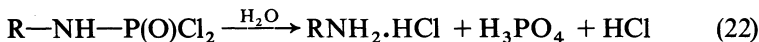
Ein weniger gangbarer Weg zur Darstellung der Phosphorsäure-arylamid-dichloride ist die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit aromatischen Aminen sowie deren Chlorhydraten²³, unter anschließender Behandlung der Zwischenprodukte mit Ameisensäure in äquimolekularer Menge:



Bei aromatischen Aminen ausgeprägterer Basizität bilden sich Dimere, die durch Depolymerisation in siedendem Benzolanaloge Produkte wie 20 ergeben. Das Imidoderivat als Zwischenstufe kann umgangen werden, wenn die betreffenden Amine Gruppen enthalten, die die Rolle der Ameisensäure übernehmen können²⁴:



Die Hydrolyse der Phosphorsäure-amid-dihalogenide nimmt einen vom pH-Wert abhängigen Verlauf und führt zu Amiden der entsprechenden Säure²⁵:



Bei Verbindungen mit hydrolyseempfindlicher Phosphor-Stickstoff-Bindung kann diese Reaktion in Ameisensäure durchgeführt werden²⁴.

Phosphorsäure-diester-amide, $(RO)_2P(O)NHR$, lassen sich nach allgemeinen Verfahren herstellen^{2, 3}, ebenso auch andere Phosphorsäure-amid-derivate, bei denen nicht direkt von Phosphorhalogeniden ausgegangen wird.

Synthese der Phosphorsäure-triamide

Durch Reaktion von mindestens sechs Mol primären oder sekundären Amins mit Phosphoroyhalogeniden bilden sich durch vollständigen Ersatz der Halogenatome symmetrische Triamide der Phosphorsäure^{26–32}.



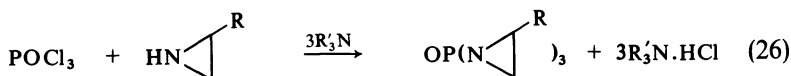
Der Reaktionsverlauf hängt dabei weitgehend von den eingesetzten

Reaktionspartnern ab. So wird z.B. Brom leichter abgespalten als Chlor. Der Ersatz der beiden ersten Halogenatome verläuft so rasch, dass er klassischen kinetischen Messverfahren nicht zugänglich ist.

Eine Ursache dieses Verhaltens lässt sich in den Substituenteneffekten am Phosphoratom und in der sterischen Hinderung erblicken. Letzterer Einfluss ist bei grösseren Substituentengruppen (z.B. Dimethylamin) vorherrschend.

Die Reaktion mit Ammoniak ist in Chloroform bzw. flüssigem Ammoniak beschrieben worden³³⁻³⁵. Triarylphosphate ergeben mit Ammoniak dieselben Produkte³⁶.

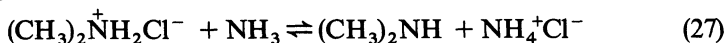
Die Reaktion mit aliphatischen Aminen findet in organischen Lösungsmitteln unter Kühlung statt. Bei den weniger reaktiven aromatischen Aminen sind erhöhte Reaktionstemperaturen, vor allem in der letzten Reaktionsphase, erforderlich. Die im Laufe dieser Reaktion gebildete Säure kann mit Ammoniak³⁷, anorganischen Basen³⁰ oder tertiären Aminen, gewöhnlich Pyridin^{27, 38} gebunden werden. Tertiäre Amine werden vor allem dann eingesetzt, wenn die verwendeten Amine von geringer thermischer Stabilität sind^{38, 39, 120}.



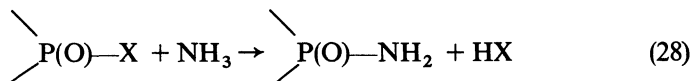
Bei der technischen Synthese der Phosphorsäuretriamide, z.B. Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT) verwendet man in Bezug auf die stöchiometrisch erforderliche Menge (6:1) überschüssiges Amin. Am Anfang ist die auf das Amin bezogene kinetische Reaktionsordnung grösser als eins. Der eingesetzte Überschuss wird gegen Ende der Reaktion wirksam, indem er eine übermässige Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verhindert. In dieser Phase verläuft die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung. Das Amin wird aus dem als sekundären Produkt entstandenen Chlorhydrat mit anorganischen Basen zurückgewonnen.

Es konnte kinetisch erwiesen werden, dass tertiäre Amine den Halogenersatz nicht beschleunigen⁴².

Der ausgeprägte nucleophile Charakter und die starke Basizität des Dimethylamins gestattet die Verwendung von Ammoniak anstelle des Dimethylaminüberschusses³⁷. Das Chlorhydrat reagiert reversibel mit Dimethylaminchlorhydrat:

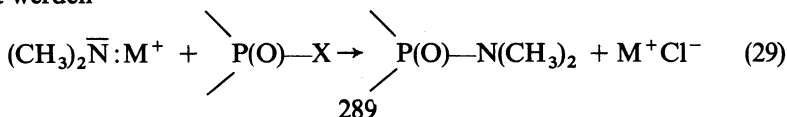


und infolge der geringeren Löslichkeit des Ammoniumchlorids im Reaktionsmedium fällt dieses aus, und Dimethylamin wird freigesetzt. Der stärkere nucleophile Charakter des Dimethylamins lässt die Nebenreaktion

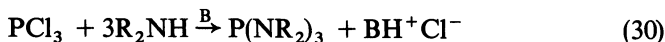


in praktisch unbedeutendem Umfang stattfinden.

Die Reaktivität des Amins kann durch Umwandlung in ein Amid-Ion erhöht werden⁴⁰



Ein anderer Reaktionsweg führt zu den Phosphortriamiden über die analogen Phosphorigsäuretriamide, die auf ähnliche Weise, aus Phosphortrichlorid und sekundären Aminen erhalten werden. Dieses Verfahren macht die höheren Homologen von HMPT mit aliphatischen Resten von über vier Kohlenstoffatomen zugänglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Falle höher, denn die sterische Hinderung am trikoordinierten Phosphoratom ist weit geringer

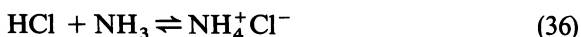
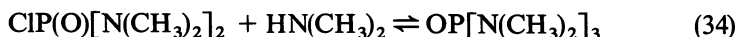
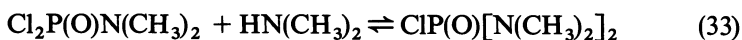
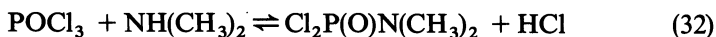


Eine Überführung des Zwischenproduktes in das analoge Phosphorsäuretriamid ist mit Wasserstoffperoxyd⁷ oder Chlor⁴¹ möglich.



Ebenso können auch die entsprechenden Thioanalogen hergestellt werden. In diesem Falle wird aber die Reaktion von Phosphorthiochlorid mit primären oder sekundären Aminen bevorzugt²⁸.

Der spezielle Fall der Synthese von HMPT aus Phosphoroxychlorid und Dimethylamin in Gegenwart eines Chlorwasserstoffsäure-Acceptors ist durch eine Vielzahl von Reaktionen gekennzeichnet:

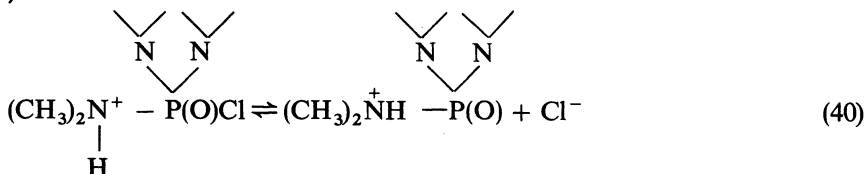
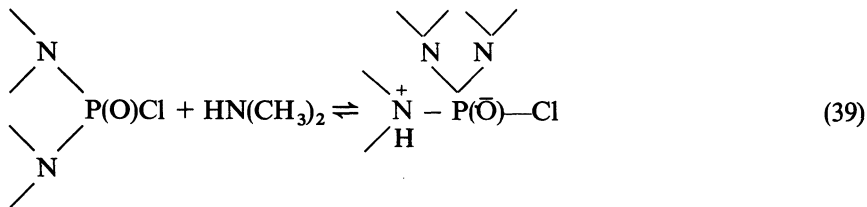


Die Geschwindigkeitskonstanten⁴² der Reaktionen 32 und 33 sind im Temperaturbereich 0–80°C in organischen Lösungsmitteln 10 bis 100-mal grösser als die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 34. Die Ersatzstufen 32 und 33 können kinetisch auf Grund klassischer Verfahren nicht gemessen werden und über den Mechanismus liegen keinerlei Informationen vor. Die kinetischen Untersuchungen für Reaktion 34 zeigen, dass am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwei Aminmoleküle beteiligt sind, d.h. das der Trennung der Reaktionsstufe 35–36 von 32–34 nur formelle Bedeutung zukommt.

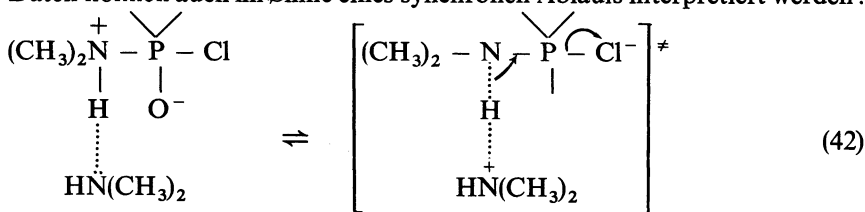
Die auf das Amin bezogene aus drei Wertepaaren bestimmte Reaktionsordnung beträgt, 1,67. Die Geschwindigkeitsgleichung ist

$$r = k \left[\text{P}(\text{O})\text{Cl} \right] \left[\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \right]^{1,67} \quad (38)$$

Von hier ausgehend, sind folgende reversible Reaktionsschritte anzunehmen:



Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt muss die Abspaltung des Protons oder eine darauffolgende Reaktion stattfinden. Die kinetischen Daten können auch im Sinne eines synchronen Ablaufs interpretiert werden:



Die starke Basizität von Dimethylamin im Vergleich zu tertiären Basen erklärt auch die scheinbare Unwirksamkeit basischer Katalyse.

Die Aktivierungsparameter, die sich aus der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung ergeben,

$$k' = k[\text{HN(CH}_3)_2]^{1,67} \quad (43)$$

sind:

$$H^\ddagger = 29,1 \text{ kcal/mol}$$

$$S^\ddagger = -16,4 \text{ cal/mol grad}$$

Die geringe Abweichung der Punkte im $\log k'-1/T$ Diagramm von der Geraden, beweist, dass die Reaktionsordnung bezüglich Dimethylamin von der Temperatur praktisch kaum beeinflusst wird. Die Aktivierungsentropie entspricht einem bimolekularen Übergangszustand.

Ein gezielter Reaktionsablauf erfordert die Berücksichtigung folgender Nebenreaktionen:

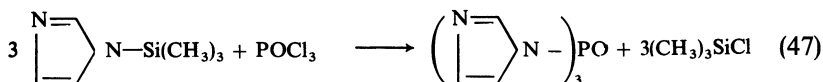




Diese Reaktionen können die Bildung gemischt-substituierter Derivate verursachen.

Asymmetrische Triamide der Phosphorsäure und die analogen Thio-derivate lassen sich durch Reaktion der Dichloramide mit vier Mol primären, bzw. zwei Mol sekundären Amins²⁵ herstellen.

Auch siliziumorganische Derivate⁴³ haben in dieser Richtung schon Anwendung gefunden:



Die obigen Ausführungen zeigen, dass Triamide der Phosphorsäure vom HMPT-Typ sich aus entsprechenden Halogeniden und Aminen über eine Reihe von Reaktionen bilden, wobei die beiden ersten Ersatzstufen rasch, die dritte wegen sterischer Hinderung langsam verläuft. Für diese Stufe konnte im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auf kinetischer Grundlage ein komplexer Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden.

ZUR REAKTIVITÄT DER AMIDE PHOSPHORHALTIGER SÄUREN

Moleküle, die Phosphor-Stickstoffbindung enthalten, sind von sehr unterschiedlicher Stabilität. Doch beobachtet man, dass bei Häufung der organischen Substituenten die Stabilität im Allgemeinen wächst. So sind, zum Unterschied von den Anfangsgliedern der homologen Reihen, die unter Ammoniakabspaltung zu dimeren oder höheren Aggregaten kondensieren (Lit. 2, S.340–50), organisch substituierte Verbindungen recht thermostabil, das HMPT kann z.B. bei normalem Druck und über 200°C ohne Zersetzung destilliert werden. Ähnlich ist auch die Hydrolysebeständigkeit abgestuft. Phosphocreatin ist ein unter milden Bedingungen, sogar *in vitro* wirkendes biologisches 'Phosphagen' (Phosphorylgruppenübertragendes Agens)⁴⁵. Viele P—N-Verbindungen sind in saurer Katalyse hydrolysefähig, das sterisch gehinderte HMPT widersteht konzentrierten Alkalien und hydrolysiert in stark sauren Medien ebenso langsam wie Carboxylamide⁴.

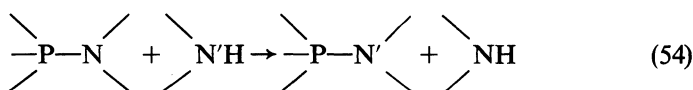
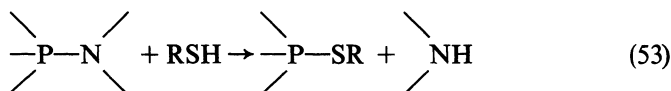
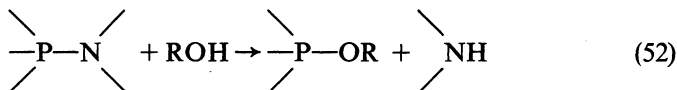
Experimentelle Befunde, sowie Berechnungen von Molekülen mit P—N-Bindung sind in der Literatur zahlreich vertreten^{2, 50, 54, 55}. Wir wollen hier nur einige strukturelle Wesenszüge hervorheben, die eine Betrachtung der Reaktionsweise unter einheitlichen Gesichtspunkten gestatten.

Stickstoff ist elektronegativer als Phosphor, aber die Polarisation der Bindung wird durch teilweise 'back donation' in π Orbitale geschwächt. Die Bindung sollte jedoch nicht überschätzt werden. Das Stickstoffatom ist erwiesenermaßen tetraedrisch, C—N—C Winkel von 114° sind gemessen worden⁵⁰. Neben dem positiven Einfluss des Stickstoffs auf die Basizität/Nucleophilie am P(III)-Atom, oder der des Sauerstoffs bei Derivaten der Phosphorsäure, bleibt also auch die Basizität am Stickstoff noch bedeutend. Studien des Protonierungsverhältnisses am Stickstoff und Sauerstoff durch KMR, Ionisierungsenthalpien^{44, 50} und auch kinetische Daten der hydrolytischen Spaltung der P—N-Bindung gestatten diesbezügliche Schlussfolgerungen.

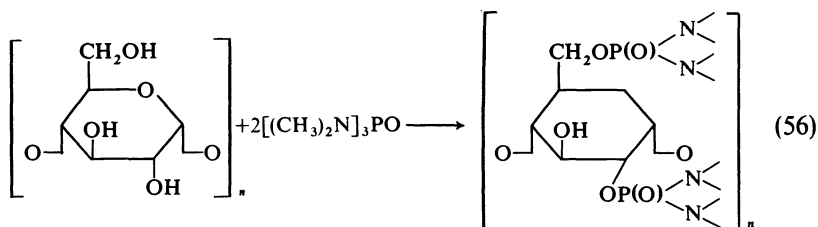
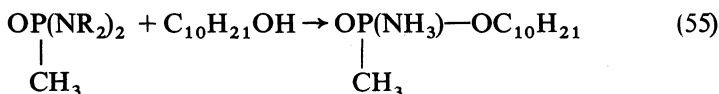
Diese Reaktion führt im Falle einer organischen Säure bei 200°C zu guten Ausbeuten^{4, 42}.

Phosphor-Stickstoffverbindungen, die für solche Umsetzungen in Frage kommen, sind Mono-, Di- und Triamide der phosphorigen und der Phosphorsäure^{2, 65, 66}, Analoge der Dialkylphosphite⁶⁶, und Phosphorimide². Auch im Bereich der Cyclophosphazenenchemie ist eine analoge Synthese für Säureamide beschrieben worden. In diesem Falle konnte aber das Zwischenprodukt nicht isoliert werden⁶¹.

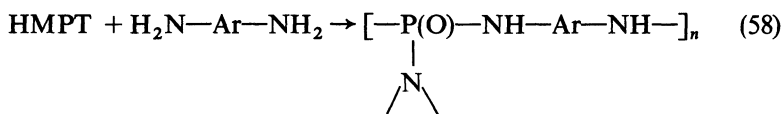
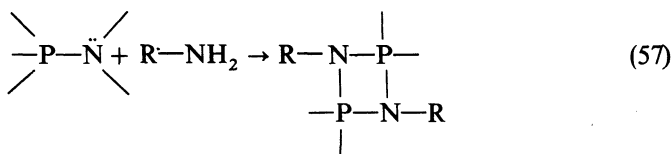
Ist die zuerst gebildete Phosphor-Stickstoffverbindung nicht genügend elektrophil, kann die Reaktion bei dieser Stufe stehenbleiben, z.B. im Falle der meisten Alkoholysen, bei Reaktion mit Phenolen^{2, 62}, bei Aminolysen^{50, 2} und bei der Verdrängung des Stickstoffs durch ein Thiol⁷⁷.



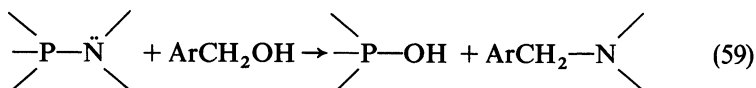
Zwei Anwendungsbeispiele dieser Reaktionen seien genannt: (Lit. 67, bzw. 79, 80)



Diese Reaktion wurde zum Markieren von Zellulose, Stärke und zur Einführung von Flammenschutzmitteln in Baumwollgewebe vorgeschlagen. Reaktionen wie:

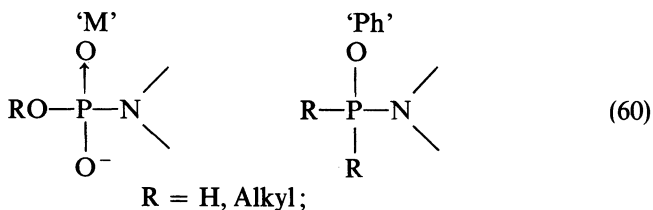


sind zu präparativen Zwecken verwendet worden. In einigen Fällen, bei Alkoholen vom Benzyltyp, kommt es zu einer Folgereaktion, die sonst für Säuren charakteristisch ist. Es entstehen substituierte Amine^{2, 62, 65, 67, 79}:

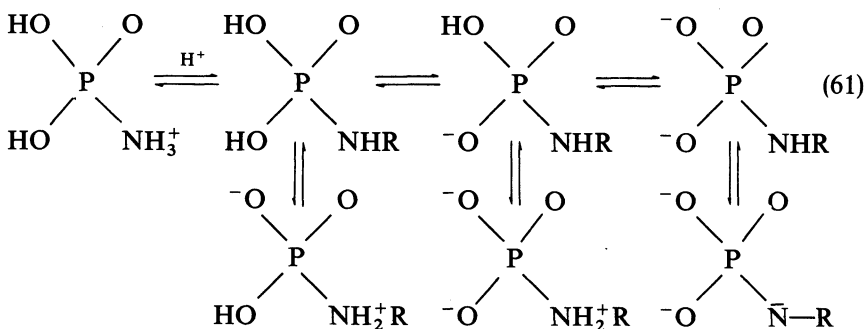


Dabei ist der Phosphor drei- oder fünfwertig.

Von diesen Reaktionen wurden wegen der unverminderten Bedeutung der Wasserchemie am besten die Hydrolysen untersucht, im weiteren Zusammenhang der Phosphorylierungsreaktionen, die biochemische Bedeutung besitzen. Hervorzuheben sind saure Hydrolyse des Phosphocreatins, in einem weiteren Rahmen jene der Monoanionamide der Phosphorsäure^{44, 45}, und der Modellsubstanzen 'M' und 'Ph' aus der Klasse der Phosphinsäureamide, wegen kontrollierbaren Einflusses aus dem Molekülinneren^{45, 48, 49, 50}:



Die Hydrolysereaktionen dieser Verbindungen weisen durch erhöhte Geschwindigkeiten (Lit. 52, S.274) im Vergleich zu Carboxylsäureamiden auf die Bedeutung der Protonierung des Stickstoffs hin. Von der Vielzahl der Protonengleichgewichte sind nur jene von Bedeutung, die durch N-Protonierung eine gute Abgangsgruppe bilden:



Mit Annahmen über die Protonierung lassen sich Profile der pH-Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit interpretieren; bei 'M'^{44, 45}. Ebenso sind Lösungsmittel- und Isotopeneffekte^{45, 48, 50}, mit einer Protonierung überhauptj sowie mit der N-Protonierung in Einklang gebracht worden. Reaktionsgeschwindigkeiten korrelieren auch mit Strukturparametern, wie der Basizität der abgespaltenen Amine oder Anilide. Bei 'Ph' erhält man mit $\rho = -1,0$, bei Aniliden mit $\rho = -1,7$ einen eindeutigen

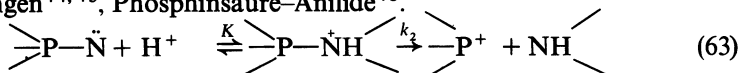
Hinweis für die Protonierung am Stickstoff^{5, 8}. Die Strukturabhängigkeit ist bei 'M' bedeutend komplexer, wobei sich in Abhängigkeit vom Strukturtyp nach⁴⁴ drei Klassen mit verschiedenem Hydrolyseverhalten abzeichnen: Amide mit basischer Abgangsgruppe, die mit $\rho = -1,0$ korrelieren; Amide mit stark saurer Abgangsgruppe, Anilide, die strukturunabhängig hydrolysieren, und Pyridiniumderivate. Für die beiden ersten Klassen wurde, unter Annahme eines invarianten Übergangszustands die Gleichung

$$k_{\text{obs}} = k_r K_z / (K_z + 1) \quad (62)$$

aufgestellt, in der k_r die Reaktionsgeschwindigkeit des Zwitterions, K_z die Gleichgewichtskonstante der Zwitterionbildung, und k_{obs} die beobachtete Geschwindigkeit darstellen.

Andere Anhaltspunkte für die Protonierung sind die durch KMR nachgewiesenen Gleichgewichte bei cyclischen, weniger reaktiven 'Ph'-Strukturen⁵⁰, und die Schlussfolgerung, dass eine Aminogruppe eine viel bessere Abgangsgruppe ist, also das Amidanion.

Viel diskutiert wird die Alternative 'assoziativer/dissoziativer' Mechanismus. In folgenden Fällen wurde ein dissoziativer Mechanismus, $A1$ oder S_N1 hinreichend unter Beweis gestellt: Phosphoguanidin und ähnliche Verbindungen^{44, 45}, Phosphinsäure-Anilide⁴⁸.



Bei diesen Reaktionen nimmt die Aktivierungsentropie Werte um Null an. Die hohe negative Entropie (-25 gibbs) bei der Hydrolyse in der P-Reihe lässt sich auf die Auswirkung der Protonierungsentropie zurückführen⁴⁸. Ein kräftiges Argument zugunsten des monomolekularen Mechanismus ist der Nachweis der Phosphorylspezies. Im Falle 'M' entsteht das Metaphosphat-Anion. Bei 'Ph' konnten zwar Phosphorylium-Ionen als Zwischenstufen nachgewiesen werden, ebenso in Massenspektren⁴⁸, doch gelang der kryoskopische Nachweis in Schwefelsäure-Monohydrat nicht, diese Spezies scheint weniger beständig zu sein als die Acylium-Ionen⁴⁷. Dafür beweist die Abhängigkeit der pseudo-monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten in stark sauren Medien von H_0 mit einer Steigung von 0,56 und von H_A mit einer Steigung von 1, unter Berücksichtigung der Hypothese von Hammett und Zucker⁶³ einen protonierten Übergangszustand ohne Teilnahme von Wassermolekülen. Die Bedingungen der monomolekularen säurekatalytischen P—N-Spaltung scheinen Stabilisierung durch Konjugation am Phosphoryl-Zwischenprodukt (Aryl, Oxy), aber auch eine gute Abgangsgruppe zu sein, (Aniline besser als Guanidin oder Amine). Sollten die Daten von Lit. 44 nicht auch eine andere Interpretation als die des Autors zulassen? Da Aniline gute Abgangsgruppen sind und Metaphosphat-Anionen relativ stabil sind im Vergleich zum Diphenylphosphorylium-Kation, müssten auch die Anilide der N-Serie nach dem $A1$ -Mechanismus reagieren können. Die Selektivität gegenüber Methanol im Gemisch mit Wasser kann auch durch die relative Stabilität der Zwischenstufe erklärt werden.

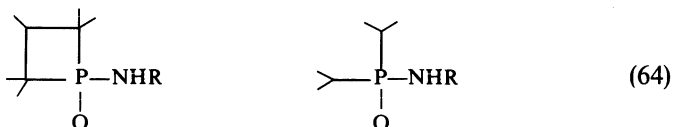
Zwei assoziative Mechanismen wurden für die Hydrolyse von P—N-Verbindungen formuliert. Von diesen scheint sich in neueren Berichten^{44, 45, 50} die Substitution mit einem pentakoordinierten Übergangszu-

stand, $S_N2(P)$ im Vergleich zu der Bildung eines ebensolchen Intermediärs, A2, durchzusetzen.

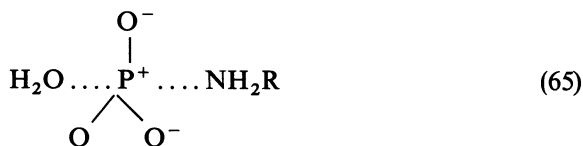
Wichtige Argumente für die assoziative Reaktionsweise der protonierten Spezies sind:

- Selektivität im Methanol-Wasser-Gemisch (70% Ester⁴⁴);
- grosse negative Aktivierungsentropie, -35 gibbs bei 'Ph'⁵⁰;
- Stereospezifität in der Methanolyse von optisch aktivem Methylphenyl-phosphinsäureanilid⁴⁸.

Für den $S_N2(P)$ Mechanismus sprechen neben keinem Sauerstoff-18 Austausch⁴⁴ für 'M', für 'Ph' die Verzögerung⁵⁰ die bei cyclischen Verbindungen (Ph) zu beobachten ist. Vergleicht man⁴⁵



wobei man gleiche sterische Hinderung voraussetzt, dann bemerkt man eine tausendfache Verlangsamung bei den cyclischen Verbindungen. P. Haake und Mitarbeiter⁴⁵ nehmen an, dass ein Beschleunigungseffekt ähnlich den cyclischen Estern (Lit. 53, S. 93), bei Intermediären auftreten müsste. In Übergangszuständen aber, wo es nicht immer zur Pseudorotation kommen kann und angreifende—wie Abgangsgruppe, axial angeordnet sind, treten durch den Ring, der die äquatoriale Lage einnimmt Spannungen auf, die reaktionshemmend wirken. Benkovic⁴⁴ schlägt auch für Vertreter der Gruppe 'M' einen $S_N2(P)$ Mechanismus mit foldendem Übergangszustand vor:



In der letztgenannten Arbeit wird an Hand der Brönstedkoeffizienten ein Bindungsanteil von 15 Prozent durch die eintretende Gruppe, aber einen Verlust von 85 Prozent durch die austretende Gruppe angenommen. Das Phosphoratom ist also stark positiviert, doch kompensieren die zwei negativ geladenen Sauerstoffatome durch Donation. Derselbe Autor schliesst ein Additions-Zwischenprodukt aus, weil die Substituenteneinflüsse mit einer Spanne von 10^4 zu klein für ein Intermediär sind.

Die Ursache für die Bevorzugung des $S_N2(P)$ Mechanismus ist in der relativ hohen Elektronendichte am Phosphor zu suchen, in der partiellen Besetzung der *d*-Orbitale durch — Bindung vom Stickstoff.

Nucleophile Reaktivität (als Lewis-Basen)

Die Komplexbildung verschiedener Lewis-Säuren durch P—N-Verbindungen wurde vielfach studiert (Lit. 2, S. 300, 70, 81). Durch physikalisch-chemische Untersuchungen, wie X-Strahlenbeugung, Leitfähigkeit in Lösung, Messungen der Bildungswärme der Gleichgewichte und durch spektroskopische Methoden wurde Struktur und Verhalten der verschiedensten

Komplexe zwischen Metallkationen und P—N-Liganden untersucht^{2, 78, 81, 82, 83}. Die wichtigsten Befunde sind: Liganden wie R_3P , R_3PO , $R_3P=N$, mit verschiedenen substituierten Aminogruppen sind Monodentate, die ersteren koordinieren am Phosphor oder am Stickstoff, R_3PO am Sauerstoff, $R_3P=N$ am Stickstoff, die Koordination ist maximal vier, die Struktur der Addukte meist tetraedrisch. Desgleichen wird die Stabilität der Komplexe in Konkurrenzversuchen mit anderen Liganden untersucht.

Komplexe Verbindungen erhält man auch mit Lewis-Säuren mancher Nichtmetalle (Silizium, Phosphor, Arsen, Stibium), die nicht besetzte Orbitale von relativ niedriger Energie besitzen, sowie mit Borverbindungen. Mit Halogeniden von Phosphor, Stibium, Tantal, Nickel erhielt man Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche Salze, die durch gute Leitfähigkeit in polaren Lösungsmitteln gekennzeichnet sind.

Besondere Aufmerksamkeit wurde im Rahmen der Amide phosphorhaltiger Säuren, HMPT als Monodentat-Ligand geschenkt. Zahlreiche Komplexe sind sowohl im festen Zustand⁴⁰ als auch in Lösung dargestellt worden⁸⁴⁻¹⁰⁰. Die Mehrzahl der HMPT-Komplexe sind beständige isolierbare Addukte der Formel:



worin M das Metallion mit der Ladung n ,

X das einwertige Anion des Salzes,

m 2 oder 4 für zweiwertige^{40, 87, 88}

m 1, 2, 3, 4 oder 6 für dreiwertige^{87, 91, 93, 97},

m 1, 2, 3, 4 für vierwertige^{90, 96},

m 1 oder 2 für fünfwertige Metalle.

Diese Addukte können allgemein aus entsprechenden wasserfreien Salzen (Halogenide, Perchlorate, Nitrate usw.) und überschüssigem HMPT in organischen Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Nitromethan, Äthylalkohol, Aceton) oder Lösungsmittelgemischen (Acetonitril-Dichlormethan) hergestellt werden. Durch einen entsprechenden Lösungsmittelzusatz (Diäthyläther, Petroläther, 2-Methylbutan) wird das Addukt ausgefällt und abfiltriert, gegebenenfalls durch Waschen oder Umlösen gereinigt und im Vakuum (über Schwefelsäure oder Phosphoroxyd) bei Raumtemperatur getrocknet.

Diese Addukte sind äusserst hygroscopisch, daher müssen bei Synthese, Reinigung und Aufbewahrung die üblichen Vorsichtsmassregeln beachtet werden. Sie sind durch chemische Analyse und physikalische Konstanten charakterisiert worden. Die Farbe dieser Addukte entspricht im Allgemeinen derjenigen der wasserfreien Salze, von denen bei ihrer Synthese ausgegangen wurde.

Mit wenigen Ausnahmen deuten Molekulargewichtbestimmungen auf monomere Addukte hin^{91, 96, 100}.

Die Infrarotspektren zeigen eine Verschiebung der Bande der P=O-Valenzschwingung bei den Addukten im Vergleich zu freiem HMPT, die im Sinne einer Abnahme der Bindungsordnung, im Koordinationszustand interpretiert wurde^{88-92, 96, 97, 100}.

Die an HMPT und seinen Addukten mit zweiwertigen Schwermetall-

halogeniden und Pseudohalogeniden gemessenen Dipolmomente deuten eine Ladungsverschiebung im Sinne $^+N=P-O^-$ an. Die Bindungswinkel $P-O$ -Metall in Addukten vom Typ $MX_2(HWPT)_2$ weichen infolge der Orientierung der freien Elektronenpaare am sauerstoffatom von 180° ab.

Durch X-Strahlenbeugung ist der kristalline Charakter dieser Verbindungen erwiesen worden^{89,100}. Einige dieser Addukte sind isostrukturell (z.B. die Halogenide, Oxihalogenide von Niobium und Tantal)¹⁰⁰.

Addukte vier- und fünfwertiger Metallhalogenide sind im Vakuum über $200^\circ C$ unzersetzt destillierbar^{89,90}.

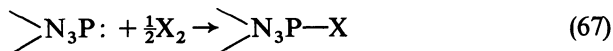
Über das Verhalten der HMPT-Metallkomplexe in Lösungen ist bisher wenig berichtet worden. In einer Reihe von Publikationen, 'HMPT als Ligand' hat Prof. Gutmann⁹³⁻⁹⁵ die Bildung des Komplexkations $Co(HMPT)_4^{2+}$ und seine Reaktionen mit Halogenen und Pseudohalogenen beschrieben. Dabei entstehen folgende Spezies: Komplexkationen $Co(HMPT)_3X^+$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-, N_3^-, NCS^-$), neutrale Komplexverbindungen $Co(HMPT)_2X_2$ ($X = Cl^-, Br^-, N_3^-, NCS^-, CN^-$) und Komplexanionen $CoHMPTX_3^-$ ($X = Cl^-, N_3^-, NCS^-, CN^-$) und $CoHMPTX_3^{3-}$ ($X = CN^-$).

Stabilitätskonstanten der Addukte $Ag(I)$ -HMPT sind in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt worden⁹⁹.

H^1 -KMR und Elektronenspektren haben erwiesen, dass bei Normaltemperatur in Lösung tetraedrische Strukturen vorliegen. Das Metallion liegt im Koordinationszentrum und die HMPT-Moleküle sind tetraedrisch angeordnet^{93,96}.

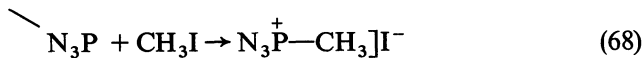
Ähnliche Ligandeneigenschaften besitzt auch das wasserunlösliche Hexabutylphosphorsäuretriamid (HBPT), ein ausgezeichnetes Extraktionsmittel für Lanthanide. Zur selben Klasse gehört auch Octamethylpyrophosphoramid (OMPA), dessen Addukte bisher wenig studiert wurden^{96,100}.

An die Donor-Eigenschaften dreiwertiger $P-N$ -Verbindungen schliesst eine Reihe von Oxidationen. (Es kann aber für die Oxidation kein Koordinierungsmechanismus angenommen werden):

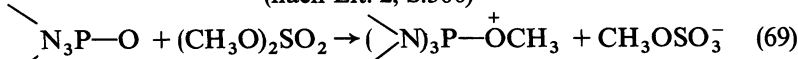


wobei X Sauerstoff, Schwefel oder Halogen darstellt.

Anschliessend kann zu den Reaktionen übergegangen werden die zwar von Koordination eingeleitet werden (Lewis Säuren-Basen Neutralisierung) aber einen komplexeren Verlauf nehmen, wobei mehrere Atome oder Atomgruppen ihr Bindungsverhältnis ändern. Unter diesen ist das gesättigte elektrophile Kohlenstoffatom in Substitutionsreaktionen besonders hervorzuheben.



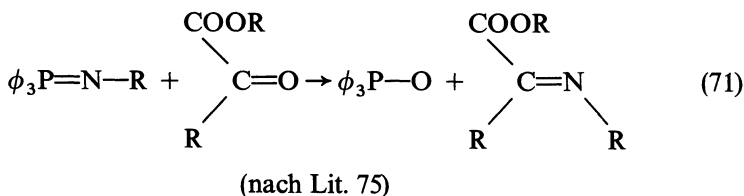
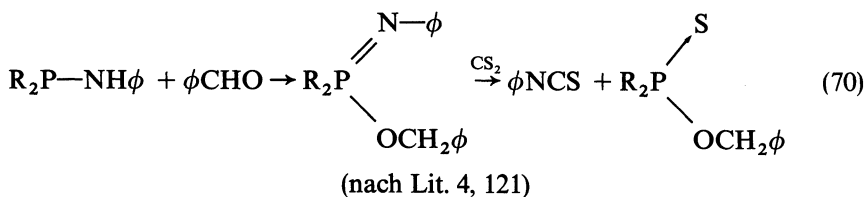
(nach Lit. 2, S.300)



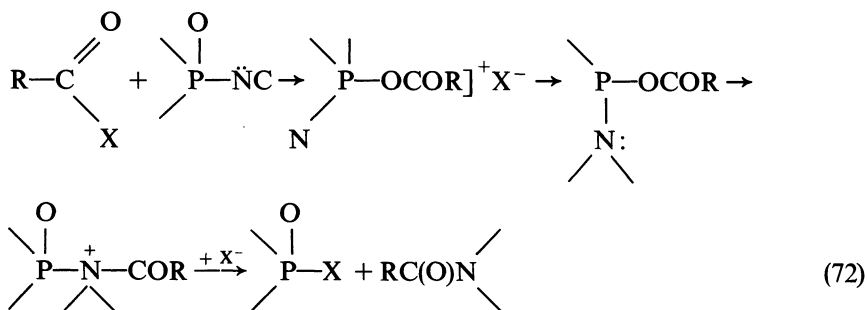
(nach Lit. 83)

Dabei zeigt Phosphor III eine grosse Tendenz, seine Koordinationszahl auf vier zu erhöhen.

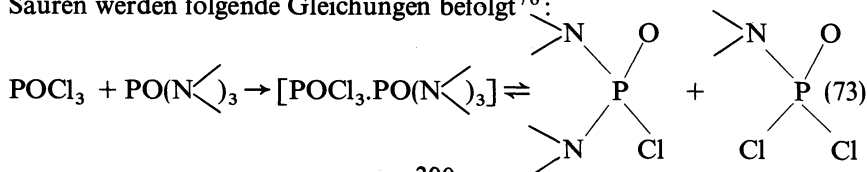
Beide Reaktionsprodukte behalten ein gewisses Alkylierungsvermögen. Intermediäre dieses Typs können eine Transportfunktion ausüben, wenn Phosphoramide als Lösungsmittel bei Alkylierungen verwendet werden. Die Nucleophilie der P—N-Verbindungen kommt auch in Reaktionen mit ungesättigten Kohlenstoffderivaten zum Ausdruck. Dabei werden Carbonylverbindungen von Phosphor III-Amiden und Phosphoimiden angegriffen^{69,70,75}, wobei mit den letzteren der Wittig-Horner-Olefinierung analoge Umsetzungen möglich sind:

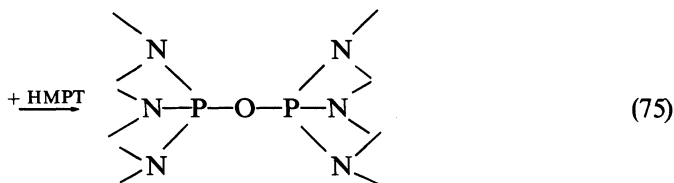
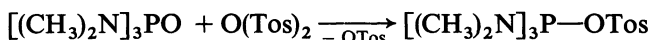
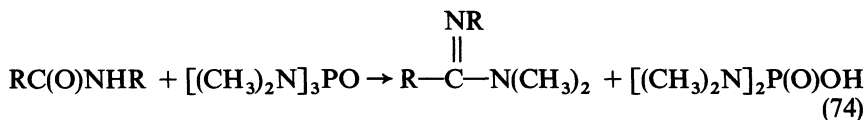


Auch organische Säurechloride, Säureanhydride sowie bewährte elektrophile Spezies wie Isocyanate⁷⁴, Schwefelkohlenstoff² reagieren auf diesem Wege. Die Reaktionsstelle ist in den meisten Fällen das Phosphoratom⁷⁴, bei Phosphorylderivaten der Sauerstoff⁴, aber auch die Nucleophilie am Stickstoff kommt zum Ausdruck. Der hypothetische Reaktionsweg der Einwirkung von HMPT auf organische Säurederivate soll hier als Beispiel genannt werden.

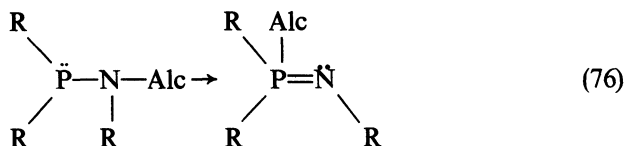


Analoge Umsetzungen finden mit anorganischen Säurehalogeniden statt, wie Sulfurylchlorid, oder Phosphorylchlorid. Bei Amiden phosphorhaltiger Säuren werden folgende Gleichungen befolgt⁷⁶:





Andere kennzeichnende Beispiele der Nucleophilie des Stickstoffs sind die Silylierung von Phosphinsäureamiden mit Trimethyl-silylamin⁷². Die Addition von Phosphoramiden, wie Diphenylphosphinsäureamid, an Isocyanate erfolgt durch den Stickstoff⁷⁴. Oxidation mit Peroxyessigsäure führt zu N-Oxyden (Lit. 2, S. 354), man kann auch N-nitrosierte Derivate erhalten (Lit. 2, S. 354). Auch die Arbuzowsche Umlagerung, die als Übergang eines organischen Substituenten vom Sauerstoff zum dreibindigen Phosphor bekannt ist, kann vom Stickstoff zum Phosphor stattfinden⁷⁴.

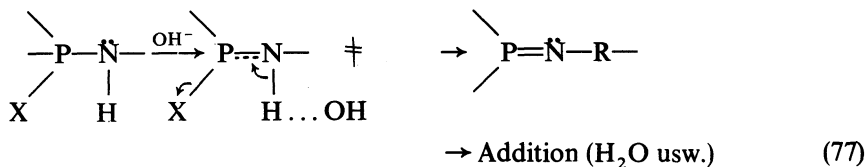


Der nucleophile Angriff auf Phosphoramide

Elektrophilie von Phosphoramiden konnte durch Lösungsmittelleffekte an Ketonen und zwar durch Einfluss auf die 'Carbonyl-stretching'-Frequenz nachgewiesen werden:

THF Monoglym Diglym HMPT Dimethylsulfat

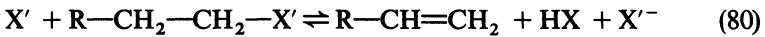
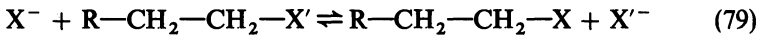
Es handelt sich um die diffuse, schwach positive Ladung der sechs Methylgruppen. Elektrophilen Charakter beweist auch das positivierte zentrale Phosphoratom, das im Falle der sauren Katalyse angegriffen wird (siehe oben). Kann es aber zu nucleophilem Angriff auf 3- oder 4-bindigen Phosphor kommen, wobei die P—N-Bindung ohne vorangehende Protonierung gespalten wird? Im Falle von Phosphoramiden, die Protonen am Stickstoff tragen und gute austretende Gruppen haben, kommt es in basischer Katalyse zu folgender Reaktion (Lit. 51, S. 298):



Es handelt sich dabei um einen AlcB Mechanismus, der von Bedeutung

(1) Bei der Bildung reaktiver Anionen durch Metallierung kommt die Kapazität der Kationensolvation zum Ausdruck.

(2) Bei heterolytischen Reaktionen in HMPT ist, wie üblich, Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung zu beobachten:



Die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution wird in protischen Medien durch Solvation des Nucleophils beeinträchtigt. Das HMPT solvatisiert anionische, nucleophile Spezies view schwächer, wodurch deren Reaktivität besonders stark zum Ausdruck kommt, die schwache Solvation begünstigt die Bildung des Übergangszustands entropisch.

Die schwache Solvation der nucleophilen Gruppen bezieht sich auch die austretende Gruppe. Darauf hat HMPT keinen positiven Einfluss.

Obwohl HMPT ein dipolares Lösungsmittel ist, kann es durch seine mittlere Dielektrizitätskonstante Übergangszustände mit diffuser Ladung wie bei S_N2 gut stabilisieren. In elektrophylen Reaktionen begünstigt HMPT die Protonenübertragung, verkleinert aber die Reaktivität kationischer Spezies durch starke Solvation.

(3) Die Anwendung des HMPT in Redoxprozessen ist durch die gute elektrochemische Stabilität, sowie durch die Fähigkeit zur Elektronensolvation gewährleistet.

(4) Die Verwendung des HMPT bei Polymerisation stützt sich auf die Löslichkeit der Makromoleküle in HMPT, aber auch auf die Begünstigung der Polymerisation durch anionische Mechanismen.

Biologische Aktivität der Phosphor-Stickstoffverbindungen

Die Anwendung von Phosphor-Stickstoffverbindungen zu agrochemischen oder therapeutischen Zwecken ist Gegenstand vieler Arbeiten. Es haben sich im Allgemeinen vier Anwendungsmöglichkeiten abgezeichnet: als Cytostatika, als Chemosterilanten, welche die klassischen Insektenbekämpfungsmittel ergänzen, also Herbizide, sowie, nach einigen Arbeiten, als Bakteriostatika.

Die antitumorale Wirkung beruht auf der Klasse der Aziridin-Derivate¹⁰⁴⁻¹¹⁰, die durch starke alkylierende Eigenschaften gekennzeichnet ist. Der substituierten Phosphorgruppe kommt die Rolle zu, den Aziridinylkern dem Metabolismus der Nucleinsäuren nahezubringen. Die Krebszellen konzentrieren die Aktivsubstanz durch den angeregten Stoffwechsel der Nucleoproteide. Die 'crosslinking'-Wirkung der Phosphoaziridine auf die Komponenten der Nucleinsäuren¹¹¹ und auf die Proteine der Chromosomen wurde vielfach untersucht¹¹².

Der chemosterilisierende Effekt wird mit der P-N-Bindung im Molekül enger korreliert. Die meist verwendeten Verbindungen sind Derivate der Phosphorsäure¹¹³⁻¹¹⁶. Dabei kommt diese Aktivität sowohl bei Aziridinyl-derivaten als auch bei anderen Aminoderivaten vor, was darauf hinweist, dass die alkylierende Wirkung für den chemosterilisierenden Effect nicht wesentlich ist.

Die herbizide Wirkung ist auch vor allem bei Amiden der Phosphorsäure und Thiophosphorsäure anzutreffen¹¹⁷⁻¹¹⁹.

LITERATUR

- ¹ J. R. Van Wazer. *Phosphorus and Its Compounds*, Bde 1,2. Interscience: New York (1958), (1961).
- ² E. Fluck, in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 4, S. 291. Interscience: New York (1967).
- ³ K. Sasse, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weil), XII/2, S. 95, 377. Georg-Thieme: Stuttgart (1964).
- ⁴ H. Normant, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **6**, 1048 (1967);
H. Normant, *Colloques Internationaux du CNRS* No. 182, S. 15 (1970).
- ⁵ A. Michaelis und K. Luxemburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 2205 (1895); **31**, 1037 (1898);
A. Michaelis und K. Luxemburg, *Liebigs Ann. Chem.*, **326**, 129 (1903); **407**, 290 (1915).
- ⁶ R. R. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1334 (1961).
- ⁷ K. A. Petrov, A. I. Gavrilova und V. P. Korutkova, *Zh. Obshchei Khim.* **32**, 915 (1962).
- ⁸ M. Becke-Goehring und J. Schulze, *Chem. Ber.* **91**, 1188 (1958).
- ⁹ S. Goldschmidt und H. L. Krauss, *Ann. Chim.* **595**, 193 (1955).
- ¹⁰ R. Burgada, 'Contribution à l'étude des amides organique de l'acide fosforeaux', *These*, Paris (1963).
- ¹¹ L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 2129 (1964).
- ¹² H. Nāth und H. J. Veter, *Chem. Ber.* **96**, 1298 (1963).
- ¹³ H. Nāth und H. J. Veter, *Chem. Ber.* **94**, 1505 (1961).
- ¹⁴ O. J. Scherer und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 787 (1964).
- ¹⁵ A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **325**, 129 (1902); **326**, 176 (1903).
- ¹⁶ G. A. Olah und A. A. Oswald, *J. Org. Chem.* **24**, 1443 (1959).
- ¹⁷ G. A. Olah, A. A. Oswald und S. Kuhn, *Liebigs Ann. Chem.* **625**, 88 (1959).
- ¹⁸ A. A. Kropacheva, V. A. Parshina und A. Serghievskaja, *Zh. Obshchei Khim.* **30**, 3584 (1960).
- ¹⁹ A. A. Kropacheva und V. A. Parshina, *Zh. Obshchei Khim.* **29**, 556 (1959).
- ²⁰ C. Stölzer und A. Oswald, *Chem. Ber.* **93**, 1323 (1960).
- ²¹ E. Kobajaschi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 183 (1973);
E. Kobajaschi, *Chem. Abstr.* **78**, 97275 (1973).
- ²² R. Heap und B. C. Saunders, *J. Chem. Soc.* 1313 (1948).
- ²³ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, *Zh. Obshchei Khim.* **30**, 3044 (1960).
- ²⁴ S. O. Li und C. P. Chang, *Acta Chim. Sinica*, **23**, 99 (1957).
- ²⁵ S. O. Li, *Acta Chem. Scand.* **4**, 610 (1950).
- ²⁶ A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **326**, 177, 199 (1903).
- ²⁷ L. F. Audrieth und A. D. Toy, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1553 (1942).
- ²⁸ R. L. Arceneaux, J. G. Frick, E. K. Leonard und J. N. Reid, *J. Org. Chem.* **24**, 1419 (1959).
- ²⁹ G. Schrader, *DRP 900814* (1942), Farb. Bayer.
- ³⁰ G. A. Saul und L. Godfrey, *Brit. Pat. No. 744484* (1953), Monsanto Chemical Co.
- ³¹ W. Ch. Heitsch, *Ger. Offen.* 2227948 (1972); *Chem. Abstr.* **78**, 57799 (1973).
- ³² J. A. Meyers, *US Pat. No. 3715185* (1973); *Chem. Abstr.* **78**, 99016 (1973).
- ³³ R. Klement und O. Koch, *Chem. Ber.* **87**, 333 (1954).
- ³⁴ A. M. Silvestri, *US Pat. No. 3685974* (1972), Sun Chemical Corp.; *Chem. Abstr.* **77**, 141452 (1972).
- ³⁵ M. Goehring und K. Niedenzu, *Chem. Ber.* **89**, 1771 (1956).
- ³⁶ R. Klement und A. Wild, *Chem. Ber.* **96**, 1916 (1963).
- ³⁷ R. M. Isham, *US Pat. No. 2662095* (1953).
- ³⁸ H. Bestian, *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 210 (1950).
- ³⁹ A. C. Terranova und Ch. Schmidt, *J. Econ. Entomol.* **60**, 1659 (1967).
- ⁴⁰ M. Schafer und C. Curran, *Inorg. Chem.* **4**, 623 (1965).
- ⁴¹ H. N. Rydon und B. L. Tonge, *J. Chem. Soc.* 4682 (1957).
- ⁴² R. Vilceanu, V. Eliu-Ceauşescu und Z. Szabadai, Unveröffentlichte Daten.
- ⁴³ L. Birkhofer, W. Gilgenberg und A. Ritter, *Angew. Chem.* **73**, 143 (1961).
- ⁴⁴ I. Benkovic und E. I. Sampson, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4009 (1971).
- ⁴⁵ G. W. Allen und P. Haake, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8080 (1973).
- ⁴⁶ G. Capozzi und P. Haake, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3249 (1973).

- 47 P. Haake und C. E. Diebert, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6931 (1971);
P. Haake und P. S. Ossip, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6924 (1971);
P. Haake und P. S. Ossip, *Tetrahedron Letters*, 565 (1968).
- 48 D. A. Tynce, L. P. Bausher und P. Haake, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8066 (1973).
- 49 P. Haake und D. A. Tynce, *Tetrahedron Letters*, 3513 (1970).
- 50 P. Haake und T. Koizumi, *Tetrahedron Letters*, 4845, 4849 (1970);
P. Haake und T. Koizumi, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8073 (1973).
- 51 A. J. Kirby und S. G. Warren. *The Organic Chemistry of Phosphorus*. Elsevier: London (1967).
- 52 R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*. Academic Press: New York (1965).
- 53 R. Luchenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinate Phosphorus and Related Elements*, S. 95–107. G. Thieme: Stuttgart (1973).
- 54 R. Corriv und A. Messe, *J. Chem. Soc. D*, 589 (1969).
- 55 G. A. Pneumaticakis, *Chem. Ind. (London)*, 882 (1968).
- 56 O. Tornbjorn, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3081 (1970).
- 57 L. Robert, *Chemie Ind.* **97**, 337 (1967); *Ing. Quim. (Mexico City)*, **13**, 16 (1968).
- 58 D. P. Craig und N. L. Paddock, *Non Benzenoid Aromatics*, Bd. 2, S. 273–357 Academic Press: New York (1971).
- 59 D. Feakins und R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.* 2387 (1964).
- 60 D. Feakins, W. A. Last und R. A. Shaw, *Chem. and Ind.* 510 (1962).
- 61 L. Caglioti, M. Poloni und G. Rosini, *J. Org. Chem.* **33**, 2979 (1968).
- 62 R. S. Monson und D. Priest, *J. Chem. Soc. D*, 1018 (1971).
- 63 E. S. Gould. *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*. Verlag Chemie: Weinheim/Bergstr. (1962).
- 64 M. Y. Quenceneur, F. Marsault und G. J. Martin, *CR Acad. Sci., Paris, Ser C*, **274**, 2194 (1972).
- 65 B. E. Ivanov, *Sb. Nekot. Probl. Org. Khim. Akad. Nauk SSSR*, 4 (1972).
- 66 E. E. Nifant'ev und I. V. Shilov, *Zh. Obshchei Khim.* **42**, 1936 (1972).
- 67 P. M. Lavlin und A. S. Fedoseeva, *Zh. Obshchei Khim.* **42**, 2347 (1972).
- 68 H. Kawazuzi, *Chem. Letters*, 881 (1972).
- 69 A. M. Pudovik, *Sb. Nekot. Probl. Org. Khim. Akad. Nauk SSSR*, 6 (1972).
- 70 R. Greenhalgh und R. F. Hudson, *Phosphorus*, **2**, 1 (1972).
- 71 E. B. Pedersen, *Synthesis*, 547 (1972).
- 72 G. Tomaschewski, *Tetrahedron Letters*, 561 (1973).
- 73 H. Kodomani, *Yuki Sosei Kagaku Kyokai Shi*, **30**, 629 (1972).
- 74 C. Brown und R. F. Hudson, *Phosphorus*, **2**, 287 (1973); 1271 (1972).
- 75 C. Shin, H. Ando und J. Joshimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 474 (1971).
- 76 G. Gawne, C. W. Keumer und A. Sheppard, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5669 (1969).
- 77 R. K. Wahburn, R. W. Hunter und L. B. Marantz, *Mater. Proc. 70 Nat. Sample Symp. Exhib.*, 15th 1969, S. 319; *Chem. Abstr.* **73**, 15666 (1970).
US Pat. No. 3546141 (1970).
- 78 M. Le Gall, *CR Acad. Sci., Paris*, **274**, 1557 (1972).
- 80 F. R. T. Rosenthal und M. A. P. Zanuth, *Ann. Acad. Brasil Sci.* 373 (1971).
- 81 G. De Bolster und W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 477 (1971); *Chem. Abstr.* **75**, 29438 (1971).
- 82 F. M. Brini, M. M. Gastel und A. Pousse, *CR Acad. Sci., Paris*, **268**, 2040 (1969);
A. Dahl, P. Klaboe und T. Gramstad, *Spectrochim. Acta, Part A*, **25**, 207 (1969).
- 83 I. L. Kunnyants, M. U. Urushadze und E. M. Rokhlin, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1364 (1971).
- 84 J. T. Donoghue und R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1**, 866 (1962).
- 85 J. T. Donoghue und R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **2**, 572 (1965).
- 86 J. T. Donoghue und R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **2**, 1158 (1963).
- 87 B. B. Wayland und R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2372 (1965).
- 88 M. Ziegler, H. Winkler und L. Ziegler, *Naturwiss.* **52**, 302 (1965).
- 89 D. Brown, J. F. Easey und J. G. H. du Preez, *J. Chem. Soc. A*, 258 (1966).
- 90 K. W. Bagnall, D. Brown und J. G. H. du Preez, *J. Chem. Soc. A*, 734 (1966).
- 91 J. T. Donoghue und D. A. Peters, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **31**, 467 (1969).
- 92 J. T. Donoghue, E. Fernandez, J. A. McMillan und D. A. Peters, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **31**, 1431 (1969).
- 93 V. Gutmann, A. Weisz und W. Kerber, *Monatshf. Chem.* **100**, 2096 (1969).

- ⁹⁴ V. Gutmann und A. Weisz, *Monatshf. Chem.* **100**, 2104 (1969).
⁹⁵ A. Weisz und V. Gutmann, *Monatshf. Chem.* **100**, 19 (1970).
⁹⁶ B. E. Bridgland und W. R. Gregor, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **32**, 1729 (1971).
⁹⁷ C. Gonnet und M. Porthault, *Bull. Soc. Chim. France*, 4157 (1970).
⁹⁸ C. Gonnet, *Thèse de 3^{ème} cycle Lyon* (1970).
⁹⁹ D. C. Luehrs, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **34**, 791 (1972).
¹⁰⁰ R. J. Dorschner, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **34**, 2665 (1972).
¹⁰¹ C. Gonnet, A. Lamotte und M. Porthault, *Analyt. Chim. Acta*, **62**, 227 (1972).
¹⁰² M. Larcheveque, *Ann. Chim.* **5**, 129 (1970).
¹⁰³ D. Macarovic, N. Vilceanu und D. Ene, Vortrag im Rahmen des 'II Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds IUPAC, Prague, 9-13 September 1974'.
¹⁰⁴ A. E. Munson, H. Battit, Z. F. Chmielewicz, T. J. Bardos und J. L. Ambrus, *Surg. Oncol.* **1**, 187 (1969).
¹⁰⁵ A. E. Munson, H. L. Babbit, A. Legaloff, Z. F. Chmielewicz, T. J. Bardos und J. L. Ambrus, *Cancer Chemother., Rep.* **51**, 253 (1967).
¹⁰⁶ J. Leiter, *Cancer Res.* **20**, 471, 495, 505, 539 (1960).
¹⁰⁷ M. L. Crossley, E. Kun und J. B. Allison, *Cancer Res.* **22**, 549 (1962).
¹⁰⁸ P. Chabrier, G. Cheymol und P. Rioult, *CR Soc. Biol., Paris*, **158**, 2057 (1964).
¹⁰⁹ J. Cheymol, P. Chabrier, G. Deysson und A. Carayon-Gentil, *Biol. Med. (Paris)*, **56**, 519 (1967).
¹¹⁰ O. M. Friedman, R. S. Levi, Z. B. Papanastassiou und W. H. Whaley, *J. Med. Chem.* **6**, 449 (1963).
¹¹¹ N. J. Grineea und T. S. Lomakowa, *Zh. Obshchei Khim.*, **42**, 1630 (1972).
¹¹² T. Tadano und J. B. Kitzmiller, *Pak. J. Zool.* **1**, 93 (1969-1970).
¹¹³ D. R. Kerns und K. K. Nair, *Ann. Entomol. Soc. Amer.*, **65**, 216 (1972).
¹¹⁴ T. J. Henneberry, M. W. Stimmann und S. Harrel, *J. Econ. Entomol.* **65**, 93 (1972).
¹¹⁵ K. Dharm und B. C. Wentworth, *J. Econ. Entomol.* **65**, 21 (1972).
¹¹⁶ R. D. Pausch, *J. Econ. Entomol.* **65**, 449 (1972).
¹¹⁷ Yu. V. Shcheglov, Yu. N. Fadeev, L. S. Kozina, L. F. Savchenko, M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov, T. A. Raevskaya und Yu. S. Kagan, *USSR 306659* (1972); *Chem. Abstr.* **77**, 110569 (1972).
¹¹⁸ Aya Mashiro und Fukazawa Nobuv, *Ger. Offen.* 2169379 (1972).
¹¹⁹ Yu. V. Schcheglov, Yu. N. Ivanchenko, Yu. N. Fadeev, N. A. Tikhonova, Yu. Ya. Spiridonov, L. S. Kozina, V. A. Rusakova, O. V. Klimov und G. S. Spiridonova, *USSR 368842* (1973); *Chem. Abstr.* **79**, 28405 (1973).
¹²⁰ O. C. Dermer und G. E. Ham, *Ethylenimine and Other Aziridines*, Academic Press: New York (1969).
¹²¹ Th. Ruell und G. Le Strat, *CR Acad. Sci., Paris*, **273**, 1384 (1971).