تحضير بعض مركبات شبيهات الجالكوجين الجديدة المشتقة من سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي .

هلموت كوهلر
قسم الكيمياء – جامعة مارتن لوثر هالة ويتنبيرغ / المانيا

صفاء عبد الرحمن احمد
قسم الكيمياء – جامعة مارتن لوثر هالة ويتنبيرغ / المانيا

لوثر بيجر
قسم الكيمياء – جامعة مارتن لوثر هالة ويتنبيرغ / المانيا

المقدمة :

تفاعلات الاستبدال لمركبات شبيهات الجالكوجين الهيدروجينية مع مركب سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي في المصادر كثيرة منها المركبات المحضرة مثل : (Me ,Et , Pr , Bu ; R) P3N3(NH)2(OR)4 [1] P3N3Cl4(NH2)2 , P3N3Cl4(NHSiMe3)2 [2].

كذلك هنالك مركبات مثل : P3N3(OEt)6 , P3N3(NH2)6 مركبات الاستبدال لها معروفة [3] لكن لحد الان عدد قليل من مركبات كلورو هيدروكسي ثلاثي فوسفازين الحلقي مثل P3N3Cl4(OH) 2[4] , P3N3 Cl2(OH)4[5]

مشخصة حيث يستمر تفاعلها لتكون في نهاية التفاعل حامض ثلاثي ميتا فوسفيم P3(NH)3 O3 (OH)3[6]

كما ان هنالك دراسات مختلفة حول طبيعة الارتباط للمستبدلات النيوكلوفيلية على حلقة الفوسفازين أثبتت ان المواقع إما أن تكون متجاورة او غير متجاورة حسب طبيعة المستبد لة النيوكلوفيلية[7] والسالبية الكهربائية التي تحملها مما يؤثر على طول أصرة الإرتباط بين ذرة الفوسفور في الحلقة وذرة النتروجين أو الكاربون للمستبدلة[8].

يهدف البحث إلى ادخال مستبدلات نيوكلوفيلية جديدة مثل { -CH (CN)2 , N (CN)2 , (C3H7NCN)3 },

على حلقة الفوسفازين لغرض الحصول على مركبات شبيهات الجالكوجين الجديدة (I-IV) انظر الصيغ التركيبية للمركبات المحضرة صفحة (11,10) .

الجزء العملي : الأجهزة والمواد الكيمياوية :

الأجهزة : جميع الأجهزة المستخدمة في القياس هي ألمانية الصنع .
$^{(31)}$P- NMR : Bruker WP 2000 , WM 250
$^{(13)}$C – NMR : AC 80
IR : Enraf – Nouius CDA – 4
C . H . N . : CAD,CAM – Spectrum Melting point : G.M.B.H Aparatus

المواد الكيمياوية : (جميع المواد الكيمياوية المستخدمة في تحضير المركبات من شركة جانسن شميكا الأمريكية ماعدا N2 المسال و CO2 الجاف فهي من مختبرات جامعة مارتن لوثرالمانيا)

١. أسيتونتريل ٩٨%
٢. كراون إيثر ٩٨% CH3OCH3 .
٣. تتراهيدروفيوران ٩٨% C4H4O .
٤. هكساكلوروبيوتادايين ٩٨% .
٥. ثنائي أثيل إيثر ١٠٠%(d2) .
٦. نتروجين (مسال)N2 ١٠٠ % .
٧. الثلج الجاف (CO2)١٠٠% .
٨. ثالث كلوريد الفسفور PCl3 ١٠٠% (نقي ومجفف بامراره على H2SO4).
٩. كلوريد الأمونيوم (نقي)NH4Cl .
١٠. كلوروبنزين C6H5Cl ٩٨% .
١١. آمونياNH3 ١٠٠% (نقية بإمرارها على هيدروكسيد الصوديوم) .
١٢. حامض الفوسفوريك H3PO4 ٩٨% قياسي ل P-NMR $^{(31)}$

(المواد الكيمياوية ٦،٧،٨،٩،١٠،١١ استخدمت في تحضير سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي

١٣. حامض المالونيك ثنائي النتريل .
١٤. هدريد الصوديوم .
١٥. غاز الاركون .

١- تحضيركلوروثنائي سيانميثانيدوثلاثي فوسفازين الحلقي :
2,2,4,4 tetrachloro – 6,6 – bis – (dicyanmethanido) – cyclotriphosphazen :

P3N3Cl6 – n(CH(CN)2)n (n ; 2 ,4)

يحضر(0.01 مول) من سداسي كلوروثلاثي فوسفازين الحلقي في تتراهيدروفيوران (THF) وعند درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر يضاف إليه محلول مكون من 2(NaCH(CN في(THF) [الذي تم تحضيره من إضافة(0.02 مول) من حامض المالونيك ثنائي النتريل مع كمية مكافئة من هدريدالصوديوم في مذيب(THF)] .

يحرك المزيج لمدة خمس ساعات ثم يفصل كلوريد الصوديوم المتكون (تقريبا ٨٥% من نسبته المحسوبة) يبخر بعدها المذيب تحت ضغط منخفض حتى يتم الحصول على الناتج بهيئة مادة صلبة صفراء يضاف لها كمية من المذيب (THF) ويترك تحت التبريد بدرجة (-٢٠ْم) لعدة أيام حتى تتكون بلورات أبرية عديمة اللون ترشح تحت الضغط المنخفض وتجفف لعدة ساعات بامرار تيار من غاز الاركون نحصل على راسب بنسبة
(٩١ %) ودرجة إنصهار (١٠٨ْم). كما في الشكل رقم (I) صفحة (10) .

٢- تحضير المركب كلوروروباعي سيانميثانيدوثلاثي فوسفازين الحلقي :
2,2, dichloro – 4,4,6,6 – tetrakis – (dicyanmethanido)cyclotriphosphazen :

يحضر المركب بنسبة (4 : 1) باضافة (0.04 مول) من حامض المالونيك ثنائي النتريل مع كمية مكافئة من هدريدالصوديوم إلى (0.01 مول) من سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي في مذيب تتراهيدروفيوران (THF)عند درجة حرارة الغرفة ويتم إتباع نفس الخطوات في تحضير المركب السابق ليتم الحصول لاحقا على المركب الراسب بنسبة (٩١ %) ودرجة إنصهار (١٢٠ْم) . كما في الشكل رقم (II) صفحة (10) .

٣- تحضير المركب ثنائي سيانأميدو ثلاثي فوسفازين الحلقي :
2,2,4,4 tetrachloro 6,6 – bis (dicyanamido) tricyclophosphazen :

يحضر محلول (0.01 مول) سداسي كلوروثلاثي فوسفازين الحلقي في مذيب من أسيتونتريل عند درجة حرارة الغرفة يضاف إليه مع التحريك محلول مكون من ثنائي سيانأميدوبوتاسيوم KN(CN)2 في الاسيتونتريل

(والذي تم تحضيره من إضافة (0.02 مول) ثنائي نتريل الأمين مع كمية مكافئة من هدريد البوتاسيم في مذيب الاسيتونتريل (CH3COCN) .

يحرك المزيج لعدة ساعات بدرجة حرارة الغرفة الى أن يتكون راسب من كلوريد البوتاسيم ليتم فصله لاحقا ثم تضاف عدة مليلترات على شكل دفعات من المذيب لإستكمال تجانس المحلول . يركز المحلول تحت ضغط منخفض ويترك تحت التبريد بدرجة (– ٢٠ ْم) لتتكون بعد عدة أيام بلورات بيضاء ترشح تحت ضغط منخفض وتجفف بامرار تيار من غاز الاركون بنسبة (٨٠ %) ودرجة إنصهار (٩٥ ْم) . كما في الشكل رقم (III) صفحة (11) .

٤- تحضير المركب ثلاثي سيانأميدوأيزوبروبيل ثلاثي فوسفازين الحلقي :

2,4,6 – trichloro 2,4,6 tris (isopropylcyanamido) cyclotriphosphazen :

يضاف محلول من (0.02 مول) ايزوبروبيل سيانمايد مع (0.04 مول) ثلاثي أثيل أمين في الايثر وبالتقطير البطيء الى (0.01 مول) سداسي كلوروثلاثي فوسفازين الحلقي وبدرجة حرارة لا تتجاوز (– ١٠ ْم) مع التحريك حتى إنتهاء المحلول . يترك بعدها المزيج لمدة ساعة كاملة مع التحريك وبنفس درجة الحرارة لإستكمال التفاعل ، يرشح الراسب من هيدروكلوريد ثلاثي الأمونيوم يركز المذيب الى اقل كمية ممكنة تحت ضغط منخفض ثم يضاف اليه عدة مليلترات من الايثر على شكل دفعات مع التحريك حتى يتجانس المزيج وفي درجة حرارة الغرفة .

يترك المحلول المركز ليتبلور عند درجة (– ٢٠ ْم) لعدة أيام للحصول على بلورات أبرية الشكل عديمة اللون من المركب P3N3Cl3(C3H7NCN)3 بنسبة (٦٥ %) ودرجة إنصهار (١١٢ ْم) . كما في الشكل رقم (IV) صفحة (11) .

النتائج والمناقشة :

كانت نواتج تفاعلات الاستبدال لمركب كلوروثلاثي فوسفازين مع مالون ثنائي نتريل الصوديوم في مذيب تتراهيدروفيوران (THF) بدرجة حرارة الغرفة المركب P3N3Cl4 (CH ( ) 2 CN)2, والمركب

4(P3N3Cl2 (CH (CN)2 على شكل بلورات بيضاء وبنسبة ٩١% المعادلة رقم (١) :

P3N3Cl6 + n NaCH (CN)2→ P3N3Cl6-n (CH(CN)2)n + n NaCl (n ; 2,4)…….(1)

إن عملية التبادل لذرات الكلور المتبقية على ا لحلقة رغم بقاء الفترة الزمنية للتفاعل أطول إلا انها لم تنجح عملية استبدالها تحت هذه الظروف المستعملة في التفاعل بسبب السالبية الكهربائية الضعيفة على مجموعة PCl2 المتبقية في الحلقة .

المركبات المحضرة من نوع كلوروسيانميثانيدوثلاثي فوسفازين الحلقي قد تم الحصول عليها تحت التبريد على هيئة بلورات بيضاء اللون والتي تمتاز بأنها جيدة الذوبان في المذيبات العضوية مثل (البنزين , كلوريد المثلين , دايوكسان , أسيتونتريل و ثنائي أثيل إيثر) .

في قياس الازاحة الكيمياوية P-NMR[31] في كلوريدالمثلين (CH2Cl2) للمركبين لوحظ إزاحتين لكل مركب نتيجة التداخل لكل من PCl2 و P (CH (CN)2)2 إن عملية إستبدال الكلوريد من قبل المالون ثنائي نتريل الصوديوم يكون متجاور (gemenal) الشكل (I , II) وهذا النوع من تفاعلات الاستبدال يطابق تماما التفاعل الحاصل بين P3N3Cl6 ومثيل الليثيوم [9].

وبنفس الطريقة في تفاعل المالون ثنائي نتريل الصوديوم مع سداسي كلوروثلاثي فوسفازين الحلقي تجري عملية تفاعل مركب ثنائي سيانأميدالبوتاسيم KN(CN)2 باضافة المكونات في درجة حرارة الغرفة للمذيب رباعي هيدروفيوران ليجري التفاعل وفقا للمعادلة (2) :

أسيتونتريل

P3N3Cl6 + 2KN(CN)2 ----------> P3N3Cl4 (N(CN) 2) 2 + 2KCl …….(2)

20 C°

وبعد إزالة الملح المترسب KCl وتقطير المذيب نحصل على المركب المتكون نوع (P3N3Cl4 N(CN)2)2

على هيئة بلورات عديمة اللون تحت التبريد (−٢٠ م°) لعدة أيام كما لم يلاحظ استبدال كلي لذرات الكلور في الحلقة كما هو الحال في تفاعلات الاستبدال للمالون ثنائي نتريل وتحت نفس الظروف المستعملة للتفاعل الشكل رقم (III) .

إن الهجوم النيوكلوفيلي لمجموعة N(CN)2 يسير بشكل متجاور كما في عملية إستبدال مجاميع الكلوريد بجزيئات الامونيا على حلقة سداسي كلوروثلاثي فوسفازين [10] والا نلين[11].

من الملاحظ أن ناتج التفاعل لمركب سداسي كلوروثلاثي فوسفازين الحلقي مع أيزوبروبيل سيانمايد كان بنسبة

(3 : 1) الشكل رقم (IV) وقد كانت كمية المترسب من هيدروكلوريدثلاثي الامونيوم هي نصف الكمية المضا فة لعملية الاستبدال الكا ملة كما ان قياسات الازاحة الكيمياوية $^{(31)}P - NMR$ قد اثبتت بشكل واضح وجود ازاحة واحدة هي اقرب الىالازاحة الخاصة بمجموعة PCl2 للحلقة مع إزاحة قريبة جداً نتيجة لارتباط مجموعة الكلوريد مع مجموعة ايزوبروبيل سيانميد على نفس ذرات الفوسفور الثلاث في الحلقة وبشكل منفرد وغير متجاور(nongemenal) ويعزى السبب لطول جزيئه أيزوبروبيل سيانميد مما يؤثر على طريقة إرتباطها بذرات الفوسفور إضافة للسالبية الكهربائية التي تحملها وفقاً للمعادلة رقم (3) :

$$P3N3Cl6 + C3H7NHCN + Et3N \xrightarrow[-10^{\circ}C]{\text{Ether}} P3N3Cl3(C3H7NCN)3 + Et3NHCl$$

تم تشخيص المركبات المحضرة وإثبات صيغها التركيبية باستخدام التقنيات التالية :

1- تقنية الرنين النووي المغناطيسي $^{(31)}P\text{-}NMR$, $^{(13)}C - NMR$:

حيث لوحظ ان الازاحة الكيمياوية لمجموعة PCl2 للمركبات (II,I) تدلل على حصول عملية الاستبدال والتي تقع ضمن مجال (15.2ppm ---8.9) والتي تتداخل مع قياسات الازاحة الكيمياوية $^{(31)}P\text{-}NMR$ لمجموعة سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي P3N3Cl6 -- 19.0) (20.2 ppm - [12] في حين أن إشارة الازاحة لمجموعة P(CH(CN)2)2 أو إحدى ترتيباتها المتناظرة لوحظت عند (38.9 / 38.8) .

أما بالنسبة لازاحة مجموعة P(N(CN)2)2 الشكل (IV) فهي عند (7.8 ppm) مما يؤكد حصول عملية الاستبدال والجدول (1) الملحق يوضح الازاحة الكيمياوية $^{(31)}P\text{- }NMR$ للمركبات (I – IV) اما الجدول (2) فيوضح الازاحة الكيمياوية $^{13}C - NMR$ للمركب P3N3Cl4(CH(CN)2)2 كحقيقة ثابتة بان الصيغ التركيبية هي صحيحة إستناداً لقيم الإزاحات الكيميائية لكل من كاربون– سيانو و كاربون – ميثانيدو وهي مطابقة لما هو متوقع .

2- تقنية الاشعة تحت الحمراء :

إذ تبيين قيم طيف IR للمركبات P3N3Cl4(CH(CN)2)2 , P3N3Cl2(4(CH(CN)2) ان حزم الامتصاص العائدة لها جدول رقم (3) تشير الى ان العدد الموجي

لمجموعة CN تقع في مواقع منخفضة وفقاً لتراكيب المركبات (I , II) وحسب ما هو متوقع لها ان تكون وذلك بحدود $2200cm^{-1}$ أو ظهورها اوطا بقليل . وللمقارنة يمكن ان نلاحظ ان المركبات من نوع P3N3(NH2)6 لها حزمة إمتصاص لمجموعة (NH) تقع ضمن حدود ($2970 - 3000\ cm^{-1}$) [13] بينما بالنسبة للعدد الموجي لمجموعة (NH) للمركبات (II,I) تقع ضمن حدود ($3220\ cm^{-1}$) .

وإن العدد الموجي لمجموعة (P = N) للحلقة ظاهرة بوضوح من خلال تأثير السالبية الكهربائية للمستبدلات على ذرة الفوسفور (13) وهي في الموقع المتوقع ملاحظتها فيه لان السا لبية الكهربائية لمجاميع NCN و N(CN)2 و CH(CN)2 تعمل على إ زاحة الحزمة نحو الموقع الأ د نى وهي أقل من إرتباط الكلور للاصرة (P = N) وإهتزاز الحلقة P3N3Cl6 ($1220\ cm^{-1}$) . وعند مقارنة ذلك في مركب كلوروثنائي سيانميثانيدوثلاثي فوسفازين الحلقي مع المركب P3N3Cl4(C4H10N2)2 [14] يلاحظ بوضوح إزاحة حزمة (CN) الى الموقع الادنى .

هذا يعني أن هنالك حالة إنتقال للبروتون الموجود على ذر الكاربون في CH(CN)2 الى نتروجين السيانو خاصة المركبات (II,I) كما وجد ان سلسلة ثنائي سيانأمين NHCC(CN)2 يحصل لها إنتقال بيني لمجموعة السيانيد الى المجموعتين الاخيرتين ليكون التركيب HC(CN)3[11] .

نستخلص من ذلك ومن ملاحظة حزمة إمتصاص موجة (NH) ان هنالك حالة إنتقال للبروتون الى نتروجين الحلقة وهو سلوك مشابه للمركبات السابقة من حيث التركيب وإنتقال البروتونات من مجموعة (NHCN) الىنتروجين الحلقة .

ومن قيم حزم الامتصاص للأشعة تحت الحمراء جدول (3) ومن متابعة مواقع حزم الامتصاص العائدة ل(CN) في المركبات المحضرة ان هنالك علا قة إرتباط متشابهة لمركبات سيانميدوثلاثي فوسفازين الحلقي وهيدروكسي ثلاثي فوسفازين الحلقي [14] ووجود تماثل قريب للمركبات من نوع P3N3Cl6-n مع المركب

: P3N3Cl2(N(C2H5) 2)3

[2,2dichloro-4,4,6-tris-(diethylamido) -6-oxophosphozaden] .

الذي يكون شكل دايمر (ثنائي الجزيئة) من خلال بناء جسور هيدروجينية من نتائج فحوصات أشعة إكس للمركب التي تشير إليها المصادر [14] .

قيم التحليل العنصري الدقيق ل (. C . H . N) للمركبات المحضرة موضحة نسبها المئوية في الجدول رقم (4).

تم تقدير النسب المئوية النظرية للعناصر من حساب الأوزان الجزيئية للمركبات المحضرة وقد وجدت تقديراتها المئوية العملية مقاربة بشكل كبير لقيمها ا لنظرية المحسوبة مع وجود فارق بسيط في هذه القيم ناتج عن عملية الحرق في الجهاز المستخدم لهذا الغرض وكذلك تأثير الرطوبة خلال عملية القياس

مما يؤكد صحة التراكيب المقترحة للمركبات المحضرة .

٣- الصفات الفيزيائية للمركبات يبينها الجدول رقم (5).

جدول رقم (1) الازاحة الكيمياوية ^{31}P-NMR [31] لمركبات كلوروهيدرو- شبيه الجالكوجين ثلاثي الفوسفازين الحلقي :

ت	المركب	$^{(31)}$P(ppm)	^{2}JPNP HZ
1	P3N3Cl4(CH (CN)2)2	8.9(d) 38.9(t)	22
2	P3N3Cl2(CH (CN)2)4	38.8(d) 15.2(t)	25
3			37
4	P3N3Cl4(N (CN)2)2	21.3(d) 7.8(t)	36
	P3N3Cl3(NCNC3H7)3	18.3(s)	

جدول رقم (2) الازاحة الكيمياوية ^{13}C-NMR [13] لمركب كلوروهيدرو- شبيه الجالكوجين ثلاثي فوسفازين الحلقي :

ت	المركب	$^{(13)}C(ppm)$	$^{1}JCP(HZ)$
1	P3N3Cl4(CH(CN)2)2	CH 1.5 (d) CN 111.5 (t)	2.3

جدول رقم (3) أطياف إمتصاصات الاشعة تحت الحمراء للمركبات كلوروهيدرو– شبيه الجالكوجين ثلاثي فوسفازين الحلقي :

	Compound	√ CN Cm^{-1}	√ P = N Cm^{-1}	√ NH Ring cm^{-1}	√ CH Cm^{-1}
1	P3N3Cl4(CH(CN)2)2	2150(m) 2180(m)	1170(s) 1215(m)	2960(m)	2850(m) 2910(m) 2940(m)
2	P3N3Cl2(CH(CN)2)4	2160(m) 2190(m)	1180(s) 1220(m)	3100(m)	2870(m) 2910(m) 2950(m)
3	P3N3Cl4(N(CN)2)2	2190(m) 2250(m)	1150(s) 1210(m)		
4	P3N3Cl3(NCNC3H7)3	2210(m) 2220(m)	1160(s) 1230(m)		

جدول رقم (5) بعض الصفات الفيزيائيةللمركبات (I – IV) كلوروهيدرو– شبيه الجالكوجين ثلاثي فوسفازين الحلقي :

ت	المركب	درجة الانصهار	اللون
1	P3N3Cl4(CH(CN)2)2	108°c	بلورات ابريه بيضاء
2	P3N3Cl2(CH(CN)2)4	120°C	بلورات بيضاء
3	P3N3Cl4(N(CN)2)2	95°c	بلورات بيضاء
4	P3N3Cl3(NCNC3H7)3	112°C	بلورات بيضاء

جدول رقم (4) قياسات (. C . H . N) للمركبات (I – IV) كلوروهيدرو – شبيه الجالكوجين ثلاثي فوسفازين الحلقي

ت	المركب	الوزن الجزيئي	C %		Cl %		H %		N %		P %	
			ع	ن	ع	ن	ع	ن	ع	ن	ع	ن
1	$P_3N_3Cl_4(CH(CN)_2)_2$	406.86	17.71	16.43	34.82	33.17	0.49	0.68	24.10	25.06	22.84	22.20
2	$P_3N_3Cl_2(CH(CN)_2)_4$	466.06	30.92	30.16	15.21	14.60	0.86	1.21	33.06	33.30	19.93	19.33
3	$P_3N_3Cl_4(N(CN)_2)_2$	404.70	11.86	11.29	34.59	33.91	""""""""	0.22	31.13	31.29	22.97	22.38
4	$P_3N_3Cl_3(NCNC_3H_7)_3$	489.12	29.94	29.31	21.56	20.83	4.63	4.98	25.76	25.10	19.01	18.70

ع = النسبة المئوية للعنصر عمليا

ن = النسبة المئوية للعنصر نظريا

الأشكال المتوقعة وكما بينتها النتائج الطيفية للمركبات المحضرة (I-IV) :

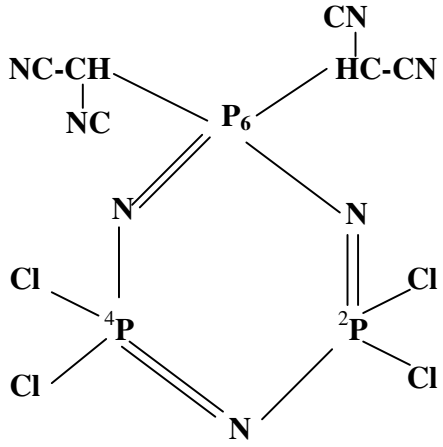
Yield: (91%)

M. P : (108 °C)

NMR(CH_2Cl_2)

^{31}P δ= P_2,P_4 8.9 ppm (d)
P_6 38.9 ppm(t)

IR(Nujol) υ=2190 ,250 cm^{-1}



(I)

Yield: (90%)

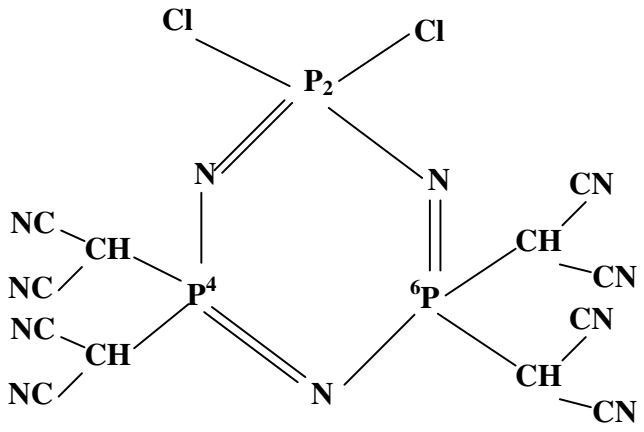
M.P: 120C^0

NMR(THF)

^{31}P δ= P_2 15.2 ppm (t)
P_4, P_6 38.8 ppm(d)

J^2PNP 25 Hz

IR(Nujol) υ=2160 ,2190 cm^{-1}



(II)

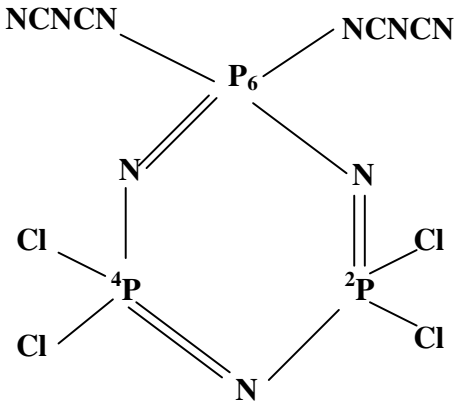
Yield: (80%)

M . P: (95° C)

NMR(CH_2Cl_2)

^{31}P δ= P_2,P_4 21.3 ppm (d)
P_6 7.8 ppm(t)

IR(Nujol) υ=2190 ,2250 cm^{-1}



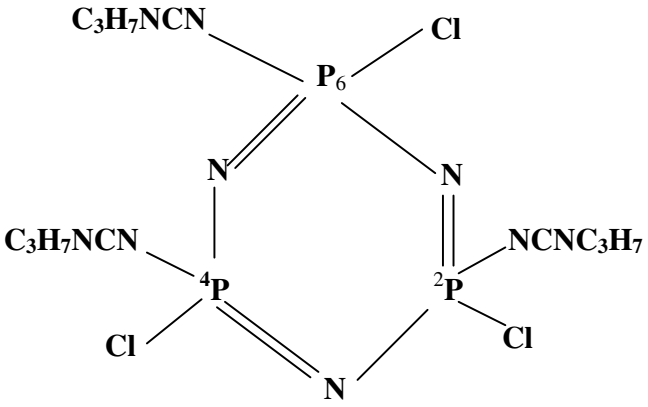
(III)

Yield: (79%)

M . P: (112° C)

NMR(THF)

^{31}P δ= 18.3 ppm (d)
IR(Nujol)
υ=2210,2220 cm^{-1}



(IV)

References

[1] DALTON TRANS .J.Chem.Soc . Issuel . PP.xxii-xx, (1998).
[2] Phosphorus and Sulfur , . vol.28,pp. 185-194 .UK,(1996) .
[3]Part 53.C.Y.Cheng and R.A.Show,J.Cryst.Spect.Res, ,17,333,(1997) .
[4] Alcock , M . R . H . R . : chem. . Rev.72,315,(1982) .
[5]P.J. Harris , K. B.Williams,and B.L.Fisher . J . Org . Chem . , , 49 ,406,(1994).
[6]Krishnamurthy,:S.S.;Sau,A.C;Woods,M.:Adv.Inorg.Chem.Radiochem.21 41,(1978) .
[7] Narath,A.;Lohmann,F.H.; Qutmby,O.T.: J.Amer.Chem.Soc.78,4493,(1999).
[8] Paddock, N. L. ; Ranganathan, T. N , ; Todd, S. M. : Can . J. Chem. . 49 , 164, (1977).
[9] Becke- Goehring , M. ; Koch , G . : Chem. . Ber . 92 , 1188,(1989).
[10] Feistel , G .R . ; Moeller , T .: Lonrg . Nucl. Chem. . 20 ,2731,(1987).
[11] Dasai V.B; Shaw,R.A.;Smith,D.C.: J.Chem.. Soc.A.1969.1977; 2063,(1990).
[12] Bullen , G . J. ; Dann, P. E. ; M.L. ; Hursthouse , M. B. ; Shaw , R. A. ; Wait, K. ; Woods, M. ; Hom , S. J U. : Z. Naturforschg. 31b , 99,(1976) .
[13] Fitzsimmons, B. W. ; Hewlett , H. C. ; Hills , K. ; Shaw, R. A. : J. Chem.. Soc . A, 679(1987).
[14] Trofimenko, J. : J. Org. Chem. . 28 , 217,(1993) .